# **ARTHUR SANTANA DE MENDONÇA**

# EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCI NA TRIBOCORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

2022

# EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCI NA TRIBOCORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS

**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

Uberlândia – MG

2022

	Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UF com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).	U
M539 2022	Mendonça, Arthur Santana de, 1992- Efeito da concentração de NaCl na tribocorrosão de aços inoxidáveis. [recurso eletrônico] / Arthur Santana de Mendonça 2022.	
	Orientador: José Daniel Biasoli De Mello. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.4 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.	
	<ol> <li>Engenharia mecânica. I. Mello, José Daniel Biasoli De,1952-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.</li> </ol>	
		CDU: 621

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:



Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902 Telefone: (34) 3239-4282 - www.posgrad.mecanica.ufu.br - secposmec@mecanica.ufu.br



# ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós- Graduação em:	Engenharia Mecânica					
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, nº 603, COPEM					
Data:	28/01/2022Hora de início:14:00Hora de encerramento:17:20					
Matrícula do Discente:	11922EMC001					
Nome do Discente:	Arthur Santana de Mendonça					
Título do Trabalho:	Efeito da concentração de NaCl na tribocorrosão de aços inoxidáveis					
Área de concentração:	Materiais e Processos de Fabricação					
Linha de pesquisa:	Tribologia e Materiais					
Projeto de Pesquisa de vinculação:						

Reuniu-se por meio de webconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pósgraduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Professores Doutores: Washington Martins da Silva Junior -FEMEC/UFU; Paulo César Borges - UTFPR; Wilian da Silva Labiapari - APERAM; Miguel Angel Narvaez Ardila -LTAD/UFU e José Daniel Biasoli de Mello - FEMEC/UFU, orientador do candidato. Ressalta-se que os Prof. Washington Martins da Silva Junior, Dr. Miguel Angel Narvaez Ardila, José Daniel Biasoli de Mello e o Discente participaram da defesa por meio de webconferência desde a cidade de Uberlândia/MG, Prof. Paulo César Borges desde a cidade de Curitiba/PR, Dr. Wilian da Silva Labiaparis desde a cidade de Timoteo/MG em atendimento a Portaria nº 36, de 19 de março de 2020, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. José Daniel Biasoli de Mello, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, 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):

Aprovado.

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 **Paulo César Borges**, **Usuário Externo**, em 28/01/2022, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Washington Martins da Silva Junior**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/01/2022, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Wilian da Silva Labiapari**, **Usuário Externo**, em 28/01/2022, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de</u> 2015.



Documento assinado eletronicamente por **José Daniel Biasoli de Mello**, **Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 28/01/2022, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Miguel Angel Narvaez Ardila**, **Usuário Externo**, em 28/01/2022, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro</u> <u>de 2015</u>.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\_externo.php?acao=documento\_conferir&id\_orgao\_acesso\_externo=0</u>, informando o código verificador **3307326** e o código CRC **C0220EF6**.

Referência: Processo nº 23117.002273/2022-09

SEI nº 3307326

"Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes"

Isaac Newton

#### AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pela sabedoria, calma e força para trilhar este caminho.

Ao **Professor Dr. José Daniel Biasoli de Mello**, pela orientação, paciência e compartilhamento de sua experiência neste trabalho.

Aos meus pais, **Célio e Edvânia**, pelo apoio em minhas decisões, torcida e confiança em meu sucesso.

Ao meu irmão **Gustavo**, pela amizade, inspiração e apoio essenciais para me descontrair no decorrer destes tempos de afastamento, assim como aos demais amigos do *QTBST*, Verdansk não seria a mesma sem vocês.

Ao **Dr. Miguel Angel Narvaez Ardila** e ao **Me. Demian Abreu**, pelos conselhos e recomendações na rotina laboratorial, sem os quais a realização deste trabalho seria ainda mais complexa.

À minha namorada **Ana Luíza**, pela paciência e companheirismo durante este período de isolamento e trabalho.

Aos meus amigos da UFU **Gustavo Vilela**, **Luiz Fernando** e **Victor Rubin**, que me acolheram de volta em Uberlândia.

Aos colegas do Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM), pelo compartilhamento de experiências e conhecimentos, contribuindo direta e indiretamente na realização deste trabalho.

À Aperam South America, pelo fornecimento do material estudado.

Ao **CNPq**, pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia.

MENDONÇA, A.S., **Efeito da concentração de NaCI na tribocorrosão de aços inoxidáveis**. 2022. 97f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

#### Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da concentração de NaCl na tribocorrosão de aços inoxidáveis. Entender o impacto da variação do teor de cloro é importante pois afeta diretamente na cinética de corrosão. A salinidade em ambientes marinhos, por exemplo, varia por fatores como distância da costa, profundidade, condições climáticas e atmosféricas locais, variando o teor de cloro no ambiente. Aplicações na indústria de processamento de alimentos e mineração também podem apresentar sistemas com variadas concentrações de Cl-. A metodologia foi baseada na realização de ensaios tribológicos por deslizamento, ensaios puramente corrosivos e ensaios tribocorrosivos, com o objetivo de avaliar os mecanismos degradantes puramente mecânicos e a resistência à corrosão na ausência de desgaste mecânico e, por fim, analisar a ação combinada dos mecanismos mecânicos e eletroquímicos. Foram realizados testes em quatro diferentes meios, água destilada (ensaios de deslizamento) e solução aguosa de NaCI em concentrações de 0,05 %, 1,78 % e 3,56 % (ensaios de corrosão e tribocorrosão). A análise utilizou os aços inoxidáveis AISI 304 (austenítico), AISI 410 (ferrítico) e, para efeito comparativo, aço carbono ASTM A36. Foram utilizadas, como contra corpo, esferas de zircônia (óxido de zircônio) nos ensaios de deslizamento e tribocorrosão. Dos ensaios foram obtidas as curvas potenciodinâmicas, a evolução do coeficiente de atrito e a variação de massa, para o cálculo das taxas de desgaste e degradação. Os ensaios tribocorrosivos apresentaram uma diminuição no coeficiente de atrito em relação aos de deslizamento, sendo que o aumento da concentração de NaCl impôs uma maior severidade guanto à corrosão e diminuiu o coeficiente de atrito, evidenciando o efeito lubrificante dos produtos de corrosão no contato. As análises por MEV e EDS das superfícies desgastadas apontaram uma mudança de mecanismos de degradação, com a prevalência dos efeitos guímicos com o aumento do teor de NaCI. Entre os aços inoxidáveis, o 304 apresentou maiores valores de coeficiente de atrito nos ensaios de deslizamento e menores nos de tribocorrosão. O aço carbono exibiu os menores valores de coeficiente de atrito entre os materiais testados apresentando. também, as maiores taxas de degradação dos ensaios tribocorrosivos, enguanto dentre os aços inoxidáveis, o aço 410 teve as maiores taxas de degradação nas maiores concentrações de NaCI.

Palavras-chave: Tribocorrosão, Aços Inoxidáveis, Corrosão, Desgaste por Deslizamento, Concentração de NaCl. MENDONÇA, A.S., Effect of NaCl concentration on stainless steel tribocorrosion. 2022. 97f. M. Sc. Dissertation. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

#### Abstract

The present work aimed to study the effect of NaCl concentration in the stainless steel tribocorrosion. Understanding the impact of chloride content variation is important as it directly affects corrosion kinetics. The salinity in marine environments, for example, varies by factors such as distance from the coast, depth, local climatic and atmospheric conditions, varying the chloride content in the environment. Applications in the food processing and mining industry can also feature systems with varying concentrations of Cl<sup>-</sup>. The methodology was based on sliding tribological tests, pure corrosive tests and tribocorrosion tests, aiming to evaluate purely mechanical degrading mechanism and corrosion resistance in absence of mechanical wear and, finally, analyzing the combined action of mechanical, electrochemical mechanisms. Tests were performed in four different media, distilled water (tribological sliding tests) and three different NaCl solutions, 0,05 %, 1,78 % and 3,56 % (corrosion and tribocorrosion tests). The tested specimens were made of AISI 304 (austenitic) and AISI 410 (ferritic) stainless steels and, for comparative purposes, carbon steel ASTM A36. Zirconia (zirconium oxide) balls were used, as counter body, in the sliding and tribocorrosion tests. From the tests, were collected the potentiodynamics curves, the evolution of friction coefficient and the mass variation for calculating the wear and degradation rates. Tribocorrosive tests showed a decrease in the friction coefficient compared to the sliding ones. The increase in NaCl concentration imposed greater corrosion severity and decreased the friction coefficient, showing the lubricating effect of corrosion products on contact. The worn surfaces SEM and EDS analysis indicate a shift of degradation mechanisms, with the prevalence of chemical effects with increasing NaCl content. Among the stainless steel, 304 exhibits the highest friction values in sliding tests and the lowest friction values in tribocorrosion tests. The carbon steel had the lowest friction coefficient values among the tested materials, also showing the highest degradation rates in the tribocorrosive tests. In contrast, among the stainless steels, 410 had the highest degradation rates at greater NaCl concentrations.

Keywords: Tribocorrosion, Stainless Steels, Corrosion, Sliding Wear, NaCl concentration.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Resistência à corrosão e teor de Cromo em aço baixo carbono em
ensaio de corrosão atmosférica (SEDRIKS, 1996)5
Figura 2.2 – Taxa de desgaste k no meio abrasivo-corrosivo (LABIAPARI, 2015).
Figura 2.3 - Análise de MEV da superfície das amostras após ensaio de abrasão-
corrosão: (a) 18Cr8Ni; (b) A36 (aço carbono) (LABIAPARI, 2015) 5
Figura 2.4 – Taxa de variação de massa em ensaios tribocorrosivos, de corrosão
e deslizamento para aços inoxidáveis e aço carbono em meio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Eixo
vertical em escala logarítmica (ABREU, 2019)6
Figura 2.5 – Célula Eletroquímica (GENTIL, 2007)8
Figura 2.6 - Dupla camada ou interface eletroquímica (Grahame 1947 apud Brett
e Brett, 1993)9
Figura 2.7 – Resposta da polarização de um sistema eletroquímico (RIVIE, 2011)
Figura 2.8 - Curva de polarização típica de ensaio potenciodinâmico em aço
inoxidável (SANTANDRÉA, 1999)11
Figura 2.9 - Esquema de corrosão por pite de metal em meio a uma solução
clorídrica (AHMAD, 2006)13
Figura 2.10 - Evolução de estado inicial para estado avançado de corrosão por
Frestas (FONTANA, 1986)14
Figura 2.11 - Os mecanismos de desgaste (a) adesivo, (b) abrasivo, (c) fadiga
de contato, e (d) triboquímico (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009) 15
Figura 2.12 - Sistemas tribológicos afetados pelo desgaste por deslizamento
(GAHR, 1987)
Figura 2.13 – Sistemas tribológicos afetados pelo desgaste abrasivo (GAHR,
1987)
Figura 2.14 - Classificação de tribo-sistemas com ação mecânica e corrosiva
(ABREU, 2019)
Figura 2.15 – Montagem para a obtenção de curvas de polarização (ARDILA,
2013)
Figura 2.16 – Configurações experimentais usadas em estudos tribocorrosivos:
(a) Pino rotativo em placa submersa, (b) movimento alternado em placa

submersa, (c) esfera estacionária com disco rotativo e eletrólito inserido no
contato por jato, (d) microtubo cerâmico rotativo trabalhando como condutor do
eletrólito (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001)
Figura 2.17 – Ilustração do tribômetro adaptado com cuba para testes corrosivos
(ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021) 22
Figura 2.18 – Ilustração de um metal passivo sob condições de tribocorrosão
(CAO; MISCHLER, 2018)24
Figura 2.19 – Força normal efetiva em contatos lubrificados e não lubrificados
(CAO; MISCHLER, 2018)25
Figura 2.20 - Curvas Potenciodinâmicas obtidas em três diferentes meios: água
destilada (AD), solução salina (SS) e água marinha (AM) para um aço bifásico
(PONDICHERRY; FAUCONNIER; DE BAETS, 2020)
Figura 2.21 – Curvas de polarização anódica potenciodinâmica medida sob
condições de rotação (sem deslizamento) e com deslizamento (SUN; RANA,
2011)
Figura 2.22 – Imagens de MEV das amostras de AISI 310 sob (a,b) 2 N e (c,d) 3

Figura 3.4 - Divisão dos tempos de ensaio
Figura 4.1 - Imagens de triboscopia dos ensaios de deslizamento do aço A36.
Figura 4.2 - Coeficiente de Atrito Médio dos ensaios de deslizamento do aço 410
em água destilada 41
Figura 4.3 - Valores médios de (a) coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste
nos ensaios de deslizamento 41
Figura 4.4 - Imagens de MEV, centro da área de desgaste nos ensaios de
deslizamento em elétrons secundários, retroespalhados e análise de EDS das
regiões destacadas. Deslizamento no sentido horizontal
Figura 4.5 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios corrosivos do aço 410 no
meio eletrólito de 1,78 % de NaCl 44
Figura 4.6 - Curvas potenciodinâmicas características dos ensaios e corrosão
em meio eletrólito de (a) 0,05 % e (b) 3,56 % de NaCl para os materiais
trabalhados
Figura 4.7 - Pontos de interesse médios dos ensaios corrosivos
Figura 4.8 – Imagens em microscopia ótica da superfície das amostras após os
ensaios de corrosão em 3,56 % de NaCl 46
Figura 4.9 - Taxa de variação de massa dos ensaios corrosivos
Figura 4.10 - Imagens de triboscopia dos ensaios de tribocorrosão do aço A36
em 3,56 % de NaCl
Figura 4.11 - Coeficiente de atrito médio nos ensaios tribocorrosivos do aço 410
em 1,78 % de NaCl 48
Figura 4.12 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do aço 304
no eletrólito de 1,78 % de NaCl 49
Figura 4.13 - Valores médios de (a) coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste
nos ensaios de tribocorrosão 50
Figura 4.14 – Imagens de triboscopia do coeficiente de atrito para o aço 410 em
deslizamento e tribocorrosão 51
Figura 4.15 - Imagens de MEV das superfícies após os ensaios de tribocorrosão
dos materiais A36 nas concentrações (a) 0,05 % e (b) 3,56 %; 410 nas
concentrações (c) 0,05 % e (d) 3,56 %; e 304 nas concentrações (e) 0,05 % e (f)
3,56 %

Figura 4.16 - Detalhe dos pites formados nos ensaios tribocorrosivos (a) 410-3,56 % e (b) 304-3,56 %. Diferente ampliação. A seta vermelha indica a interrupção da marca de abrasão......53 Figura 4.17 - Curvas características do coeficiente de atrito em cada concentração de NaCl para os aços (a) 304, (b) 410 e (c) A36. ..... 54 Figura 4.18 - Curvas potenciodinâmicas características dos ensaios de tribocorrosão em meio eletrólito de (a) 0,05 % e (b) 3,56 % de NaCl para os materiais trabalhados......54 Figura 4.20 - Gráfico comparativo entre a evolução do coeficiente de atrito dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 3,56 % de NaCl e a curva potenciodinâmica característica de tribocorrosão em 3,56 % de NaCl. ........... 57 Figura 4.21 - Análise de MEV em (a) elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados e (c) EDS da região indicada para ensaio de tribocorrosão do aço 304 em 3,56 % de NaCl; Análise de MEV em (d) elétrons secundários e (e) retroespalhados para ensaio de deslizamento do aço 304 em água destilada. 58 Figura 4.22 - Comparativo entre os coeficientes de atrito médio para os ensaios de deslizamento e tribocorrosão. ..... 59 Figura 4.23 - Curvas características do coeficiente de atrito para os ensaios de deslizamento e tribocorrosão. .....60 Figura 4.24 - Imagens de MEV em elétrons secundários das superfícies do aço A36 após os ensaios de (a) deslizamento e tribocorrosão nas concentrações de (b) 0,05 %, (c) 1,78% e (d) 3,56%. As setas vermelhas indicam regiões de tribocamada.....61 Figura 4.25 - Comparação entre as curvas potenciodinâmicas características dos ensaios de corrosão e tribocorrosão dos aços 410 e 304 em 3,56 % de NaCI.63 Figura 4.26 - Curvas potenciodinâmicas características dos ensaios corrosivo e tribocorrosivo do aço 304 em 0,05 % de NaCl e do aço A36 em 1,78 % de NaCl. Figura 4.27 - Taxa de variação de massa dos ensaios de deslizamento, corrosão Figura 4.28 - Imagem de MEV do contra corpo e EDS da região indicada..... 66 Figura A1.1 – Imagem de triboscopia e coeficiente de atrito médio característicos

do ensaio por deslizamento, aço 304......76

Figura A1.2 – Imagem de triboscopia e coeficiente de atrito médio característicos
do ensaio por deslizamento, aço 41076
Figura A1.3 – Imagem de triboscopia e coeficiente de atrito médio característicos
do ensaio por deslizamento, aço A3677
Figura A2.1 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço
304, 0,05 % de NaCl
Figura A2.2 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço
304, 1,75 % de NaCl
Figura A2.3 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço
304, 3,56 % de NaCl
Figura A2.4 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço
410, 0,05 % de NaCl
Figura A2.5 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço
410, 1,78 % de NaCl
Figura A2.6 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço
410, 3,56 % de NaCl
Figura A2.7 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço
A36, 0,05 % de NaCl
Figura A2.8 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço
A36, 1,78 % de NaCl
Figura A2.9 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço
A36, 3,56 % de NaCl
Figura A3.1 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço
304, 0,05 % de NaCl
Figura A3.2 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço
304, 1,78 % de NaCl
Figura A3.3 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço
304, 3,56 % de NaCl
Figura A3.4 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço
410, 0,05 % de NaCl
Figura A3.5 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço
410, 1,78 % de NaCl
Figura A3.6 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço
410, 3,56 % de NaCl

Figura A3.7 - Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço
A36, 0,05 % de NaCl
Figura A3.8 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço
A36, 1,78 % de NaCl
Figura A3.9 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço
A36, 3,56 % de NaCl
Figura A3.10 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo,
aço 304, 0,05 % de NaCl 87
Figura A3.11 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo,
aço 304, 1,78 % de NaCl 88
Figura A3.12 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo,
aço 304, 3,56 % de NaCl 88
Figura A3.13 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo,
aço 410, 0,05 % de NaCl 89
Figura A3.14 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo,
aço 410, 1,78 % de NaCl 89
Figura A3.15 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo,
aço 410, 3,56 % de NaCl 90
Figura A3.16 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo,
aço A36, 0,05 % de NaCl
Figura A3.17 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo,
aço A36, 1,78 % de NaCl91
Figura A3.18 - Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo,
aço A36, 3,56 % de NaCl
Figura A3.1 - Curvas características aço 304, ensaios de deslizamento e
tribocorrosão em 0,05 % de NaCl
Figura A3.2 - Curvas características aço 304, ensaios de deslizamento e
tribocorrosão em 1,78 % de NaCl 93
Figura A3.3 - Curvas características aço 304, ensaios de deslizamento e
tribocorrosão em 3,56 % de NaCl
Figura A3.4 - Curvas características aço 410, ensaios de deslizamento e
tribocorrosão em 0,05 % de NaCl 94
Figura A3.5 - Curvas características aço 410, ensaios de deslizamento e
tribocorrosão em 1,78 % de NaCl 95

Figura	A3.6 – Cu	urvas	características	aço	410,	ensaios	de	deslizamento e
triboco	rrosão em 3	8,56 %	de NaCl					
Figura	A3.7 - Cu	urvas	características	aço	A36,	ensaios	de	deslizamento e
triboco	rrosão em 0	),05 %	de NaCl					
Figura	A3.8 - Cu	urvas	características	aço	A36,	ensaios	de	deslizamento e
triboco	rrosão em 1	,78 %	de NaCl					
Figura	A3.9 - Cu	urvas	características	aço	A36,	ensaios	de	deslizamento e
triboco	rrosão em 3	8,56 %	de NaCl					

# LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição química dos aços das amostras	. 39
Tabela 4.2 – Dureza das amostras.	. 39

# LISTA DE SÍMBOLOS

- $\boldsymbol{\mu}$  Coeficiente de atrito
- C Degradação química
- E1 Plano interno de Helmholtz
- E2 Plano externo de Helmholtz
- E Soma dos potenciais
- Ec Potencial de corrosão
- Ed Zona difusa
- EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva
- Epit Potencial de pite, de transpassivação ou de ruptura
- Ep Potencial de passivação
- F<sub>n</sub> Força normal
- Feff Força efetiva

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

*H* - Dureza do material

Hv10 - Dureza Vickers medida com 10 kgf de carga

- Ic Densidade de corrente crítica de corrosão
- Ip Densidade mínima de corrente de passivação
- k Taxa de desgaste específica
- K Coeficiente de desgaste adimensional
- LTM Laboratório de Tribologia e Materiais
- LVDT "Linear Variable Differential Transformer"
- M Elemento de liga metálico
- MEV Microscópio Eletrônico de Varredura
- mV Milivolt
- OCP Potencial de circuito aberto ("Open circuit potential")
- pH Potencial de hidrogênio
- Q Volume desgastado
- S Distância de deslizamento
- SCE Eletrodo de calomelano saturado ("Saturated Calomel Electrode")

- T Desgaste total
- V Volume desgastado
- W Carregamento normal
- W Desgaste mecânico

# SUMÁRIO

CA	PÍTULO	1	1
1	INTRO	DUÇÃO	1
CA	PÍTULO	П	4
2	REVIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2	2.1 AÇ	OS INOXIDÁVEIS	4
	2.1.1	Aços Inoxidáveis Ferríticos	6
	2.1.2	Aços Inoxidáveis Austeníticos	7
2	2.2 CC	ORROSÃO ELETROQUÍMICA	7
	2.2.1	Curvas de Polarização	9
	2.2.2	Passivação	11
	2.2.3	Corrosão por Pites	12
	2.2.4	Corrosão por Frestas	13
2	2.3 DE	SGASTE	15
	2.3.1	Desgaste por deslizamento	16
	2.3.2	Desgaste por abrasão	17
	2.3.3	Taxa de desgaste	18
2	2.4 TR	IBOCORROSÃO	19
	2.4.1	Definição	19
	2.4.2	Técnicas Experimentais	20
	2.4.3	Aplicações	23
	2.4.4	Efeitos de Lubrificação em Modelos Tribocorrosivos	24
	2.4.5	Ambiente Marinho e meio clorídrico	25
	2.4.6	Tribocorrosão em meio de íons de Cloro	26
	2.4.7	Variação da Concentração de NaCl	28

CAP	ÍTULO III		
3	MATERIAIS E MÉTODOS		
3.1	1 Introdução		
3.2	2 Materiais das amostras		
3.3	3 Caracterização mecânica e química das amostras		
3.4	4 Ensaios de corrosão		
3.5	5 Ensaios tribológicos de deslizamento		
3.6	6 Ensaios de tribocorrosão		
CAP	ÍTULO IV		
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO		
4.′	1 Caracterização mecânica e química		
4.2	2 Desgaste por deslizamento		
4.3	3 Corrosão		
4.4	4 Tribocorrosão		
4.	5 Síntese dos resultados		
CAP	ÍTULO V	67	
5	CONCLUSÕES	67	
CAP	ÍTULO VI	69	
6	6 TRABALHOS FUTUROS		
7	7 REFERÊNCIAS		
ANE	XO I	76	
ANE	XO II		
ANE	ANEXO III		
ANE	XO IV		

### **CAPÍTULO I**

### 1 INTRODUÇÃO

Sistemas tribológicos onde as superfícies em contato e movimento relativo estão expostas a um ambiente corrosivo e, portanto, à degradação mecânica e química, estão presentes em várias aplicações cotidianas e industriais. Implantes ortopédicos e ortodônticos, equipamentos marinhos, degradação em pás de turbinas e bombas, transportadores em aplicações na indústria de alimentos e mineração, entre outras aplicações expostas a ambientes com alta umidade são exemplos de sistemas tribocorrosivos (CAO; MISCHLER, 2018; PONTHIAUX et al., 2004). O estudo de tais sistemas se torna complexo à medida que ele está sob ação tanto de mecanismos de degradação químicos quanto mecânicos e estuda-los separadamente não é suficiente para a compreensão global dos mesmos, uma vez que estes mecanismos agem um sobre os outros, intensificando-os ou enfraquecendo-os.

Diversas aplicações industriais podem apresentar diferentes reações relacionadas à concentração de Cloro no ambiente em que atuam. Em aplicações em ambiente marinho, por exemplo, a salinidade (teor de cloreto, ânion Cl<sup>-</sup>), pode variar dependendo da distância da costa, profundidade, condições climáticas e atmosféricas locais, como força dos ventos e até posição geográfica. Hastes de pistão, por exemplo, que operam no Mar Cáspio e na costa da Malásia apresentam diferentes tempos de vida útil comparados aos que operam na costa brasileira ou no Golfo do México, modificando a velocidade do processo de corrosão de acordo com a concentração salina (VON DER OHE; JOHNSEN; ESPALLARGAS, 2009). Componentes expostos periodicamente a condições úmidas e secas podem apresentar "depósitos de sal" locais com alta concentração de Cloro na superfície dos mesmos, influenciando diretamente na velocidade da corrosão (LANDOLT; MISCHLER, 2011).

A literatura apresenta diversos métodos experimentais que possibilitam o estudo do fenômeno tribocorrosivo tanto do ponto de vista eletroquímico quanto mecânico. Destacam-se as técnicas de medição de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e medições de impedância eletroquímica combinadas com testes em tribômetros (PONTHIAUX et al., 2004). O importante neste tipo de ensaio é tanto o estudo em separado dos mecanismos quanto na interação dos processos mecânicos, químicos e eletroquímicos (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001). Abreu, Ardila e De Mello (2021) desenvolveram um equipamento misto, combinando um tribômetro e um potenciostato, para o estudo da influência do teor de Cromo na tribocorrosão em aços inoxidáveis ferríticos, fazendo uma correspondência entre os mecanismos de degradação com os parâmetros eletroquímicos encontrados e estudando o efeito sinérgico oriundo da ação simultânea dos esforços mecânicos e ação química do meio. O presente trabalho utiliza o mesmo equipamento desenvolvido para o estudo da influência da concentração de NaCl na tribocorrosão de aços inoxidáveis.

Para a realização do trabalho foram selecionados três materiais distintos, sendo dois aços inoxidáveis e um aço carbono. O aço AISI 304, austenítico, com teor de Cromo de 18 % e 8 % de níquel; o aço AISI 410, ferrítico, com teor de Cromo de 11 %; além do aço carbono estrutural de baixo custo ASTM A36. Os materiais foram submetidos a ensaios de deslizamento, corrosão e tribocorrosão. Nos ensaios de deslizamento e tribocorrosão foram utilizadas esferas de zircônia como contra corpo.

Os ensaios tribológicos de deslizamento foram feitos em uma configuração de movimento recíproco em água destilada, onde foi possível avaliar tanto o comportamento em atrito, através da técnica de triboscopia, quanto o comportamento em desgaste através da variação de massa (por gravimetria). Foram utilizadas análises de MEV e EDS para a identificação dos mecanismos de desgaste. Os ensaios tribológicos visaram a obtenção dos parâmetros mecânicos isolados da degradação química.

O aço carbono apresentou o menor coeficiente de atrito nos ensaios de deslizamento entre os materiais testados, porém, a maior taxa de desgaste. Entre os aços inoxidáveis, o 304 apresentou os maiores valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste. As análises da marca de desgaste auxiliaram no entendimento da participação dos mecanismos de desgaste nos resultados obtidos, assim como na forte influência da formação de tribocamada nos sistemas.

Os ensaios corrosivos foram realizados em três diferentes concentrações de NaCl, 0,05 %, 1,78 % e 3,56 %, com o intuito de levantar as curvas potenciodinâmicas e avaliar os parâmetros eletroquímicos para cada caso, avaliando o impacto das concentrações do sal na corrosão dos materiais. Os ensaios puramente corrosivos objetivaram o entendimento da cinética da corrosão isolada do desgaste mecânico.

O aumento da concentração de NaCl no eletrólito tornou o sistema mais vulnerável à corrosão por pites nos aços inoxidáveis, enquanto no aço carbono aumentou a severidade da corrosão e a dissolução do metal. A maior concentração de íons Cltornou o meio mais corrosivo, resultado condizente com a literatura (BANSOD et al., 2017; HAN et al., 2016). O aço 304 apresentou apenas corrosão por pites, o 410 apresentou maior número de pites e corrosão generalizada na superfície, enquanto o aço carbono apenas corrosão generalizada.

Os ensaios tribocorrosivos também foram efetuados nas mesmas concentrações que os corrosivos, foram levantadas as curvas potenciodinâmicas, coeficientes de atrito e taxa de desgaste. O objetivo foi o de relacionar os parâmetros eletroquímicos e tribológicos e os mecanismos de degradação com a variação da concentração de NaCI no meio, além de investigar a ação combinada dos fatores mecânicos, químicos e eletroquímicos.

Os resultados indicaram que o contato deslizante tornou o sistema mais suscetível à corrosão nos aços inoxidáveis, tendo pouca influência nos parâmetros eletroquímicos no aço carbono, devido ao impacto mecânico na camada passiva dos aços 304 e 410. O coeficiente atrito apresentou diminuição com o aumento da concentração de NaCl, resultado da mudança de mecanismos e a maior presença de produtos de corrosão que tiveram ação lubrificante no contato.

A interação entre os mecanismos químicos e mecânicos, assim como a presença e formação de tribocamada foi fator determinante no comportamento da degradação nos ensaios tribocorrosivos. Nos aços 410 e A36 o maior teor de NaCl causou uma mudança de prevalência dos mecanismos abrasivos para os corrosivos, enquanto no aço 304 as marcas de desgaste abrasivo continuaram prevalentes.

O Capítulo II apresenta uma revisão bibliográfica tratando os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos suas aplicações e particularidades, os princípios e mecanismos da corrosão eletroquímica e as técnicas utilizadas para o seu estudo, mecanismos de desgaste envolvidos no deslizamento, definições, particularidades e técnicas experimentais para o estudo da tribocorrosão.

O Capítulo III descreve os materiais, métodos e recursos laboratoriais utilizados.

O Capítulo IV apresenta os resultados experimentais e as discussões pertinentes ao trabalho.

O Capítulo V contém as principais conclusões do estudo.

Por fim, o Capítulo VI lista algumas propostas de trabalhos futuros decorrentes das análises e conclusões do presente trabalho.

# **CAPÍTULO II**

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são ligas de ferro com teor de Cromo acima de 11% que, quando em solução sólida, confere uma proteção à corrosão devido a formação de uma camada fina, passiva e aderente de óxido (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à superfície do metal, sendo esta resistência à corrosão a principal característica atribuída a este tipo de aço (ASM, 1994).

Quanto à sua classificação, existe um consenso em se separar os aços inoxidáveis em cinco grupos a partir de sua estrutura cristalográfica característica ou, no caso dos endurecíveis por precipitação, baseado em tratamentos térmicos para sua obtenção:

- Aços inoxidáveis ferríticos estrutura cristalina CCC;
- Aços inoxidáveis austeníticos estrutura cristalina CFC;
- Aços inoxidáveis duplex microestrutura composta, ferrítica-austenítica;
- Aços inoxidáveis martensíticos estrutura cristalina TCC;
- Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (EPP).

Comparados ao aço carbono comum, os aços inoxidáveis apresentam maior resistência à corrosão devido a presença de Cromo em sua composição. A Figura 2.1 mostra a relação entre a resistência contra corrosão e o teor de Cromo em um ensaio de corrosão atmosférica para uma liga de aço baixo carbono. Nota-se que para esse exemplo a estabilidade é alcançada a partir de 12 % de Cromo.

Aços com maior teor de Cromo também apresentaram menor taxa de desgaste em meios com desgaste mecânico e químico como mostrado no trabalho de Labiapari (2015) (Figura 2.2). O dano mecânico, neste caso, foi causado por partículas abrasivas introduzidas entre o contra corpo e a amostra. Logo, é esperado que nos ensaios tribocorrosivos os materiais com maior resistência ao desgaste sejam aqueles que apresentem maior teor de Cromo. A Figura 2.3 mostra as superfícies das amostras após os ensaios, comparando a morfologia do aço inoxidável, onde há praticamente deslizamento de partículas, e do aço carbono, com uma superfície mista entre rolamento e deslizamento.



Figura 2.1 – Resistência à corrosão e teor de Cromo em aço baixo carbono em ensaio de corrosão atmosférica (SEDRIKS, 1996).



Figura 2.2 – Taxa de desgaste k no meio abrasivo-corrosivo (LABIAPARI, 2015).



Figura 2.3 - Análise de MEV da superfície das amostras após ensaio de abrasãocorrosão: (a) 18Cr8Ni; (b) A36 (aço carbono) (LABIAPARI, 2015).

#### 2.1.1 Aços Inoxidáveis Ferríticos

O grupo dos aços inoxidáveis ferríticos são aqueles que apresentam arranjo cristalino CCC. Suas ligas usualemente contém entre 11 e 30 % Cr, podendo apresentar pequenas quantidades de elementos austenitizantes como C, N e Ni, sendo que o teor de Cr é o principal parâmetro que confere boa resistência à corrosão ao material e os outros elementos de liga sendo empregados para conferir propriedades específicas em função do ambiente onde será empregado (LABIAPARI, 2015).

Em trabalho realizado por Abreu (2019), nota-se que o aumento do teor de Cromo nos materiais também aumenta a resistência à perda de massa na tribocorrosão. Na Figura 2.4 é possível observar também o efeito sinérgico da tribocorrosão, uma vez que para todos os materiais a sinergia é positiva (ou seja, maior perda de massa pela tribocorrosão do que pela soma da corrosão e deslizamento), sendo que o aço carbono comum foi destacadamente influenciado pela sinergia da tribocorrosão, levando à conclusão que o teor de Cromo é significativo para se evitar o desgaste dos materiais em meio tribocorrosivo.



Figura 2.4 – Taxa de variação de massa em ensaios tribocorrosivos, de corrosão e deslizamento para aços inoxidáveis e aço carbono em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eixo vertical em escala logarítmica (ABREU, 2019).

Logo, uma vez que a concentração de Cromo e estabilizantes melhora o comportamento dos aços em ambiente corrosivo à medida que encarece o material, uma análise, comparando custo e eficiência, acerca da viabilidade do emprego de

aços inoxidáveis ferríticos ante às opções de aço carbono e aços inoxidáveis austeníticos se torna atraente do ponto de vista mercadológico.

#### 2.1.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam arranjo cristalino CFC e suas ligas contém, como base, de 16 a 18 % de Cr e de 8 a 12 % em peso de Ni. A adição de níquel visa melhorar a resistência e tenacidade do aço inoxidável, e faz com que a sua estrutura passe para o campo austenítico.

Esse grupo representa a maioria dos aços inoxidáveis empregados no mercado, devido à sua variedade de aplicações, diferentes composições e propriedades. Estes aços apresentam excelente ductilidade, capacidade de conformação e tenacidade. As ligas com alto Cromo são utilizadas quando se visa trabalhar em ambientes corrosivos e em aplicações com alta temperatura, além de poder contar com a adição de elementos como Titânio e Nióbio que vem a estabilizar o Carbono em forma de carbonetos, prevenindo a corrosão intergranular ou sensitização (ARDILA, 2017; LABIAPARI, 2015).

## 2.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

A corrosão pode ser entendida como a deterioração de um material, geralmente metálico, através da ação química ou eletroquímica de um ambiente corrosivo, associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2007). A corrosão afeta o desempenho dos componentes mecânicos, causa perda de material e pode contaminar o ambiente. A corrosão se trata de um ataque destrutivo, causando impactos na sustentabilidade de processos.

A corrosão eletroquímica é causada pelo fluxo de elétrons entre dois metais, ou entre duas partes de uma mesma superfície metálica, em um meio, geralmente aquoso, que permita o fluxo elétrico (DAVIS, 2001). Gentil (2007) apresenta uma célula eletroquímica (Figura 2.5), amplamente difundida no estudo da corrosão e que preenche as condições descritas acima, composta pelos componentes:

> a) Ânodo: eletrodo em que ocorre a oxidação (corrosão) e onde o fluxo de elétrons é resultado da ionização do metal em cátions;

- b) Eletrólito: condutor, usualmente líquido, contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo;
- c) Cátodo: eletrodo em que ocorre a redução e onde o fluxo de elétrons, na forma de íons negativos, flui do eletrólito;
- d) Circuito metálico: ligação metálica entre ânodo e cátodo por onde escoa o fluxo de elétrons no sentido ânodo-cátodo

Quando ocorre o contato entre uma superfície metálica e um meio aquoso adequado, que permita o fluxo de elétrons, surgem regiões onde micro e macro elementos galvânicos, ou pilhas locais, são formados, o que facilita a dissolução de regiões com comportamento anódico (EVANS, 1967). Esta dissolução ocorre devido às reações eletroquímicas, podendo ser tanto generalizadas quanto locais. Durante estas reações a interface eletrodo-eletrólito apresenta um arranjo conhecido como dupla camada elétrica (Figura 2.6) proposto inicialmente por Grahame (1947). A estrutura citada esquematiza a relação entre os elétrons do metal e os íons da solução, assim como a interação entre os íons com as moléculas de água, a adsorção de íons no eletrodo e a difusão de espécies.



Figura 2.5 – Célula Eletroquímica (GENTIL, 2007).



Figura 2.6 - Dupla camada ou interface eletroquímica (Grahame 1947 apud Brett e Brett, 1993).

As três zonas do modelo são identificadas por Grahame como:

- a) Plano interno de Helmholtz (IHP) (E1): Zona de íons que são adsorvidos entre a superfície do eletrodo metálico e o plano de aproximação;
- b) Plano externo de Helmholtz (OHP) (E2): Plano onde a maioria dos cátions e alguns ânions situam-se. Este plano passa pelo centro dos íons solvatados mais próximos à superfície do metal;
- c) Zona Difusa (Ed): Zona que contém cargas mistas que se estendem para a solução.

# 2.2.1 Curvas de Polarização

Para o estudo dos processos de corrosão, utilizam-se as curvas de polarização, uma representação gráfica do potencial versus a densidade de corrente que auxiliam na observação da resposta da polarização de um sistema eletroquímico. A Figura 2.7 exemplifica uma curva potenciodinâmica onde é possível observar as regiões de polarização catódica ( $\eta_c$ ) e anódica ( $\eta_a$ ) da mesma. O efeito da polarização é resultado da mudança na concentração de íons de metal em torno das áreas anódica e catódica, sendo um método eficiente para se observar a resposta de processos eletroquímicos (GENTIL, 2007).



Figura 2.7 – Resposta da polarização de um sistema eletroquímico (RIVIE, 2011).

O ensaio para a obtenção das curvas de polarização em potencial controlado pode ser do tipo potenciodinâmica e potenciostática. No método potenciodinâmico se tem uma variação contínua ou em degraus do potencial de eletrodo em função do tempo e a obtenção da curva de polarização (a resposta do sistema à variação de potencial imposta) se dará pelo registro imediato da corrente em função da variação de potencial. Já no método potenciostático se tem a variação descontínua do potencial do eletrodo, modificando-o ponto a ponto e medindo-se a corrente correspondente após sua estabilização, obtendo-se valores estacionários, não em função do tempo (GENTIL, 2007).

A Figura 2.8 aponta os principais parâmetros identificados em uma curva típica de um ensaio potenciodinâmico em aços inoxidáveis para o entendimento do comportamento de um metal em meio corrosivo, que são:

- a) Densidade de corrente crítica de corrosão (I<sub>c</sub>) É a corrente na qual o aço inicia o processo de passivação. Quanto maior o valor de Ic menor será a resistência à corrosão, pois um alto valor dificulta o processo de passivação;
- b) Densidade de corrente de passivação (I<sub>p</sub>) É a mínima corrente apresentada no processo de passivação. Quanto menor esta corrente, maior resistência ao meio corrosivo apresentada pelo aço e maior será a passividade do mesmo no sistema;

- c) Potencial de corrosão (E<sub>c</sub>) É o potencial em que ocorre a transição da polarização catódica para a anódica, a partir do qual se dá início a corrosão;
- d) Potencial de passivação (E<sub>p</sub>) É o potencial que marca o início do processo passivação. Quanto maior o Ep menor será a resistência à corrosão, uma vez que o processo de passivação se torna mais difícil;
- e) Potencial de pite, de transpassivação ou de ruptura (Et) É o potencial onde se extingue a passividade do material, iniciando o processo transpassivo. Quanto maior for o Et, maior será a região passiva, logo maior a resistência do material à corrosão. No presente trabalho este ponto será referido como Epit.



Figura 2.8 – Curva de polarização típica de ensaio potenciodinâmico em aço inoxidável (SANTANDRÉA, 1999).

# 2.2.2 Passivação

O fenômeno de passivação garante ao metal maior resistência à corrosão. Gentil (2007) define passivação como a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de melhorar a atividade devido à formação de uma película de produto de corrosão, tornando-o mais catódico ou mais nobre. A norma ASTM (G15-08) define como estado passivo aquele de uma superfície metálica caracterizada por baixas taxas de corrosão em uma região de potencial que é fortemente oxidante para o metal. No entanto, mudanças para o estado ativo podem ocorrer quando as concentrações de Cloro no meio são altas, como em ambientes marinhos ou soluções redutoras, assim como ambientes com escassez de oxigênio onde o suprimento do mesmo é limitado (DAVIS, 2001).

Muitas vezes a passivação é dada pela presença de um filme de óxido que impede o contato entre o meio corrosivo e o metal. Revie (2011) define dois tipos de passividade possíveis para um metal:

- a) Tipo 1 "Um metal é passivo se é substancialmente resistente à corrosão num determinado meio, como resultado de uma acentuada polarização anódica" (baixa taxa de corrosão, potencial nobre).
- b) Tipo 2 "Um metal é passivo se é substancialmente resistente à corrosão num determinado meio, apesar de uma tendência termodinâmica acentuada a reagir" (baixa taxa de corrosão, potencial ativo).

### 2.2.3 Corrosão por Pites

A corrosão por pites se caracteriza pelo ataque localizado e intenso em pequenas regiões, dispersas na superfície do metal, onde houve a quebra da camada passiva. Este fenômeno corrosivo pode chegar a perfurar o metal e, devido a sua pequena área anódica, tende a ser muito rápido. Desenvolve-se uma região anódica, com acidificação, no interior do pite, enquanto nas áreas adjacentes ao mesmo ocorrem as reações catódicas, processo autocatalítico (Figura 2.9). Apesar de representar uma pequena porcentagem da perda de massa da estrutura como um todo, pode causar a falha de um componente através da penetração no mesmo, sendo considerada uma das mais traiçoeiras formas de corrosão com uma identificação não muito evidente, devido ao tamanho dos pites e o fato de poderem ser cobertos por produtos da corrosão (AHMAD, 2006; FONTANA, 1986). Apesar de se entender bem os mecanismos de crescimento dos pites, o início de sua formação, com a quebra localizada da camada passiva, ainda é discutido. Hoar (1967) aponta que existem quatro condições que normalmente são demandadas para a quebra da camada passiva e o início dos ataques localizados:

- Um certo potencial crítico (E<sub>pit</sub> ou E<sub>t</sub>) deve ser ultrapassado;
- Elementos agressivos, como cloretos ou haletos de maior peso atômico, presentes no ambiente, para iniciar e propagar os pites;

- Tempo de indução, que é o tempo necessário desde a quebra do filme passivo até o aumento da densidade das corrosões localizadas e;
- A presença de locais específicos onde a quebra da camada ocorre.



Figura 2.9 - Esquema de corrosão por pite de metal em meio a uma solução clorídrica (AHMAD, 2006).

Quanto à causa da quebra localizada da passividade, teoriza-se que, pela cinética da corrosão, o rompimento da camada passiva ocorra pela adsorção competitiva entre os íons de cloreto e oxigênio; ou pela ultrapassagem do potencial de equilíbrio entre os íons de cloreto e oxigênio (FONTANA, 1986).

Em resumo, a corrosão por pite ocorre em duas etapas: com a inicialização onde o filme passivo é rompido em áreas específicas e os pites iniciados; e o crescimento e propagação dos pites em alta velocidade, devido também ao aumento da acidez no interior dos mesmos (REVIE, 2011).

# 2.2.4 Corrosão por Frestas

A corrosão por frestas trata-se de um fenômeno localizado e intenso que ocorre preferencialmente em frestas de componentes metálicos expostos em meio corrosivo.

Pode ter como causas a deposição de particulado, lama e depósitos variados na superfície de metais, mas está normalmente relacionada com pequenos volumes de solução estagnada em furos, frestas, cantos, juntas e afins que produzem um local de aeração diferenciada, mecanismo associado a esse tipo de corrosão (AHMAD, 2006; FONTANA, 1986).

Atribui-se comumente como a causa da corrosão por frestas a diferença nas concentrações de oxigênio e de íons de metal na região da fresta e as suas adjacências. A Figura 2.10 representa a evolução do mecanismo de corrosão por frestas, que, quando se intensifica dentro da fresta, acaba por proteger as regiões externas pois a taxa de redução de oxigênio nesses locais também aumenta. É um tipo de fenômeno que pode ocorrer em vários meios mas costuma ser mais intenso em meios com presença de íons de Cloro. Apesar de ter um período mais longo de incubação (6 meses a um ano), uma vez que o ataque se inicia, sua taxa de propagação só tende a aumentar (FONTANA, 1986).



Figura 2.10 - Evolução de estado inicial para estado avançado de corrosão por Frestas (FONTANA, 1986).

#### 2.3 DESGASTE

Em tribologia, pode-se entender o desgaste como a perda de material, ou dano da superfície resultado da interação de dois corpos em movimento relativo. Hutchings e Shipway (2017) dividem o desgaste em duas categorias: por deslizamento e por abrasão. Sendo a separação entre os dois tipos pode não ser muito clara em um caso real.

Em resumo, a danificação superficial de um material pode ser causada por adesão, reações triboquímicas, fadiga superficial e abrasão (Figura 2.11). Fatores como o tipo de contato (elástico ou plástico) e o tipo de deformação influenciam o mecanismo predominante. A força tangencial na superfície, a área de contato, as propriedades do material e do contra corpo, assim como os elementos interfaciais, condições de carregamento e ambiente determinam os tipos de mecanismos de desgastes atuantes (GAHR, 1987).



Figura 2.11 - Os mecanismos de desgaste (a) adesivo, (b) abrasivo, (c) fadiga de contato, e (d) triboquímico (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).
#### 2.3.1 Desgaste por deslizamento

Em componentes mecânicos o desgaste por deslizamento pode estar envolvido em diversas aplicações, como na interação de eixos e mancais, ferramentas de corte em usinagem, matrizes de trefilação, entre outros. A Figura 2.12 apresenta alguns sistemas onde os componentes podem sofrer desgaste por deslizamento (GAHR, 1987).



Figura 2.12 – Sistemas tribológicos afetados pelo desgaste por deslizamento (GAHR, 1987).

O desgaste por deslizamento ocorre quando duas superfícies de geometria plana estão em contato deslizante, lubrificado ou não. Em função da elevada tensão efetiva ser localizada apenas nos pontos reais de contato, pode ocorrer adesão nos contatos entre as asperidades das interfaces, que se cisalham pelo movimento de deslizamento, podendo resultar no destacamento de um fragmento de uma superfície e/ou a ligação na outra superfície. Existem algumas hipóteses do modo como este destacamento ocorre, uma delas propõe que o cisalhamento ocorra no contato, destacando uma partícula de um dos corpos e/ou a aderindo à outra superfície. A hipótese propõe que a ligação que ocorre entre as protuberâncias das superfícies seja mais forte que as ligações do próprio material, e, quando solicitadas, as superfícies se separem gerando a partícula desgastada. Outra hipótese diz que o cisalhamento

plástico de camadas sucessivas nas asperidades do contato resulta no destacamento de um fragmento de desgaste (BHUSHAN, 2013).

O termo desgaste metal-metal também é utilizado para designar este mecanismo. O desgaste por deslizamento também pode ser chamado de desgaste por adesão. O problema no termo "adesivo" seria pelo fato da adesão em si só ocorrer no começo do evento, sendo que as superfícies irão se separar por partículas de desgaste e até mesmo dar início a um desgaste abrasivo (BUDINSKY, 1988).

#### 2.3.2 Desgaste por abrasão

Desgaste abrasivo é aquele caracterizado pelo desprendimento de material causado por partículas duras, que podem estar entre o contato ou incorporadas nas superfícies de um, ou dos dois corpos do sistema, ou ainda causado pelas protuberâncias duras das superfícies em contato e movimento relativo. As partículas duras podem ser originadas dos processos no qual o elemento esteja inserido, como em mineração, resultantes das próprias superfícies ou ainda advindas do meio, como contaminante ou sujeira. A Figura 2.13 apresenta alguns sistemas onde o desgaste abrasivo se apresenta (GAHR, 1987).



Figura 2.13 – Sistemas tribológicos afetados pelo desgaste abrasivo (GAHR, 1987). Atualmente o desgaste abrasivo é classificado a partir da dinâmica das partículas abrasivas na interface, seja a predominância do deslizamento das partículas ativas ou no rolamento dos abrasivos entre as superfícies (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999). O processo do desgaste abrasivo é bastante complexo e pode variar rapidamente através das interações entre as partículas duras e as superfícies envolvidas, sendo que envolve uma série de mecanismos de desgaste que podem (e normalmente vão) se sobrepor, a predominância de determinado mecanismos de desgaste e dinâmica de partícula (deslizamento ou rolamento) pode variar de acordo com as condições tribológicas do sistema (DA SILVA; COSTA; DE MELLO, 2011).

Cerca de 50% do desgaste ocorrido na indústria é causado pelo desgaste abrasivo (MIYOSHI, 2019). Os contatos deslizantes causam deformação plástica nas superfícies, originando um endurecimento por encruamento nas mesmas. As deformações plásticas alteram as microestruturas das regiões próximas às superfícies, o que aumenta a resistência local ao cisalhamento do material. Isto causa a transferência de materiais e elementos do ambiente que produz um filme de transferência com grãos ultrafinos, agindo como um tipo de liga mecânica de uma segunda fase (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

#### 2.3.3 Taxa de desgaste

Com o objetivo de quantificar e ajudar a classificar o desgaste em diferentes sistemas tribológicos, assim como definir parâmetros, como a severidade do processo, para uma análise mais simplificada do fenômeno de desgaste por deslizamento, a equação de Archard é amplamente utilizada (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). Trata-se de uma expressão que relaciona o Q, volume desgastado por unidade de deslizamento, com o carregamento normal (W), a dureza do material mais macio (H) e a constante adimensional K (conhecida por coeficiente de desgaste), e é dada pela Equação (2.1):

$$Q = \frac{K \cdot W}{H} = \frac{V}{S} \tag{2.1}$$

Sendo que Q pode ser dado como o volume desgastado (V) pela distância desgastada por deslizamento (S). Porém, para aplicações em engenharia é mais interessante o uso da taxa de desgaste específica (k), dada pela Equação (2.2):

$$k = \frac{K}{H} = \frac{V}{S \cdot W} \tag{2.2}$$

Que representa o volume de material removido pelo desgaste por unidade de distância deslizada e unidade de carregamento normal (usualmente  $mm^3m^{-1}N^{-1}$ ). O uso do *k* acaba sendo mais interessante para comparações entre as taxas de desgastes para diferentes materiais (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

#### 2.4 TRIBOCORROSÃO

### 2.4.1 Definição

A tribocorrosão pode ser definida como um processo onde ocorre uma transformação irreversível de material resultado de interações físico-químicas e mecânicas superficiais em um contato tribológico (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001). Exemplos próximos deste tipo de tribosistemas são implantes ortopédicos, equipamentos de mineração, elementos utilizados no processamento de alimentos e em aplicações químicas.

Tendo isto em vista, a taxa de degradação na tribocorrosão depende tanto do efeito corrosivo quanto do efeito do desgaste mecânico, sendo impossível predizer o comportamento de desgaste de um sistema tribocorrosivo negligenciando um destes aspectos e não levando em conta a possível sinergia entre os mesmos, uma vez que as degradações química e mecânica não são independentes entre si e a combinação de seus efeitos pode levar a uma alta taxa de desgaste (LANDOLT, 2006).

Diversos estudos contemplam a combinação do desgaste mecânico com a degradação química, Schwabe (1966) realizou estudos eletroquímicos utilizando abrasão mecânica no estudo da passividade de metais. É importante destacar que a literatura utiliza frequentemente o termo tribocorrosão, de maneira mais restrita, quando o contato mecânico se dá por deslizamento (Figura 2.14).



Figura 2.14 – Classificação de tribo-sistemas com ação mecânica e corrosiva (ABREU, 2019).

Pelo seu aspecto multidisciplinar, o fenômeno da tribocorrosão é estudado tanto por eletroquímicos como por tribologistas, sendo que, como aponta Landolt et al. (2001), o foco dos eletroquímicos e cientistas de corrosão é o estudo da cinética de repassivação nas superfícies expostas ao riscamento, enquanto os tribologistas dão ênfase em como a oxidação da superfície durante o processo tribológico afeta no comportamento do desgaste mecânico e demais propriedades tribológicas, como o atrito.

### 2.4.2 Técnicas Experimentais

O estudo da degradação de materiais pela ação combinada de corrosão e desgaste mecânico de materiais em contato deslizante imerso em soluções condutoras pode ser realizado com o auxílio de técnicas eletroquímicas (PONTHIAUX et al., 2004). Para o estudo e levantamento das curvas de polarização utiliza-se o aparelho Potenciostato, para o controle do potencial aplicado aos eletrodos e medição da resposta de corrente, ligado aos eletrodos de uma célula eletroquímica (Figura 2.15).





- a) Eletrodo de referência: Tem o potencial constante e conhecido, é o que permite conhecer o potencial existente no processo;
- b) Eletrodo de trabalho: Objeto de estudo, amostra, ou seja, o eletrodo analisado;
- c) Eletrodo auxiliar: Não polarizável e inerte. Fica próximo ao eletrodo de trabalho, geralmente como cátodo, sendo normalmente de platina ou grafite;
- d) Potenciostato: Responsável por fornecer a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o de trabalho. Também é responsável por medir a corrente entre os eletrodos de trabalho e referência.

Como o estudo do fenômeno da tribocorrosão envolve também o desgaste por deslizamento, é necessário que as técnicas utilizadas para a avaliação do mesmo permitam a distinção entre os fenômenos mecânicos, químicos e eletroquímicos ativos no sistema. Logo, usualmente, o ensaio tribocorrosivo é composto pelo equipamento utilizado nos ensaios de corrosão (potenciostato e célula de trabalho) adaptado a um tribômetro que conduz o teste de deslizamento. A Figura 2.16 mostra diferentes configurações de tribômetros que podem ser usados nos ensaios tribocorrosivos (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001).

O esquema da Figura 2.17 mostra o tribômetro utilizado nos ensaios tribocorrosivos de Abreu, Ardila e De Mello (2021) que conta com uma cuba para o depósito de eletrólito, realiza movimento alternado recíproco e dispõe de uma célula de carga para a medição de força e atrito além de um sensor LVDT adaptado para a medição da posição do corpo (eletrodo de trabalho) em relação ao contra corpo em cada ciclo do movimento alternado durante o ensaio.



Figura 2.16 – Configurações experimentais usadas em estudos tribocorrosivos: (a) Pino rotativo em placa submersa, (b) movimento alternado em placa submersa, (c) esfera estacionária com disco rotativo e eletrólito inserido no contato por jato, (d) microtubo cerâmico rotativo trabalhando como condutor do eletrólito (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001).



Figura 2.17 – Ilustração do tribômetro adaptado com cuba para testes corrosivos (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021).

A importância do ambiente no processo corrosivo vai desde a temperatura na qual o processo ocorre, umidade relativa durante o experimento, a composição da solução eletrolítica, entre outros fatores que agem sobre o potencial eletroquímico do sistema. Portanto, materiais metálicos em geral tendem a sofrer corrosão em contato com água, e para se avaliar o caráter corrosivo desta devem ser considerados o pH, a temperatura, velocidade e ação mecânica assim como os sais dissolvidos na mesma ou outros contaminantes (GENTIL, 2007).

#### 2.4.3 Aplicações

O estudo da ação combinada de corrosão e esforço mecânico já foi realizado em trabalhos desenvolvidos no próprio Laboratório de Tribologia e Materiais da Universidade Federal de Uberlândia (LTM-UFU). Labiapari (2015) estudou o fenômeno de abrasão-corrosão em aços inoxidáveis ferríticos em solução de 10 % SiO<sub>2</sub> + 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, enquanto Ardila (2017) conduziu experimentos de micro-abrasãocorrosão em solução com 1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para entender o efeito das características superficiais no desgaste abrasivo com efeito corrosivo. Abreu (2019) desenvolveu uma abordagem metodológica para a caracterização de tribocorrosão de aços inoxidáveis ferríticos, para tanto, utilizando como eletrólito uma solução aquosa de 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Abreu (2019) sugere o uso de um eletrólito diferente do 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado em seu trabalho para verificar a influência de diferentes produtos de corrosão nos parâmetros tribológicos avaliados. A escolha do NaCl diluído em água é também motivado pela semelhança do meio com a água do mar, visto que a corrosão em meio marítimo apresenta grande impacto mercadológico.

Na tribocorrosão dois fatores prevalecem na remoção de material durante o contato em movimento relativo, o desprendimento de partículas de material base devido a ação mecânica e devido a reação química com o eletrólito. O deslizamento entre as superfícies pode remover o filme passivo expondo a base metálica ao meio corrosivo, induzindo a uma maior corrosão do material, isto ocorre quando a tensão no contato é suficiente para a quebra do filme, ou por mecanismos como a propagação de trincas por fadiga de contato. As partículas removidas podem ainda se acumular na superfície de contato, trazendo uma nova variável ao sistema. A Figura 2.18 esquematiza tribocorrosão em um metal passivo (CAO; MISCHLER, 2018).

Segundo Ponthiaux et al. (2004) os potenciais de corrosão durante um processo envolvendo contato deslizante são afetados, principalmente por parâmetros como: a relação entre as áreas desgastadas e não desgastadas na célula galvânica; a distribuição destas regiões; os potenciais de corrosão intrínsecos destes dois tipos

de superfície; e os mecanismos e cinéticas das reações eletroquímicas, tanto globais quanto locais, presentes.



Figura 2.18 – Ilustração de um metal passivo sob condições de tribocorrosão (CAO; MISCHLER, 2018).

#### 2.4.4 Efeitos de Lubrificação em Modelos Tribocorrosivos

Além dos fatores químicos e mecânicos envolvidos no processo tribocorrosivo é importante considerar os efeitos lubrificantes presentes no processo. As soluções aquosas utilizadas neste tipo de estudo apresentam baixa viscosidade, muitas vezes fornecendo uma fina camada de filme hidrodinâmico. Somado ao fato que as reações químicas presentes na tribocorrosão podem suavizar as superfícies em contato, realçando os efeitos do filme hidrodinâmico (CAO; MISCHLER, 2018).

A Figura 2.19 ilustra como a presença de um filme hidrodinâmico pode vir a influenciar na força normal efetiva (F<sub>eff</sub>) presente no contato. O que ocorre é que o filme lubrificante que se apresenta suporta parte da carga normal aplicada, diminuindo assim a força aplicada nos contatos entre as asperidades das superfícies em contato e movimento relativo. Cao e Mischler (2018) apontam que este efeito pode causar uma redução na degradação, tanto química quanto mecânica, devido ao aumento da carga suportada pelo lubrificante e da espessura do filme, ou seja, com a diminuição da força normal efetiva. Fluidos como a água também podem contribuir na dispersão de calor do contato entre corpo e contra corpo, além da possibilidade de remover debris da interface de contato (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021). A presença de um filme fluido em um sistema não estático pode criar algumas turbulências que podem perturbar a interface eletroquímica, afetando a cinética da corrosão e demais

parâmetros eletroquímicos envolvidos na tribocorrosão (LANDOLT; MISCHLER, 2011).



Figura 2.19 – Força normal efetiva em contatos lubrificados e não lubrificados (CAO; MISCHLER, 2018).

### 2.4.5 Ambiente Marinho e meio clorídrico

Quando se trata de corrosão em ambientes marinhos um fator importante é a concentração de Cloro. O teor de Cloro depende de fatores como a distância do nível do mar (altitude e profundidade) e condições climáticas, força do vento, entre outros, que influenciam as condições atmosféricas locais. É importante destacar que o teor de Cloro, ou salinidade, no mar é uma propriedade que varia geograficamente. O valor de salinidade no Mar Cáspio é de 3,1 %, já no Mar do Norte 3,4 %, na costa da Malásia e Indonésia, por volta de 3,2-3,3 %, enquanto no Brasil e no golfo do México 3,7 % e 3,6 % respectivamente (LANDOLT; MISCHLER, 2011). Von der Ohe et al. (2009) destacam que a concentração salina aumenta significantemente a velocidade do processo de corrosão em hastes de pistões, causando defeitos em seus revestimentos. Logo, é importante que se experimente diferentes concentrações do eletrólito utilizado. Outro ponto que justifica o teste em diversas concentrações é o fato do teor de NaCl influenciar na resistividade da solução e, portanto, na estabilidade dos ensaios corrosivos e tribocorrosivos.

Motivados pelo estudo da degradação de materiais em ambientes marinhos, Pondicherry, Fauconnier e De Baets (2020) realizaram testes tribo-eletroquímicos em aço martensítico e bifásico utilizando três distintos meios eletrolíticos, água destilada (AD), solução salina com 3,5 % em peso de NaCl (SS) e água marinha proveniente do Mar do Norte (AM). A Figura 2.20 mostra as curvas potenciodinâmicas encontradas utilizando-se o aço bifásico. O estudo demonstrou que, na água destilada, a ausência de íons livres leva a uma baixa condutividade elétrica e, portanto, um maior potencial de corrosão. Observa-se também que as curvas potenciodinâmicas nos meios de SS e AM são bem próximas, apesar do NaCl ser o principal componente da água marinha, outros sais também contribuem na taxa de perda de material.



Figura 2.20 - Curvas Potenciodinâmicas obtidas em três diferentes meios: água destilada (AD), solução salina (SS) e água marinha (AM) para um aço bifásico (PONDICHERRY; FAUCONNIER; DE BAETS, 2020).

### 2.4.6 Tribocorrosão em meio de íons de Cloro

Por se tratar de ligas passiváveis os aços inoxidáveis são constantemente utilizados em estudos que avaliam desgaste como combinação da ação mecânica e corrosiva, sendo que, como nos trabalhos citados no parágrafo anterior, na maioria das vezes são utilizadas soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Porém, outros autores como Abd-El-Kader (1986), estudaram o comportamento em desgaste de aços inoxidáveis em meio de NaCl, e Iwabuchi et al. (1992), estudaram tribocorrosão de aços inoxidáveis em água do mar.

Mais recentemente Sun e Rana (2011) estudaram tribocorrosão em aço AISI 304, inoxidável austenítico, sob deslizamento unidirecional em solução de 0,5 M NaCl utilizando um tribômetro pino-disco integrado com um potenciostato para controle eletroquímico, onde não fora observada uma região passiva nos testes de polarização

potenciodinâmica durante o deslizamento (contato). Sendo que, comparado ao teste realizado sem deslizamento, a densidade de corrente teve aumento em duas ordens de grandeza (Figura 2.21).

Obadele et al. (2016) estudaram o comportamento tribocorrosivos de aços austeníticos (AISI 310 e AISI 316) sob deslizamento recíproco, variando as cargas, em solução de 3,5 % de NaCl utilizando também um tribômetro integrado a um potenciostato. O trabalho mostra que a região de contato apresentou marcas de desgaste severo com a formação de pites sendo que o tamanho das crateras foi maior quanto maior a carga aplicada, sendo que fora da região de contato observou-se que o ataque corrosivo ocorreu ao longo dos contornos de grão (Figura 2.22). A causa deste comportamento foi apontada como sendo a destruição da camada de óxido pelo contato deslizante.

Os dois estudos supracitados utilizam diferentes concentrações de NaCl, no entanto, utilizando diferentes configurações de testes e materiais, logo o tribossistema é diferente, o que impede a comparação direta entre os resultados obtidos.



Figura 2.21 – Curvas de polarização anódica potenciodinâmica medida sob condições de rotação (sem deslizamento) e com deslizamento (SUN; RANA, 2011).



Figura 2.22 – Imagens de MEV das amostras de AISI 310 sob (a,b) 2 N e (c,d) 3 N após deslizamento em 3,5 % NaCI. Setas representam direção de deslizamento dentro da marca de desgaste (OBADELE et al., 2016).

#### 2.4.7 Variação da Concentração de NaCI

A presença de íons de Cloro no ambiente tende a danificar a camada protetiva dos metais e proporcionar a ação da corrosão por pites na superfície do mesmo. Aços inoxidáveis que trabalham em ambientes com alto teor de Cloro são suscetíveis à ataques severos por pites, seja em águas paradas ou materiais utilizados em águas marinhas ou salobras. Desta maneira, observa-se que quanto maior é a concentração de íons de Cloro no meio, maior é a tendência de *pitting* e menor a resistência dos aços à corrosão, indicando que os íons de Cloro rompem a passividade e aumentam a taxa de dissolução anódica (AHMAD, 2006).

O comportamento em tribocorrosão de um metal é resultado de uma combinação entre efeitos mecânicos e corrosivos sob condições muito específicas. Assim sendo, o estudo dos efeitos da variação de um determinado componente que compõe o sistema não é uma tarefa trivial. Han et al. (2016) realizaram testes tribocorrosivos em aço inoxidável duplex (SAF 2507), variando a concentração de NaCl na composição do meio eletrolítico de 0,5 a 8,0 % em peso de solução. A Figura 2.23 mostra as morfologias das superfícies após os testes tribocorrosivos nas

diferentes concentrações, indicando que esta variável chega a influenciar no mecanismo de degradação predominante, onde o teste realizado com 3,5 % de NaCl no eletrólito demonstrou sinais de trincas e *pitting*, além de maior perda de massa. No mesmo estudo foram produzidas as curvas potenciodinâmicas dos testes puramente corrosivos e tribocorrosivos nas condições supracitadas, o resultado pode ser visto na Figura 2.24, onde observa-se que o comportamento dos testes tribocorrosivos não demonstra grandes diferenças, porém, nos testes puramente corrosivos há uma variação entre as curvas obtidas, indicando um impacto maior no sistema.



Figura 2.23 – Morfologia em MEV das superfícies degradadas de aço inoxidável duplex (SAF 2507) em diferentes concentrações de NaCI (HAN et al., 2016).



Figura 2.24 – Curvas potenciodinâmicas dos testes em aço inoxidável duplex (SAF 2507) com variação da concentração de NaCl (HAN et al., 2016).

A concentração de NaCl no ambiente corrosivo exerce influência sobre a forma das curvas potenciodinâmicas em testes de corrosão pura causando um aumento na corrente de corrosão e deslocando a curva potenciodinâmica para a direita, indicando uma maior dissolução de metal. Também é apontado que os íons de Cl<sup>-</sup> no ambiente corrosivo deterioram o filme passivo, produto da corrosão, criando áreas suscetíveis à formação de pites na superfície (BANSOD et al., 2017). A Figura 2.25 mostra a modificação das curvas potenciodinâmicas com a variação da concentração de NaCl em um teste corrosivo em aço inoxidável austenítico AISI 316L.



Figura 2.25 – Curva de polarização potenciodinâmica para aço inoxidável austenítico 316L em diferentes concentrações de NaCl (BANSOD et al., 2017).

# **CAPÍTULO III**

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 3.1 Introdução

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma das atividades realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.



Figura 3.1 - Fluxograma das atividades realizadas para a avaliação dos efeitos da concentração de NaCl na tribocorrosão de aços inoxidáveis.

## 3.2 Materiais das amostras

Para a realização do trabalho foram escolhidos dois aços inoxidáveis, sendo um ferrítico e um austenítico, além de um aço carbono, este último por ser amplamente utilizado na Industria:

 410 – DIN 14003 (nome comercial – P410D). Aço inoxidável ferrítico não estabilizado, possui baixo teor de Cr (11 %), sendo um dos aços inoxidáveis de menor custo. Inicialmente desenvolvido para aplicações estruturais, tem ampla utilização em indústrias do setor sucroalcooleiro e de mineiração em ambientes corrosivos.

- 304 AISI 304 (nome comercial P304I). Aço inoxidável austenítico com 18 % Cr e 8 % Ni, com o maior custo dentre os materiais testados, apresenta boa resistência à corrosão, conformabilidade e soldabilidade.
- A36 ASTM A36. Aço baixo carbono amplamente utilizado, sobretudo devido ao seu baixo custo em relação aos demais. Tradicionalmente utilizado em aplicações estruturais que visam baixo custo.

Vale destacar nesta seção que o material do contra corpo utilizado nos ensaios de deslizamento e tribocorrosão foi uma esfera de zircônia (Sq = 0,5 µm) com 5 mm de diâmetro.

#### 3.3 Caracterização mecânica e química das amostras

Quanto à caracterização química, para se obter uma maior precisão dos resultados, foram selecionados diferentes equipamentos de acordo com a técnica, elemento químico e tipo de material a ser avaliado. As análises de C e S foram feitas pela técnica de absorção de infravermelho, utilizando o equipamento do fabricante Leco, modelo *CS444*<sup>®</sup>. A análise de N se deu pela técnica de termocondutividade, com o equipamento do fabricante Leco, modelo *TC463*<sup>®</sup>. Nos aços inoxidáveis, os demais elementos químicos foram analisados pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios x no equipamento do fabricante ThermoARL, modelo 9900, enquanto no aço carbono os demais elementos químicos foram analisados pela técnica foram analisados por espectrometria de emissão ótica, no equipamento do fabricante ThermoARL, modelo 4460.

Ensaios de dureza foram realizados segundo a norma ABNT NBR ISO 6507-1 utilizando um durômetro *Testor930*<sup>®</sup>, do fabricante INSTRON WOLPERT.

#### 3.4 Ensaios de corrosão

Para a realização dos ensaios de corrosão foi utilizado o potenciostato da *Biologic* modelo *SP150* para a obtenção das curvas potenciodinâmicas. O controle do aparelho, aquisição e processamento dos dados foi feito pelo *software EC*® *Lab V11.02* também da empresa *Biologic*. A Figura 3.2 apresenta o esquema da cuba onde os ensaios foram realizados, o módulo para ensaios tribocorrosivos descrito em Abreu (2019) acoplado no tribômetro Plint-Phoenix Tribology TE67. As curvas potenciodinâmicas características foram obtidas dentre três dos ensaios que apresentaram maior reprodutibilidade para cada uma das condições aplicadas.



Figura 3.2 - Esquema da célula eletroquímica adaptada ao tribômetro. (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) contra eletrodo; (8) furo para exaustão de gases; (9) esfera de zircônia (ABREU, 2019).

Apesar do ensaio ser exclusivamente de corrosão, optou-se pelos ensaios serem feitos no módulo junto ao tribômetro, porém sem o contato com o contra corpo. Assim como apontado por Abreu (2019) o movimento do pino dentro do eletrólito poderia criar agitações no fluido que podem afetar a cinemática da corrosão e demais parâmetros eletroquímicos analisados ao modificar a interface eletroquímica (LANDOLT; MISCHLER, 2011). Além disso cria-se um ambiente mais próximo dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão, garantindo uma maior similaridade para comparações. Vale apontar que o pino e a esfera foram isolados para que não interferissem no circuito da célula galvânica.

A célula de corrosão é tal que permite que apenas a superfície que será exposta à corrosão fique em contato com o eletrólito e que acomode próximo à mesma o eletrodo de referência e o contra eletrodo do circuito. A célula galvânica é então composta pela amostra (eletrodo de trabalho), uma tela de platina (contra eletrodo) e o eletrodo de referência (calomelano saturado – *SCE*). A Disposição dos eletrodos deve ser de maneira que a tela de platina fique estável e que a ponta do capilar de Lugin fique a cerca de 2 mm de distância da superfície da amostra, ambos submersos no eletrólito.

Para avaliar o efeito da concentração de NaCl nos ensaios, os eletrólitos utilizados foram soluções do sal em água destilada nas concentrações de 0,05, 1,78 e 3,56 % em peso. Foram utilizados nos ensaios 30 ml de solução.

Para a preparação das amostras foram utilizadas lixas P80, P120, P240, P320, P400 e P600, com posterior limpeza em ultrassom com acetona por 10 minutos, onde após esse processo as mesmas aguardavam de 8 a 12 horas antes do início do ensaio. Ardila (2013) aponta, baseado na norma ASTM G5-94 (2004), que é necessário que este tempo seja respeitado e sistematizado para que se consiga uma melhor estabilidade nas curvas obtidas, trata-se de um controle indireto sobre a formação da camada passiva na superfície das amostras.

Após a limpeza das amostras foi colado um fio de cobre na lateral das mesmas com cola e tinta prata, para estabelecer o contato elétrico. Para tentar mitigar a ação da corrosão por fresta nas amostras, foi utilizado, além da vedação da célula de corrosão, a delimitação da área útil do ensaio (circunferência de 20 mm de diâmetro) com esmalte sintético transparente a base de nitrocelulose.

O potenciostato tem uma faixa permissível de aplicação de ± 2,0 V e foi escolhida uma taxa de varredura de potencial de 0,40 mV/s para a obtenção das curvas potenciodinâmicas. Esta taxa foi escolhida após a realização de vários testes preliminares, o critério foi a visualização de toda a região passiva da curva potenciodinâmica para os casos de maior resistência à corrosão.

Nos testes preliminares observou-se um tempo de 10 minutos para a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP), então, apenas após esse tempo dava-se início à varredura do potencial pelo potenciostato.

O ensaio de corrosão consiste em efetuar com o potenciostato uma varredura de potencial em um determinado intervalo de tempo enquanto o mesmo registra a densidade de corrente para que se obtenha a curva potenciodinâmica do ensaio, como discutido na seção 2.2.1. Primeiramente é realizada a estabilização do OCP com a agitação do eletrólito pelo tribômetro, 10 minutos, seguindo com a varredura de 0,40 mV/s feita de um potencial inicial de -0,100 V em relação ao potencial de circuito aberto e que prossegue até os 32 minutos de ensaio, totalizando um tempo total de 42 minutos de ensaio. A fim de se manter um padrão, o tempo de ensaio de corrosão efetivo foi o mesmo utilizado por Abreu, Ardila e De Mello (2021).

Para que fosse calculada a variação de massa devida à corrosão, a massa das amostras e esferas eram aferidas logo após a limpeza das mesmas, na etapa de preparação, e após outra limpeza (ultrassom em acetona) que se dava após o fim do ensaio de corrosão. A balança utilizada foi a balança analítica do fabricante Sartorius, modelo *MC210S* com precisão de 10<sup>-5</sup> g.

#### 3.5 Ensaios tribológicos de deslizamento

Para a realização dos ensaios tribológicos de deslizamento foi utilizado o tribômetro Plint-Phoenix Tribology TE67 na configuração de ensaio alternativo pinoplano. A carga normal utilizada foi de 10 N, valor próximo a já utilizados na literatura e dentro de uma faixa onde a carga ainda exerce influência em valores de degradação para ensaios tribocorrosivos (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021; BATENI et al., 2006; CHUNG-WEN, 1993). Frequência de 2 Hz e amplitude de 4,8 mm em movimento alternado, se aproximando aos valores utilizados por Abreu, Ardila e De Mello (2021) para deslizamento recíproco (*reciprocating*) em ensaios de tribocorrosão. Com a utilização da esfera de zircônia (Sq = 0,5 µm) com 5 mm de diâmetro, gerando uma tensão de Hertz média de 1,55 GPa para os materiais utilizados. O tribômetro conta com uma célula de carga para a medição da força de atrito e um sensor LVDT para a medição do contra corpo em relação ao corpo durante o ensaio. O ensaio ocorreu no mesmo módulo utilizado nos ensaios de corrosão, porém sem a integração do potenciostato.

Durante os ensaios foram utilizadas 10 ml de água destilada na célula de corrosão. A presença da água visa não excluir do teste possível ação lubrificante e as turbulências causadas pelo movimento do líquido e do pino (ABREU, 2019). Labiapari et al. (2017) destaca que a água destilada é considerada um meio neutro para aços inoxidáveis, sendo assim, desprezível do ponto de vista de corrosão para o caso, não influenciando para a análise de deslizamento e tornando o ensaio comparável aos demais. As amostras utilizadas foram preparadas como nas etapas de lixamento e limpeza realizadas nos ensaios de corrosão.

Durante os testes preliminares observou-se que o tempo de amaciamento (*running-in*) para a estabilização do coeficiente de atrito seria perto dos 10 minutos e foi decidido que este seria sempre o tempo de amaciamento, sem aquisição de dados. O tempo do teste propriamente dito foi de 32 minutos, mantendo assim o tempo do ensaio de corrosão para, também, facilitar a comparação com o mesmo.

A análise dos dados de atrito foi feita pela técnica de triboscopia, que permite a análise das variações instantâneas dos parâmetros tribológicos analisados tanto no tempo quanto na posição durante os ensaios, sendo assim, podendo ajudar a compreender detalhes referentes à posição e fenômenos instantâneos presentes sem que a evolução do fenômeno monitorado seja comprometida (BELIN; MARTIN, 1992; DOS SANTOS; COSTA; DE MELLO, 2015). A Figura 3.3 (a) apresenta uma imagem triboscópica, ela representa tridimensionalmente a variação de parâmetros físicos em relação ao tempo e posição no ensaio de desgaste, nela a aquisição do coeficiente de atrito pela posição relativa da amostra consegue gerar gráficos que podem ser comparados com os gráficos de atrito médio por ciclo, podendo auxiliar na compreensão dos fenômenos presentes no ensaio. Os dados são adquiridos pela célula de carga e sensor LVDT presentes no tribômetro e tratados por um algoritmo implementado em MATLAB®.

A aferição da massa antes e após o ensaio se deu como no caso da corrosão. Sendo que, desta vez, utilizou-se também a variação de massa para o cálculo da taxa de desgaste pela equação de Archard (Equação (2.1)).



Figura 3.3 - (a) Exemplo de imagem triboscópica e (b) gráfico de coeficiente de atrito médio por ciclo correspondente.

#### 3.6 Ensaios de tribocorrosão

Para os ensaios de tribocorrosão houve a integração dos ensaios de corrosão e deslizamento. Portanto, o equipamento foi preparado como nos ensaios de corrosão, porém, contando também com o contato corpo e contra corpo, como nos ensaios de deslizamento. Vale ressaltar que tanto o pino quanto a esfera utilizada em cada ensaio foram eletricamente isolados, com exceção de uma pequena região que entraria em contato com a amostra. Os ensaios ocorreram utilizando os três materiais e as três concentrações de eletrólito citadas anteriormente.

A preparação das amostras se deu da mesma maneira descrita nos ensaios de corrosão.

Para se respeitar tanto o tempo de amaciamento encontrado nos ensaios de deslizamento quanto o tempo de estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) dos ensaios de corrosão, após a contato da esfera de zircônia com a amostra, aplicação de carga e início do deslizamento, esperava-se 10 minutos com o circuito aberto (sem aplicação de potencial). Após esse período, com ambos o OCP e o coeficiente de atrito estabilizado, dava-se início à varredura de potencial pelo potenciostato.

Os parâmetros de ensaio foram os mesmos utilizados nos testes de deslizamento e de corrosão (taxa de varredura de 0,40 mV/s, carga normal de 10 N, frequência de 2 Hz, amplitude de 4,8 mm, esfera de zircônia (Sq = 0,5 µm) com 5 mm de diâmetro e uma tensão de Hertz de 1,55 GPa) o tempo de 32 minutos, fora os 10 minutos de amaciamento e estabilização, com o intuito de facilitar a comparação entre os 3 ensaios realizados no trabalho.

A aferição da massa antes e após o ensaio se deu como nos casos da corrosão e deslizamento.

Com isso foi possível a obtenção das curvas potenciodinâmicas, do coeficiente de atrito médio, taxa de desgaste e imagens triboscópicas dos ensaios de tribocorrosão.

Sumarizando o tempo de todos os ensaios, observa-se que todos eles possuem o tempo total de 42 minutos de teste, sendo os 10 primeiros minutos sendo utilizados para a estabilização do potencial de cicuito aberto nos ensaios de corrosão e tribocorrosão, ou para o amaciamento e estabilização (*running-in*), nos ensaios de deslizamento e tribocorrosão, enquanto o restante do tempo ocorre a varredura do

potencial (corrosão e tribocorrosão) e a aquisição dos parâmetros tribológicos (deslizamento e tribocorrosão).

A Figura 3.4 apresenta um resumo de como foram divididos os tempos nos ensaios realizados. Destaca-se que o tempo total de cada ensaio foi o mesmo, sendo os 10 primeiros minutos destinados às estabilizações dos sistemas. Esta padronização foi feita para facilitar a comparação entre os ensaios.



Figura 3.4 - Divisão dos tempos de ensaio.

Vale pontuar que após a realização dos ensaios, para melhor compreender os fenômenos e mecanismos envolvidos, quando necessário, as amostras foram levadas para análise em microscopia ótica ou por MEV. O microscópio ótico utilizado foi o modelo *BX51m*® da fabricante *Olympus*. As imagens de MEV e análise de EDS foram coletadas pelo modelo *Evo MA10*® da fabricante *ZEISS*.

## **CAPÍTULO IV**

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Caracterização mecânica e química

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da caracterização química das amostras de aço. Como principais diferenças, destaca-se o teor de Cromo nas amostras, maior no aço AISI 304, seguido pelo AISI 410, sendo que o A36 não tem adição deste elemento. Nota-se também um maior teor de carbono no aço A36 e de Ni no aço AISI 304.

Material	A36	AISI 410	AISI 304
Elemento	%	%	%
С	0,12	0,0141	0,0423
Mn	0,44	0,5524	1,1553
Si	0,03	0,5051	0,4025
Р	0,012	0,0248	0,0399
S	0,011	0,0007	0,0006
Cr	0,13	11,065	17,607
Ni	0,01	0,31	8,006
N	39	151	364

Tabela 4.1 – Composição química dos aços das amostras.

Os resultados de dureza estão apresentados na Tabela 4.2, sendo o aço AISI 304 o de maior dureza e o A36 de menor.

Tabela 4.2 – Dureza das amostras.

Material	A36	AISI 410	AISI 304
Dureza HV <sub>10</sub>	143±1	152±4	195±3

#### 4.2 Desgaste por deslizamento

A obtenção do coeficiente de atrito médio nos ensaios se deu como descrito nas seções 3.5 e 3.6. Através destes dados é possível analisar o comportamento do coeficiente de atrito médio no decorrer dos ensaios. A Figura 4.1 apresenta as imagens triboscópicas obtidas, que possibilitam a representação visual tridimensional do coeficiente de atrito em relação ao tempo (ciclos do tribômetro) e uma análise de

detalhes referentes à posição e fenômenos instantâneos no decorrer dos ensaios. É possível observas nas imagens que o coeficiente de atrito se mostra bastante estável tanto em cada ciclo quanto ao longo dos mesmos. A figura ainda ilustra, através dos resultados relativos ao aço A36, a excelente repetibilidade dos ensaios de deslizamento.





A partir destes dados são adquiridos os valores de atrito médio em cada ciclo. A Figura 4.2 apresenta a obtenção da curva de atrito médio para o ensaio de deslizamento puro para o aço 410, a sobreposição das curvas evidencia, novamente, a estabilidade e a boa reprodutibilidade dos resultados. A partir deste ponto serão utilizadas imagens triboscópicas e curvas de atrito médio características dos ensaios de deslizamento. O Anexo I apresenta todas as imagens triboscópicas características de cada ensaio e seu coeficiente de atrito médio por ciclo correspondente.

A Figura 4.3 (a) apresenta os valores médios de coeficiente de atrito, enquanto a Figura 4.3 (b) apresenta os valores da taxa de desgaste nos ensaios de deslizamento para os materiais trabalhados. O maior coeficiente médio de atrito apresentado é o do aço 304, que possui 18 % de Cr, seguido pelo aço 410, com 11 % de Cr, e o A36, que não possui adição de Cr. O resultado intui que o teor de Cromo influencia diretamente neste parâmetro tribológico, o que já foi registrado na literatura para este tipo de teste (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021). Os resultados de desgaste mostram que o aço

304, austenítico, e o aço carbono apresentaram as maiores taxas de desgaste, sendo valores próximos, enquanto o aço 410 exibiu menor taxa de desgaste.



Figura 4.2 - Coeficiente de Atrito Médio dos ensaios de deslizamento do aço 410 em água destilada.

A Figura 4.4 apresenta as imagens obtidas por MEV em elétrons secundários e retroespalhados da marca de desgaste. Nota-se, claramente, a presença de tribocamadas em todas as marcas de desgaste.



Figura 4.3 - Valores médios de (a) coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste nos ensaios de deslizamento.



Figura 4.4 – Imagens de MEV, centro da área de desgaste nos ensaios de deslizamento em elétrons secundários, retroespalhados e análise de EDS das regiões destacadas. Deslizamento no sentido horizontal.

Para o aço carbono, a tribocamada é uniforme, lisa e, aparentemente, espessa, cobrindo a maior parte da marca de desgaste o que garante um efeito protetor bastante efetivo quanto ao atrito, justificando o baixo valor deste parâmetro apresentado pelo par A36-zirconia. Nota-se, também, que a tribocamada sofreu ruptura (estilhaçamento) em várias posições (setas azuis) indicando uma grande taxa de destruição da tribocamada. A persistência desta camada também indica uma grande taxa de formação da mesma levando a uma relação destruição/formação efetiva para manter a camada, logo seu efeito benéfico no atrito, mas a necessidade de um grande volume de material para sua formação justificando ao alto valor da taxa de desgaste deste aço. Abreu (2019) reforça que soluções aquosas são tipicamente danosas para o aço carbono e que a formação de óxido pode vir a contribuir na formação da tribocamada neste material.

A tribocamada presente no par aço 410-zirconia, por sua vez é mais homogênea e aparenta ser mais delgada, com menor intensidade de estilhaçamento, porém difusa na marca de desgaste e praticamente inexistente no centro do contato justificando tanto a proteção menos intensa quanto ao atrito mas, também, pela menor quantidade de material necessário para sua formação, o menor valor de desgaste.

No caso do par 304-zirconia, a tênue tribocamada presente é localizada em algumas regiões não oferecendo efeito protetor quanto ao atrito. Chama a atenção que muito embora esta formação não necessite de muito material para sua gênese existe uma mudança de mecanismo de degradação sendo intensa a presença de marcas de abrasão (setas vermelhas), mecanismo muito mais severo, justificando uma maior taxa de desgaste deste aço.

Admite-se que a formação destas tribocamadas se dê pelo mecanismo clássico que consiste na formação de partículas de desgaste tanto no corpo quanto no contra corpo, sua permanência no contato levando a uma intensa deformação plástica com consequente endurecimento, cominuição, oxidação, aglomeração e gênese da tribocamada (JIANG; STOTT; STACK, 1994, 1998; STOTT; JORDAN, 2001).

A análise por EDS deixa clara a participação do contra-corpo no processo de formação da tribocamada uma vez que existe zircônio na tribocamada, elemento que, no sistema, é originário do contra corpo. A presença de oxigênio nas análises de EDS tanto reforça a hipótese participação do contra corpo, já que a esfera é composta de óxido de zircônio, mas principalmente da oxidação dos metais na presença da água destilada.

#### 4.3 Corrosão

A Figura 4.5 exemplifica a obtenção da curva potenciodinâmica do aço 410 (11Cr) em meio 1,78 % de NaCl, onde é possível notar a sobreposição dos pontos de interesse E<sub>c</sub>, a partir do qual há a mudança entre a região catódica e anódica da curva e E<sub>pit</sub>, que evidencia o fim da região passiva, além dos valores de densidade de corrente que foram registrados no decorrer do ensaio demonstrando a boa repetibilidade dos mesmos. Portanto, serão utilizadas curvas características dos ensaios de corrosão a partir deste momento.



Figura 4.5 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios corrosivos do aço 410 no meio eletrólito de 1,78 % de NaCl.

A Figura 4.6 mostra as curvas potenciodinâmicas obtidas para os diferentes materiais trabalhados em um mesmo eletrólito, (a) 0,05 % e (b) 3,56 %. Ao se comparar os materiais, percebe-se que o aumento no teor de Cromo torna o material mais resistente à corrosão, afetando diretamente no Epit e fazendo com que a região passiva da curva seja maior, a maior resistência à corrosão com o aumento do teor de Cromo já foi observada em ensaios de tribocorrosão e abrasão-corrosão (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021; LABIAPARI et al., 2017), vale ressaltar que o aço A36 não apresenta região passiva. Outro ponto a se observar é que a concentração de Cromo também influenciou na densidade de corrente atingida ao longo dos ensaios, portanto fazendo com que os materiais com maior teor de Cromo apresentassem a curva mais à esquerda do gráfico, indicando maior resistência à corrosão. Os valores de densidade de corrente estão ligados à dissolução do metal pelo processo corrosivo e podem ser entendidos como o quanto maior for a densidade de corrente, menor é a resistência contra a reação (LANDOLT; MISCHLER, 2011). Todas as curvas potenciodinâmicas características dos ensaios de corrosão encontram-se no Anexo II.



Figura 4.6 - Curvas potenciodinâmicas características dos ensaios e corrosão em meio eletrólito de (a) 0,05 % e (b) 3,56 % de NaCl para os materiais trabalhados.

Os valores dos pontos de interesse (E<sub>c</sub> e E<sub>pit</sub>) médios dos ensaios corrosivos encontram-se sumarizados na Figura 4.7. Nota-se que o aumento na concentração de NaCl no eletrólito leva a um sistema mais corrosivo. O parâmetro de potencial de pite (Epit) indica uma menor resistência ao fenômeno de pitting e diminuição da região passiva, este comportamento está ligado ao teor de Cromo presente nos materiais. A literatura também aponta que a corrosão por pites pode acontecer preferencialmente em fases ferríticas do que austeníticas (GARFIAS-MESIAS; SYKES; TUCK, 1996). A Figura 4.8 mostra imagens das superfícies das amostras após os ensaios corrosivos na concentração de 3,56 % de NaCl, é possível atestar a maior suscetibilidade do aço 410 à corrosão por pite, uma vez que a superfície do mesmo apresenta maior número de pites em relação ao aço 304, resultado condizente com os valores de Epit, maiores para o aço inoxidável austenítico (304). O aço 304 ainda conta com a superfície protegida de corrosão, diferente dos outros dois materiais. O aço 410 além dos pites também apresenta a superfície com marcas de corrosão generalizada enguanto no aço A36 ocorreu a corrosão generalizada da superfície com a maior severidade dentre os aços.

O potencial de corrosão (E<sub>c</sub>), por sua vez, é idêntico para os aços inoxidáveis, não apresentando mudanças significativas entre os diferentes eletrólitos, ao passo que o aço A36 se mostra, de maneira geral, mais suscetível a corrosão quanto maior a concentração de NaCl, uma vez que o E<sub>c</sub> é o valor onde se inicia a corrosão, quanto menor for, mais sensível à corrosão é o sistema, como pode também ser visto na Figura 4.8 – A36. Quanto à densidade de corrente ao decorrer do ensaio (Figura 4.6), o aço 410 e o A36 tendem a apresentar valores maiores que os do aço 304, indicando



menor dissolução de metal para o aço inoxidável austenítico, o que pode ser atestado pela condição da superfície do aço inoxidável austenítico na Figura 4.8 – 304.

Figura 4.7 - Pontos de interesse médios dos ensaios corrosivos.



Figura 4.8 – Imagens em microscopia ótica da superfície das amostras após os ensaios de corrosão em 3,56 % de NaCl.

Os valores de degradação média das amostras são apresentados na Figura 4.9, nela é possível relacionar a maior dissolução do metal quanto maior a concentração

de NaCl presente no eletrólito. Outro ponto a se observar é o aço 410 e o A36 apresentaram valores próximos de variação de massa, isto pode ser relacionado aos valores de densidade de corrente atingidos ao final dos ensaios que são também próximos, vale ressaltar que os valores de densidade de corrente após um certo tempo de ensaio tendem a um valor máximo, resultado da saturação do oxigênio no eletrólito (LANDOLT; MISCHLER, 2011).



Figura 4.9 - Taxa de variação de massa dos ensaios corrosivos

#### 4.4 Tribocorrosão

A Figura 4.10 apresenta as imagens de triboscopia para os ensaios de tribocorrosão do aço A36 na concentração 3,56 % de NaCl. É possível observar nas imagens um aumento do coeficiente de atrito a partir de um certo número de ciclos e, dentro de cada ciclo a formação de um padrão de regiões onde o coeficiente de atrito varia. As imagens de triboscopia características para cada ensaio tribológico estão presentes no Anexo III. Assim como no caso dos ensaios de deslizamento, a partir dos dados de triboscopia são geradas as curvas de atrito médio, a Figura 4.11 apresenta a obtenção da curva do coeficiente de atrito médio para o ensaio de tribocorrosão para o aço 410 na concentração de 1,78 % de NaCl em água destilada.

É possível perceber no gráfico que há uma diminuição no coeficiente de atrito após um determinado tempo de ensaio, os fenômenos envolvidos serão discutidos mais a frente. As figuras evidenciam a repetibilidade dos ensaios tribocorrosivos. Assim como na seção anterior, a partir de agora serão apresentadas apenas as curvas e imagens características dos ensaios.



Figura 4.10 - Imagens de triboscopia dos ensaios de tribocorrosão do aço A36 em 3,56 % de NaCl.



Figura 4.11 - Coeficiente de atrito médio nos ensaios tribocorrosivos do aço 410 em 1,78 % de NaCI.

A Figura 4.12 apresenta a obtenção da curva potenciodinâmica do aço 304 (18Cr8Ni) para a concentração 1,78 % em peso de NaCl no eletrólito, que demonstra

a boa repetibilidade dos ensaios. É possível observar na imagem a sobreposição dos pontos de interesse (E<sub>c</sub> e E<sub>pit</sub>), identificar as regiões da curva, assim como atestar uma certa instabilidade no gráfico. Logo, também serão utilizadas curvas potenciodinâmicas características dos ensaios de tribocorrosão a partir deste momento. As curvas potenciodinâmicas características características dos ensaios tribocorrosivos podem ser consultadas no Anexo III.

Os valores médios de coeficientes de atrito e das taxas de desgaste para os ensaios tribocorrosivos são apresentados na Figura 4.13. Nota-se uma diminuição no coeficiente de atrito médio com o aumento da concentração de NaCl em todos os materiais, o que leva a relacionar a diminuição do atrito à presença de produtos da corrosão no sistema, o que será discutido ao decorrer do texto. Entre os materiais há um aumento do parâmetro no sentido A36-304-410. As taxas de desgaste aumentam a medida que a concentração de sal no eletrólito cresce, porém, na concentração de 0,05 % a taxa de desgaste mostra um comportamento diferente das demais, indicativo de possível mudança nos mecanismos de desgaste, que serão tratados posteriormente.



Figura 4.12 - Curvas potenciodinâmicas dos ensaios tribocorrosivos do aço 304 no eletrólito de 1,78 % de NaCI.



Figura 4.13 - Valores médios de (a) coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste nos ensaios de tribocorrosão.

Vale pontuar que para os casos de tribocorrosão o resultado de coeficiente de atrito médio pode não ser indicativo do comportamento global do coeficiente de atrito, mais especificamente nos casos dos pares A36-1,78 % e A36-3,56 %. Apesar de haver as etapas de amaciamento, a varredura de potencial e os fenômenos corrosivos agem durante o ensaio tribocorrosivo modificando o comportamento do coeficiente de atrito médio e, nos casos supracitados, ocorre o aumento do parâmetro (que pode ser visto, por exemplo, na Figura 4.10), este fenômeno será discutido mais a diante. Nos demais casos, o valor do coeficiente médio suficientemente bem para que se possa comparar qualitativamente o parâmetro a fim das análises que serão feitas. Por exemplo, a Figura 4.14 apresenta a triboscopia do coeficiente de atrito médio para o aço 410, os valores expressos na Figura 4.13 (a) conseguem exprimir a proximidade dos resultados em deslizamento e em 0,05 % na tribocorrosão (0,6 e 0,58, respectivamente) e que com o aumento da concentração de NaCI o coeficiente de

atrito cai. Quando necessário, as curvas características e imagens de triboscopia serão trazidas para enriquecer a discussão.



Figura 4.14 – Imagens de triboscopia do coeficiente de atrito para o aço 410 em deslizamento e tribocorrosão.

De maneira geral, percebe-se que há uma mudança no comportamento dos ensaios de tribocorrosão ao se comparar os feitos na concentração de 0,05 % de NaCl com os demais, ao passo que nas concentrações de 1,78 e 3,56 % o que ocorre é um aumento na severidade da corrosão, o que se reflete em mudanças na intensidade do atrito e na taxa de desgaste.

A Figura 4.15 apresenta a comparação da marca de desgaste dos ensaios tribocorrosivos entre as concentrações de 0,05 % e 3,56 % para os materiais testados. As imagens mostram o aumento da severidade da corrosão com o aumento da concentração de NaCl, evidenciado pela presença de maiores crateras no aço carbono (Figura 4.15 (a) e (b)), enquanto nos aços inoxidáveis há um aumento no número, tamanho aparentemente, profundidade dos pites e, (Figura 4.15 (c)-(f)). Ainda é possível se ver que a corrosão por pites gera no aço 410 a formação de pites maiores e aparentemente mais profundos do que no aço 304. Esta diferença nos aços inoxidáveis se dá principalmente pela diferença na concentração de Cromo em cada material. Também é indício da preferência do fenômeno de pitting por estruturas ferríticas (GARFIAS-MESIAS; SYKES; TUCK, 1996), o que favorece o desenvolvimento e crescimento dos pites no aço inoxidável ferrítico (410). Outro ponto evidenciado nas imagens é a mudança nos mecanismos


de degradação presentes, uma vez que a morfologia das superfícies se mostra bastante variada.

Figura 4.15 - Imagens de MEV das superfícies após os ensaios de tribocorrosão dos materiais A36 nas concentrações (a) 0,05 % e (b) 3,56 %; 410 nas concentrações (c) 0,05 % e (d) 3,56 %; e 304 nas concentrações (e) 0,05 % e (f) 3,56 %.

Ao se comparar os ensaios de aço carbono (Figura 4.15 (a) e (b)) nota-se menor área corroída e maiores áreas com marcas de desgaste por deslizamento na solução de menor concentração. O aço 410 apresenta uma mudança considerável no mecanismo de desgaste, passando de uma superfície com diversos sulcos e evidências de desgaste abrasivo para uma que apresenta superfície predominantemente lisa (Figura 4.15 (c) e (d)). Com o aumento da concentração de NaCl, pela dimensão dos pites gerados, pode se supor que eles possam funcionar, analogamente ao que acontece com os poros em materiais sinterizados (DE MELLO; HUTCHINGS, 2001; LIM; BRUNTON, 1986) e aos dimples de texturização (COSTA; HUTCHINGS, 2015; ZUM GAHR; MATHIEU; BRYLKA, 2007), como depósitos de particulado, inibindo a ocorrência de abrasão no contato. A Figura 4.16 apresenta dois pites dentro da marca de desgaste nos pares (a) 410-3,56 % e (b) 304-3,56 %, ambos se mostram capazes de reter debris que poderiam atuar como agentes abrasivos, sendo que o detalhe da Figura 4.16 (a) mostra a interrupção de um sulco, marca de abrasão, pelo pite. As imagens apresentam aumentos diferentes.



Figura 4.16 - Detalhe dos pites formados nos ensaios tribocorrosivos (a) 410-3,56 % e (b) 304-3,56 %. Diferente ampliação. A seta vermelha indica a interrupção da marca de abrasão.

Já o aço 304 apresenta superfícies com maiores semelhanças que nos outros casos, apresentando diferenças como a presença de diversos pites pela superfície da amostra ensaiada na concentração de 3,56 % (Figura 4.15 (e) e (f)). A maior similaridade justifica o fato de que a evolução do atrito neste material não sofra mudanças de comportamento com o aumento da concentração de NaCl, como pode ser visto na Figura 4.17 (a). Mudanças de mecanismos de degradação durante a evolução dos ensaios tribocorrosivos e de acordo com a concentração do eletrólito já foram relatadas na literatura (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021; HAN et al., 2016).



Figura 4.17 - Curvas características do coeficiente de atrito em cada concentração de NaCl para os aços (a) 304, (b) 410 e (c) A36.

A Figura 4.18 mostra as curvas potenciodinâmicas obtidas para os diferentes materiais trabalhados em um mesmo eletrólito, (a) 0,05 % e (b) 3,56 %, nos ensaios tribocorrosivos.



Figura 4.18 - Curvas potenciodinâmicas características dos ensaios de tribocorrosão em meio eletrólito de (a) 0,05 % e (b) 3,56 % de NaCl para os materiais trabalhados.

A Figura 4.19 apresenta o resumo dos parâmetros eletroquímicos médios de interesse obtidos nos ensaios tribocorrosivos. O primeiro ponto a se destacar é que, para os parâmetros utilizados nos ensaios, os aços inoxidáveis não atingiram o

potencial de pite (E<sub>pit</sub>) na concentração de 0,05 % de NaCl. Um tempo de ensaio ou uma taxa de varredura de potencial maior obteriam estes valores, porém, os parâmetros dos testes já haviam sido definidos. No entanto, é importante ressaltar que na configuração 410-0,05 %, dentro da marca de desgaste, foram identificados pites metaestáveis, que não estão totalmente estabelecidos, que podem ser explicados devido à corrosão induzida por desgaste causada pelo deslizamento, levando a altos valores de densidade de corrente, duas ordens de grandeza maiores que os do ensaio corrosivo.



Figura 4.19 - Pontos de interesse médios dos ensaios tribocorrosivos

Quanto aos valores de E<sub>pit</sub> para as demais concentrações, nota-se uma maior dispersão nos resultados, o teste tribocorrosivo se mostrou mais instável neste ponto, fato que pode ser atribuído tanto à influência do deslizamento no sistema quanto à

presença de corrosão por frestas nesses casos (ARDILA, 2013). Como já comentado, os valores de E<sub>pit</sub> para o aço 410 foram próximos nas concentrações de 1,78 % e 3,56 % enquanto que para o aço 304, foi seguida a tendência de diminuição do parâmetro com o aumento da concentração de NaCI.

Os valores médios obtidos para o potencial de corrosão (E<sub>c</sub>) nos ensaios tribocorrosivos mostram que, para os aços inoxidáveis, este parâmetro não sofre influência da concentração de NaCl do eletrólito, enquanto que para o aço A36 quanto maior a concentração, menor o E<sub>c</sub>, a principal diferença entre estes materiais é a formação da camada passiva, que não ocorre no aço carbono. Os valores de densidade de corrente, ligados a dissolução do metal no meio, e crescem à medida que aumenta a concentração de NaCl, deslocando as curvas para a direita do gráfico, indicando menor resistência contra a reação de corrosão, sendo este parâmetro também influenciado pelo teor de Cromo nas amostras.

#### 4.5 Síntese dos resultados

A Figura 4.20 relaciona, em um mesmo gráfico, as curvas características de atrito médio dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 3,56 % de NaCl com a curva potenciodinâmica do ensaio de tribocorrosão correspondente. É possível observar no gráfico um menor coeficiente de atrito durante todo o tempo do ensaio, sendo que, quando a curva potenciodinâmica indica a passagem para o regime anódico há uma queda mais acentuada no mesmo. A curva de atrito apresenta maiores instabilidades na região anterior ao ponto de ruptura e, após o potencial de pite (-106 mV), prossegue estável em um mesmo valor. O Anexo IV contém o mesmo tipo de gráfico para as demais concentrações e materiais.

A superfície típica no centro da marca de desgaste para o ensaio de tribocorrosão do par 304-3,56 % pode ser observado na Figura 4.21 (a) e (b). Nota-se clara diferença entre a morfologia da superfície ao se comparar com o ensaio de deslizamento puro Figura 4.21 (d) e (e), chama a atenção a ausência de tribocamada, marcas mais evidentes de desgaste abrasivo e a presença de pites na superfície.

Pela análise de EDS se constata a ausência de material transferido do contra corpo e a presença de O e Cl, indicando a ação da oxidação e presença de produtos da corrosão. Zhang et al. (2015) apontam que para casos de corrosão de aços inoxidáveis em soluções que contém íons de Cloro a reação anódica é composta pela

dissolução dos elementos de liga (M=Fe, Cr, Ni, ...) que produz íons de Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>e Ni<sup>2+</sup>, por exemplo, enquanto ânions agressivos, principalmente Cl<sup>-</sup>, migram para a superfície ativa e reagem formando cloretos com estes cátions metálicos, Equação (4.1), destruindo a passividade e prevenindo sua recorrência.



Figura 4.20 - Gráfico comparativo entre a evolução do coeficiente de atrito dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 3,56 % de NaCl e a curva potenciodinâmica característica de tribocorrosão em 3,56 % de NaCl.

$$M^{n+} + Cl^- + OH^- \to MOCl^{n-3} + H^+$$
 (4.1)

A Figura 4.22 reúne os resultados de coeficiente de atrito médio de todos os materiais nos ensaios de deslizamento e tribocorrosão. A diminuição do atrito nos ensaios de tribocorrosão dos aços inoxidáveis, quando comparados com os de deslizamento já foi registrado na literatura (BATENI et al., 2006; HAN et al., 2016) e seu motivo atribuído à formação da camada de óxido superficial nas amostras e a lubricidade dos produtos da corrosão. Ponthiaux et al. (2004) também apontam que o coeficiente de atrito em ensaios tribocorrosivos tende a diminuir com o aumento da dissolução dos metais, devido à geração de produtos de corrosão que aparecem na

superfície dos materiais e agem como lubrificantes sólidos no contato. O comportamento apresentado pela curva de atrito do par 304-3,56 % (Figura 4.20) é semelhante aos dos pares 304-1,78 %, 410-1,78 % e 410-3,56 %. Os ensaios em 0,05 % de NaCl, de maneira geral, apresentaram comportamentos diferentes em atrito, o que será tratado a diante.



Figura 4.21 - Análise de MEV em (a) elétrons secundários, (b) elétrons retroespalhados e (c) EDS da região indicada para ensaio de tribocorrosão do aço 304 em 3,56 % de NaCl; Análise de MEV em (d) elétrons secundários e (e) retroespalhados para ensaio de deslizamento do aço 304 em água destilada.

No presente trabalho não foram utilizadas técnicas que permitissem avaliar quais foram exatamente os compostos químicos formados durante a tribocorrosão, no

entanto, a literatura aponta a formação dos óxidos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e FeOOH em sistemas contendo soluções de NaCl e aços inoxidáveis, enquanto em aços carbono foi identificado a presença de FeCl<sub>3</sub>·nH2O e FeCl<sub>2</sub>·nH2O (HAN et al., 2016; YAHAGI; MIZUTANI, 1986), em ambos os casos foi atribuída propriedade lubrificante aos produtos da corrosão. Em adição, a lubricidade do FeCl<sub>2</sub> em tribofilmes foi estudada por Gao et al. (2004), atestando diminuição de atrito em sua presença, o que também reforça as propriedades lubrificantes dos produtos da oxidação e corrosão.



Figura 4.22 - Comparativo entre os coeficientes de atrito médio para os ensaios de deslizamento e tribocorrosão.

A Figura 4.23 apresenta as curvas características de atrito do aço carbono, A36, nos ensaios de deslizamento e tribocorrosão em função do tempo. Observa-se que há uma diminuição no coeficiente de atrito a medida que a concentração de NaCl aumenta, porém, para as concentrações de 1,78 % e 3,56 % ocorre um aumento do coeficiente de atrito no decorrer do ensaio.

A primeira parte dos gráficos pode ser explicada pela presença do NaCl na solução, que acelera a formação da camada de óxido na superfície das amostras, que reduz o coeficiente de atrito através da formação mais intensa desta camada intermediária (BATENI et al., 2006). Já a mudança do coeficiente de atrito durante o ensaio de tribocorrosão pode ser atribuída às variações do potencial durante o mesmo, corrosão generalizada, saturação do meio, assim como demais condições

eletroquímicas na região do contato que podem gerar mudanças nos mecanismos de degradação (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021). A Figura 4.24 apresenta as imagens em MEV do centro da marca de desgaste após os ensaios de deslizamento e tribocorrosão no aço carbono. Observam-se claras diferenças quando comparadas, nota-se que os ensaios de deslizamento e tribocorrosão na concentração 0,05 % apresentam maiores regiões de tribocamada (setas vermelhas) enquanto os ensaios com concentração de 1,78 % e 3,56 % de NaCl apresentam forte presença de corrosão generalizada na superfície.



Figura 4.23 - Curvas características do coeficiente de atrito para os ensaios de deslizamento e tribocorrosão.

A Figura 4.25 apresenta as curvas características obtidas nos ensaios corrosivos e tribocorrosivos para os aços inoxidáveis em 3,56 % de NaCl. Ao se comparar as curvas potenciodinâmicas obtidas pelos ensaios corrosivos e tribocorrosivos, a diferença que primeiro chama a atenção é a instabilidade da curva apresentada nos ensaios de tribocorrosão, que é mais acentuada até que ocorra a quebra do potencial de pite. O atrito causado pelo deslizamento remove camadas protetivas na superfície, além de causar um efeito de constante destruição e restauração da camada passiva, agindo na corrosão do material (PONTHIAUX et al., 2004), logo as mudanças no



sistema podem afetar a estabilidade da curva variando a densidade de corrente e causando instabilidade na mesma.

Figura 4.24 - Imagens de MEV em elétrons secundários das superfícies do aço A36 após os ensaios de (a) deslizamento e tribocorrosão nas concentrações de (b) 0,05 %, (c) 1,78% e (d) 3,56%. As setas vermelhas indicam regiões de tribocamada.

Além da já citada instabilidade, nota-se uma mudança no comportamento da densidade de corrente atingida durante o ensaio, com a curva, de maneira geral, se deslocando para a direita, em relação às curvas obtidas na corrosão, o que já foi apontado pela literatura (LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; PONTHIAUX et al., 2004). O comportamento da densidade de corrente foi repetido em todos os outros ensaios, com exceção dos ensaios do A36 em concentrações de 1,78 e 3,56 %, onde os valores foram próximos. O deslocamento da curva no sentido de maior densidade de corrente era esperado pois, como apontam Landolt et al. (2001) o contato com deslizamento leva ao afinamento local ou remoção da camada passiva do material, aumentando a taxa de corrosão. Como já foi comentado, a densidade de corrente está ligada a dissolução do metal durante a corrosão eletroquímica.

Para os aços inoxidáveis o potencial de pite (E<sub>pit</sub>) nos ensaios tribocorrosivos apresentou menores valores quando comparados aos ensaios puramente corrosivos, com exceção da concentração de 0,05 %, onde não foi possível se identificar o potencial de pite para as condições dos testes.

Ao se comparar os ensaios corrosivos com os tribocorrosivos, há uma diminuição nos valores de E<sub>c</sub>, para os aços inoxidáveis, este comportamento já foi registrado na literatura sendo sua causa atribuída à remoção da camada passiva pela ação do deslizamento, deixando a superfície do metal exposta ao eletrólito gerando maior atividade eletroquímica, estabelecendo uma célula galvânica local entre a superfície depassivada (ânodo) e os arredores ainda passivos (cátodo) (CHEN et al., 2014; ZHANG; YIN; YAN, 2015). Vale ressaltar que o E<sub>c</sub> dos ensaios do aço A36 para as concentrações de 1,78 % e 3,56 % não apresentou esta redução, afinal, este material não forma camada passiva estável.

A Figura 4.26 compara as curvas potenciodinâmicas características dos casos 304-0,05 % e A36-1,78 % para corrosão e tribocorrosão. Para o caso 304-0,05 %, como já citado anteriormente, na tribocorrosão, não foi possível identificar o potencial de pite para os parâmetros do ensaio, enquanto que para a corrosão, o par apresentou a maior região passiva dentre os ensaios. Percebe-se que a densidade de corrente dos ensaios de 304 em 0,05 % apresentam uma diferença expressiva, no entanto, a curva da corrosão não tende exponencialmente a um valor como nos demais casos, mostrando que não houve ainda uma saturação de oxigênio no eletrólito, motivo pelo qual nos outros ensaios a curva tender a um valor máximo de densidade de corrente (LANDOLT; MISCHLER, 2011).

Já nos casos do aço A36, as curvas se sobrepuseram, indício que o deslizamento não teve uma influência significativa dentro dos parâmetros eletroquímicos na tribocorrosão.

A aferição das massas antes e depois dos ensaios, como descrito no Capítulo 3, teve como objetivo a determinação da taxa de variação de massa de cada ensaio, afim de se medir a degradação média das amostras e obter um indicativo do efeito da perda de material resultante dos efeitos mecânicos e químicos na tribocorrosão. A Figura 4.27 apresenta os valores médios da taxa de variação de massa dos ensaios, comparando os valores de deslizamento, corrosão e tribocorosão em suas respectivas concentrações de NaCl, lembrando que os ensaios de deslizamento foram feitos sempre em água destilada pura, logo os valores se repetem.



Figura 4.25 - Comparação entre as curvas potenciodinâmicas características dos ensaios de corrosão e tribocorrosão dos aços 410 e 304 em 3,56 % de NaCl.



Figura 4.26 - Curvas potenciodinâmicas características dos ensaios corrosivo e tribocorrosivo do aço 304 em 0,05 % de NaCI e do aço A36 em 1,78 % de NaCI.



Figura 4.27 - Taxa de variação de massa dos ensaios de deslizamento, corrosão e tribocorrosão. Eixo vertical em escala logarítmica.

Observando os resultados de uma maneira geral, nota-se um comportamento onde a taxa de degradação dos ensaios de tribocorrosão é maior que a dos ensaios de deslizamento mas menor que a dos ensaios de corrosão, com exceção no par A36-0,05 %, que será discutido logo mais. Outro ponto a se observar é que, com o aumento da concentração de NaCl nos ensaios de corrosão e tribocorrosão houve um aumento na taxa de variação de massa para todos os materiais, o que corresponde ao esperado, uma vez que uma maior concentração de NaCl induz a uma corrosão mais severa, mais dissolução do metal e, portanto, maior degradação (HAN et al., 2016; YAHAGI; MIZUTANI, 1986; ZHAO et al., 2008).

Os resultados observados no aço carbono, A36, mostram que a diferença entre as taxas de degradação dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão cresce à medida que aumenta a concentração de NaCl, indicando que quanto maior a concentração de NaCl maior o impacto dos mecanismos de corrosão no resultado final da taxa de degradação. Os resultados para 0,05 % de NaCl para o aço carbono apontam que a taxa de degradação para tribocorrosão, nestas condições, é menor que a do deslizamento puro, o que pode ser atribuído à ação da tribocamada formada que se mostrou mais presente no ensaio de deslizamento (Figura 4.24 (a)), como aponta a literatura a tribocamada pode atuar de forma a intensificar o desgaste quando seu potencial de destruição é superior ao seu potencial de formação (ABREU, 2019).

A Figura 4.28 apresenta a imagem em MEV da superfície da esfera de zircônia, contra corpo utilizado no ensaio da amostra de aço carbono em meio eletrolítico com concentração de 0,05 % de NaCl, é possível observar a ausência de marcas de desgaste e a formação de uma tribocamada na superfície da esfera, pela análise de EDS consta que ela contém sódio e Cloro em sua composição, elementos originados do eletrólito, e oxigênio, não apresentando elementos advindos da amostra.

As maiores mudanças de mecanismos nos aços A36 e 410, em relação ao 304 (Figura 4.15), podem estar relacionadas também com o maior impacto dos mecanismos químicos, em relação aos mecânicos, nos ensaios de tribocorrosão, o que pode ser percebido também pelos resultados apresentados na Figura 4.27, que apontam magnitudes mais próximas da degradação no deslizamento e tribocorrosão no aço inoxidável austenítico.





Os aços inoxidáveis, sobretudo o 304, apresentaram melhor desempenho, em taxa de degradação, nos ensaios tribocorrosivos nas concentrações de 1,78 % e 3,56 %, o que pode ser atribuído também ao teor de Cromo presente em suas composições (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021). Sob a perspectiva dos aços inoxidáveis, também se repete o fato de que, com o aumento das concentrações de NaCl há um maior impacto dos mecanismos químicos na tribocorrosão. O aço 304 mostrou-se mais resistente à degradação química, o que é esperado uma vez que possui maior teor de Cromo e o principal mecanismo químico de degradação presente nos ensaios foi a corrosão por pite.

## CAPÍTULO V

### 5 CONCLUSÕES

- O aumento da concentração de NaCl, de maneira geral, torna o sistema mais vulnerável à corrosão por pites nos aços inoxidáveis, diminuindo a região passiva do sistema acelerando o aparecimento dos pites.
- 2. O contato deslizante nos aços inoxidáveis aumenta a densidade de corrente no decorrer dos ensaios, o que é atribuído ao impacto do contato na camada passiva na superfície dos mesmos. No aço carbono os parâmetros eletroquímicos são pouco influenciados por esta variável, não demonstrando tal comportamento uma vez que não forma camada passiva.
- 3. Nos aços inoxidáveis o atrito tende a diminuir com o aumento da porcentagem de NaCl. Nos ensaios de tribocorrosão dos aços inoxidáveis os produtos da corrosão agiram como lubrificantes no contato, diminuindo o coeficiente de atrito. No caso do aço 410 houve ainda uma mudança nos mecanismos de desgaste presentes com a predominância de abrasão quanto menor o teor de NaCl.
- 4. A diferença entre a taxa de degradação dos ensaios de deslizamento e tribocorrosão aumenta com o incremento de NaCl, indicando que quanto maior a concentração do sal, mais impacto dos mecanismos de degradação química no sistema.
- 5. O maior teor de NaCl nos aços 410 e A36 causou uma mudança de prevalência dos mecanismos abrasivos para mecanismos corrosivos, maior impacto das formações de pites e severidade da corrosão, respectivamente. Já no aço 304 houve o aparecimento de pites na superfície, porém, as marcas de desgaste abrasivo continuaram significativamente presentes.
- 6. Houve a formação de tribocamada, inclusive com material transferido do contra corpo, em todos os ensaios de deslizamento e tribocorrosão, com exceção dos ensaios tribocorrosivos do aço 304. A dinâmica de formação e destruição tribocamada interfere tanto no comportamento em atrito quanto na degradação nos ensaios.

 O crescimento da porcentagem de NaCl na solução aumenta a taxa de degradação dos ensaios, induz à corrosão mais severa e aumenta a dissolução dos metais.

# **CAPÍTULO VI**

#### 6 TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Realizar ensaios em diferentes concentrações, entre 0,05 % e 1,78 % de NaCl, uma vez que há uma mudança dos mecanismos, investigar pontos entre estas concentrações fornecerão dados para se entender melhor como a concentração do sal no eletrólito impacta na tribocorrosão.
- Utilizar técnicas, tais como análise de FTIR (espectroscopia no infravermelho) e espectroscopia Raman, para identificar os elementos químicos presentes durante os ensaios e os constituintes das tribocamadas. A identificação exata dos compostos químicos formados durante os processos de corrosão e tribocorrosão ajudarão a melhor interpretar a influência dos produtos da corrosão nos resultados adquiridos e seu efeito nos mecanismos lubrificantes e de degradação.
- Realizar ensaios interrompidos para se investigar melhor a evolução do coeficiente de atrito durante os ensaios tribocorrosivos. Existiram regiões onde o atrito se comportou de maneira diferente de acordo com a região da curva potenciodinâmica. Analisar a morfologia das superfícies e identificar os mecanismos presentes em cada região ajudará a construir um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos no processo.

### 7 REFERÊNCIAS

ABD-EL-KADER, H.; EL-RAGHY, S. M. Wear-corrosion mechanism of stainless steel in chloride media. **Corrosion Science**, v. 26, n. 8, p. 647–653, 1986.

ABREU, D. Tribocorrosão em Aços Inoxidáveis Ferríticos: Uma Abordagem Metodológica. 136f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2019. Disponível em <a href="https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/27204">https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/27204</a>>

ABREU, D.; ARDILA, M. A. N.; DE MELLO, J. D. B. Influence of Chromium Content and Stabilization on Tribocorrosion of Ferritic Stainless Steel. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 7, n. 2, p. 71, 5 jun. 2021.

AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. 2. ed. Butterworth-Heinemann, 2006. 704p.

ARDILA, M. A. N. Influência do Nióbio na Textura e Resistência à Corrosão de
Aços Inoxidáveis Ferríticos em Ambientes Aerados e Desareados. 108f.
Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia,
Uberlândia, 2013. Disponível em <</li>
https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/14935 >

ARDILA, M. A. N. Influência da Natureza e Topografia da Superfície na Micro-Abrasão e Micro-Abrasão-Corrosão. 2017. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em < https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/20614>

ASM. **Stainless Steels - ASM specialty handbook**. Materials Park, Ohio: ASM International, 1994. 576p.

ASTM G 15 – 08 – Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing. In: **Annual Book of ASTM Standards**. ASTM – American Society for Testing Materials, 2008. BANSOD, A. V et al. Effect of concentration of hyaluronic acid and NaCl on corrosion behavior of 316L austenitic stainless steel. **Materials Research Express**, v. 4, n. 11, p. 116508, 9 nov. 2017.

BATENI, M. R. et al. Wear and corrosion wear of medium carbon steel and 304 stainless steel. **Wear**, v. 260, n. 1–2, p. 116–122, 2006.

BELIN, M.; MARTIN, J. M. Triboscopy, a new approach to surface degradations of thin films. **Wear**, v. 156, n. 1, p. 151–160, 1992.

BHUSHAN, B. Introduction to Tribology. John Wiley & Sons, 2013. 744p.

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

BUDINSKY, K. Surface Engineering for Wear Resistance. PrenticeHall, 1988. 420p.

CAO, S.; MISCHLER, S. Modeling tribocorrosion of passive metals – A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 22, n. 4, p. 127–141, 2018.

CHEN, J. et al. Corrosion and tribocorrosion behaviors of AISI 316 stainless steel and Ti6AI4V alloys in artificial seawater. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 24, n. 4, p. 1022–1031, 2014.

CHUNG-WEN, W. Corrosion-wear study of 304 stainless steel in various NaCl solutions. **Wear**, v. 162–164, n. PART B, p. 950–953, 1993.

COSTA, H. L.; HUTCHINGS, I. M. Some innovative surface texturing techniques for tribological purposes. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, v. 229, n. 4, p. 429–448, 2015.

DA SILVA, W. M.; COSTA, H. L.; DE MELLO, J. D. B. Transitions in abrasive wear mechanisms: Effect of the superimposition of interactions. **Wear**, v. 271, n. 5–6, p. 977–986, 2011.

DAVIS, J. R. SURFACE ENGINEERING FOR CORROSION AND WEAR RESISTANCE. ASM International, 2001. 279p.

DE MELLO, J. D. B.; HUTCHINGS, I. M. Effect of processing parameters on the surface durability of steam-oxidized sintered iron. **Wear**, v. 250, n. 1–12, p. 435–448, out. 2001.

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.

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

FONTANA, M. G. Corrosion Engineering. 3. ed. McGraw-Hill, 1986. 556p.

GAO, F.; KOTVIS, P. V.; TYSOE, W. T. The friction, mobility and transfer of tribological films: Potassium chloride and ferrous chloride on iron. **Wear**, v. 256, n. 11–12, p. 1005–1017, 2004.

GARFIAS-MESIAS, L. F.; SYKES, J. M.; TUCK, C. D. S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 38, n. 8, p. 1319–1330, 1996.

GENTIL, V. Corrosão. 5. ed. LTC, 2007. 453p.

GRAHAME, D. C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. **Chemical Reviews**, v. 41, n. 3, p. 441–501, 1947.

HAN, G. et al. Effects of NaCl concentration on wear-corrosion behavior of SAF 2507 super duplex stainless steel. **RSC Advances**, v. 6, n. 112, p. 111261–111268, 2016.

HOAR, T. P. The production and breakdown of the passivity of metals. **Corrosion Science**, v. 7, n. 6, p. 341–355, 1967.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings tribology**. 2. ed. Elsevier Science, 2009. 576p.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. 2. ed. Elsevier Science, 2017. 412p.

IWABUCHI, A. et al. Tribological Properties of SUS304 Steel in Seawater:
Electrochemical Approach to the Wear Behaviour. JSME international journal. Ser. **1, Solid mechanics, strength of materials**, v. 35, n. 1, p. 117–122, 1992.

JIANG, J.; STOTT, F. H.; STACK, M. M. Some frictional features associated with the sliding wear of the nickel-base alloy N80A at temperatures to 250 °C. **Wear**, v. 176, n. 2, p. 185–194, 1994.

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.

LABIAPARI, W. DA S. Abrasão-corrosão em aços inoxidáveis ferríticos. 2015. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. DOI https://doi.org/10.14393/ufu.te.2015.72.

LABIAPARI, W. S. et al. Micro abrasion-corrosion of ferritic stainless steels. **Wear**, v. 376–377, p. 1298–1306, 2017.

LANDOLT, D. Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 15, p. 3121–3127, 7 ago. 2006.

LANDOLT, D.; MISCHLER, S. **Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings**. Woodhead Publishing, 2011. 576p.

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

LIM, S. C.; BRUNTON, J. H. The unlubricated wear of sintered iron. Wear, v. 113, n.

3, p. 371–382, 1986.

MIYOSHI, K. Solid Lubrication Fundamentals and Applications. CRC Press, 2019. 416p.

OBADELE, B. A. et al. Tribocorrosion behaviours of AISI 310 and AISI 316 austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 171, p. 239–246, 2016.

PONDICHERRY, K.; FAUCONNIER, D.; DE BAETS, P. Synergism in multi-asperity abrasion-corrosion of martensitic and dual phase steels in three aqueous electrolytes. **Wear**, v. 452–453, p. 203286, jul. 2020.

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

REVIE, R. W. Uhlig's Corrosion Handbook. 3. ed. Wiley, 2011. 1296p.

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. 1999.

SCHWABE, K. The Passivity of Metals. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, n. 2, p. 185–197, 1966.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels. 2. ed. New York: Wiley, 1996.

STOTT, F. H.; JORDAN, M. P. The effects of load and substrate hardness on the development and maintenance of wear-protective layers during sliding at elevated temperatures. **Wear**, v. 250–251, n. PART 1, p. 391–400, 2001.

SUN, Y.; RANA, V. Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 M NaCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1–2, p. 138–147, 2011.

TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225–229, p. 205–214, abr. 1999.

VON DER OHE, C. B.; JOHNSEN, R.; ESPALLARGAS, N. Premature failure of riser tensioner piston rods exposed to offshore splash zone operation – status and review of critical multidegradation factors. NACE 2009 paper no.: 09199. Anais...2009

WATSON, S. W. et al. Methods of measuring wear-corrosion synergism. **Wear**, v. 181– 183, n. PART 2, p. 476–484, 1995.

YAHAGI, Y.; MIZUTANI, Y. Corrosive wear of carbon and austenitic stainless steels in NaCl solution. **Wear**, v. 110, n. 3–4, p. 401–408, ago. 1986.

ZHANG, Y.; YIN, X.; YAN, F. Effect of halide concentration on tribocorrosion behaviour of 304SS in artificial seawater. **Corrosion Science**, v. 99, p. 272–280, 2015.

ZHAO, M. C. et al. Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41. **Corrosion Science**, v. 50, n. 11, p. 3168–3178, 2008.

ZUM GAHR, K.-H. **Microstructure and Wear of Materials**. Institute of Materials Technology. University of Siegen - Germany, Elsevier. 1987. 560p.

ZUM GAHR, K. H.; MATHIEU, M.; BRYLKA, B. Friction control by surface engineering of ceramic sliding pairs in water. **Wear**, v. 263, n. 7- 12 SPEC. ISS., p. 920–929, 2007.

### ANEXO I



### A1. ENSAIOS TRIBOLÓGICOS POR DESLIZAMENTO

Figura A1.1 – Imagem de triboscopia e coeficiente de atrito médio característicos do ensaio por deslizamento, aço 304.



Figura A1.2 – Imagem de triboscopia e coeficiente de atrito médio característicos do ensaio por deslizamento, aço 410.



Figura A1.3 – Imagem de triboscopia e coeficiente de atrito médio característicos do ensaio por deslizamento, aço A36.

#### **ANEXO II**



# A2. ENSAIOS DE CORROSÃO

Figura A2.1 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço 304, 0,05 % de NaCI.



Figura A2.2 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço 304, 1,75 % de NaCI.



Figura A2.3 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço 304, 3,56 % de NaCl.



Figura A2.4 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço 410, 0,05 % de NaCl.



Figura A2.5 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço 410, 1,78 % de NaCI.



Figura A2.6 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço 410, 3,56 % de NaCl.



Figura A2.7 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço A36, 0,05 % de NaCI.



Figura A2.8 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço A36, 1,78 % de NaCl.



Figura A2.9 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio corrosivo, aço A36, 3,56 % de NaCl.

### **ANEXO III**

## A3. ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO



### A3.1. Imagens de Triboscopia

Figura A3.1 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço 304, 0,05 % de NaCI.



Figura A3.2 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço 304, 1,78 % de NaCl.



Figura A3.3 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço 304, 3,56 % de NaCl.



Figura A3.4 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço 410, 0,05 % de NaCl.



Figura A3.5 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço 410, 1,78 % de NaCl.



Figura A3.6 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço 410, 3,56 % de NaCl.



Figura A3.7 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço A36, 0,05 % de NaCl.



Figura A3.8 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço A36, 1,78 % de NaCl.



Figura A3.9 – Imagem de triboscopia característica do ensaio tribocorrosivo, aço A36, 3,56 % de NaCl.



A3.2. Curvas potenciodinâmicas

Figura A3.10 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo, aço 304, 0,05 % de NaCl.


Figura A3.11 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo, aço 304, 1,78 % de NaCl.



Figura A3.12 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo, aço 304, 3,56 % de NaCl.



Figura A3.13 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo, aço 410, 0,05 % de NaCl.



Figura A3.14 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo, aço 410, 1,78 % de NaCl.



Figura A3.15 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo, aço 410, 3,56 % de NaCl.



Figura A3.16 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo, aço A36, 0,05 % de NaCl.



Figura A3.17 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo, aço A36, 1,78 % de NaCl.



Figura A3.18 – Curva potenciodinâmica característica do ensaio tribocorrosivo, aço A36, 3,56 % de NaCl.

A4. COMPARATIVOS ENTRE A EVOLUÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO DOS ENSAIOS DE DESLIZAMENTO E TRIBOCORROSÃO E A CURVA POTENCIODINÂMICA CORRESPONDENTE.



Figura A3.1 – Curvas características aço 304, ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 0,05 % de NaCI.



Figura A3.2 – Curvas características aço 304, ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 1,78 % de NaCl.



Figura A3.3 – Curvas características aço 304, ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 3,56 % de NaCl.



Figura A3.4 – Curvas características aço 410, ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 0,05 % de NaCI.



Figura A3.5 – Curvas características aço 410, ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 1,78 % de NaCI.



Figura A3.6 – Curvas características aço 410, ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 3,56 % de NaCI.



Figura A3.7 – Curvas características aço A36, ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 0,05 % de NaCI.



Figura A3.8 – Curvas características aço A36, ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 1,78 % de NaCI.



Figura A3.9 – Curvas características aço A36, ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 3,56 % de NaCl.