

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NA TRIBOCORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Arthur Santana de Mendonça, arthursmie@gmail.com¹

Miguel Angel Narvaez Ardila, miguelnpb@gmail.com¹

Demian Abreu, demian_tech@hotmail.com¹

José Daniel Biasoli de Mello, ltm-demello@ufu.br¹

¹Laboratório de Tribologia e Materiais, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica, CEP 38.400-902, Uberlândia – MG.

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, desta forma 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 aquosa de NaCl em concentrações de 0,05 %, 1,78 % e 3,56 % em peso de solução (ensaios de corrosão e tribocorrosão). A análise utilizou aços inoxidáveis AISI 304 (austenítico), AISI 410 (ferrítico) e, para efeito comparativo, aço carbono ASTM A36. Foram utilizadas, como contra corpo, esferas de zircônia 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 quanto 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 químicos com o aumento do teor de NaCl. 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 manifestou os menores valores de coeficiente de atrito entre os materiais testados apresentando, também, as maiores taxas de degradação dos ensaios tribocorrosivos, enquanto dentre os aços inoxidáveis, o aço 410 teve as maiores taxas de degradação nas maiores concentrações de NaCl.

Palavras-chave: Tribocorrosão, Aços Inoxidáveis, Corrosão, Desgaste por Deslizamento, Concentração de NaCl.

1. INTRODUÇÃO

É sabido que a concentração de Cloro no ambiente pode apresentar grande variação dependendo da aplicação industrial em análise, e que o teor de Cloro pode influenciar no comportamento corrosivo dos sistemas envolvidos. A salinidade (teor de cloreto, ânion Cl⁻) em ambientes marinhos varia de acordo com parâmetros tanto atmosféricos quanto de ecossistema. A variação da salinidade pode depender da distância da costa, profundidade, condições climáticas locais, força dos ventos e até posição geográfica. Von der Ohe et al. (2009) destacam que componentes mecânicos, como hastes de pistão, 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, o que modifica a velocidade do processo de corrosão de acordo com a concentração salina. Componentes expostos a condições cíclicas úmidas e secas podem apresentar “depósitos de sal” locais com alta concentração de Cloro em sua superfície, influenciando diretamente na velocidade da corrosão (Landolt e Mischler, 2011).

Além de equipamentos marinhos e outras aplicações expostas a ambientes de alta umidade, bombas, turbinas e transportadores nas indústrias de mineração e alimentos, assim como implantes ortopédicos e odontológicos são outros exemplos de sistemas tribocorrosivos (Cao e Mischler, 2018; Ponthiaux et al., 2004). Este tipo de tribossistema onde as superfícies em contato e movimento relativo estão expostas a um ambiente corrosivo e, portanto, à degradação

mecânica e química conjunta, está presente em várias aplicações cotidianas e industriais. O que torna o estudo destes sistemas pouco evidente é o fato que, por estarem sob ação tanto de mecanismos de degradação químicos quanto mecânicos, estudá-los separadamente não é suficiente para a compreensão global dos mesmos, uma vez que estes mecanismos se afetam de maneira bilateral, se intensificando ou enfraquecendo.

Para o estudo e compreensão do fenômeno tribocorrosivo destacam-se na literatura 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 que este tipo de ensaio busca é a possibilidade de se analisar tanto em separado os mecanismos mecânicos, químicos e eletroquímicos quanto a interação entre os mesmos (Landolt et al., 2001).

O nosso grupo de pesquisa desenvolveu para o estudo de tribocorrosão um equipamento misto, combinando tribômetro e potenciostato a fim de se estudar a influência do teor de Cromo na tribocorrosão em aços inoxidáveis ferríticos (Abreu et al., 2021), sendo possível fazer 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. Maiores detalhes sobre a construção do equipamento podem ser encontrados no trabalho de Abreu (2019).

O objetivo deste trabalho foi o de estudar o efeito da concentração de NaCl na tribocorrosão de aços inoxidáveis, além de observar a influência da variação do teor de cloro na cinética da corrosão e demais parâmetros tribológicos, verificando ainda sua ação nos mecanismos de desgaste e degradação destes sistemas em um ambiente tribocorrosivo.

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. Também foi observado que maiores concentrações de NaCl nas soluções testadas levaram a um sistema corrosivo mais agressivo, com maior dissolução dos metais. Nos aços inoxidáveis, maiores concentrações de NaCl resultaram em maior vulnerabilidade à corrosão e mudança nos mecanismos de desgaste nos ensaios de tribocorrosão.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para a realização do trabalho foram selecionados três materiais distintos, 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.

A caracterização química das amostras foi feita por diferentes equipamentos, de acordo com a técnica, elemento químico e tipo de material a ser avaliado, de maneira a se obter uma maior precisão dos resultados. As análises de Carbono (C) e Enxofre (S) foram feitas pela técnica de absorção de infravermelho, utilizando o equipamento Leco CS444[®]. A análise de Nitrogênio (N) se deu pela técnica de termocondutividade, com o equipamento Leco TC463[®]. Os demais elementos químicos foram analisados pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios x no equipamento ThermoARL 9900[®] nos aços inoxidáveis, enquanto no aço carbono foram analisados por espectrometria de emissão ótica, no equipamento ThermoARL 4460[®]. A caracterização das amostras quanto a dureza foi realizada segundo a norma ABNT NBR ISO 6507-1 utilizando um durômetro Testor930[®], do fabricante INSTRON WOLPERT.

Os ensaios foram realizados em um tribômetro Phoenix-Plint TE 67[®] acoplado com um potenciostato Biologic-SP150[®], sendo todos eles realizados em uma célula eletroquímica esquematizada na Fig. 1. A célula foi a mesma usada por Abreu et al. (2021) e maiores detalhes sobre a sua construção e design podem ser encontrados em (Abreu, 2019).

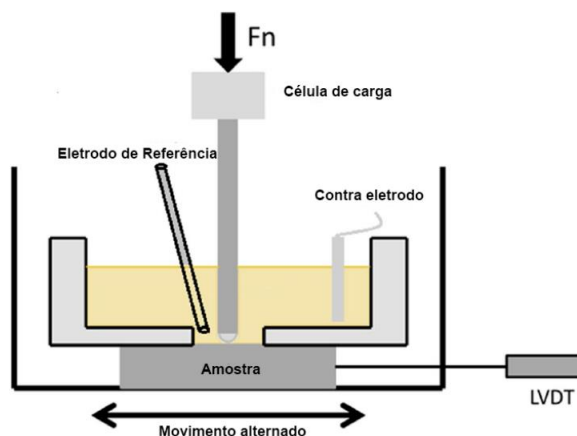


Figura 1. Esquema da célula eletroquímica para testes corrosivos (Abreu et al., 2021).

Todas as amostras foram cortadas em placas retangulares com dimensões 50 x 40 x 5 mm. A preparação das amostras para todo os ensaios consistiu primeiro em etapas de preparação superficial em lixas P80, P120, P240, P320, P400 e P600, com posterior limpeza em ultrassom em banho de acetona por 10 minutos e após este processo a amostra aguardava de 8 a 12 horas para o início do ensaio. A padronização do tempo de espera é recomendada pela norma ASTM G5-94 (2004) e garante resultados mais estáveis nos ensaios de natureza corrosiva pois trata-se de um controle indireto sobre a formação da camada passiva na superfície das amostras.

2.1. Ensaios Tribológicos de Deslizamento

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.

Os ensaios de deslizamento em movimento alternado foram realizados pelo tribômetro Phoenix-Plint TE 67[®] em uma configuração esfera-plano. Foi utilizada uma carga normal em peso morto de 10 N, carga próxima às utilizadas em outros trabalhos e que ainda exerce influência em valores de degradação para ensaios tribocorrosivos (Abreu et al., 2021; Bateni et al., 2006; Chung-Wen, 1993). Frequência de oscilação de 2 Hz e amplitude de 4,8 mm. Foi utilizado como contra corpo uma esfera de Zircônia ($S_q = 0,5 \mu\text{m}$) com 5 mm de diâmetro, gerando, para os materiais utilizados, uma tensão de Hertz média de 1,55 GPa. O tribômetro é equipado com célula de carga para a medição da força de atrito e sensor LVDT para a medição da posição relativa entre amostra e pino durante o ensaio.

Como apontado anteriormente, os ensaios de deslizamento foram realizados no mesmo módulo que os demais, porém, não contando com a integração do potenciostato. Foram utilizadas 10 ml de água destilada na célula de corrosão, para que os efeitos de agitação do fluido e possíveis efeitos lubrificantes não fossem negligenciados durante os testes (Abreu, 2019).

O tempo total de ensaio foi de 42 minutos, onde os 10 primeiros minutos eram utilizados como tempo de amaciamento (*running-in*) para a estabilização do coeficiente de atrito, onde só passada esta etapa se dava início à aquisição de dados. O tempo de amaciamento foi baseado em testes preliminares feitos nestas mesmas condições para os materiais estudados.

Os dados de coeficiente de atrito foram obtidos 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 e Martin, 1992; Dos Santos et al., 2015). A Figura 2 mostra uma imagem triboscópica com sua respectiva curva de coeficiente de atrito médio obtida por Mendonça (2022).

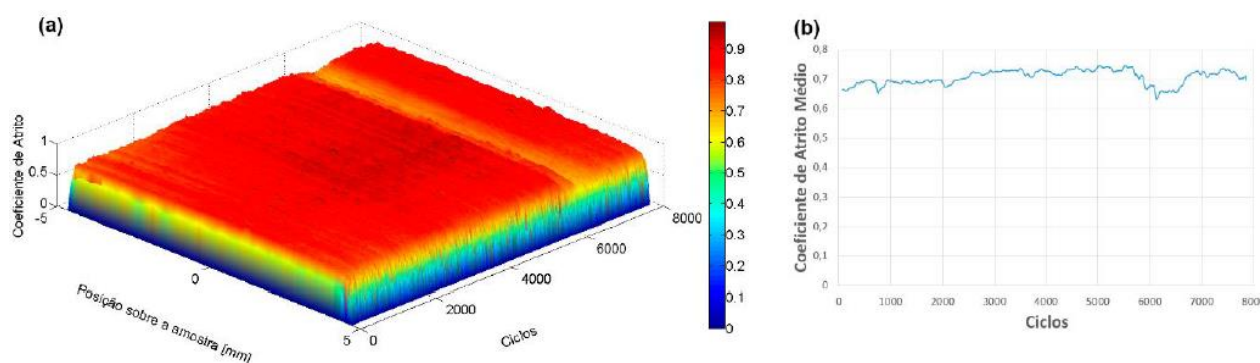


Figura 2. (a) Exemplo de imagem triboscópica e (b) gráfico de coeficiente de atrito médio por ciclo correspondente (Mendonça, 2022).

Os dados de força de atrito e posição relativa do pino sobre a amostra são adquiridos pela célula de carga e sensor LVDT, respectivamente, presentes no tribômetro e então tratados por uma rotina dedicada implementada em MATLAB[®]. A partir dos dados de coeficiente de atrito e posição são feitas as imagens triboscópicas e, através das imagens são obtidos os gráficos de coeficiente de atrito médio (valor médio por ciclo) ao decorrer do ensaio.

A aferição de peso das amostras foi feita antes e depois dos ensaios, com a peça já limpa, para que se fosse possível o cálculo da taxa de desgaste. Foi utilizada a balança analítica Sartorius MC210S[®] com precisão de 10^{-5} g.

2.2. Ensaios de Corrosão

Os ensaios corrosivos foram realizados 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.

Os ensaios de corrosão, utilizando soluções de NaCl em água destilada nas concentrações de 0,05, 1,78 e 3,56 % em peso ocorreram em condição não estática, com agitação feita pelo tribômetro nas mesmas condições dos ensaios de deslizamento (frequência de 2 Hz e amplitude de 4,8 mm), mas sem contato. A agitação do meio teve como objetivo garantir que os efeitos de agitação dos elétrons e perturbação da interface eletroquímica não fossem desprezados e que permitisse uma melhor comparação deste ensaio com os demais (Abreu et al., 2021; Landolt e Mischler, 2011).

Nos ensaios de corrosão foi utilizado, acoplado à célula eletroquímica, o potenciostato, que teve a aquisição e processamento de dados feito pelo *software EC® Lab V11.02* da *Biologic*, com uma faixa permissiva de aplicação de $\pm 2,0$ V.

A célula galvânica é então composta pela amostra, uma tela de platina e um calomelano saturado – SCE, respectivamente o eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência. Foram utilizados 30 ml da solução como eletrólito e, para garantir uma boa repetibilidade dos ensaios foi respeitado o tempo de intervalo de 8 a 12 horas entre a preparação da amostra e início do ensaio. A célula eletroquímica é montada de maneira que apenas a área de trabalho, um círculo com 20 mm de diâmetro, do eletrodo fique em contato com o eletrólito.

A taxa de varredura de potencial utilizada foi de 0,4 mV/s, baseada em testes preliminares, para a obtenção das curvas potenciodinâmicas. Observou-se um tempo médio para a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) de cerca de 10 min. Após o tempo para estabilização do OCP tinha início a varredura do potencial a partir de um valor de -0,100 mV por um tempo de 32 minutos, contabilizando um tempo total de ensaio de 42 minutos.

Assim como nos ensaios de deslizamento a amostra era pesada logo após sua preparação, limpa, e após o ensaio, também limpa, para que se fosse calculada a taxa de degradação da amostra.

2.3. Ensaios de Tribocorrosão

Os ensaios tribocorrosivos visaram relacionar os parâmetros eletroquímicos e tribológicos e os mecanismos de degradação com a variação da concentração de NaCl no meio, além de investigar a ação combinada dos fatores mecânicos, químicos e eletroquímicos.

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados integrando-se os ensaios de corrosão e deslizamento, utilizando-se tanto o potenciostato quanto o tribômetro acoplados na célula eletroquímica. Os parâmetros de teste foram os mesmos descritos anteriormente, com a taxa de varredura de 0,4 mV/s, carga normal de 10 N, frequência de 2 Hz, amplitude de 4,8 mm, utilizando como contra corpo uma esfera de zircônia ($S_q = 0,5 \mu\text{m}$) com 5 mm de diâmetro, gerando uma tensão de Hertz média de 1,55 GPa.

Foram utilizadas as soluções de NaCl em água destilada nas concentrações de 0,05, 1,78 e 3,56 %. A preparação das amostras se deu como nos ensaios de corrosão, assim como a medida da massa antes e depois dos ensaios para o cálculo da degradação das amostras. Dos ensaios foram adquiridas as curvas potenciodinâmicas, imagens triboscópicas e o coeficiente de atrito médio por ciclo.

O tempo total do ensaio é também de 42 minutos, para se manter um padrão entre os três ensaios realizados, sendo os 10 primeiros minutos utilizados para a estabilização do sistema. Durante os 10 minutos iniciais há tanto o amaciamento do sistema, com estabilização do coeficiente de atrito, quanto a estabilização do OCP, após este período dá-se início à aquisição de dados de atrito, pelo tribômetro, e à varredura de potencial, pelo potenciostato. Os tempos de estabilização e realização dos ensaios foram os mesmos utilizados por Abreu et al. (2021) e são esquematizados na Fig. 3.

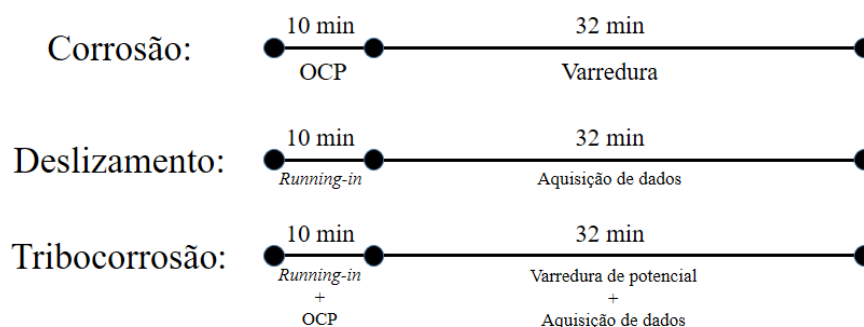


Figura 3. Esquema dos tempos de ensaio.

2.4. Identificação dos Mecanismos de Degradação

Para auxiliar na identificação dos mecanismos, tanto mecânicos quanto químicos, melhor entende-los e avançar no entendimento tribológico dos ensaios as amostras foram levadas para análise em microscopia MEV. As imagens de MEV e análise de EDS foram coletadas pelo *ZEISS Evo MA10®*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização química das amostras de aço utilizadas. Destaca-se a diferença do teor de Cromo entre as amostras, com o aço 304 apresentando maior concentração, seguido do aço 410, uma vez que o aço A36 não possui adição desse elemento. Outros pontos de destaque são o maior teor de carbono no aço A36 e de Níquel no aço 304.

Tabela 1. Composição química dos aços.

Material	A36	AISI 410	AISI 304
Elemento	%	%	%
C	0,12	0,0141	0,0423
Mn	0,44	0,5524	1,1553
Si	0,03	0,5051	0,4025
P	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

3.1. Desgaste por Deslizamento

A Figura 4 apresenta os resultados do coeficiente de atrito médio e taxa de desgaste nos ensaios tribológicos de deslizamento. É possível perceber um aumento no coeficiente de atrito com o aumento do teor de Cromo nas amostras testadas, tendo o sistema com o aço 304 apresentado maior coeficiente de atrito. Quanto ao desgaste, a maior taxa foi atribuída ao sistema com aço A36 e a menor ao aço 410.

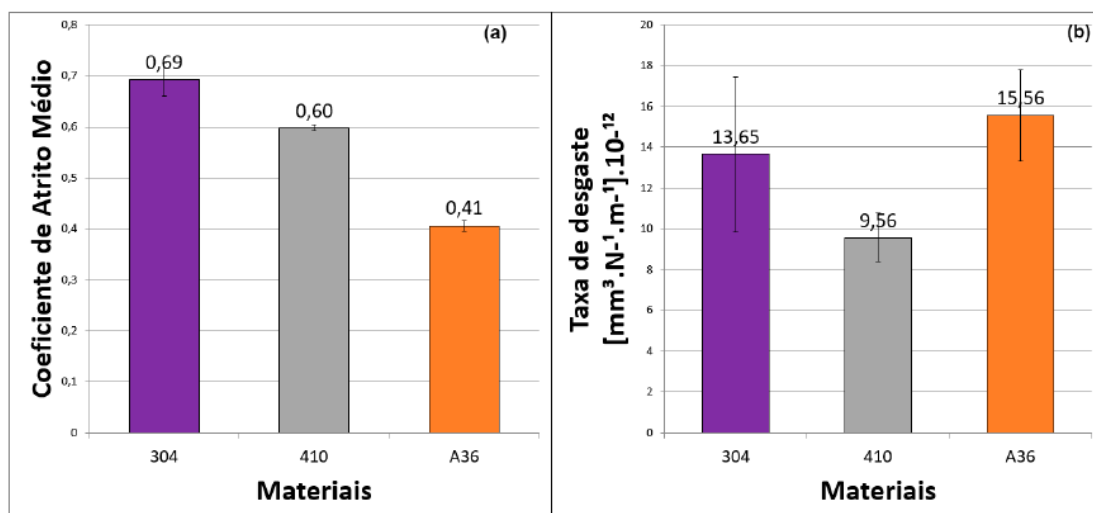


Figura 4. Valores médios de (a) coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste nos ensaios de deslizamento.

Para um melhor entendimento dos mecanismos presentes, a Fig. 5 apresenta as imagens em MEV da superfície das amostras em elétrons secundários, retroespalhados e análise de EDS dos pontos indicados. É possível identificar lado a lado as diferenças entre a presença e morfologia das tribocamadas, assim como as marcas de abrasão presentes nas superfícies (setas em vermelho). As análises de EDS (Fig. 5 c, f, i) mostram a presença de Zircônio, material advindo do contra corpo, em todos os materiais, evidência da participação do contra corpo na formação da tribocamada, assim como Oxigênio, originado principalmente da oxidação dos metais em contato com água. Quanto à formação da tribocamada, deve vir de partículas de desgaste tanto no corpo quanto no contra corpo, com sua permanência no contato levando a uma intensa deformação plástica com consequente endurecimento, cominuição, oxidação, aglomeração e gênese da tribocamada, mecanismo clássico de formação de tribocamadas (Jiang et al., 1994; Stott e Jordan, 2001).

O aço A36 (Fig. 5 a-b) apresentou tribocamada, uniforme, lisa e aparentemente espessa, conferindo um efeito protetor quanto ao atrito. Apresenta também alguns sinais de ruptura/estilhaçamento (setas em azul), levando a supor uma grande taxa de destruição da tribocamada e, como a camada persiste, indica uma dinâmica de grande taxa de formação seguida pela destruição. Leva a crer que há um grande volume de material necessário para sua formação justificando ao alto valor da taxa de desgaste.

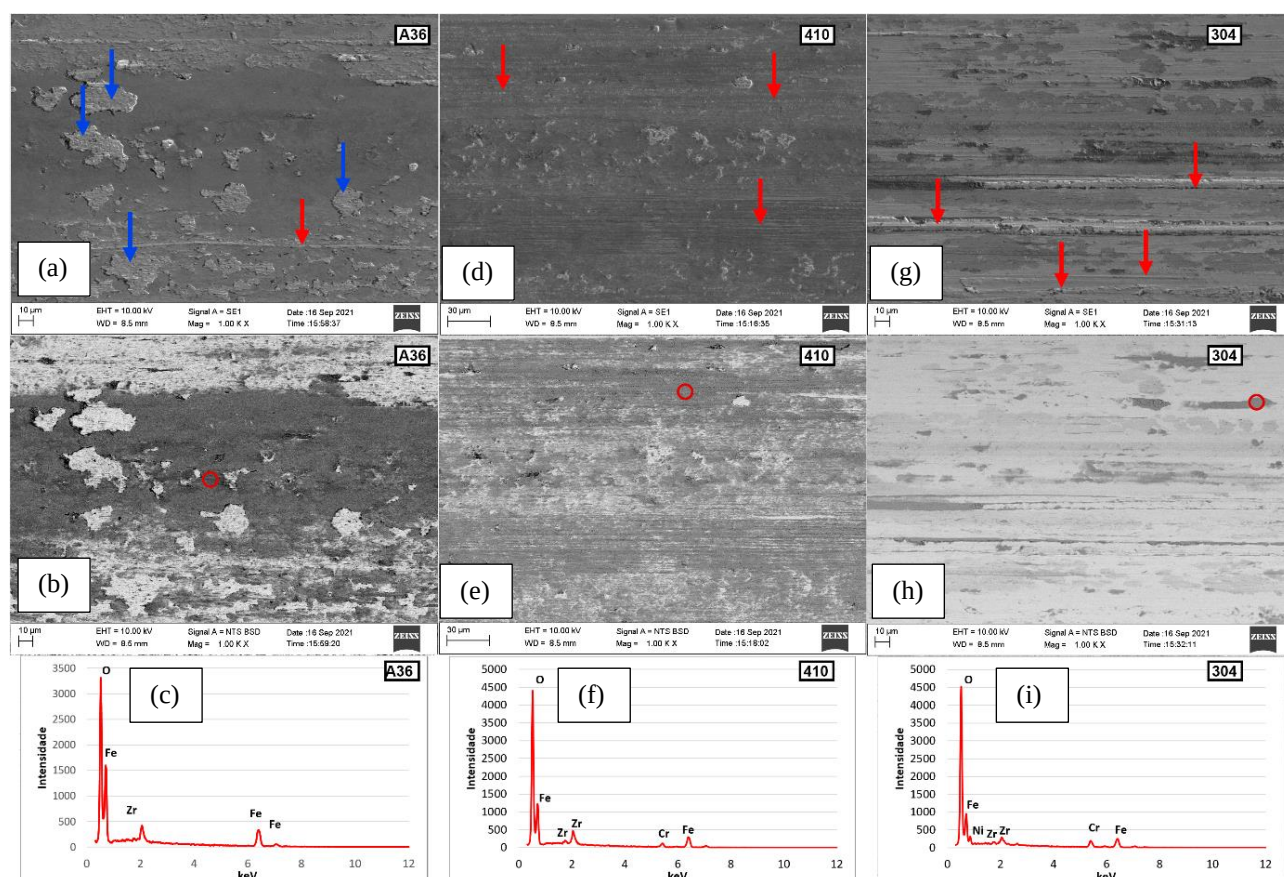


Figura 5. Imagens de MEV, centro da área de desgaste nos ensaios de deslizamento em elétrons secundários, retroespalhados e análise de EDS das regiões destacadas. Deslizamento no sentido horizontal.

Na superfície do aço 410 (Fig. 5 d-e) é perceptível uma camada mais homogênea e, aparentemente, mais fina. Em comparação ao A36 ela cobre menor área. O fato de ser mais fina, exigiria menos material para sua formação, porém com uma proteção contra o atrito inferior, justificando assim uma baixa taxa de desgaste e um atrito intermediário entre as amostras.

As imagens do aço 304 (Fig. 5 g-h) apresentam uma tribocamada mais dispersa, que não chegou a conferir uma proteção contra o atrito para o sistema. Chama a atenção que muito embora esta formação não necessite de muito material para sua gênese existe uma mudança de mecanismo de degradação com intensa presença de marcas de abrasão (setas vermelhas), mecanismo muito mais severo, justificando uma maior taxa de desgaste deste aço frente ao aço 410, também inoxidável.

3.2. Corrosão

A Figura 6 apresenta as curvas potenciodinâmicas características dos ensaios de corrosão nas diferentes concentrações de eletrólito utilizadas nos ensaios. As curvas potenciodinâmicas oferecem informações como a região passiva (exemplo região passiva do aço 304 na Fig. 6 a, em vermelho), potencial de corrosão (E_c) e potencial de quebra/*pitting* (E_{pit}), além da forma das mesmas, que indica seu comportamento em corrosão e valores médios de densidade de corrente.

Ao se comparar as curvas potenciodinâmicas percebe-se que o aumento da concentração de NaCl no eletrólito diminui a região passiva das curvas dos aços inoxidáveis. Observa-se também que o maior teor de Cromo aumenta a região passiva das curvas e a resistência à corrosão por *pitting*, ressaltando que o aço A36, não apresenta região passiva. Outro efeito do teor de Cromo das amostras é que quanto menor a concentração do elemento, mais deslocada a curva é para a direita (setas em azul), indicando uma menor resistência à reação de corrosão e maior dissolução do metal.

De maneira geral, o aumento na concentração de NaCl nos ensaios de corrosão levou a um sistema mais corrosivo, com menores valores de E_{pit} , indicando maior vulnerabilidade ao tipo de corrosão nos aços inoxidáveis. Enquanto que o aço carbono (A36) apresenta um E_c menor com o aumento da concentração do sal, indicando menor resistência à corrosão.

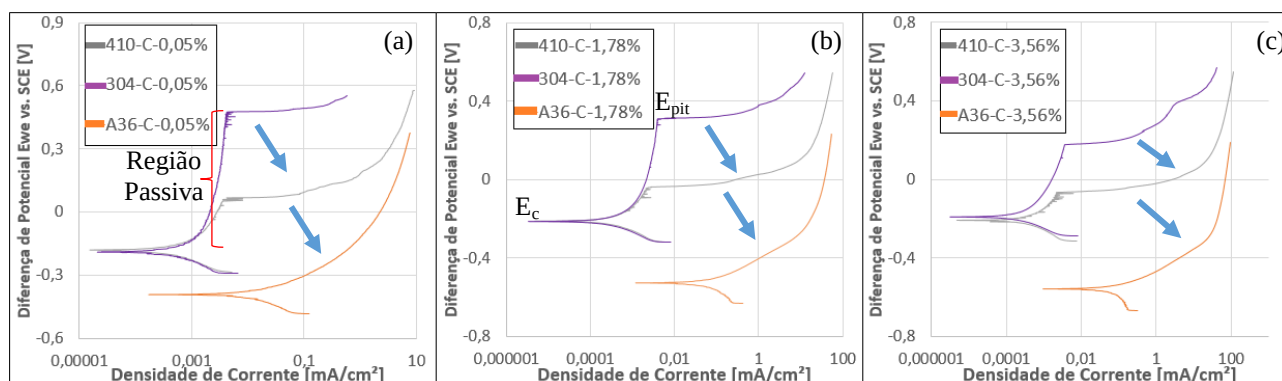


Figura 6. Curvas potenciodinâmicas características dos ensaios corrosivos.
Concentrações de (a) 0,05 %, (b) 1,78 % e (c) 3,56 % de NaCl.

A Figura 7 apresenta os resultados das taxas de degradação dos aços nos ensaios corrosivos. Observou-se que o aço 304 apresentou maior resistência a dissolução do metal e, de maneira geral, menores valores de densidade de corrente. Já os resultados para o aço 410 e A36 aparentaram bastante proximidade.

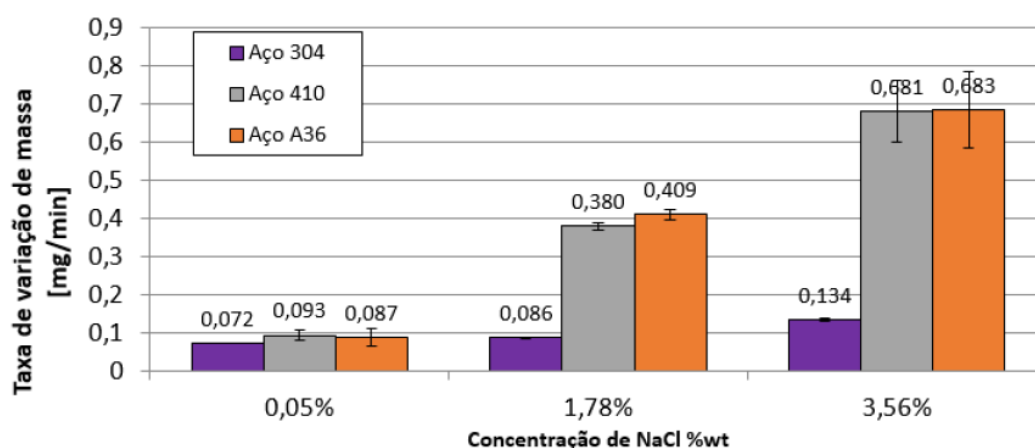


Figura 7. Taxa de variação de massa dos ensaios corrosivos.

3.3. Tribocorrosão

A Figura 8 apresenta as curvas características de atrito médio por ciclo dos ensaios de tribocorrosão. Um ponto que difere dos ensaios de deslizamento puro é o fato de que as curvas não apresentam valores constantes no decorrer do ensaio. Outro ponto é que os valores de coeficiente de atrito nos ensaios de tribocorrosão, para cada material, foram geralmente menores do que os apresentados nos ensaios de deslizamento em água destilada, uma comparação que também pode ser observada na Fig. 9 através das imagens triboscópicas. É também perceptível que o aumento da concentração de NaCl na solução utilizada tendeu a diminuir os valores de coeficiente de atrito. Existe uma mudança no comportamento das curvas em certos pontos (exemplos indicados em setas vermelhas), o que pode indicar uma mudança nos mecanismos envolvidos no sistema.

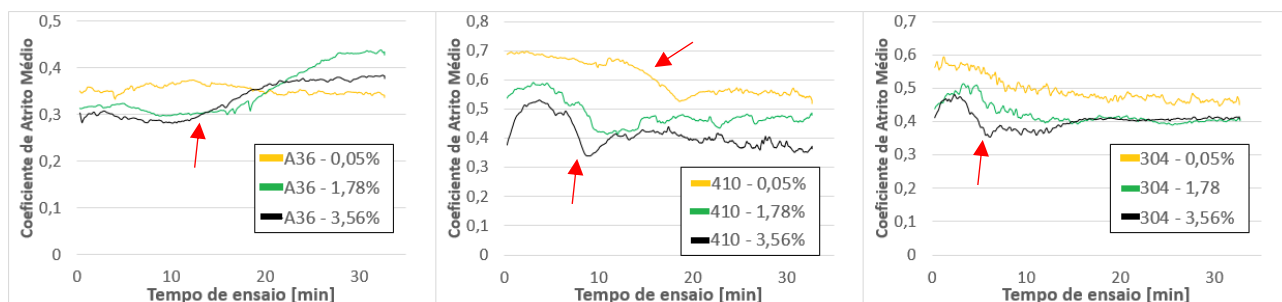


Figura 8. Curvas características de atrito médio dos ensaios de tribocorrosão para os aços (a) A36, (b) 410 e (c) 304.

A Figura 10 mostra os gráficos de taxa de desgaste para os ensaios tribocorrosivos. É possível perceber um aumento na taxa de desgaste com o aumento da concentração de NaCl nos ensaios. Outro ponto que chama atenção é que na concentração de 0,05 % há uma diferença na ordem de desempenho dos materiais em comparação das demais concentrações, o que também aponta para uma possível mudança dos mecanismos atuantes no sistema com o aumento da concentração de NaCl. O aumento da taxa de desgaste com a concentração de sal pode ser atribuído ao aumento da severidade da corrosão com o aumento dos íons de cloro (Cl^-) na solução.

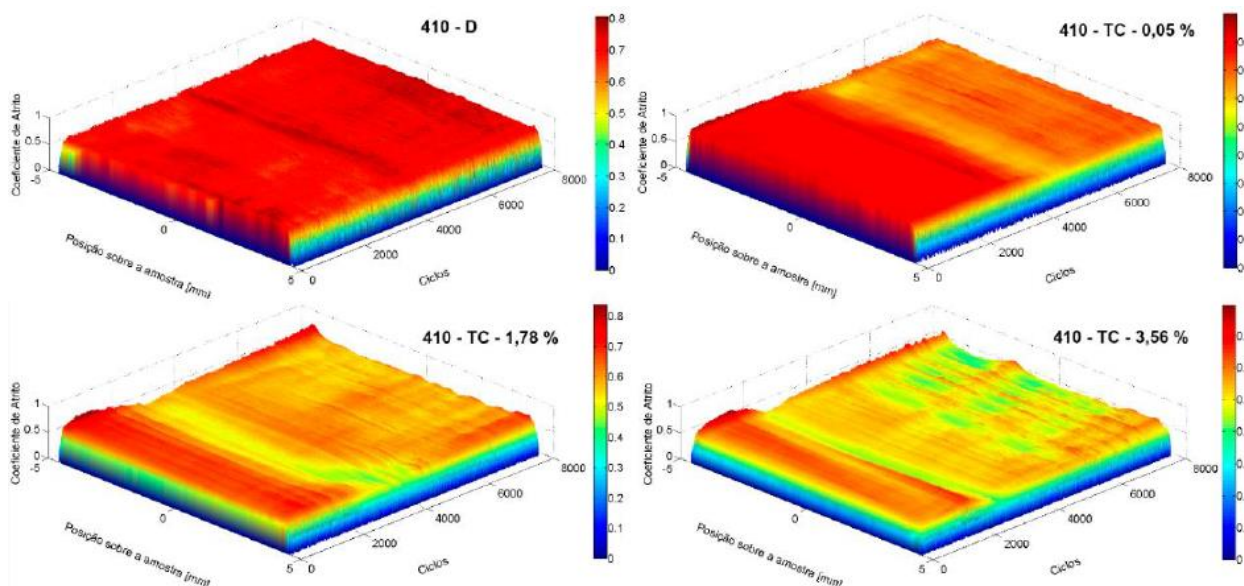


Figura 9. Imagens triboscópicas dos ensaios para o aço 410.

A Tabela 2 destaca a superfícies das amostras após os ensaios de tribocorrosão em 0,05 % e 3,56 % de concentração de NaCl. As superfícies em 1,78 % não apresentaram grande diferença com as de maior concentração, demonstrando as mesmas características, porém, com menor intensidade dos mecanismos eletroquímicos. A partir da análise das imagens é clara a mudança de mecanismos presentes com o aumento da concentração de NaCl no eletrólito. O aço A36 apresenta um aumento na severidade da corrosão, com uma maior área coberta com corrosão generalizada. É possível no ensaio do aço A36 em 0,05 % ver alguma presença de tribocamada além de algumas regiões com área ainda plana. O aço 410 apresenta a maior mudança entre as concentrações, as marcas de abrasão e pites metaestáveis (no início de formação) dão lugar a uma superfície lisa mas com o aparecimento de pites com tamanho acentuado. Pela dimensão dos pites gerados no aço 410 em concentração 3,56 %, pode se supor que eles possam funcionar, analogamente ao que acontece com os poros em materiais sinterizados (De Mello e Hutchings, 2001; Lim e Brunton, 1986) e aos dimples de texturização (Costa e Hutchings, 2015; Zum Gahr et al., 2007), como depósitos de particulado, inibindo a ocorrência de abrasão no contato. Já no aço 304 a principal diferença é o aparecimento de numerosos pites na marca de desgaste. Comparando ainda os aços inoxidáveis na maior concentração de NaCl, chama atenção a diferença na dimensão dos pites

A Figura 11 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. A partir desta imagem é possível compreender melhor a mudança de comportamento que ocorre no coeficiente de atrito durante o ensaio de tribocorrosão. O gráfico de coeficiente de atrito em tribocorrosão apresenta menores valores, quando comparado ao deslizamento, durante todo o ensaio, sendo que, quando a curva potenciodinâmica entra no regime anódico (seta azul) há uma queda mais acentuada nos valores de atrito. A curva de atrito na tribocorrosão apresenta maiores instabilidades na região anterior ao ponto de ruptura (seta vermelha) e, após o ponto de inflexão da curva potenciodinâmica, prossegue estável em um mesmo valor.

A diminuição do atrito em ensaios de tribocorrosão de 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 lubrificidade 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.

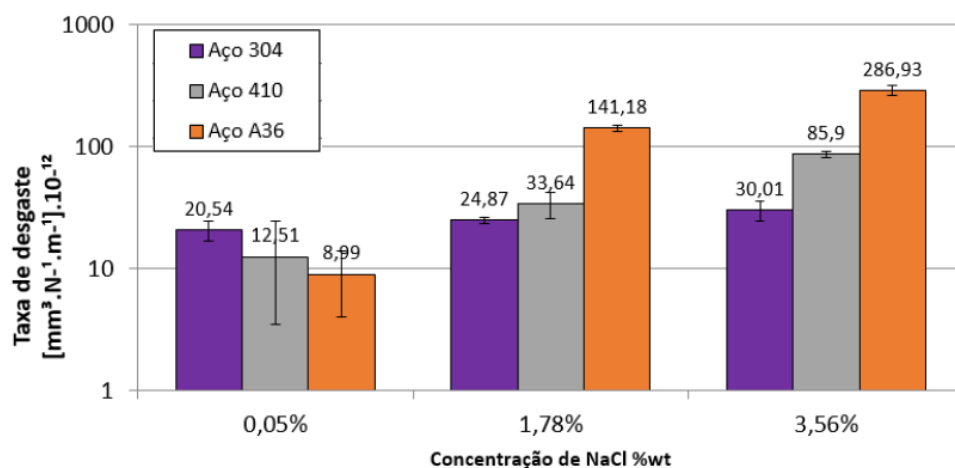


Figura 10. Taxa de desgaste dos ensaios tribocorrosivos.

Tabela 2. Imagens de MEV em elétrons secundários das superfícies após os ensaios tribocorrosivos.

[NaCl]\Material	A36	410	304
0,05 %			
3,56 %			

A Figura 12 mostra as curvas potenciodinâmicas características dos ensaios de tribocorrosão nas diferentes concentrações de eletrólito utilizadas nos ensaios. De modo geral elas apresentam maiores instabilidades que suas correspondentes dos ensaios corrosivos (Fig. 6). As curvas dos aços inoxidáveis também apresentam maiores valores de densidade de corrente, além de uma forma que não permite a visualização de uma região passiva. No aço A36, tanto os pontos quanto a forma da curva em si são bem próximos nos dois tipos de ensaio. Estas diferenças podem ser atribuídas à perturbação da camada passiva superficial dos aços inoxidáveis pelo pino dos ensaios de tribocorrosão, onde há uma constante destruição e restauração da camada passiva (Ponthiaux et al., 2004), levando também a menores valores de E_c e maiores valores de densidade de corrente, devido ao afinamento da camada passiva com o deslizamento (Landolt et al., 2001).

4. CONCLUSÕES

O aumento da concentração de NaCl, de maneira geral, aumenta a taxa de degradação dos ensaios, induz à corrosão mais severa e aumenta a dissolução dos metais. Nos aços inoxidáveis, torna o sistema mais vulnerável à corrosão por pites, diminuindo a região passiva do sistema acelerando o aparecimento dos pites. Ainda 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.

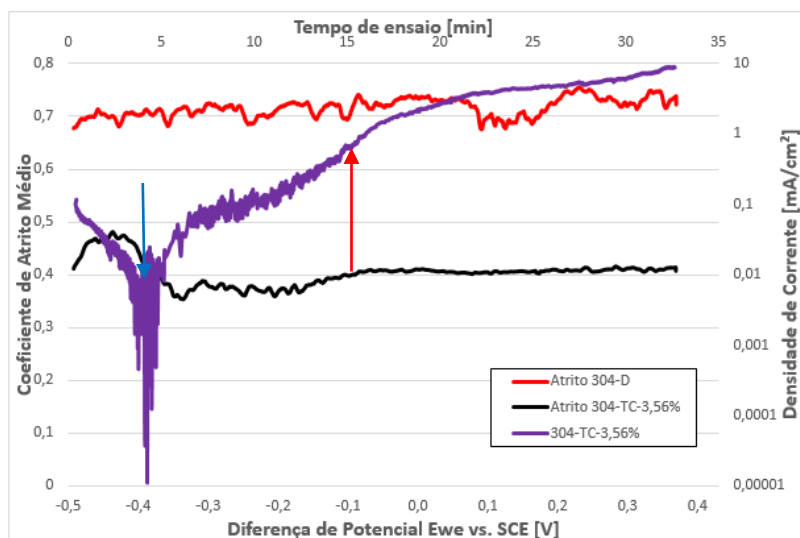


Figura 11. Comparativo entre a evolução do coeficiente de atrito médio nos ensaios de deslizamento e tribocorrosão em 3,56 % de NaCl e curva potenciodinâmica característica correspondente.

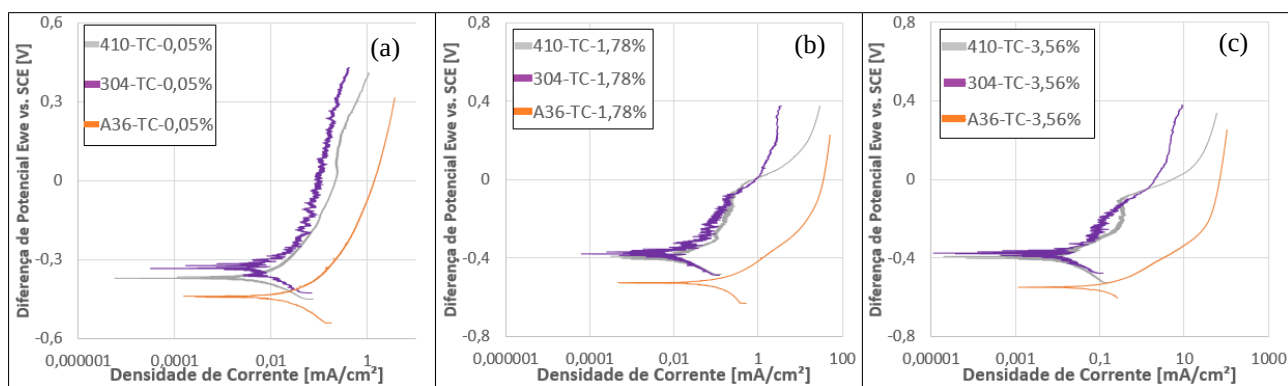


Figura 12. Curvas potenciodinâmicas características dos ensaios corrosivos. Concentrações de (a) 0,05 %, (b) 1,78 % e (c) 3,56 % de NaCl.

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.

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.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à *APERAM South America* e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Abreu, D. Tribocorrosão em Aços Inoxidáveis Ferríticos: Uma Abordagem Metodológica. 136f. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, 2019. Disponível em <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/27204>>
- 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.
- Bansod, A. V.; Khobragade, N. N.; Giradkar, K. V. ; Patil, A. 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.

- Batani, M. R.; Szpunar, J. A.; Wang X.; Li, D. Y. 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.
- 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.
- 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.
- 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..
- 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.
- 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.
- 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.
- Ponthiaux, P.; Wenger, F.; Drees, D.; Celis, J. P. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear*, v. 256, n. 5, p. 459–468, 2004.
- Mendonça, A.S., Efeito da concentração de NaCl na tribocorrosão de aços inoxidáveis. 97f. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, 2022. Disponível em <<http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.4>>
- 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.
- 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. 2009.
- 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.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

EFFECT OF NaCl CONCENTRATION ON STAINLESS STEEL TRIBOCORROSION.

Arthur Santana de Mendonça, arthursmie@gmail.com¹

Miguel Angel Narvaez Ardila, miguelnpb@gmail.com¹

Demian Abreu, demian_tech@hotmail.com¹

José Daniel Biasoli de Mello, ltm-demello@ufu.br¹

¹Laboratório de Tribologia e Materiais, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica, Zip Code 38.400-902, Uberlândia, Minas Gerais – Brazil.

Abstract. *The present work aimed to study the effect of NaCl concentration in the stainless steel tribocorrosion. It is important to understand the impact of chloride content variation 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 Cl⁻ concentration. 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 the 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 410 had the highest degradation rates at greater NaCl concentrations among the stainless steels.*

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