

APRIMORAMENTO DA METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TRIBOCORROSIVO DURANTE O ENSAIO INTERMITENTE DO AÇO UNS S32750

Denise Tecchio

Bruna Corina Emanuely Schibichski Kurelo

UTFPR, Sede Ecoville. Curitiba-PR.

denisetecchio@alunos.utfpr.edu.br, brunakurelo@utfpr.edu.br

Felipe Augusto de Aguiar Possoli

IFPR, Jacarezinho-PR.

felipe.possoli@ifpr.edu.br

Paulo César Borges

UTFPR, Sede Ecoville. Curitiba-PR.

pborges@utfpr.edu.br

Resumo: Este trabalho tem como objetivo investigar a aplicação de técnicas eletroquímicas na avaliação da tribocorrosão durante ensaios intermitentes do aço super duplex UNS S32750. Os ensaios de tribocorrosão foram conduzidos em meio aquoso de 0,5 M de NaCl, em uma célula eletroquímica acoplada ao tribômetro, na configuração contato esfera (Si_3N_4 de $\varnothing 10$ mm) contra plano, movimento recíproco e força normal de 2 N. As técnicas Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Resistência a Polarização Linear (RPL) foram executadas durante os ensaios. Em adição, avaliou-se o uso da corrente eletroquímica medida na quantificação das parcelas de perda de volume devido a corrosão. Além de ensaios intermitentes, foram empregados ensaios contínuos para avaliação da metodologia proposta. Após os ensaios, as pistas de deslizamentos formadas foram avaliadas por Interferometria Ótica e analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Pode-se concluir que a metodologia proposta pode ser utilizada para a avaliação da resistência à tribocorrosão do aço UNS S32750. As medições de RPL durante o ensaio intermitente permitiram mensurar as perdas de material devido a corrosão e ao desgaste das áreas ativas e repassivadas da pista de deslizamento, contrastando com a utilização de resultados obtidos no ensaio contínuo para o cálculo das perdas durante o ensaio intermitente. O monitoramento in situ do PCA revelou que o deslizamento promove deslocamento do potencial em sentido catódico. Os resultados de tribocorrosão indicam que a perda de volume foi maior no ensaio intermitente quando comparado ao ensaio contínuo, indicando que o maior tempo de latência, devido ao tempo de parada (T_{off}) contribui para o maior volume perdido.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Tribocorrosão; Técnicas eletroquímicas; Ensaio intermitente.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são aplicados principalmente no ramo da indústria petroquímica (em dutos e válvulas de extração, em unidades de dessalinização, dessulfuração e equipamentos para destilação) e de papel e celulose (em digestores, plantas de sulfito e sulfato e sistemas de branqueamento) (DAMIN et al., 2017). Nestas aplicações, os aços inoxidáveis duplex são expostos a meios corrosivos e estão suscetíveis ao desgaste mecânico. Estas condições de degradação do material devido à ação simultânea de efeitos eletroquímicos e mecânicos em um contato tribológico são circunstâncias do fenômeno conhecido como tribocorrosão (MISCHLER, 2008; LANDOLT; MISCHLER, 2011).

Várias abordagens foram propostas no decorrer dos anos a fim de avaliar os mecanismos envolvidos neste fenômeno. Destaca-se a Norma UNE 112086 que apresenta uma metodologia de teste padronizada para avaliação de tribocorrosão em materiais passivos (UNE 112086, 2016). Para esta avaliação a norma sugere duas diferentes metodologias: o teste de deslizamento contínuo, onde o metal é continuamente exposto ao meio agressivo e o teste de deslizamento intermitente, o qual, possibilita a repassivação do material. Para a caracterização do comportamento eletroquímico das superfícies durante o deslizamento contínuo, as técnicas Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), são sugeridas. Durante o ensaio intermitente apenas o PCA é monitorado, uma vez que ensaios EIS não puderam ser aplicados devido à instabilidade do potencial do eletrodo durante o deslizamento do contra corpo.

Como alternativa as técnicas propostas, Souza (2020) e Possoli (2020) utilizaram em seus estudos a técnica de resistência à polarização linear (RPL) em substituição à EIS. A vantagem do uso da técnica RPL em relação a EIS está no menor tempo de duração dos ensaios. A técnica EIS demanda tempos de ensaios superiores a 30 minutos, enquanto na

técnica RPL o tempo de ensaio se reduz a alguns minutos. Com essa redução de tempo, diversas varreduras RPL podem ser realizadas num período em que se realiza uma única varredura EIS, permitindo acompanhar a evolução do comportamento de corrosão ao longo do ensaio de tribocorrosão (WOLYNEC, 2003).

Para a quantificação das parcelas de perdas por corrosão, durante o ensaio intermitente, a norma sugere que informações obtidas ou mensuradas durante o ensaio contínuo sejam utilizadas. No entanto, a cinemática dos ensaios contínuos e intermitentes diferem entre si e medições da corrente eletroquímica durante o ensaio intermitente permitiriam avaliar a importância da formação da película passiva nas contribuições de perdas de material devido a corrosão.

Sendo assim, verifica-se a necessidade do aprimoramento da metodologia proposta pela norma UNE 112086 para a quantificação das parcelas de perda devido à tribocorrosão durante o ensaio intermitente. Deste modo, investigou-se a aplicação da técnica RPL durante o ensaio de deslizamento intermitente e a viabilidade de utilização da corrente eletroquímica medida para a quantificação da parcela de perda de massa devido a corrosão da área ativa e repassada.

2. METODOLOGIA

As amostras do aço inoxidável UNS S32750 inicialmente em formato cilíndrico com 65 mm de diâmetro, foram cortadas nas dimensões aproximadas de (22x22x2) mm. Em seguida, as amostras foram lixadas com lixas d'água de SiC e polidas em pasta de diamante até a granulometria de 1 μ m. Após o polimento, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool etílico e secas por convecção forçada de ar quente.

2.1 Ensaios de tribocorrosão

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados na configuração contato esfera contra plano em movimento deslizante do tipo recíproco (reciprocating). Os ensaios foram conduzidos em meio aquoso de 0,5 M NaCl utilizando uma célula eletroquímica acoplada ao tribômetro. Os ensaios foram realizados utilizando-se como contra corpo esferas de nitreto de silício (Si_3N_4) com 10 mm de diâmetro e a força normal aplicada foi de 2 N.

As técnicas utilizadas para caracterizar o comportamento eletroquímico das superfícies estudadas, com e sem deslizamento, foram: Potencial de circuito aberto (PCA) e Resistência à Polarização Linear (RPL). A técnica PCA foi empregada para monitorar o potencial desde o início da imersão da amostra até o final do ensaio, os únicos momentos de interrupção foram no decorrer dos ensaios RPL. A técnica RPL foi empregada para determinar a resistência à polarização sem deslizamento (R_p) e durante o deslizamento (R_{ps}). A velocidade de varredura utilizada foi de 0,16 mV/s e a faixa de varredura foi de ± 30 mV em relação ao valor de potencial de circuito aberto obtido anteriormente ao início da técnica, para ambos os ensaios.

Para a interpretação dos resultados de resistência à polarização sob deslizamento (R_{ps}), assim como Possoli (2020) e Souza (2020), foi considerado que o valor de R_{ps} obtido teria a contribuição da resistência à polarização associada a área sob deslizamento (R_{tr}), chamada de (A_{tr}), e outra resistência (R_{pass}) associada à área passiva da vizinhança (A_{pass}). Sendo assim, R_{ps} pode ser interpretada como uma associação em paralelo da resistência da pista de deslizamento (R_{tr}) e da área fora da pista (R_{pass}) de forma similar ao proposto na literatura para a técnica de EIS (PONTTHIAUX et al., 2004; DIOMIDIS et al., 2009; UNE 112086, 2016) conforme representa o esquema da Fig. 1.

A metodologia adotada para avaliação de tribocorrosão foi baseada na proposta da norma UNE 112086 (2016), no protocolo proposto por Diomidis et al. (2009), e nos trabalhos de Landolt et al. (2001), Ponthiaux et al. (2004), Mischler (2008), Diomidis et al. (2010) e Possoli (2020).

Dois tipos de ensaios de tribocorrosão foram executados, um contínuo e outro intermitente. O ensaio de deslizamento contínuo produz uma área sob desgaste tida como permanentemente ativa, não permitindo a repassivação do material da pista de deslizamento durante todo o processo tribológico. Neste, o contra corpo é mantido em movimento recíproco permanente durante todo o do ensaio. No caso do ensaio de deslizamento intermitente, a área desgastada permanece parcialmente ativa, possibilitando a repassivação (total/parcial) da pista de desgaste. Neste caso, o contra corpo realiza um stroke (meio ciclo), e posteriormente, mantém-se imóvel por um determinado período (T_{off}).

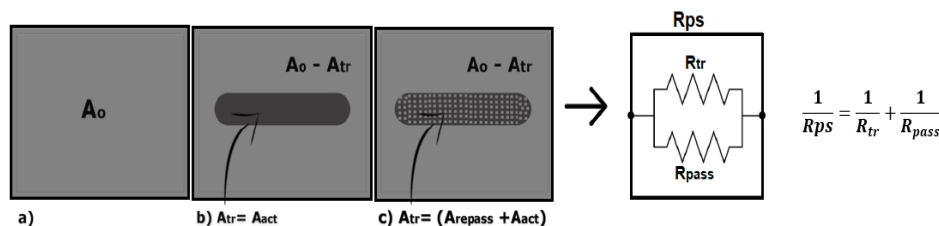


Figura 1. Representação esquemática de uma amostra de teste em exposição: (a) sem deslizamento, (b) durante o deslizamento contínuo, (c) durante o deslizamento intermitente. E representação do circuito equivalente utilizado para a interpretação da resistência à polarização sob deslizamento (R_{ps}) mensurada pela técnica RPL (Adaptado de Souza, 2020 e Possoli, 2020)

O tempo de latência é definido como o tempo entre dois contatos sucessivos do contra corpo num mesmo ponto da pista de deslizamento e é determinado para o ensaio contínuo (T_{lat-c}) por (UNE 112086, 2016):

$$T_{lat-c} = \frac{T_{reac}}{10.000} \quad (1)$$

Para o ensaio intermitente, (T_{lat-i}) é dado por:

$$T_{lat-i} = \frac{T_{reac}}{1000} \quad (2)$$

Onde, T_{reac} é o tempo que a superfície leva para entrar em equilíbrio com a solução no ensaio PCA versus tempo.

A partir da definição de T_{lat} , é possível determinar o tempo necessário para o contra corpo percorrer um comprimento da pista de deslizamento (um *stroke*). Para o ensaio contínuo T_{str} é igual ao T_{lat} . Para o ensaio intermitente, T_{str} é mantido idêntico ao calculado para o contínuo. No entanto, o contra corpo permanece parado pelo período T_{off} , desta forma:

$$T_{lat} = T_{str} + T_{off} \quad (3)$$

Após os ensaios de tribocorrosão, as pistas de deslizamento formadas (4 mm de comprimento) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliadas por interferometria ótica. A quantificação do volume perdido sob tribocorrosão (W_{tr}) foi realizada por meio de recurso do software Mountainsmap[®] e o método de cálculo do volume adotado foi o Least Squares Plane (ou plano dos mínimos quadrados). Para todas as pistas analisadas, o volume mensurado foi comparado ao avaliado em uma região não desgastada da respectiva amostra. Essa região não desgastada era paralela à pista de deslizamento e possuía mesma área e contorno da respectiva pista, constituindo uma superfície de referência. A diferença entre o volume mensurado para a pista de deslizamento e aquele para superfície referência foi computado como volume desgastado sob tribocorrosão. Com os recursos do software utilizado, também foi possível obter a área projetada da pista de deslizamento (A_{tr}).

2.1.1. Quantificação das contribuições mecânicas e eletroquímicas na perda de material sob tribocorrosão

2.1.1.1 Ensaios de deslizamento contínuo

Em ensaios de deslizamento contínuo, uma vez que é considerado que não há tempo para repassivação da pista de deslizamento, o volume de material perdido na pista de deslizamento por tribocorrosão (W_{tr}) é determinado por:

$$W_{tr-c} = W_{act-c}^c + W_{act-c}^m \quad (4)$$

Onde: W_{tr} é a perda de material total por tribocorrosão da pista de deslizamento, W_{act}^c é a perda de material devido à corrosão da região ativa da pista de deslizamento e W_{act}^m é a perda de material devido ao desgaste da região ativa da pista de deslizamento.

O primeiro termo desta equação W_{tr-c} foi mensurado por interferometria ótica conforme apresentado anteriormente. O segundo termo, W_{act-c}^c foi determinada a partir das Leis de Faraday para reações eletroquímicas:

$$W_{act-c}^c = i_{act-c} A_{act-c}^* \frac{C_f}{F\rho} N T_{lat-c} \quad (5)$$

Sendo: i_{act-c} a densidade de corrente da região ativa obtida no ensaio contínuo, A_{act-c}^* a área da região ativa para o ensaio contínuo, C_f o peso equivalente do material, F a constante de Faraday, ρ a densidade do material, N o número total de ciclos e T_{lat-c} o tempo de latência para o ensaio contínuo.

A densidade de corrente da região ativa (i_{act-c}) foi obtida através de:

$$i_{act} = \frac{B}{r_{act}} \quad (6)$$

Onde: B é a constante de Stern-Geary a qual depende da natureza do material e do meio avaliado e r_{act} é a resistência de polarização específica da área ativa.

A constante B foi determinada através das constantes de Tafel pela equação:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (7)$$

Onde: β_a e β_c – são respectivamente as inclinações das curvas de polarização na região de Tafel para a reação anódica e catódica, quando plotadas em escala logarítmica de base 10.

A resistência a polarização específica (r_{act}), foi determinada a partir dos resultados de RPL (conforme Fig. 1). Sendo:

$$r_{act} = R_{tr} A_{act} \quad (8)$$

$$\frac{1}{R_{ps}} = \frac{1}{R_{tr}} + \frac{1}{R_{pass}} \quad (9)$$

$$R_{pass} = \frac{r_p}{A_0 - A_{tr}} \quad (10)$$

$$r_p = R_p A_0 \quad (11)$$

A área da região ativa A_{act-c}^* para esse ensaio foi considerada igual a área média da pista (A_{tr}^*), uma vez que, é esperado que durante o ensaio contínuo toda a área desgastada esteja em um estado ativo.

A área média da pista (A_{tr}^*) foi determinada, conforme proposto por Celis & Ponthiaux (2012) e adotado por Souza (2020) e Possoli (2020), onde é considerado que a largura (e) da pista aumentou progressivamente durante o movimento recíproco do contra corpo. Desta forma a área média da pista (A_{tr}^*) foi determinada da seguinte forma:

$$A_{tr}^* = \frac{1}{2} (A_{tr} - A_{trmin}) \quad (12)$$

Onde, A_{tr} é o valor da área da pista medido após o ensaio de tribocorrosão e A_{trmin} é a área mínima de pista obtida no primeiro deslizamento.

Para determinar A_{trmin} , calculou-se o diâmetro da área do contato estático Hertziano (e), conforme Eq. 14, e o multiplicou pelo comprimento da pista L (4 mm).

$$A_{trmin} = eL \quad (13)$$

$$e = 2 \left(\frac{3F_n R}{4E_r} \right)^{1/3} \quad (14)$$

Sendo, F_n a força normal, R o raio de contato (no presente trabalho, R é igual ao raio da esfera), e E_r o módulo elástico reduzido dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (15)$$

Onde E_1 , ν_1 , e E_2 , ν_2 , são, respectivamente, o módulo elástico e o coeficiente de *Poisson* dos materiais em contato.

O valor de R_{ps} adotados para o cálculo de r_{act} , assim como Possoli (2020), correspondem à média dos resultados obtidos durante o último ensaio RPL realizado sobre deslizamento. Segundo Possoli (2020), esse valor de R_{ps} apresenta maior representatividade da relação área da pista de deslizamento (A_{tr} , área ativa) e vizinhança ($A_0 - A_{tr}$), uma vez que a área da pista é avaliada ao final do ensaio.

Conhecidos W_{tr-c} e W_{act-c}^c , a perda de material promovido pelo desgaste da região ativa da pista de deslizamento W_{act-c}^m foi determinado por meio da Eq. 4.

2.3.2.2. Ensaios de deslizamento intermitente

Em ensaios de deslizamento intermitente, o desgaste total por tribocorrosão W_{tr} é expresso como a soma dos componentes relacionados às áreas ativas e passivas presentes na pista de desgaste.

$$W_{tr} = W_{act}^c + W_{act}^m + W_{repass}^c + W_{repass}^m \quad (16)$$

A perda de material total por tribocorrosão (W_{tr-i}) foi determinada da mesma forma que no ensaio contínuo, conforme apresentado no item 2.1.

A perda de material devido a corrosão W_{act-i}^c na área ativa e a perda de material por corrosão $W_{repass-i}^c$ da região repassivada da pista de desgaste, diferentemente do proposto pela Norma UNE 112086 (2006), em que são calculadas com base em parâmetros obtidos no ensaio contínuo, foram determinadas com base nos ensaios RPL realizados durante

o ensaio intermitente. Para o cálculo dessas parcelas (W_{act-i}^c e $W_{repass-i}^c$) utilizou-se as Eq. 17 e Eq. 18 a partir da Eq. 5 utilizada no ensaio contínuo, conforme segue:

$$W_{act-i}^c = i_{act-i} A_{act-i}^* \frac{c_f}{F\rho} NT_{lat-i} \quad (17)$$

$$W_{repass-i}^c = i_{repass} A_{repass}^* \frac{c_f}{F\rho} NT_{lat-i} \quad (18)$$

Conforme apresentado por Diomidis et al. (2009), durante o ensaio intermitente ocorrem eventos sequenciais de despassivação e repassivação, criando assim, duas zonas distintas: área ativa A_{act-i} e área repassivada A_{repass} . Desta forma:

$$A_{tr-i}^* = A_{act}^* + A_{repass}^* \quad (19)$$

Ainda, segundo a hipótese proposta por esses mesmos autores, a relação entre a área repassivada e a área total da pista de deslizamento (A_{repass}/A_{tr}) é diretamente proporcional à razão entre os tempos de latência e reacional. De forma que ($A_{repass}/A_{tr}^* = A_{lat}/A_{reac}$), sendo assim: $A_{act-i}^* = 0,999A_{tr-i}^*$ e $A_{repass}^* = 0,001A_{tr-i}^*$.

A densidade de corrente da área ativa (i_{act-i}) e da área repassivada (i_{repass}) foi determinada utilizando-se das Equações 6 a 8. No entanto, a densidade de corrente da área repassivada (i_{repass}) foi considerada igual a densidade de corrente de passivação. Com isso, a resistência à polarização específica utilizada foi aquela para o material em um estado passivo, sem danos mecânicos. Assim, considerou-se que a porção da pista repassivada adquire estado similar à superfície não danificada, hipótese assumida nesta metodologia e nos trabalhos de Diomidis et al. (2009), Diomidis et al. (2010), na norma UNE 112086 (2016) e por Possoli (2020).

Neste trabalho, a parcela de perda devido a ação mecânica, diferentemente do proposto nos trabalhos de Diomidis et al. (2009), Diomidis et al. (2010) e na norma UNE 112086 (2016), não foi separada para a área ativa (W_{act-i}^m) e repassivada (W_{repass}^m), uma vez que, para separar as parcelas de perda de material se levaria em consideração resultados obtidos durante o ensaio contínuo. Sendo assim, a parcela de perda devido a ação mecânica (W_{total}^m) foi determinada da seguinte forma:

$$W_{total}^m = W_{tr} - (W_{act}^c + W_{repass}^c) \quad (20)$$

2.3.3 Interpretação das quantificações de perdas por tribocorrosão

O fator adimensional K_c , o qual expressa a relevância da contribuição da corrosão para a perda por tribocorrosão (DIOMIDIS et al., 2009), complementou as discussões acerca das quantificações de perdas por tribocorrosão. Esse fator foi determinado por:

$$K_c = \frac{W_{act}^c + W_{repass}^c}{W_{act}^m + W_{repass}^m} \quad (21)$$

Para:

- Se $K_c > 1$, a corrosão é o fenômeno predominante na perda de material sob tribocorrosão;
- Se $K_c < 1$, o desgaste mecânico é o fenômeno predominante na perda de material sob tribocorrosão;
- Se $K_c \ll 1$, a resistência à corrosão do material pouco influencia para o desempenho da superfície sob tribocorrosão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Comportamento sob tribocorrosão

3.1.1 Ensaio contínuo

A Fig. 2 apresenta a evolução do potencial de eletrodo em relação ao tempo de ensaio durante e após o deslizamento. As linhas inclinadas (uma delas circulada em vermelho), presentes na curva de potencial, representam os momentos em que foram realizados os ensaios de resistência à polarização linear (RPL).

Observa-se que o PCA se encontra estável antes do início do ensaio RPL0. Nos dois minutos seguintes ao RPL, sem deslizamento, o potencial decresce tendendo ao valor do PCA anterior ao ensaio RPL0, quando então inicia-se o deslizamento do contra corpo e ocorre uma queda no potencial – deslocamento em direção catódica. Essa queda de

potencial é consequência da remoção de uma porção da camada passiva pela solitação mecânica (contra corpo), tornando a região eletroquimicamente ativa devido à exposição do substrato ao meio (PONTIAUX et al., 2004; DIOMIDIS et al., 2009; HARUNAM et al., 2020; ALKAN e GÖK 2021; UZUN 2022). Desta forma, o potencial medido é um potencial misto resultante de um acoplamento galvânico entre a área desgastada (área ativa) e a vizinhança (área passiva) (PONTIAUX et al., 2004; DIOMIDIS et al., 2009; LÓPEZ-ORTEGA, 2018; SOUZA; 2020; POSSOLI, 2020).

Ainda analisando a curva de potencial (Fig. 2), ao final da 1ª série de deslizamentos (400 ciclos), o potencial aumenta significativamente durante os 10 minutos seguintes (1º período de recuperação). Esse comportamento pode ser atribuído à repassivação da pista de deslizamento formada (DIOMIDIS et al., 2010; LÓPEZ-ORTEGA, 2018). Verifica-se também que para a condição nitretada N400 o potencial após a repassivação é praticamente o mesmo daquele antes do deslizamento.

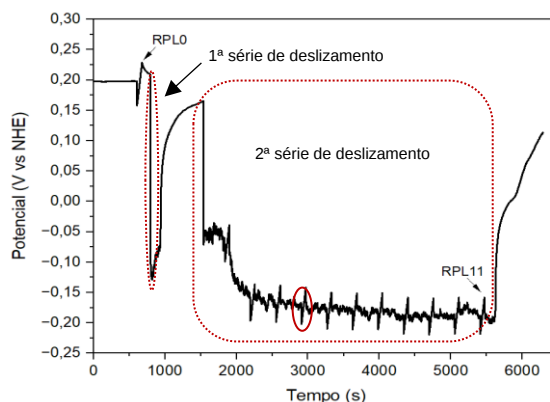


Figura 2. Evolução do potencial em relação ao tempo de ensaio ao longo do ensaio contínuo de tribocorrosão

Após o período de recuperação, inicia-se a 2ª série de deslizamentos (11600 ciclos) também caracterizada pelo deslocamento catódico. Observa-se que inicialmente o potencial decresce até um valor próximo daquele observado ao fim da 1ª série de deslizamento. Esse comportamento também foi observado por Possoli (2020) e é compatível a reativação da pista formada anteriormente. Verifica-se ainda, que ao longo da 2ª série de deslizamentos, o potencial tende a um potencial constante. Por fim, após o fim do deslizamento, os potenciais tendem a retornar ao potencial inicial, indicando repassivação (DIOMIDIS et al., 2010; LÓPEZ-ORTEGA, 2018; HARUNAM et al., 2020; ALKAN e GÖK 2021; UZUN, 2022).

Com relação aos ensaios RPL, os resultados com seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Fig. 3. Observa-se que após o início do deslizamento, devido ao dano ao filme passivo pela ação mecânica do contra corpo, uma menor resistência a polarização linear, comparada a condição Rp0, indicando uma aceleração da corrosão. Verifica-se ainda que os valores de Rps, considerando-se a dispersão dos valores, permanecem basicamente constantes durante todo o deslizamento.

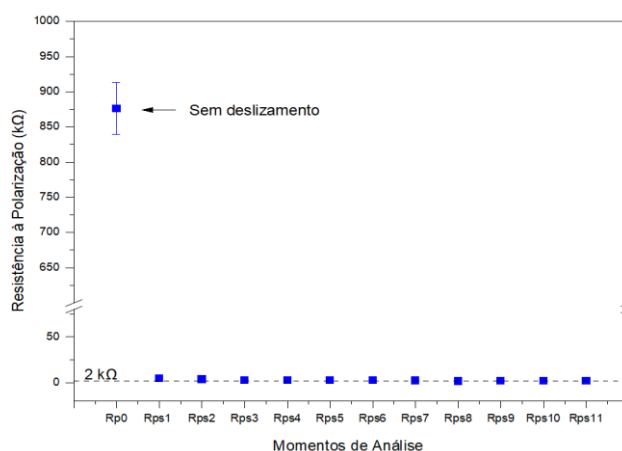


Figura 3. Resistência à polarização linear em função dos momentos de análise do ensaio de tribocorrosão contínuo

A Tabela 2 apresenta os principais parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos ensaios RPL sob deslizamento.

Tabela 2. Parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos resultados de resistência à polarização linear sob deslizamento durante o ensaio contínuo e A_{tr} obtida por análises de interferometria óptica

A_0 (cm ²)	A_{tr} (cm ²)	R_p (kΩ)	R_{ps} (kΩ)	r_{act} (Ω.cm ²)	i_{act} (A/cm ²)
1,12	$(1,81 \pm 0,06) \times 10^{-2}$	876 ± 37	$1,93 \pm 0,17$	35,0	$8,01 \times 10^{-4}$

3.1.2 Ensaio intermitente

A Fig. 4 apresenta a evolução do PCA em função do tempo de ensaio. Conforme já descrito anteriormente, as linhas inclinadas (uma delas circulada em vermelho), presentes na curva de potencial, representam os momentos em que foram realizados os ensaios de resistência à polarização linear (RPL).

Destaca-se que nos ensaios intermitentes, o tempo de um deslizamento (*stroke*), T_{str} , foi mantido igual ao do ensaio contínuo (0,36s), entretanto, entre um deslizamento e outro foi adicionado um tempo em que o contra corpo permanece parado, T_{off} (3,24s), permitindo a repassivação da pista de deslizamento (DIOMIDIS et al, 2009; PONTTHIAUX et al., 2004).

Conforme exposto para o ensaio contínuo, observa-se da Fig. 4 que o PCA se encontra estável antes do início do ensaio RPL0. Nos dois minutos seguintes ao RPL, sem deslizamento, o potencial decresce tendendo ao valor do PCA anterior ao ensaio RPL0, quando então inicia-se o deslizamento e ocorre o deslocamento do potencial em sentido catódico. Finalizada a 1ª série de deslizamentos (400 ciclos), há o período de recuperação (10 minutos), onde o PCA aumenta significativamente, indicando repassivação da pista de deslizamento formada (DIOMIDIS et al., 2010; LÓPEZ-ORTEGA, 2018). Após esse tempo, inicia-se a 2ª série de deslizamentos (11600 ciclos) caracterizada também pelo deslocamento do potencial em direção catódica. Finalizado os deslizamentos, a pista de deslizamento apresenta nova repassivação.

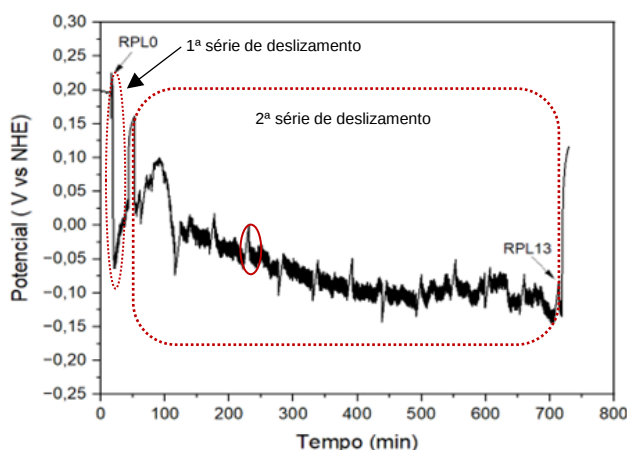


Figura 4. Evolução do potencial em relação ao tempo de ensaio ao longo do ensaio intermitente de tribocorrosão

Analisando a evolução do potencial, conforme a Fig. 4 e comparando-a com a do ensaio contínuo (Fig. 2), observa-se que os perfis das curvas são similares. No entanto, a curva de potencial no ensaio intermitente tem maior dispersão no valor do potencial medido os ensaios RPL em comparação a curva de potencial obtida no ensaio contínuo. Além disso, o deslocamento do potencial em direção catódica observado no caso do ensaio intermitente é menor nas duas séries de deslizamento. Possoli (2020), relata essas mesmas observações e justifica que a maior dispersão na curva de potencial decorre do aumento do potencial nos períodos T_{off} e os menores deslocamentos são associados à influência da repassivação devido ao tempo em que o contra corpo permanece parado (T_{off}).

Os resultados de resistência à polarização sem deslizamento (R_p) e com deslizamento (R_{ps}) relativos aos ensaios intermitentes são apresentados na Fig. 5.

Analisando a Fig. 5, observa-se o decréscimo do valor de R_{ps} no decorrer do deslizamento, tornando-se constante ao longo do ensaio, diferentemente do observado durante o ensaio contínuo (Fig. 3) onde os valores de R_{ps} são constantes do início ao fim do deslizamento. Isso indica que a relação entre as áreas ativas e repassivadas muda durante o andamento do ensaio, e assim a análise da Fig. 5 indica que apenas após o RPL4 (3950 ciclos) a relação entre as áreas estabiliza. Observa-se também que os valores de R_{ps} são maiores que os observados no ensaio contínuo. Esse aumento nos valores de R_{ps} pode ser decorrência do período em que o contra corpo permanece parado, permitindo a repassivação da pista de deslizamento.

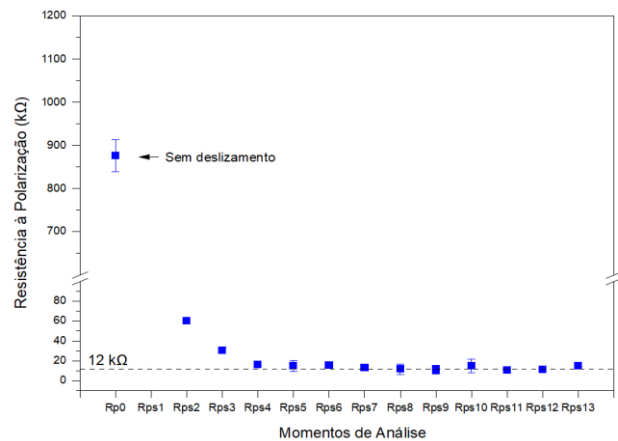


Figura 5. Resistência à polarização linear em função dos momentos de análise do ensaio de tribocorrosão intermitente

A Tabela 3 apresenta um resumo dos principais parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos ensaios RPL sob deslizamento intermitente. Conforme discutido anteriormente, durante o ensaio intermitente ocorrem eventos sequenciais de desp passivação e repassivação, criando assim, duas zonas distintas: uma ativa e outra repassivada. E as porções das áreas ativas (A_{act}) e repassivadas (A_{repass}) foram determinadas a partir das suas relações com a área total desgastada (A_{tr}). Verifica-se da Tab. 3 um aumento expressivo dos valores de r_{act} quando comparados aos obtidos durante o ensaio contínuo. Esse comportamento está relacionado com o aumento da área repassivada da pista de desgaste.

Tabela 3. Parâmetros de tribocorrosão obtidos a partir dos resultados de resistência à polarização linear sob deslizamento durante o ensaio intermitente.

A_0 (cm^2)	A_{tr} (cm^2)	A_{act} (cm^2)	A_{repass} (cm^2)	R_p ($k\Omega$)	R_{ps} ($k\Omega$)	r_{act} ($\Omega.cm^2$)	i_{act} (A/cm^2)	r_{repass} ($\Omega.cm^2$)	i_{repass} (A/cm^2)
1,12	$1,94 \times 10^{-2}$	$1,93 \times 10^{-2}$	$1,94 \times 10^{-5}$	876 ± 37	$14,9 \pm 3,34$	292,0	$9,59 \times 10^{-5}$	981×10^3	$2,86 \times 10^{-8}$

3.2 Quantificação das perdas por tribocorrosão

Os resultados de perda volumétrica total (W_{tr}) de material avaliado por interferometria óptica são apresentados no gráfico da Fig. 6. Nas Tab. 4 e 5, estão tabulados os resultados de áreas e as quantificações volumétricas das perdas por corrosão e ação mecânica dos ensaios contínuos e intermitentes.

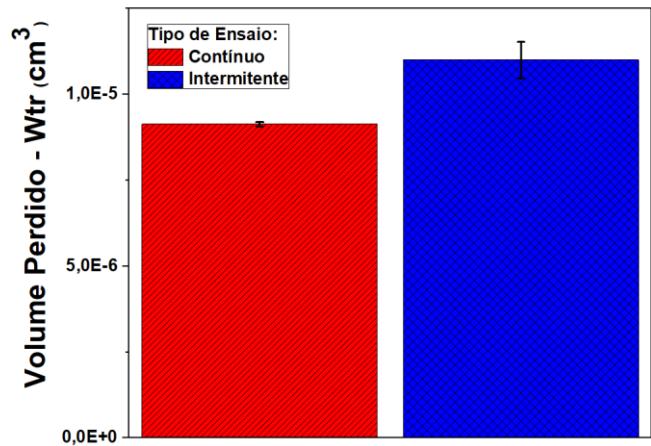


Figura 6. Volume perdido (W_{tr}) por tribocorrosão em função do tipo de ensaio conduzido

Verifica-se da Fig. 6 que o W_{tr} foi maior no ensaio intermitente quando comparado ao ensaio contínuo. Indicando que o maior tempo de latência, devido a T_{off} , contribui para o maior volume perdido (Diomidis, 2009; Possoli, 2020). Acredita-se que este fato esteja relacionado a sinergia entre corrosão e desgaste. No ensaio intermitente o deslizamento ocorre sobre uma superfície com maior relação de área repassivada que é removida durante o deslizamento conforme indicado pelo aumento do potencial do ensaio contínuo para o intermitente (Fig. 2, para 4). Constata-se também que a camada passiva sobre o substrato de baixa dureza é pouco resistente ao desgaste.

Tabela 4. Resultados de áreas e quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica durante ensaio contínuo de tribocorrosão

Contínuo						
A_{tr} (cm ²)	A_{tr}^* (cm ²)	A_{act}^* (cm ²)	W_{tr} (cm ³)	W_{act}^c (cm ³)	W_{act}^m (cm ³)	K_c
1,81X10 ⁻²	7,5X10 ⁻³	7,5X10 ⁻³	9,13X10 ⁻⁶	8,40X10 ⁻⁷	8,29X10 ⁻⁶	0,10

Tanto para o ensaio contínuo (Tab. 4) quanto para o intermitente (Tab. 5), verifica-se que o volume perdido foi predominantemente mecânico (W_{act}^m), constituindo 91% de W_{tr} no ensaio contínuo e 90% no ensaio intermitente.

Tabela 5. Resultados de áreas e quantificação volumétrica das perdas por corrosão e ação mecânica durante ensaio intermitente de tribocorrosão

Intermitente								
A_{tr} (cm ²)	A_{tr}^* (cm ²)	A_{act}^* (cm ²)	A_{repass}^* (cm ²)	W_{tr} (cm ³)	W_{act}^c (cm ³)	W_{repass}^c (cm ³)	W_{total}^m (cm ³)	K_c
1,94X10 ⁻²	8,15X10 ⁻³	8,14X10 ⁻³	8,15X10 ⁻⁶	1,10X10 ⁻⁵	1,11X10 ⁻⁶	3,31X10 ⁻¹³	9,89X10 ⁻⁶	0,11

4. CONCLUSÕES

- O monitoramento *in situ* do PCA revelou que o deslizamento promove deslocamento do potencial em sentido catódico;
- A perda volumétrica total (W_{tr}) de material foi maior no ensaio intermitente quando comparado ao ensaio contínuo, indicando que o maior tempo de latência, devido a T_{off} , contribui para o maior volume perdido;
- Sob condições de deslizamento contínuo ou intermitente a perda de material por dano mecânico é predominante, sendo que no ensaio contínuo, representa 91% de W_{tr} , enquanto para o ensaio intermitente, representa 90%;
- A utilização da técnica RPL durante o ensaio intermitente permite a quantificação da densidade de corrente na região ativa e repassada e mensurar as parcelas de perdas de volume devido a corrosão;
- A metodologia proposta para a quantificação das perdas devido a tribocorrosão aprimora a metodologia proposta pela norma UNE 112086, permitindo uma quantificação mais coerente das parcelas de volume perdido.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), processo nº 88887.485097/2020-00, e ao CNPq, processo 808716/2021-3.

6. REFERÊNCIAS

- ALKAN, Sabri; GÖK, Mustafa Sabri. Influence of plasma nitriding pre-treatment on the corrosion and tribocorrosion behaviours of PVD CrN, TiN and AlTiN coated AISI 4140 steel in seawater. *Lubrication Science*, v. 34, n. 2, p. 67-83, 2022.
- CELIS, J.P & PONTTHIAUX, P. *Testing tribocorrosion of passivating materials supporting research and industrial innovation: a handbook*. Routledge, 2012.
- DAMIN, Keli Vanessa Salvador; GENEROSO, Daniel João; NETO, Francisco Cavilha. Aços inoxidáveis duplex: uma breve visão. *Revista Liberato*, v. 18, n. 29, p. 113-130, 2017.
- DIOMIDIS, Nikitas et al. A methodology for the assessment of the tribocorrosion of passivating metallic materials. *Lubrication science*, v. 21, n. 2, p. 53-67, 2009.
- DIOMIDIS, Nikitas et al. Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion–wear components and effect of contact area. *Wear*, v. 269, n. 1-2, p. 93-103, 2010.
- HARUMAN, Esa; SUN, Yong; ADENAN, M. S. A comparative study of the tribocorrosion behaviour of low temperature nitrided austenitic and duplex stainless steels in NaCl solution. *Tribology International*, v. 151, p. 106412, 2020.
- LANDOLT, Dieter; MISCHLER, Stefano; STEMP, M. Métodos eletroquímicos em tribocorrosão: uma avaliação crítica. *Electrochimica acta*, v. 46, n. 24-25, pág. 3913-3929, 2001.
- LANDOLT, Dieter; MISCHLER, Stefano (Ed.). *Tribocorrosion of passive metals and coatings*. Elsevier, 2011.
- LÓPEZ-ORTEGA, A.; ARANA, J. L.; BAYÓN, R. Tribocorrosion of passive materials: A review on test procedures and standards. *International Journal of Corrosion*, v. 2018, 2018.
- MISCHLER, Stefano. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation. *Tribology International*, v. 41, n. 7, p. 573-583, 2008.

- PONTHIAUX, P. et al. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear*, v. 256, n. 5, p. 459-468, 2004.
- POSSOLI, Felipe A. de Aguiar. *Tribocorrosão em meio salino do aço superduplex UNS S32750 nitretado por plasma em baixas temperaturas*, 2020. Dissertação de Mestrado – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Curitiba, 2020.
- SOUZA, A. P. N. *Tribocorrosão da martensita de nitrogênio obtida por SHTPN sobre o aço AISI 409*. 2020. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2020.
- UNE 112086. AENOR – Asociación Española de Normalización y Certificación. *Ensayos de tribocorrosión en materiales pasivos*. Madrid, 2016.
- UZUN, Y. Tribocorrosion properties of plasma nitrided, Ti-DLC coated and duplex surface treated AISI 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, p. 128587, 2022.
- WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49*. Edusp, 2003.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

IMPROVEMENT OF THE METHODOLOGY FOR EVALUATION OF TRIBOCORROSIVE BEHAVIOR DURING THE INTERMITTENT TEST OF UNS S32750 STEEL

Denise Tecchio

Bruna Corina Emanuely Schibichski Kurelo

UTFPR, Sede Ecoville. Curitiba-PR.

denisetecchio@alunos.utfpr.edu.br, brunakurelo@utfpr.edu.br

Felipe Augusto de Aguiar Possoli

IFPR. Jacarezinho-PR.

felipe.possoli@ifpr.edu.br

Paulo César Borges

UTFPR, Sede Ecoville. Curitiba-PR.

pborges@utfpr.edu.br

Abstract. This work aims to investigate the application of electrochemical techniques in the evaluation of tribocorrosion during intermittent tests of UNS S32750 super duplex steel. Tribocorrosion tests were carried out in an aqueous medium of 0.5 M NaCl, in an electrochemical cell coupled to the tribometer, in the sphere contact configuration (Si_3N_4 of $\varnothing 10$ mm) against the plane, reciprocal movement and normal force of 2 N. Open Circuit Potential (PCA) and Resistance to Linear Polarization (RPL) were performed during the tests. In addition, the use of electrochemical current measured in the quantification of volume loss due to corrosion was evaluated. In addition to intermittent tests, continuous tests were used to evaluate the proposed methodology. After the tests, the slopes formed were evaluated by Optical Interferometry and analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). It can be concluded that the proposed methodology can be used to evaluate the resistance to tribocorrosion of UNS S32750 steel. The RPL measurements during the intermittent test made it possible to measure material losses due to corrosion and wear of the active and repassivated areas of the slipway, in contrast to the use of results obtained in the continuous test to calculate the losses during the intermittent test. The *in situ* monitoring of the PCA revealed that the slip promotes displacement of the potential in the cathodic direction. The tribocorrosion results indicate that the volume loss was greater in the intermittent test when compared to the continuous test, indicating that the longer latency time, due to the stop time (T_{off}) contributes to the greater volume lost.

Keywords: Duplex Stainless Steels. Tribocorrosion. Electrochemical techniques. Intermittent test.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.