

METODOLOGIA PARA ENSAIO “*IN SITU*” DE ABRASÃO-CORROSÃO

Wiliam da Silva Labiapari, LTM, wiliam.labiapari@aperam.com

Miguel Angel Narvaez Ardila, LTM, miguelnbp@gmail.com

Marcelo Braga dos Santos, LSM, mbsantos@mecanica.ufu.br

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

Resumo.

Objetivando o estudo do efeito sinérgico de abrasão e corrosão em aços inoxidáveis, foi projetado e construído um equipamento versátil capaz de realizar os testes destes fenômenos separadamente e de forma simultânea, “in situ”, associando-se um potenciostato/galvanostato a um micro-abrasômetro de esfera fixa. Além do equipamento, foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia que garantisse a repetibilidade dos ensaios. Sob este ponto, foi necessário o desenvolvimento da preparação superficial das amostras e de materiais para selagem dessas, delimitando área útil para os ensaios. As condições de contorno para operação potenciostato/galvanostato e do micro-abrasômetro também foram testadas e definidas para os ensaios de abrasão-corrosão. Inicialmente foram executados ensaios de corrosão no aço inoxidável austenítico AISI 304 em 1N H₂SO₄. Em seguida, ensaios abrasão-corrosão utilizando SiO₂ como abrasivo na proporção de 10% em peso na solução 1N H₂SO₄. A consistência nos resultados dos ensaios realizados permite assegurar que a técnica desenvolvida, compreendendo o equipamento construído e a metodologia aplicada, está apta a experimentos com sobreposição de fenômenos de abrasão e corrosão simultaneamente, estando disponível para ensaios em outros materiais.

Palavras chave: Abrasão-Corrosão, Projeto, Aço Inoxidável

1. INTRODUÇÃO

O mundo moderno tem exigido materiais de melhor desempenho balizando a competitividade, desde que estes se traduzam em retorno, seja pela redução de custos ou pelo aumento da eficiência. Usualmente, materiais resistentes à corrosão e ao desgaste são especificados segundo suas propriedades a estes meios isoladamente. Habitualmente, estes temas são tratados isoladamente, com vários estudos analisando diferentes ambientes e/ou materiais, ou seja, sistemas mais ou menos susceptível à corrosão (SANTANDRÉA, 1999; PANOSSIAN, 1993), ou abrasão (HUTCHINGS, 1992; ZUM GAHR, 1987). Em ambientes cuja ação sinérgica desses fenômenos ocorre, o estudo se torna complexo pela escassez de técnicas para estudo e hierarquização de materiais.

O efeito combinado passou a ser estudado de forma embrionária há aproximadamente dez anos, abrangendo áreas da bioengenharia e da indústria, como sucroalcooleira, petrolífera ou de mineração. A norma ASTM G119-93 (1998) dá um direcionamento geral para determinar a sinergia entre abrasão-corrosão, recomendando medidas eletroquímicas feitas “*in situ*”, tornando o trabalho mais complicado. Se para corrosão pode-se encontrar equipamentos consagrados para os estudos, como potenciostatos/galvanostatos, em desgaste técnicas como essas são mais escassas. Os equipamentos são construídos para simular especificamente determinado mecanismo. Neste sentido, é seguro afirmar que não existem equipamentos no mercado que possam ser adquiridos para executar testes combinados e simultâneos de abrasão e corrosão.

Os aços inoxidáveis são ligas reconhecidamente com excelente resistência à corrosão em ambientes onde a grande parte dos materiais falham. Por outro lado, não existem muitos trabalhos sobre a resistência ao desgaste destes materiais e o efeito simultâneo de abrasão-corrosão é ainda mais escasso. Com o objetivo central de estudar o comportamento em abrasão-corrosão em aços inoxidáveis, houve a necessidade de se desenvolver uma técnica específica para tal. Devido à possibilidade de maior monitoramento e controle eletroquímico que envolve a corrosão, optou-se por utilizar um potenciostato/galvanostato como equipamento responsável pela análise da componente corrosiva. O reduzido tamanho das amostras, e do equipamento, também representou uma maior facilidade de instalação, preparação de amostras e operação do equipamento.

Sob as características do potenciostato/galvanostato, e principalmente da dimensão das amostras, um equipamento de micro-abrasão seria o mais indicado a ser adaptado ao sistema tribocorrosivo proposto, estando alinhado a trabalhos citados na literatura (THAKARE et al., 2009; SINNETT-JONES et al., 2005; STACK et al., 2005; BELLO et al., 2007; WOOD et al., 2010).

2 - PROJETO E CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO DE MICRO-ABRASÃO/CORROSÃO

Por não existir um equipamento disponível comercialmente, foi concebido um projeto que permite a execução de ensaios de micro-abrasão com uma componente corrosiva, possibilitando o estudo da influência da corrosão atuando simultaneamente com o desgaste micro-abrasivo. Estabeleceu-se como premissa a utilização de um equipamento híbrido, associando-se um potenciostato a um micro-abrasômetro. No caso do micro-abrasômetro, a maior versatilidade na aplicação e controle da carga guiou o projeto para um equipamento com esfera fixa. Neste caso, a força é aplicada na amostra comprimindo-a contra a esfera em movimento rotativo.

O equipamento foi projetado para realizar ensaios de micro-abrasão pura, com amostras de diversos materiais e esferas com dimensões entre 10 e 30 mm, com controle da rotação da esfera entre 50 e 800 RPM. Nesta configuração, a carga aplicada por peso morto foi projetada para valores entre 0,5 e 10 N.

Para o traçado das curvas de polarização, estabeleceu-se uma faixa de potencial para o equipamento em $\pm 1,5$ V. Por se tratar também de um ensaio de corrosão, os materiais para construção deveriam ser inertes à maioria dos meios corrosivos para os metais, principalmente os aços. Esse requisito está na necessidade de não alterar sinal eletroquímico do ensaio de corrosão, principalmente no traçado das curvas de polarização. A não observância deste pré requisito poderia causar erros na interpretação dos ensaios envolvendo corrosão, caso o fenômeno estivesse ocorrendo em algum componente do equipamento em vez da amostra a ser estudada. Por outro lado, a utilização de materiais poliméricos tenderia a reduzir a rigidez do equipamento.

Sob essas definições o equipamento foi projetado conforme o desenho esquemático da Figura 1, evidenciando a localização de cada componente. Na Figura 2 este pode ser visto após a sua construção.

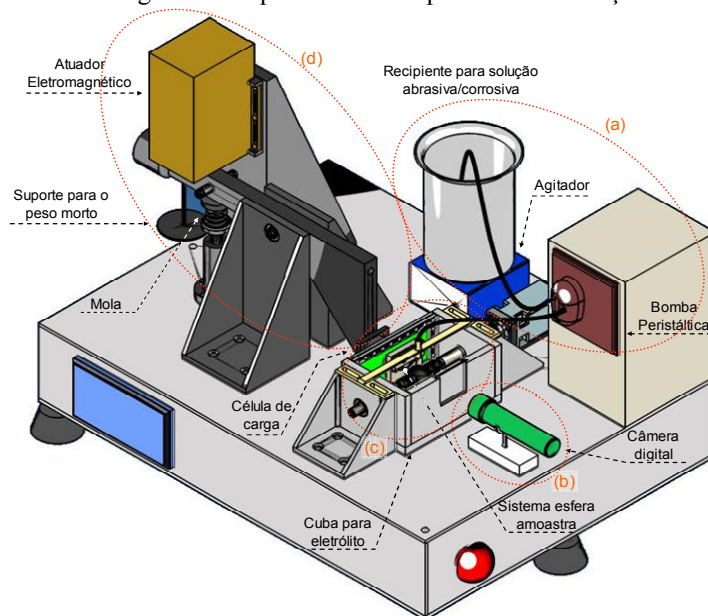


Figura 1 - Vista em perspectiva do equipamento em subconjuntos, sendo: (a) Homogeneização e bombeamento de abrasivo para o contato esfera-amostra. (b) Captura de imagem da calota de desgaste. (c) Câmera de corrosão e abrasão. (d) Aplicação de carga.



Figura 2 - Equipamento completo montado.

3 – ENSAIOS DE ABRASÃO-CORROSÃO

Foram utilizadas amostras do aço AISI 304. Todas as amostras tiveram duas etapas de lixamento, com lixa P220 seguida da P600. Em seguida passaram por limpeza com ultrassom em meio de acetona por 15 minutos. Foi fixado um fio de cobre com tinta prata na parte de trás da amostra, Figura 3a, para fazer o contato elétrico. Posteriormente delimitou-se a área útil em $2,0 \text{ cm}^2$ com esmalte transparente, aguardando duas horas para cura. O restante da superfície foi recoberta com cera de cosmética (de depilação) a 150°C , finalizando a preparação, Figura 3b.

Os ensaios de polarização linear potenciodinâmica, com aumento de potencial elétrico em função do tempo, foram efetuados em solução $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ em água destilada como eletrólito. Foi utilizado o potenciostato/galvanostato SP150 com os "softwares" de aquisição e processamento de dados EC Lab[®] V10.18 e EC Lab Express[®] V5.4, do fabricante Biologic. Como contra eletrodo e eletrodo de referência utilizou-se uma gaze de platina e calomelano saturado respectivamente. Para os ensaios de abrasão-corrosão foi adicionado a esta solução 10% em peso de SiO_2 com $\cong 5 \mu\text{m}$ de diâmetro como abrasivo.

Os ensaios foram executados em uma sequência que permitiria uma maior visão crítica dos resultados quando comparados aos encontrados utilizando uma célula de corrosão convencional (NARVAEZ, 2013), sendo:

- Fase 1 – Ensaio de corrosão com a amostra totalmente submersa, Figura 3c, que tiveram como parâmetro a razão de aumento do potencial (E), que seguindo a norma ASTM G5-94, deve ser 50 mV a cada 5 min., ou, 0,167 mV/s.
- Fase 2 – Ensaio de corrosão com a amostra parcialmente submersa, Figura 3d, com taxa de aumento de potencial de 0,167 mV/s. Neste caso, o eletrólito foi bombeado, para cobrir a área útil da amostra, a uma vazão de 1,83 ml/min.
- Fase 3 – Ensaio conforme a Fase 2, mas com taxa de aumento de potencial acrescida de 0,167 para 1 mV/s, com o intuito de reduzir o tempo de ensaio, evitando danos à superfície da esfera na etapa seguinte de abrasão-corrosão. A taxa de 1 mV/s já foi utilizada por outros autores recentemente, como Lee (2010), García et al. (2001), Thakare et al., (2007) Sinnott-Jones et al. (2005) ou acima desta como 2 mV/s utilizada por Perret et al. (2010).
- Fase 4 – Ensaio conforme a Fase 3, mas com abrasivo adicionado à solução. Utilizou-se uma esfera de zircônia de 25,4 mm de diâmetro, por ser isolante elétrica, com rotação de 150 RPM e carga de 2 N.

Sob estas condições, os resultados podem ser vistos na Figura 4, cujas curvas são representativas de um mínimo de três ensaios por condição.

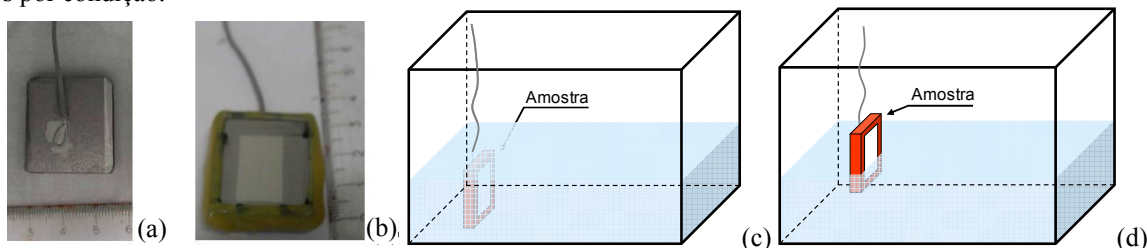


Figura 3 – Amostra em preparação com (a) o fio preso na parte de trás e (b) selada com esmalte de base e cera. (c) Esquema da amostra completamente e (d) parcialmente submersa na câmara de ensaio.

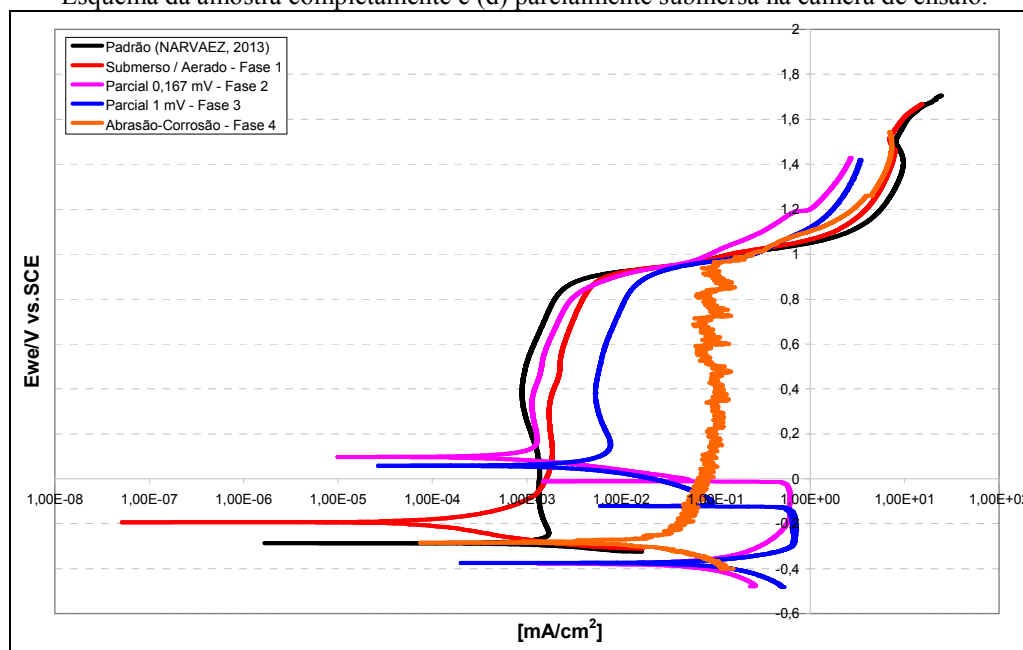


Figura 4 – Curvas de polarização. Ensaio de corrosão e de abrasão-corrosão: Aço AISI 304 em meio 1 N H₂SO₄.

Conforme pode ser visto, o gráfico da amostra submersa (Fase 1) é bem similar ao da amostra padrão. Como diferenças básicas tem-se o potencial de corrosão e a corrente na região passiva mais elevados para o material submerso, que ao contrário dos ensaios de Narvaez (2013), não houve desaeração do eletrólito. Qiao et al. (2009) observaram este fenômeno em um aço inoxidável 18% Cr e 2 Mo em solução em solução de H₂SO₄ 0,005 M + 0,05 M de NaCl. Em solução saturada de oxigênio, a demanda por elétrons aumenta, aumentando a taxa da reação com o metal, que é a fonte de elétrons. O oxigênio quando dissolvido numa solução aumenta a taxa de corrosão de alguns metais.

Ao se trabalhar com as amostras parcialmente submersas e em ambiente aerado, e ainda sob agitação, já que o bombeamento do eletrólito é necessário, a forma da curva apresenta três picos. Essa forma de curva foi reportado por Qiao et al. (2009) como três potenciais de corrosão sendo uma característica de instabilidade do filme passivo, neste caso, provocado pela turbulência.

À taxa de incremento de potencial de 0,167 mV/s, a corrente se estabiliza no mesmo nível das condições padrão (NARVAEZ, 2013) e submerso/aerado. Contudo, a 1 mV/s a densidade de corrente é mais alta. Segundo Abdallah (2003), o tempo necessário para a nucleação e crescimento de óxidos é curto e a passivação é atrasada até que os núcleos tenham a dimensão crítica necessária para a passivação. Para taxas mais elevadas, a carga elétrica necessária para passivar o ânodo pode não ser fornecida completamente, levando a um aumento na corrente de passivação.

Na condição de abrasão-corrosão o nível de corrente é mais elevado na região passiva. Thakare et al. (2009) propõem como mecanismo uma dinâmica de ruptura da camada passiva e repassivação subsequente.

Em sistemas tribocorrosivos a degradação do material ocorre por uma combinação de desgaste mecânico e corrosivo. Em tais situações, a deformação plástica não só influencia a falha mecânica pelo desgaste, mas também leva à exposição do metal tornando-o altamente reativo e, portanto, acelerando a corrosão (LANDOLT, 2004).

4 - CONCLUSÕES

Em relação aos ensaios de corrosão no aço P304A, em 1N H₂SO₄, as condições de ensaio aerado apresentaram resultados similares aos desaerados quanto aos potenciais de corrosão, de pite e também da densidade de corrente. Contudo, ao se trabalhar com uma taxa de aumento de potencial maior e com eletrólito agitado, houve uma mudança no traçado da curva, aumentando a densidade de corrente.

Para os ensaios de abrasão-corrosão, percebe-se uma maior densidade de corrente, na região passiva em relação ao ensaio de corrosão pura. De forma bem repetitiva, tanto na condição de corrosão pura quanto abrasão-corrosão, o potencial de transpassivação não foi alterado.

Sob estes resultados, conclui-se principalmente que o equipamento projetado e construído, associado à metodologia proposta, possibilita de forma eficaz os estudos de abrasão-corrosão. Neste sentido, o recurso disponibilizado se torna uma poderosa ferramenta apta a realizar estudos e contribuir efetivamente para o entendimento da abrasão-corrosão em materiais sujeitos a sistemas sob esses fenômenos.

5 - BIBLIOGRAFIA

ABDALLAH, M., "Corrosion behaviour of 304 stainless steel in sulphuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones", *Materials Chemistry and Physics* 82, 2003, p786–792.

ASTM G119-93, "Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion", *ASTM Handbook*, 1998, p529–534.

ASTM G5-94, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", *ASTM*, 2004.

BELLO, J.O., WOOD, R.J.K., WHARTON, J.A., "Synergistic effects of micro-abrasion–corrosion of UNS S30403, S31603 and S32760 stainless steels", *Wear* 263, 2007, p149–159.

GARCIA, I., DREES, D., CELIS, J.P., "Corrosion–wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area", *Wear* 249, 2001, p452–460.

HUTCHINGS, I. M., "Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials", Department of Materials Science and Metallurgy University of Cambridge, Cambridge, 1992.

LANDOLT, D., MISCHLER, S., STEMPEL, M., BARRIL, S., "Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact", *Wear* 256, 2004, p517–524.

LEE, H.B., WU, D.S., LEE, C.Y., LIN, C.S., "Wear and immersion corrosion of Ni–P electrodeposit in NaCl solution", *Tribology International* 43, 2010, p235–244.

NARVAEZ, M. A., Influência do Nióbio na Textura e Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Ferríticos em Ambientes Aerados e Desaerados, Dissertação de Mestrado UFU, 2013, p57-84.

PANOSSIAN, Z., Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas, 1993, v1 e v2, IPT-São Paulo, 1993.

PERRET, J., BOEHM-COURJAULT, E., CANTONI, M., MISCHLER, S., BEAUDOUIN A., CHITTY W., VERNOT J.-P., "EBSD, SEM and FIB characterisation of subsurface deformation during tribocorrosion of stainless steel in sulphuric acid", *Wear* 269, 2010, p383–393.

QIAO, Y.X., ZHENG, Y.G., OKAFOR, P.C., KE, W., "Electrochemical behaviour of high nitrogen bearing stainless steel in acidic chloride solution: Effects of oxygen, acid concentration and surface roughness", *Electrochimica Acta* 54, 2009, p2298–2304.

SANTANDRÉA, R., Dissertação de Mestrado – Análise da Corrosão em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e com Teores Variáveis de Molibdênio, Rio de Janeiro, RJ – Brasil, 1999.

SINNETT-JONES, P.E., WHARTON, J.A., WOOD, R.J.K., "Micro-abrasion–corrosion of a CoCrMo alloy in simulated artificial hip joint environments", *Wear* 259, 2005, p898–909.

STACK, M.M., JAWANB, H., MATHEW, M.T., "On the construction of micro-abrasion maps for a steel/polymer couple in corrosive environments", *Tribol. Int.* 38, 2005, p848–856.

THAKARE, M.R., WHARTON, J.A., WOOD R.J.K., MENERB, C., "Exposure effects of alkaline drilling fluid on the microscale abrasion–corrosion of WC-based hardmetals", *Wear* 263, 2007, p125–136.

THAKARE, M.R., WHARTON, J.A., WOOD, R.J.K., Menger, "Investigation of micro-scale abrasion–corrosion of WC-based sintered hardmetal and sprayed coating using in situ electrochemical current-noise measurements", *Wear* 267, 2009, p1967–1977.

WOOD, R.J.K., SUN, D., THAKARE, M.R., DE FRUTOS ROZAS, A., WHARTON, J.A., "Interpretation of electrochemical measurements made during micro-abrasion-corrosion", *Tribology International* 43, 2010, p1218–1227.

ZUM GAHR, KARL-HEINZ, "Microstructure and Wear of Material", Institute of Materials Technology, University of Siegen - Germany, Elsevier, 1987.

6 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradem à CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e ao CNPq pelo fomento ao projeto.