



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto Politécnico**

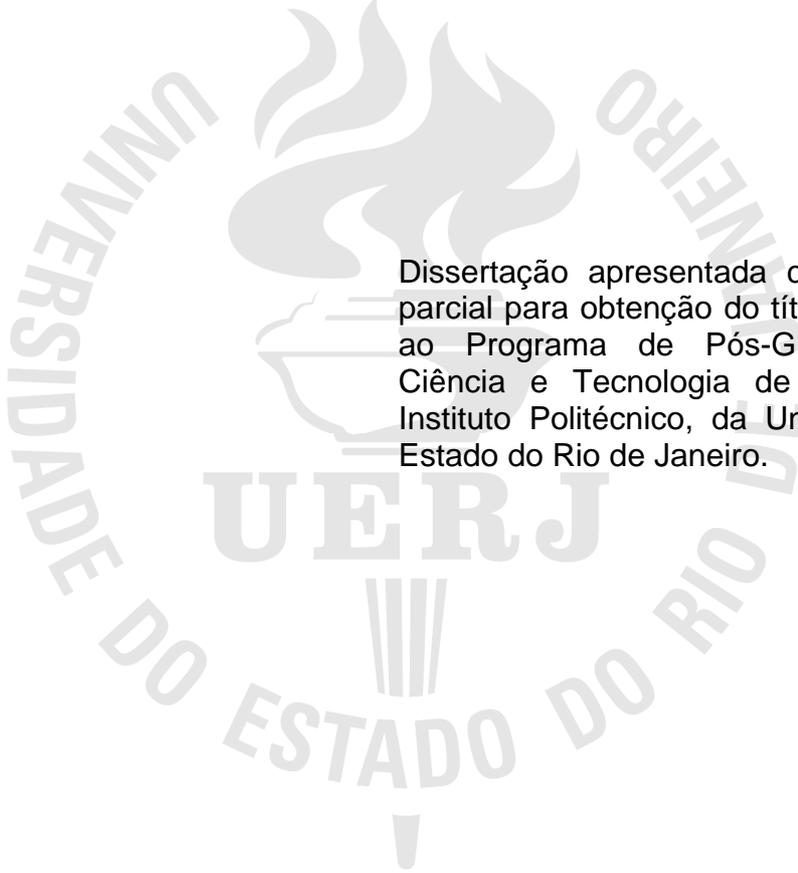
Rodrigo César Costa Silva

**Tribocorrosão do aço UNS S32750 em meio cloretado:
instrumentação e resultados experimentais**

**Nova Friburgo
2010**

Rodrigo César Costa Silva

**Tribocorrosão do aço UNS S32750 em meio cloretado:
instrumentação e resultados experimentais**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Ivan Napoleão Bastos

**Nova Friburgo
2010**

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

S586

Silva, Rodrigo César Costa.

Tribocorrosão do aço UNS S32750 em meio cloretado:
instrumentação e resultados experimentais /

Rodrigo César Costa Silva. – 2010.

138 f.: il.

Orientador: Ivan Napoleão Bastos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Aço inoxidável – Tribologia – Teses. 2. Aço -
Corrosão – Teses. 3. Corrosão e anticorrosivos – Teses.
4. Instrumentos de medição - Teses. 5. Eletroquímica –
Teses. I. Bastos, Ivan Napoleão. II. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 669.14.018.8:531.78

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação.

Assinatura

Data

Rodrigo César Costa Silva

**Tribocorrosão do aço UNS S32750 em meio cloretado:
instrumentação e resultados experimentais**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós - Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 05 de julho de 2010.

Banca examinadora:

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D. Sc. (Orientador)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico.

Prof. Leonardo Tavares Stutz, D. Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico.

Prof. Norberto Cella, D. Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico.

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Júnior, D. Sc.
Universidade Federal do Rio de Janeiro. PEMM/COPPE.

**Nova Friburgo
2010**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Adair e Mariano, que sempre me mostraram a importância da educação, à minha esposa Natália e meu filho Davi que se privaram de muitas coisas para estar ao meu lado durante esta jornada e à memória de meu irmão Carlos Eduardo, que tão cedo foi retirado de da nossa convivência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que acompanharam o desenvolvimento deste trabalho, desde daqueles que trabalharam junto comigo até aqueles que apenas torceram pelo meu sucesso. Mas, em especial eu gostaria de agradecer:

À Petrobras S.A., em especial ao meu chefe, Gilberto Bartz, que compreendeu a importância do término deste trabalho e aos colegas do setor que me apoiaram no que foi possível.

À Multialloy Ligas Especiais Ltda pelo fornecimento das amostras de aço superduplex utilizadas neste trabalho;

Ao Marcos Elias e a Drivesol pelas medidas de rugosidade;

À CAPES pela bolsa concedida durante o primeiro ano do programa de mestrado;

Ao Juliano Ismério, aluno de iniciação científica que me ajudou em todos os ensaios realizados;

Ao Ivan Napoleão, meu orientador, que não se deixou abalar pela distância e persistiu junto comigo;

Ao Prof. Fernando Reizel, pela ajuda no desenvolvimento do programa de controle do tribômetro;

Ao Umberto Franco, pela paciência e precisão ao construir o tribômetro;

Ao Mariano Silva, meu pai, que participou da elaboração dos circuitos eletrônicos do tribômetro;

À minha família pelo apoio incondicional;

E por fim a Deus, por ter me dado forças para terminar este trabalho.

“Imaginação é mais importante do que o conhecimento. O conhecimento é limitado a tudo que conhecemos e compreendemos agora. A imaginação abraça o mundo inteiro, com tudo que ainda será conhecido e compreendido.”

Albert Einstein

RESUMO

SILVA, Rodrigo C. C. Tribocorrosão do aço UNS S32750 em meio cloretado: instrumentação e resultados experimentais, 2010. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2010.

Duas das principais formas de degradação de materiais metálicos estão relacionadas a danos mecânicos e eletroquímicos, devidos ao atrito, e à corrosão, respectivamente. Especialmente em materiais passivos, como os aços inoxidáveis, observa-se uma sinergia entre esses mecanismos de dano. Nesta dissertação foram realizados ensaios de tribocorrosão do aço superduplex UNS S32750 em solução aquosa de 3,5% em massa de NaCl. Para realizar estes ensaios foi necessário, inicialmente, instrumentar e adaptar um tribômetro do tipo pino-no-disco construído no Instituto Politécnico da UERJ. Para identificar os parâmetros de tribocorrosão mais relevantes para este sistema, foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 e, a partir destes resultados, outros ensaios mais específicos foram elaborados. Técnicas eletroquímicas *in situ* de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e amperometria de resistência nula foram usadas em amostras submetidas à solitação tribológica. Os resultados mostraram que a carga aplicada no atrito é o fator de maior influência nas variáveis eletroquímicas medidas. Foi verificado que há efetivamente uma correlação entre os aspectos mecânicos e eletroquímicos com base no coeficiente de atrito e nos resultados dos ensaios eletroquímicos, principalmente nos obtidos de varredura potenciodinâmica e amperometria de resistência nula. Os dados eletroquímicos para a carga aplicada mostra claramente dois grupos com diferentes comportamentos, abaixo e acima da carga aplicada de 7 N.

Palavras chave: Tribocorrosão; Instrumentação; Aço Superduplex; UNS S32750; Planejamento Fatorial; Técnicas Eletroquímicas.

ABSTRACT

Two of the main forms of degradation of metallic materials are related to mechanical and electrochemical damages due to friction and corrosion processes respectively. Especially in passive materials, such as stainless steels, there is a synergy between these mechanisms of damage. In this dissertation, we carried out tribocorrosion tests of superduplex steel UNS S32750 in 3.5 wt% NaCl aqueous solution. Initially, to perform these tests was necessary to instrumentate and adapt a pin-on-disk tribometer, which had been built at the Instituto Politécnico of UERJ. In order to identify most relevant tribocorrosion parameters of this system, a 2^3 factorial design was designed and, from these results, other more specific tests were developed. *In situ* electrochemical techniques of electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and zero resistance amperometry were used on samples under tribological solicitation. The results showed that the applied load is the most influential factor on electrochemical measurements. It was found a close correlation between the electrochemical and mechanical aspects, based on the analysis of friction coefficient and the results of electrochemical tests, mainly those obtained from potentiodynamic sweeping and zero resistance amperometry. The electrochemical data for mechanical loads clearly shows two groups of different behaviors, below and beyond the applied charge of 7 N.

Keywords: Tribocorrosion; Instrumentation; Superduplex Steel; UNS S32750; Factorial Design; Electrochemical Techniques.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama esquemático com quatro conjuntos de parâmetros que interferem no comportamento tribocorrosivo de um sistema deslizante sob controle eletroquímico. Adaptado de LANDOLT <i>et al.</i> (2001).....	19
Figura 2.2 - Diferentes tipos de sistemas tribológicos. Adaptado de LANDOLT <i>et al.</i> (2001).....	21
Figura 2.3 - Diferentes conceitos construtivos de tribômetros.....	21
Figura 2.4 - Diagrama representando a sinergia entre os processos mecânico e eletroquímico.....	23
Figura 2.5 - Três modelos para estimar o efeito da força normal na área depassivada. (a) Contato entre duas superfícies rugosas, (b) contracorpo rugoso e corpo liso e (c) contracorpo liso e corpo rugoso. LANDOLT <i>et al</i> (2001)	25
Figura 2.6 - Evolução do potencial de circuito aberto durante teste de fricção. HENRY <i>et al</i> (2009).	28
Figura 2.7 - Arranjo experimental para medida com amperímetro de resistência nula.	29
Figura 2.8 – Simulação de corrente durante um ensaio de tribocorrosão em tribômetro do tipo pino-no-disco. Quanto mais escuro, maior a densidade de corrente anódica. DÉFORGE <i>et al</i> (2006).....	30
Figura 2.9 – Simulação da distribuição de corrente numa célula convencional de três eletrodos sujeita a um ensaio de tribocorrosão. DÉFORGE <i>et al</i> (2006).....	31
Figura 2.10 - Curvas típicas de corrente para o aço duplex UNS S32205 a diferentes concentrações do abrasivo de SiC em solução de 3,5% de NaCl. WOOD <i>et al</i> (2010).	32
Figura 2.11 – Célula eletroquímica de três eletrodos.....	33
Figura 2.12 – Espectro de impedância eletroquímica de aço com tratamento de superfície e para períodos de tempo de até dois meses de imersão em HBSS. FRUTOS <i>et al</i> (2010).	34
Figura 2.13 - Curva de polarização potenciodinâmica do AISI 316 imerso em 0,5 M H ₂ SO ₄ . PONTTHIAUX <i>et al</i> (2004).	36
Figura 2.14 – Microestrutura do aço superduplex UNS S32750. Fase austenita mais clara e a fase ferrita mais escura. TAVARES <i>et al</i> (2006).....	38
Figura 2.15 – Corte no diagrama ternário Fe-Cr-Ni para proporção de 70% de Fe. Área indicada representa a inclusão do nitrogênio na liga. Adaptado de ALVAREZ-ARMAS (2008).	38
Figura 2.16 – Curva de impacto Charpy. Os ensaios foram realizados na direção transversal à direção de laminação. CHARLES (1991).....	40
Figura 3.1 – (a) Amostras usadas nos ensaios de ARN e (b) outros ensaios.....	42
Figura 3.2 – Tribômetro do tipo pino-no-disco empregado nos ensaios de tribocorrosão.....	43
Figura 3.3 – Porta-amostras usado nos ensaios de tribocorrosão.	44
Figura 3.4 – Tribômetro do tipo pino-no-disco preparado para ensaios de tribocorrosão.....	45
Figura 3.5 – Circuito eletrônico usado para compatibilizar o sinal digital entre a placa de interface e o inversor de frequência.....	46

Figura 3.6 – Circuito eletrônico de condicionamento de sinal e célula de carga instalados no tribômetro do tipo pino-no-disco.....	47
Figura 3.7 – Tela do programa de controle do tribômetro.	48
Figura 3.8 – Tela do programa para sincronização dos arquivos do tribômetro e do potenciostato.	48
Figura 3.9 - Curva de calibração da velocidade de rotação da amostra.....	49
Figura 3.10 – Curva de calibração da força medida pela célula de carga.....	50
Figura 3.11 - Cubo de combinações de fatores em um planejamento fatorial 2^3	54
Figura 4.1 – Potencial de circuito aberto durante 24 horas com velocidade de rotação de 50 rpm em condição aerada.....	60
Figura 4.2 – Curva de polarização com velocidade de varredura igual a 1,0 mV/s.....	61
Figura 4.3 – Curva de polarização com velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s.....	62
Figura 4.4 - Potencial de circuito aberto com a variação da velocidade de rotação do eletrodo rotatório.....	63
Figura 4.5 – Potencial de circuito aberto versus a raiz quadrada da velocidade de rotação. Reta obtida por aproximação por mínimos quadrados.....	64
Figura 4.6 - Transientes de corrente potenciostáticas medidas em eletrodos pré-polarizados catodicamente. ..	65
Figura 4.7 - Densidade de carga de passivação durante o primeiro segundo do degrau de potencial.....	66
Figura 4.8 - Potencial de circuito aberto com aplicação e retirada da carga aplicada. Velocidade de rotação de 50 rpm.	67
Figura 4.9 – Detalhe do potencial de circuito aberto com a retirada da carga aplicada.....	67
Figura 4.10 – Potencial de circuito aberto com pré exposição ao meio por 1 hora, carga aplicada de 2,2 N e velocidade de rotação de 150 rpm.....	70
Figura 4.11 - Diagrama de Pourbaix do cromo a 25°C com região passiva destacada em verde. Adaptado de BEVERSKOG e PUIGDOMENECH, 1997.	71
Figura 4.12 - Diagrama de Pareto para E_c-E_{pc} ($\alpha = 5\%$).....	72
Figura 4.13- Efeitos principais para E_c-E_{pc}	73
Figura 4.14 - Diagrama de Pareto para E_c ($\alpha = 5\%$).....	74
Figura 4.15 - Efeitos principais para potencial de circuito aberto E_c	74
Figura 4.16 - Representação esquemática da relação carga aplicada e área de contato entre a amostra e o contra-corpo.....	75
Figura 4.17 - Variação do valor de potencial E_{pc} com o tempo de imersão no eletrólito.....	76
Figura 4.18 - Variação do valor de potencial E_c com a carga aplicada.....	76
Figura 4.19 - Diagrama de Pareto para E_f-E_c ($\alpha = 5\%$).....	77
Figura 4.20- Efeitos principais para E_f-E_c	77
Figura 4.21 - Variação do valor de potencial E_f com carga aplicada.....	78
Figura 4.22 - Potencial de circuito aberto com diferentes cargas aplicadas.	79
Figura 4.23 - Circuito equivalente para a resistência de polarização na presença de filme passivo e metal ativo.	80

Figura 4.24 - Regressão linear para cálculo de R_p . Tempo de exposição de 3 horas, carga de 2,2 N e velocidade de rotação de 50 rpm.	81
Figura 4.25 - Diagrama de Pareto para R_p ($\alpha = 5\%$).	82
Figura 4.26 - Efeitos principais para valor de R_p	82
Figura 4.27 - Diagrama de Bode - Módulo da impedância versus frequência.	84
Figura 4.28 - Diagrama de Pareto para o módulo da impedância a 1Hz ($\alpha = 5\%$).	85
Figura 4.29 - Efeitos principais para o módulo da impedância a 1 Hz.	86
Figura 4.30 - Diagrama de Bode – Ângulo de fase versus frequência.	86
Figura 4.31 - Diagrama de Pareto para o maior ângulo de fase ($\alpha = 5\%$).	88
Figura 4.32 - Diagrama de Pareto para a frequência do maior ângulo de fase ($\alpha = 5\%$).	88
Figura 4.33 – Coeficiente de atrito. Tempo de exposição de 1 hora, carga de 7,3 N e velocidade de rotação de 50 rpm.	89
Figura 4.34 - Diagrama de Pareto para o coeficiente de atrito ($\alpha = 5\%$).	90
Figura 4.35 - Efeitos principais para o coeficiente de atrito.	91
Figura 4.36 – Amostra de UNS S32750 ao fim de ensaio de tribocorrosão, ainda montada no porta-amostras, imerso em solução de 3,5 % NaCl.	92
Figura 4.37- Micrografias da região atritada no UNS S32750. Setas indicam o sentido do atrito. Ampliações de (a) 40 X e (b) 1000 X.	92
Figura 4.38 – Ilustração esquemática de fluxo de material e reações num sistema de tribocorrosão envolvendo um metal passivo (1º Corpo), um contracorpo inerte (2º Corpo) e um 3º corpo (detritos). As setas indicam os possíveis fluxos de material. O contracorpo destaca partículas do metal (1) que podem em seguida serem ejetadas diretamente do contato (2) ou transferidas para o 3º corpo (3). As partículas do 3º corpo podem aderir ao contracorpo (4), ao metal (6) ou podem ser fragmentadas em partículas menores (5). Uma vez atingido o tamanho crítico, as partículas podem ser ejetadas do contato (7). A corrosão ocorre em dois lugares: nas partículas do 3º corpo durante a fragmentação (8) e no 1º corpo, depois do destacamento da partícula (9). Adaptado de MISCHLER (2008).	93
Figura 4.39 - Potencial de circuito aberto com diversas cargas aplicadas. Velocidade de rotação de 50 rpm.	95
Figura 4.40 - Potencial de circuito aberto versus carga aplicada.	96
Figura 4.41 - Diferença entre medidas de potencial de circuito aberto: $E_c - E_{pc}$	97
Figura 4.42 - Diferença entre medidas de potencial de circuito aberto: $E_f - E_c$	98
Figura 4.43 – Diagrama de Bode - Módulo da impedância versus frequência para diversas cargas aplicadas.	99
Figura 4.44 - Gráfico de Bode – Ângulo de fase versus frequência.	100
Figura 4.45 - Diagrama de Nyquist - Componentes imaginária versus real da impedância. Observar que o carregamento mecânico reduz muito o módulo da impedância.	101
Figura 4.46 - Diagrama de Nyquist - Componentes imaginária versus real da impedância de ensaios sob atrito a diversas cargas.	101
Figura 4.47 - Módulo da impedância a 50 mHz e potencial de corrosão versus carga aplicada.	102

Figura 4.48 - Varredura de potencial e coeficiente de atrito para ensaio com carga de 3,5 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.	103
Figura 4.49 - Varredura de potencial e coeficiente de atrito para ensaio com carga de 7,6 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.	104
Figura 4.50 - Varredura de potencial e coeficiente de atrito para ensaio com carga de 10,4 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.	104
Figura 4.51 - Curvas de polarização com e sem atrito. Velocidade de varredura de 1 mV/s e velocidade de rotação de 50 rpm.	106
Figura 4.52 – Registro temporal do potencial e corrente obtidos por ARN e o coeficiente de atrito com carga de 4,9 N.	108
Figura 4.53 - Registro temporal do potencial e corrente obtidos por ARN e o coeficiente de atrito com carga de 6,5 N.	108
Figura 4.54 - Força de atrito e coeficiente de atrito versus carga aplicada.....	109
Figura 4.55 - Evolução do potencial médio e da corrente média versus a carga aplicada em ensaio de ARN....	110
Figura 4.56 – Evolução da carga elétrica com o tempo, após o carregamento.....	111
Figura 4.57 – Detalhe da evolução da carga elétrica com o tempo, após o carregamento. Para facilitar a visualização foi adicionado 0,005 C a cada curva em relação à curva imediatamente a baixo.....	111
Figura 4.58 – Ampliação do registro temporal de ARN com carga de 2,2 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.....	113
Figura 4.59 - Ampliação do registro temporal de ARN com carga de 7,6 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.	113
Figura 4.60 – Ampliação do registro temporal de ARN com carga de 9,7 N. Velocidade de rotação de 50 rpm.....	114
Figura 4.61 - Corrente x Potencial de 20 s de ensaio de ARN sem e com 6,5N de carga aplicada.....	115
Figura 4.62 - Corrente x Potencial medidos entre 7150 e 7200 s de ensaio de ARN com carga aplicada e velocidade de rotação de 50 rpm.....	116
Figura 4.63 - Potência eletroquímica por volta versus carga aplicada.	117
Figura 4.64 - Impedância e defasagem angular obtidas a partir de ensaios de ARN.	118
Figura 4.65 - DEP da força de atrito para cargas de 2,2 N, 7,6 N e 9,7 N. Os coeficientes β são resultado de aproximação por mínimos quadrados da lei de potência $Pf \propto f^{-\beta}$. Velocidade de rotação de 50 rpm.....	119
Figura 4.66 - DEP da corrente para cargas de 2,2 N, 7,6 N e 9,7 N. Os coeficientes β são resultado de aproximação por mínimos quadrados da lei de potência $Pf \propto f^{-\beta}$. Velocidade de rotação de 50 rpm.....	120
Figura 4.67 - DEP do potencial para cargas de 2,2 N, 7,6 N e 9,7 N. Os coeficientes β são resultado de aproximação por mínimos quadrados da lei de potência $Pf \propto f^{-\beta}$. Velocidade de rotação de 50 rpm.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex. NILSSON (1997).	39
Tabela 3.1 - Composição química do aço UNS S32750. TAVARES et. al. (2006).	41
Tabela 3.2 - Composição das condições iniciais para cada um dos ensaios do planejamento fatorial 2^3 .	54
Tabela 3.3 – Parâmetros usados no planejamento fatorial 2^3 com réplica.	55
Tabela 3.4 – Condições de cada ensaio do planejamento fatorial.	56
Tabela 4.1 - Resultados das medidas de dureza do aço UNS S32750.	59
Tabela 4.2 – Medidas do Potencial de circuito aberto.	70
Tabela 4.3 – Diferenças relativas de potencial.	72
Tabela 4.4 - Medidas da Resistência de Polarização (R_p).	81
Tabela 4.5 – Módulo da impedância à frequência de 1 Hz.	84
Tabela 4.6– Maior ângulo de fase.	87
Tabela 4.7 – Frequência do maior ângulo de fase medida.	87
Tabela 4.8 - Média das últimas 2000 medidas da força de atrito e o respectivo coeficiente de atrito calculado.	90
Tabela 4.9 – Relação de cargas utilizadas.	94

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Tribologia e Tribocorrosão	18
2.1.1 <u>Tipos de sistemas tribológicos e tribômetros</u>	20
2.1.2 <u>Sinergia Mecânica – Eletroquímica</u>	22
2.2 Eletroquímica em ensaios de tribologia	24
2.2.1 <u>Potencial de circuito aberto</u>	27
2.2.2 <u>Amperometria de resistência nula</u>	28
2.2.3 <u>Espectroscopia de Impedância eletroquímica</u>	32
2.2.4 <u>Varredura Potenciodinâmica</u>	35
2.3 Aços duplex e superduplex	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Material	41
3.2 Preparo das amostras	42
3.3 Soluções	43
3.4 Equipamentos	43
3.5 Projeto mecânico do porta-amostras	44
3.6 Instrumentação e Automação	45
3.6.1 <u>Calibração</u>	49
3.7 Ensaios realizados	50
3.7.1 <u>Ensaios de caracterização</u>	51
3.7.2 <u>Planejamento fatorial</u>	52
3.7.3 <u>Ensaios detalhados</u>	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 Ensaios de caracterização	59
4.1.1 <u>Ensaio de dureza e rugosidade</u>	59
4.1.2 <u>Medida de potencial de circuito aberto</u>	60
4.1.3 <u>Curvas de polarização</u>	61
4.1.4 <u>Eletrodo rotatório</u>	63
4.1.5 <u>Tempo de repassivação</u>	64

4.2 Planejamento fatorial	68
4.2.1 <u>Potencial de circuito aberto</u>	69
4.2.2 <u>Resistência de polarização</u>	79
4.2.3 <u>Impedância eletroquímica</u>	83
4.2.3 <u>Força e coeficiente de atrito</u>	89
4.3 Ensaios detalhados	93
4.3.1 <u>Potencial de circuito aberto</u>	94
4.3.2 <u>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</u>	98
4.3.3 <u>Varredura Potenciodinâmica</u>	103
4.3.4 <u>Amperometria de resistência nula (ARN)</u>	107
5 CONCLUSÕES	122
6 TRABALHOS FUTUROS	124
7 REFERÊNCIAS	126
APÊNDICE A	132
APÊNDICE B	135

INTRODUÇÃO

A importância dos aços inoxidáveis superduplex aumentou nos últimos anos uma vez que a demanda de materiais com maior resistência mecânica e à corrosão foi impulsionada devido aos avanços da engenharia. O projeto de equipamentos que trabalham em ambientes cada vez mais agressivos, como por exemplo, a produção de petróleo do pré-sal brasileiro em águas ultraprofundas, têm tornado economicamente viável a utilização destas ligas em diversas aplicações. Assim, estes novos tipos de aço inoxidável vêm sendo desenvolvidos com o intuito de apresentarem melhores características mecânicas e de resistência à corrosão quando comparados as ligas tradicionais e, conseqüentemente, a demanda por informações sobre estes materiais também têm crescido.

Entretanto, estes materiais são relativamente novos e pouco foi estudado a respeito do seu comportamento em corrosão nos meios de interesse da indústria petroquímica. Desta forma, torna-se necessário a investigação do comportamento destes materiais sob os mais diversos tipos de ambiente, pois apesar da alta resistência à corrosão, estes aços não são imunes à corrosão localizada. De fato a sua resistência à corrosão se deve à formação de um filme passivo superficial que pode ser removido, por exemplo, pelo atrito.

O objetivo desta dissertação é apresentar o desenvolvimento de um equipamento para ensaios de tribocorrosão e os resultados experimentais obtidos com este equipamento. Realizou-se um estudo sobre o comportamento do aço superduplex UNS S32750 submetido à solicitações de tribocorrosão, simulando condições que este aço irá enfrentar quando empregado, por exemplo, na indústria de petróleo.

Nestas aplicações, as principais formas de degradação desses materiais são o desgaste mecânico e a corrosão, que são problemas a princípio distintos, mas que se interrelacionam. Apesar das suas diferenças, causam os mesmos problemas de integridade em equipamentos: falhas estruturais devido à perda de material e grandes custos de manutenção e de substituição de equipamentos degradados. Estes dois processos envolvem diversos mecanismos mecânicos e eletroquímicos que quando combinados se amplificam, aumentando consideravelmente o dano

estrutural. A combinação destes fatores é principalmente observada quando a liga metálica depende da passividade para ser resistente à corrosão, como é o caso dos aços inoxidáveis.

Estes aços apresentam uma característica específica, que é a formação de uma camada superficial passiva formada de óxidos, que lhes confere uma maior resistência à corrosão. Mas, esta camada superficial é bastante afetada quando o material está sujeito a intervenções mecânicas, como o atrito, permitindo o contato do meio corrosivo com o metal nu. Esta interação entre o atrito e a corrosão pode provocar um efeito cíclico de remoção/repassivação desta camada passiva que se manifesta como uma corrosão localizada.

Nos capítulos subsequentes serão apresentadas uma breve revisão bibliográfica realizada sobre o tema, os materiais e métodos experimentais utilizados nos ensaios realizados, incluindo a adaptação feita em um tribômetro do tipo pino-no-disco para realização de ensaios de tribocorrosão. A seguir encontram-se os resultados e discussões e, finalmente, as conclusões dos ensaios realizados no Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da UERJ.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tribologia e Tribocorrosão

Tribologia vem do grego “tribos” que significa atrito e “logia” que significa estudo, ciência. Segundo o dicionário Aurélio, tribologia significa a “Ciência e tecnologia do atrito de superfícies em contato, animadas de um movimento relativo”. Mas existe, na comunidade científica, um conceito mais amplo e, portanto, pode-se dizer que a tribologia também envolve estudos em lubrificação e desgaste.

Na seleção de materiais para aplicações em engenharia, especialmente onde a corrosão é um problema, os aços inoxidáveis são preferidos em relação a outras ligas devido a sua resistência à corrosão dada pela formação contínua de uma camada passiva, composta de óxidos, na sua superfície. Entretanto, em diversos sistemas, os materiais expostos a um meio corrosivo também formam um sistema tribológico, estando simultaneamente sujeitos a solicitações mecânicas e eletroquímicas. Sob estas condições não é possível determinar a taxa de degradação do material simplesmente levando-se em conta o desgaste mecânico ou somente a corrosão do material. Existe uma sinergia entre os dois mecanismos que geralmente resulta numa aceleração do processo de degradação global do material num processo conhecido como tribocorrosão. Nestas condições, até mesmo ligas altamente resistentes à corrosão, como é o caso da liga UNS S32750, podem se degradar rapidamente.

Assim sendo, a tribocorrosão é a ciência das transformações superficiais resultantes da interação de cargas mecânicas e reações químicas e eletroquímicas que ocorrem entre elementos de um sistema tribológico exposto a um meio corrosivo. Ou ainda, a tribocorrosão pode ser descrita como uma transformação irreversível de um material, resultado de uma interação físico-química e mecânica que ocorre na superfície do contato tribológico. A tribocorrosão afeta o comportamento quanto ao atrito, ao desgaste e à lubrificação de sistemas tribológicos, conforme LANDOLT *et al.* (2001).

A degradação dos materiais devido à tribocorrosão é afetada por diversos fatores. Na Figura 2.1 alguns destes fatores estão representados.

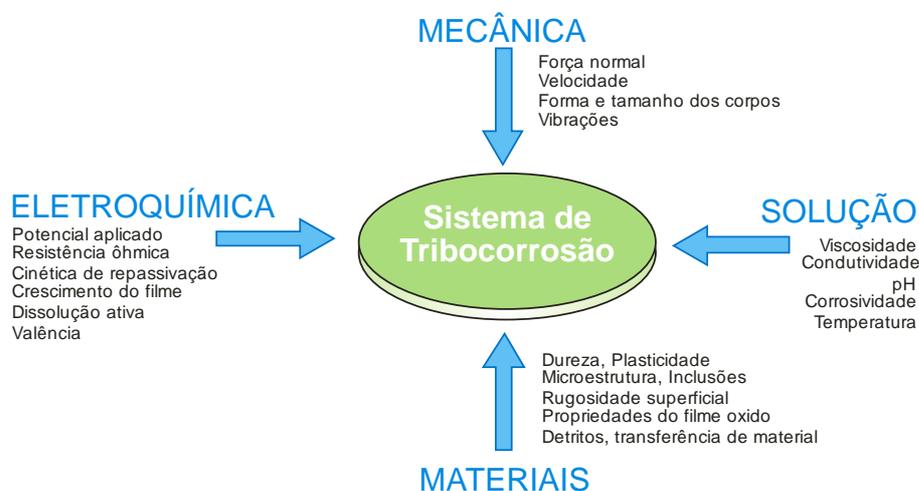


Figura 2.1 – Diagrama esquemático com quatro conjuntos de parâmetros que interferem no comportamento tribocorrosivo de um sistema deslizante sob controle eletroquímico. Adaptado de LANDOLT *et al.* (2001).

Assim, a tribocorrosão combina interações mecânicas e eletroquímicas do corpo, do contra-corpo, da interface e do meio onde estes estão inseridos, incluindo o atrito (fricção), a lubrificação, o desgaste e as reações químicas e eletroquímicas ativadas tribologicamente.

A fim de se reduzir o fenômeno da tribocorrosão é necessário conhecê-lo para controlá-lo, mas infelizmente os seus mecanismos ainda não foram completamente entendidos. Razões para isto não decorrem apenas da complexa interação de fatores eletroquímicos e mecânicos, mas também da dificuldade de caracterização experimental dos fenômenos superficiais induzidos por processos mecânicos e/ou térmicos, ocorridos nos pequenos pontos de contato. Levando-se em conta que a duração de um único contato entre as asperezas dos materiais é pequena e estes contatos ocorrem somente numa pequena área de interface dos dois corpos, até mesmo as técnicas mais avançadas de análises de superfície são insuficientes para caracterizá-los. Além disso, diversos tipos de reações ocorrem ao mesmo tempo e a quantidade de produtos destas reações é muito pequena. Adicionalmente, fases metaestáveis, que podem apresentar um papel importante no contato tribológico, transformam-se em produtos de reação estáveis fora deste contato, dificultando a sua detecção/caracterização.

Assim, técnicas *in situ* são mais apropriadas para realizar investigações de tribocorrosão. No caso de materiais eletricamente condutores expostos a líquidos condutores de íons (eletrólitos), como as soluções aquosas, técnicas triboeletroquímicas oferecem possibilidades interessantes para controlar, *in situ* e em tempo real, as reações de superfície que ocorrem no contato. No entanto, novos desenvolvimentos experimentais são necessários para obter uma visão mais clara dos processos envolvidos. Assim, a tribocorrosão tem sido um ponto de pesquisa básica por mais de 40 anos, e permanecerá assim, pelo menos num futuro próximo.

2.1.1 Tipos de sistemas tribológicos e tribômetros

Existem vários tipos de sistemas tribológicos, sendo estes classificados pela forma com que o atrito é realizado. Os sistemas deslizantes que aplicam atritos unidirecionais ou alternativos podem existir na forma de dois corpos, onde os dois corpos em atrito entram em contato diretamente um com o outro, ou na forma de três corpos, onde o contato é feito indiretamente através de detritos gerados, ou não, pelo atrito entre ambos. Existem também os sistemas vibratórios, que são análogos aos sistemas deslizantes, mas onde a amplitude do atrito é reduzida, da ordem de milímetros. Ainda temos os sistemas rolantes, onde um corpo rola sobre outro, representando, por exemplo, o atrito em rolamentos e, por fim, os sistemas de impacto, também conhecidos como erosão-corrosão, onde pequenas partículas atingem o material em estudo e simulam, por exemplo, o arraste de sólidos em tubulações e bombas em plantas de processo. Na Figura 2.2 temos um resumo desses sistemas.

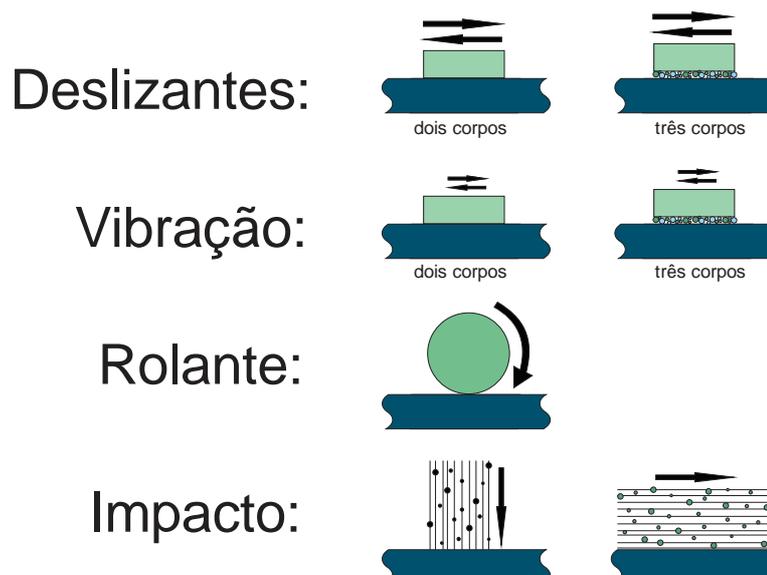


Figura 2.2 - Diferentes tipos de sistemas tribológicos. Adaptado de LANDOLT *et al.* (2001).

Assim, foram desenvolvidos vários tipos de tribômetros¹, a fim de simular cada um desses sistemas e permitir estudar os seus diversos aspectos. Os tipos mais comuns são os tribômetros deslizantes que, de forma geral, apresentam uma construção tipo pino-no-disco ou pino-no-plano. O tipo pino-no-disco simula um sistema unidirecional e o pino-no-plano pode simular um sistema alternativo (mais comum) ou um sistema unidirecional. Esquemas destacando as diferenças construtivas podem ser vistos na Figura 2.3.

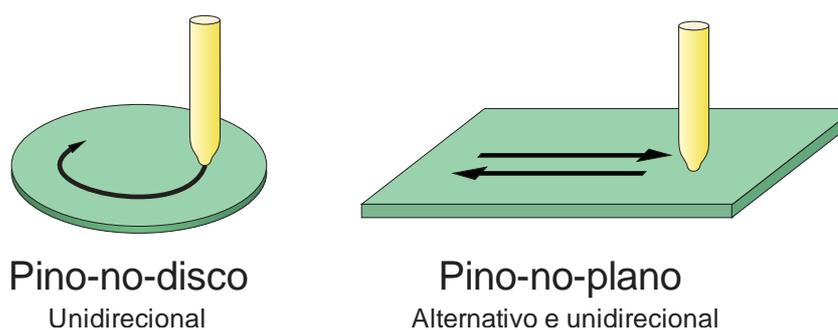


Figura 2.3 - Diferentes conceitos construtivos de tribômetros.

¹ Equipamentos próprios para realização de ensaios de tribologia.

2.1.2 Sinergia Mecânica – Eletroquímica

A sinergia entre as perdas de massa mecânica e eletroquímica é principalmente amplificada em materiais passivos, como os aços inoxidáveis tradicionais ou superduplex.

Estes materiais são mais resistentes à corrosão que os aços comuns devido a um filme de óxido de cromo pouco poroso e insolúvel em água que se forma na superfície do material. Este filme passivo impede o contato do meio corrosivo com o material sub-superficial, denominado de metal base. Mas, quando há algum processo de remoção mecânica de massa, a existência desta camada passiva gera uma amplificação do desgaste mecânico e dos processos eletroquímicos, aumentando a perda global de material. Uma vez que este material esteja sujeito ao atrito, esta camada passiva é removida, expondo o metal base ao meio corrosivo. Considerando que existam condições físico-químicas para tal, este metal é corroído pelo meio até que um novo filme passivo se forme, alterando a superfície do material e afetando o coeficiente de atrito e, conseqüentemente, a forma com que a superfície se comporta sob atrito. Assim, um processo influencia o outro de forma sinérgica, aumentando consideravelmente a degradação do material. Um diagrama esquemático que exemplifica esta sinergia pode ser visto na Figura 2.4.



Figura 2.4 - Diagrama representando a sinergia entre os processos mecânico e eletroquímico.

O diagrama da Figura 2.4 apresenta duas flechas no seu interior para simbolizar que, dependendo da frequência e da intensidade da ação mecânica, podemos verificar uma falta de repassivação, ou uma repassivação parcial, levando a uma modificação do mecanismo prevalente de tribocorrosão. Neste caso, pode ocorrer a dissolução do metal base, gerando detritos que podem transformar o sistema tribológico de dois para três corpos, aumentando a eficiência dos dois processos na deterioração do material.

O procedimento para determinação desta sinergia é determinado pela norma ASTM G 119 – 04. Esta publicação estipula que a perda de massa deve ser medida na condição de interesse e posteriormente experimentos adicionais devem ser realizados para isolar os componentes mecânico e eletroquímico.

Esta sinergia existe em praticamente todos os metais que se passivam, e em especial nas ligas de titânio, KOMOTORI *et al* (2007), aço inoxidável, VIRTANEN *et al* (2008) e ligas cromo-cobalto-molibdênio, MUÑOZ *et al* (2008). Estas ligas possuem grande interesse pois são vastamente utilizadas na engenharia, em implantes ortopédicos, equipamentos industriais, válvulas de plantas de processamento ou na indústria petrolífera, onde a tribocorrosão é uma das principais causas, somada à fadiga, de degradação dos materiais. Neste contexto, a

estabilidade do filme está intimamente relacionada aos aspectos eletroquímicos. Uma boa revisão crítica da interação eletroquímica e tribológica foi realizada por LANDOLT *et al* (2001), embora especialmente desenvolvido para o sistema de deslizamento alternativo (pino-no-plano). Entretanto, os principais modelos podem ser estendidos para outros modos de carregamento, como deslizamento unidirecional, *fretting*, rolamento ou impingimento.

2.2 Eletroquímica em ensaios de tribologia

A corrosão de metais, de forma geral, é uma reação eletroquímica de oxidação do metal. Esta reação é chamada de eletroquímica pois é composta de pelo menos duas semirreações, uma catódica e outra anódica que trocam elétrons a uma distância maior do que um átomo. Assim é necessário que exista um contato elétrico entre as regiões catódicas e anódicas e um eletrólito que possibilite o transporte dos íons produzidos ou consumidos por estas reações.

Assim, a eletroquímica procura separar as regiões catódicas e anódicas em eletrodos distintos para medir a diferença de potencial ou a corrente elétrica produzida por estas reações, com o objetivo de obter informações, por exemplo, sobre a sua cinética. Esta separação também permite que estas reações sejam induzidas ou inibidas pela aplicação de um potencial ou de uma corrente entre os eletrodos, chamado de controle potencioestático ou galvanostático, respectivamente.

As técnicas eletroquímicas desenvolvidas durante décadas para o estudo da corrosão também podem ser aplicadas no estudo da tribocorrosão. De fato, vários autores empregaram medidas de tribologia conjugadas com medidas eletroquímicas para estimar a sinergia entre os fenômenos de desgaste mecânico e corrosão. PONTIAUX *et al* (2004), LANDOLT *et al* (2000), WATSON *et al* (1995) e MISCHLER (2008) fizeram compilações de ensaios utilizados até então e dos resultados que puderam ser obtidos em cada um deles. A grande maioria dos trabalhos adapta o aparato de medidas eletroquímicas a tribômetros existentes, apresentando eletrodos com formatos diversos e células eletroquímicas bastante complexas.

As técnicas eletroquímicas têm a vantagem de serem aplicadas *in situ* e em tempo real com a solicitação tribológica. Por exemplo, uma aplicação interessante é

a determinação da taxa de repassivação após a destruição do filme passivo pelo atrito. Uma vez determinada, ela permite estimar a resistência do material à tribocorrosão de modo análogo ao realizado para outras formas de corrosão localizada como pite e corrosão sob tensão. Entretanto, esta medida está envolta em dificuldades tais como a queda ôhmica entre a área depassivada e o eletrodo de referência, a possibilidade de haver dissolução seletiva em ligas enquanto o metal mais nobre se passiva (por exemplo, dissolução do ferro e simultânea repassivação do cromo) e o conhecimento real da área do eletrodo.

Também é possível, em ensaios de tribocorrosão, determinar o tipo de desgaste existente na interface. De forma geral, podemos ter três possibilidades de contato, como mostrado na Figura 2.5.

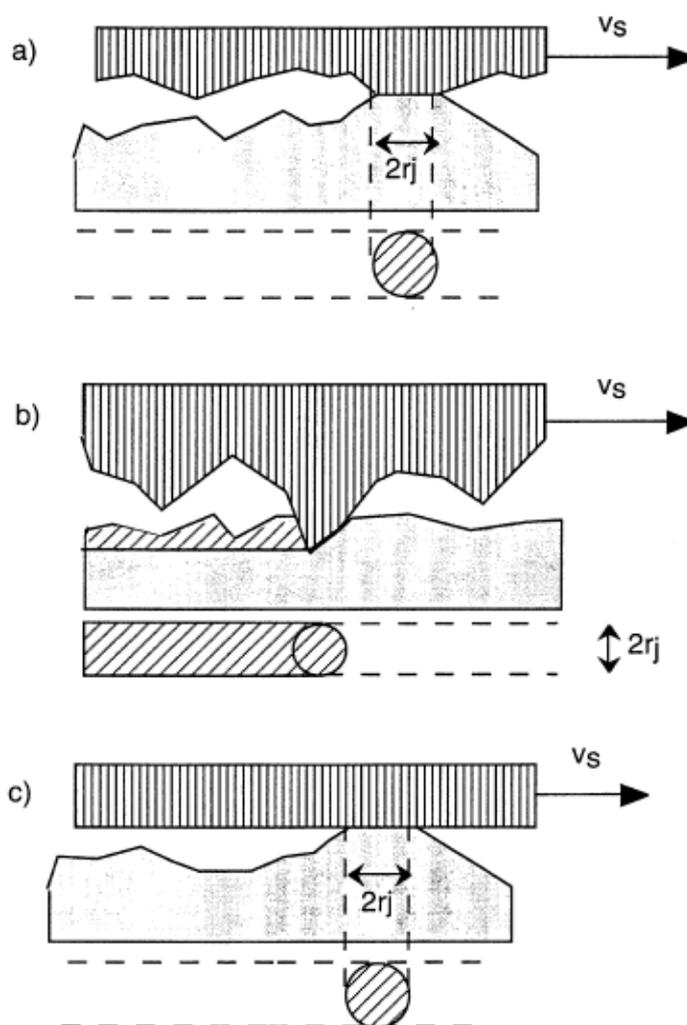


Figura 2.5 - Três modelos para estimar o efeito da força normal na área depassivada. (a) Contato entre duas superfícies rugosas, (b) contracorpo rugoso e corpo liso e (c) contracorpo liso e corpo rugoso. LANDOLT *et al* (2001)

O caso (a) da Figura 2.5 corresponde ao contato entre dois materiais de rugosidades equivalentes. Quando um corpo desliza sobre o outro, as imperfeições superficiais entram em contato durante um curto período de tempo. Esta situação é a base da teoria clássica do desgaste adesivo, onde cada ruptura de contato de irregularidades leva a uma perda microscópica de material. Neste tipo de desgaste, a pressão exercida em cada uma das irregularidades é grande o suficiente para deformar plasticamente e soldá-las (DEARNALEY, 1985). Quando o contato é desfeito, há transferência de material entre a superfície e o contracorpo. Neste caso, a corrente anódica medida por técnicas eletroquímicas é proporcional a $I \propto (A_c)^{1/2}$ onde a área de contato, segundo RABINOWITZ (1965), é dada por:

$$A_c = F_n/H \quad (2.1)$$

onde A_c é a área de contato, F_n a força normal aplicada e H a dureza da superfície da amostra.

O caso (b) da Figura 2.5 corresponde à situação onde um contracorpo rugoso e duro desliza sobre uma superfície relativamente lisa e dúctil, levando ao desgaste abrasivo da última. Neste tipo de desgaste, cada protuberância do contracorpo forma um canal na superfície da amostra. Este caso também possui uma dependência semelhante entre a corrente anódica medida e a área de contato.

O último caso exemplificado, Figura 2.5 (c), corresponde à situação onde um contracorpo liso e bastante duro desliza sobre uma superfície rugosa e relativamente dúctil. Nesta situação, o contato entre as superfícies leva à deformação plástica das asperezas da superfície. Esta relação é caracterizada por uma relação linear entre a corrente e a carga como sendo $I \propto A_c$. De uma forma geral, espera-se que em casos reais o expoente varie entre 0,5 a 1,0 para situações mais gerais.

Existem, ainda, outros modelos mais complexos. O mais relevante neste estudo é o desgaste corrosivo, onde os produtos de corrosão formados na superfície metálica são removidos por ação mecânica. Neste caso o filme óxido se quebra em pequenos pedaços que formam detritos que aumentam consideravelmente a força de atrito.

Várias técnicas eletroquímicas já foram usadas para caracterizar e controlar ensaios de tribocorrosão como, por exemplo, o levantamento de curvas de

polarização por MANHABOSCO *et al*, (2009), a espectroscopia de impedância eletroquímica por ASSIS *et al*, (2006) e o ruído eletroquímico por VIEIRA *et al* (2006), embora o número de artigos publicados ainda seja pequeno como discutido por MISCHLER (2008).

O presente trabalho apresenta uma configuração para a realização de medidas eletroquímicas num tribômetro do tipo pino-no-disco, onde foi desenvolvido um novo porta-amostras, como será discutido em detalhes no capítulo 3. Esta configuração permitiu realizar diversos ensaios, como medir o potencial de circuito aberto, a corrente com um amperímetro de resistência nula, além da espectroscopia de impedância eletroquímica e a varredura potenciodinâmica.

2.2.1 Potencial de circuito aberto

A medida do potencial de circuito aberto é uma das mais simples de serem realizadas, mesmo que os seus resultados não sejam de tão fácil interpretação. Isto se dá porque o potencial de circuito aberto do aço em estudo é estável, do ponto de vista de corrosão, em uma faixa relativamente ampla de potenciais. O ensaio de medição do potencial de circuito aberto se limita à medição da diferença de potencial entre a amostra, chamada de eletrodo de trabalho, e um eletrodo de referência padronizado, ambos imersos em um eletrólito.

Esta medida é um valor médio que representa toda a célula eletroquímica e por isto pode variar se qualquer componente desta célula for alterado. Daí vem a necessidade de se utilizar um eletrodo de referência estável e um eletrólito com comportamento bem conhecido quando se deseja estudar o material do eletrodo de trabalho. Neste caso, a medida do potencial de circuito aberto passa a representar toda a superfície deste eletrodo e qualquer mudança nesta superfície, como a corrosão, o desgaste mecânico, a adsorção ou absorção de espécimes ou a criação de filmes passivos poderá ser detectada pela mudança no potencial medido.

Na Figura 2.6, HENRY *et al* (2009) apresentaram o resultado de um ensaio de potencial de circuito aberto para o aço 316L em meio de H_2SO_4 0,5 M. Os ensaios foram realizados em um tribômetro do tipo alternativo, contra uma esfera de alumina, com carga de 5N. O atrito durou 10 min e a frequência do atrito foi de 1,2 Hz. Neste resultado é possível notar que o potencial evolui para valores mais nobres (positivos)

antes do atrito, região até 300 s, devido à criação do filme passivo, e cai de forma abrupta quando o atrito se inicia, devido ao rompimento do filme passivo do material. A partir dos 900 s, o atrito é interrompido e observa-se uma elevação do potencial, indicando a recuperação do filme passivo.

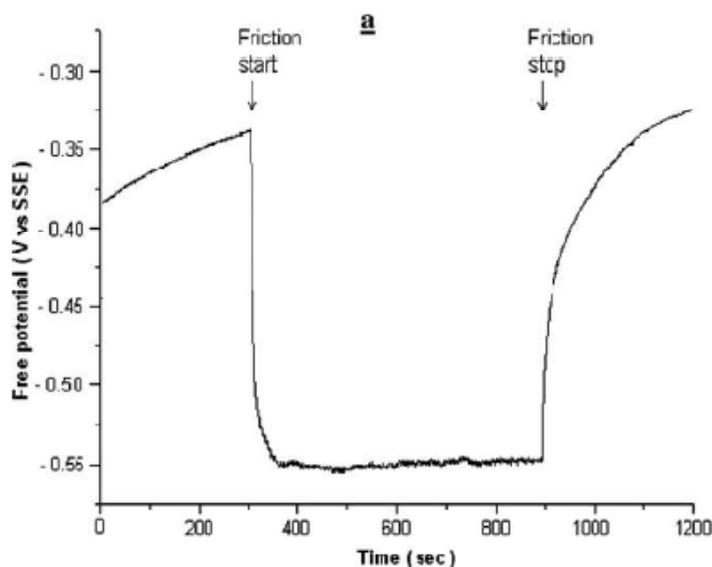


Figura 2.6 - Evolução do potencial de circuito aberto durante teste de fricção. HENRY *et al* (2009).

2.2.2 Amperometria de resistência nula

Um único metal imerso em um eletrólito, sem estar conectado eletricamente a outro, apresenta regiões anódicas e catódicas devido à própria heterogeneidade do material, formando micropilhas eletroquímicas. Estas micropilhas geram uma corrente elétrica no interior deste metal, transferindo elétrons de uma região para a outra.

O objetivo dos ensaios de amperometria de resistência nula (ARN ou do inglês Zero Resistance Ammeter ou ainda ZRA) é de medir, em parte, esta corrente que circula confinada no material. Isto é feito com a adição de um terceiro eletrodo na célula eletroquímica, de mesmo material e com mesmo acabamento da superfície do material em estudo. A conexão elétrica entre os dois eletrodos é, então, feita através do amperímetro de resistência nula, permitindo a medição da corrente elétrica sem gerar uma resistência à sua passagem.

Este ensaio também permite a monitoração do potencial de circuito aberto, bastando para isso medir a diferença de potencial entre um dos eletrodos e o eletrodo de referência, sendo o eletrodo sob desgaste o de maior interesse. O esquema da célula eletroquímica montada para este ensaio pode ser visto na Figura 2.7.

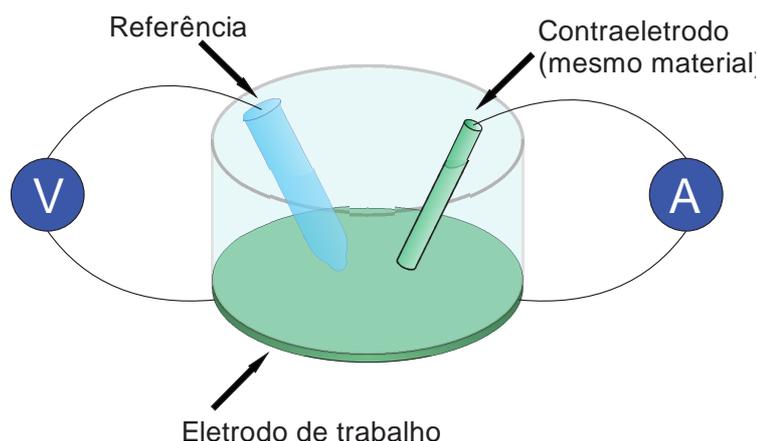


Figura 2.7 - Arranjo experimental para medição com amperímetro de resistência nula.

A utilização desta técnica em ensaios de tribocorrosão é especialmente interessante, pois quando um metal passivo, como o UNS S32750, sofre um atrito localizado e parte do seu filme passivo é removido, esta região atritada torna-se anódica em relação ao resto da superfície da amostra. Assim, se somente esta região da amostra estiver em contato com o eletrólito, o contraeletrodo será a região catódica, tornando possível a medição da corrente elétrica gerada pela repassivação do filme. As figuras 2.8 e 2.9 mostram a densidade de corrente simulada por DÉFORGE *et al* (2006) para um ensaio do tipo pino-no-disco.

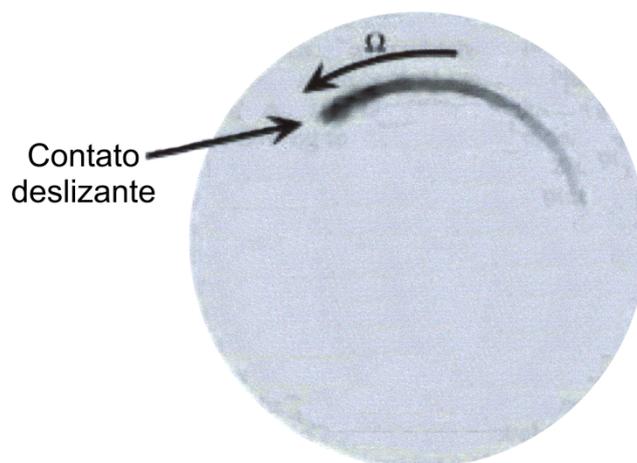


Figura 2.8 – Simulação de corrente durante um ensaio de tribocorrosão em tribômetro do tipo pino-no-disco. Quanto mais escuro, maior a densidade de corrente anódica. DÉFORGE *et al* (2006).

Na Figura 2.8 é visível o “rastro” de corrente após a região onde ocorre o atrito, provocada pela repassivação do filme. Assim, caso a região catódica da amostra (na cor cinza na Figura 2.8) esteja em contato com o eletrólito, haverá uma corrente elétrica entre essas regiões até que o filme se recupere completamente. Quando um contraeletrodo é incluído na célula eletroquímica e este se torna a região catódica, a corrente iônica é distribuída no eletrólito como mostrado na Figura 2.9.

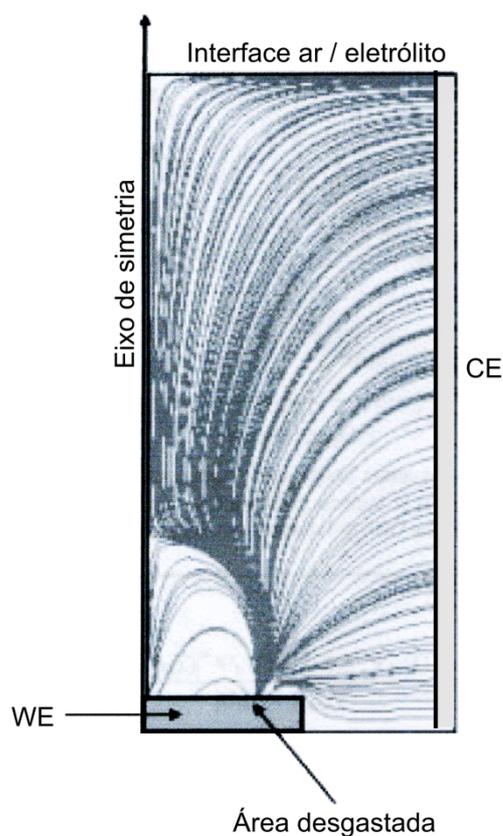


Figura 2.9 – Simulação da distribuição de corrente numa célula convencional de três eletrodos sujeita a um ensaio de tribocorrosão. DÉFORGE *et al* (2006).

A corrente iônica é gerada na região anódica do eletrodo de trabalho (WE), onde é realizado o atrito, se distribuindo pelo eletrólito até terminar na superfície do contraeletrodo (CE). Já a corrente elétrica possui a mesma origem e mesmo destino, mas esta circula através do ARN, onde é medida.

BERRADJA *et al* (2006) realizaram ensaios com o auxílio de um ARN em aços 304L e SS3M imersos em solução de Ringer. Os ensaios foram feitos em um tribômetro do tipo pino-no-plano alternativo, com um contra-corpo de corundum. Já WOOD *et al* (2010) realizaram ensaios com microeletrodos em várias ligas, incluindo o aço superduplex UNS S32205 em um tribômetro de abrasão, onde uma solução com diversos teores de particulado é gotejada no contato entre uma esfera de zircônia e o material em estudo. Na Figura 2.10 temos um dos seus resultados.

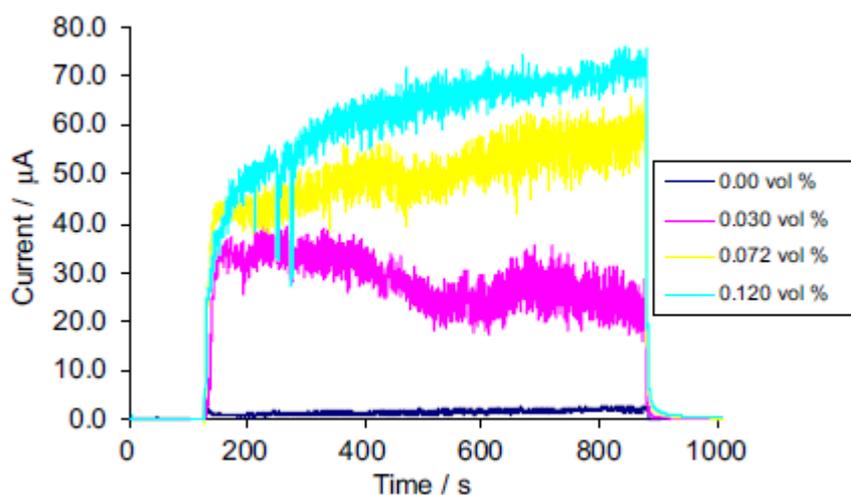


Figura 2.10 - Curvas típicas de corrente para o aço duplex UNS S32205 a diferentes concentrações do abrasivo de SiC em solução de 3,5% de NaCl. WOOD *et al* (2010).

Na Figura 2.10 é possível observar a clara influência da concentração de particulado na corrente medida. O destaque é a curva gerada com solução sem o particulado, que permaneceu a aproximadamente 0 µA.

2.2.3 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Outra técnica bastante conhecida nos estudos de corrosão é a espectroscopia de impedância eletroquímica ou somente impedância eletroquímica. A técnica se resume na aplicação de uma pequena perturbação, geralmente uma diferença de potencial senoidal de baixa amplitude e com diversas frequências, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e a medição da resposta, geralmente na forma de corrente elétrica, entre o eletrodo de trabalho e um terceiro eletrodo, chamado de contraeletrodo, usualmente de um material inerte como a platina.

Na Figura 2.11 é apresentado o esquema de um arranjo para um ensaio de impedância eletroquímica.

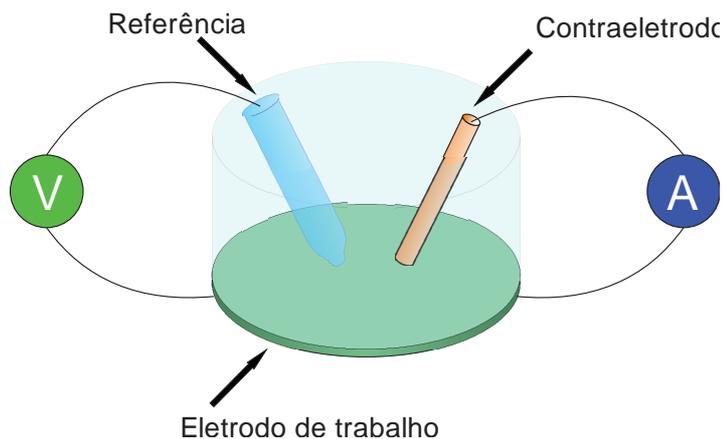


Figura 2.11 – Célula eletroquímica de três eletrodos.

A impedância eletroquímica é calculada segundo:

$$Z(f) = \frac{\Delta E(f)}{\Delta I(f)} \quad (2.2)$$

onde $Z(f)$ é a impedância da célula eletroquímica, $\Delta E(f)$ é a variação de potencial aplicado e $\Delta I(f)$ é a variação da corrente medida, todos em função da frequência de variação do potencial aplicado.

A resposta em corrente pode variar em fase e em amplitude com relação à frequência da excitação e, desta forma, trazer informações globais sobre difusão de espécimes no material em estudo, cinética das reações eletroquímicas, propriedades e integridade de filmes passivos e revestimentos, entre outras.

Os resultados das medidas de impedância podem ser utilizados para criar um modelo de circuito elétrico equivalente que produza resultados semelhantes em forma de impedância elétrica. Assim, cada um dos processos eletroquímicos é modelado como uma associação de resistores e capacitores. Esta prática criou termos que são bastante difundidos na comunidade de eletroquímica como, por exemplo, a resistência de polarização ou do eletrólito ou capacitância de dupla camada.

Um das premissas para o uso da técnica impedância eletroquímica é que o sistema quiescente em estudo deva ser estacionário. Isto quer dizer que as variáveis de controle, sejam em potencial ou corrente, usadas na regulação, devem ser constantes no tempo para o mesmo estímulo. Ou seja, apenas a resposta, de baixa

amplitude, é transiente. Assim o sistema pode ser estacionário do ponto de vista eletroquímico, mas sujeito à rotação e ao atrito provocado por um tribômetro, desde que se atinja um valor estável de potencial de corrosão antes do início dos ensaios.

FRUTOS *et al* (2010) realizaram ensaios de impedância em amostras de aço inoxidável AISI 304 com e sem tratamento superficial. Os ensaios foram realizados em um tribômetro do tipo pino-no-disco, com contra-corpo de corundum, imersos em na solução salina balanceada de Hank (do inglês Hank's Balanced Salt Solution – HBSS).

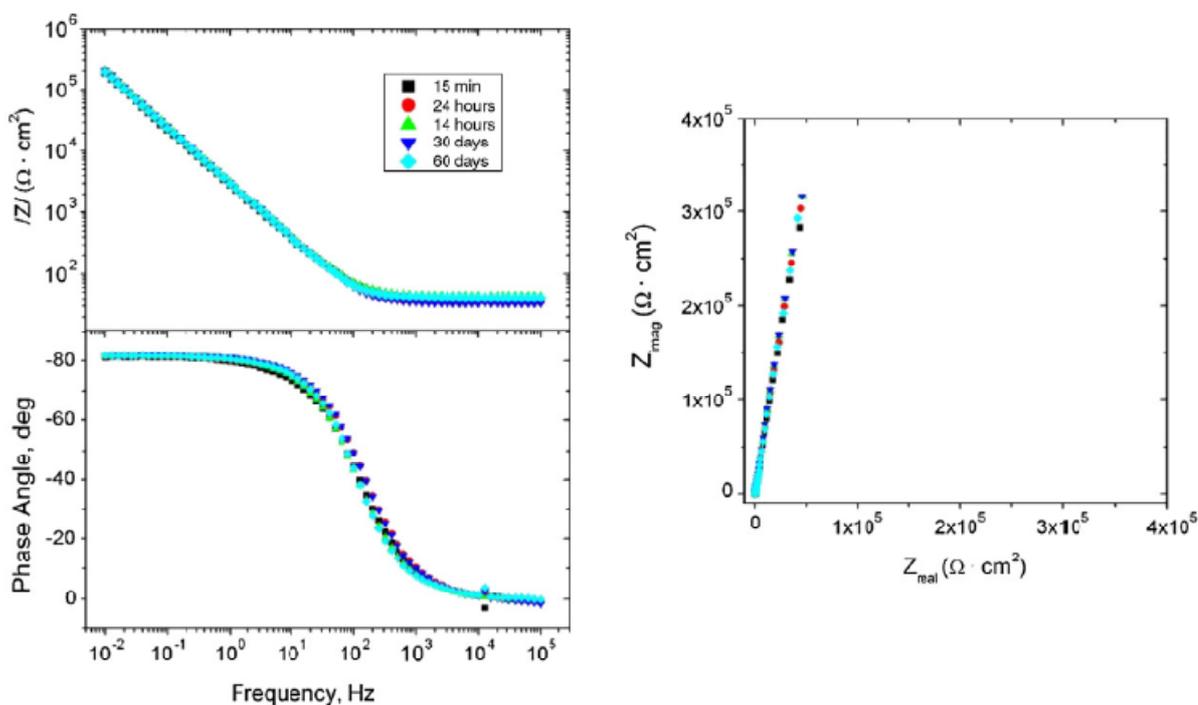


Figura 2.12 – Espectro de impedância eletroquímica de aço com tratamento de superfície e para períodos de tempo de até dois meses de imersão em HBSS. FRUTOS *et al* (2010).

Os resultados apresentados na figura 2.12 indicam que os espécimes apresentaram um comportamento similar, revelando somente uma constante de tempo no diagrama de Bode de fase para todos os períodos de tempo estudados. Também é possível observar que a parte central do diagrama de Bode do módulo da impedância ($|Z|$) apresenta uma inclinação aproximada de $-0,95$ e o ângulo de fase é de aproximadamente -85° independentemente da frequência. Segundo os autores, estas são características típicas de um sistema com comportamento capacitivo.

2.2.4 Varredura Potenciodinâmica

A varredura potenciodinâmica é, dentre os ensaios citados, o mais agressivo à superfície. O ensaio se resume na aplicação de uma variação linear de potencial, que pode variar até alguns volts, entre a amostra, aqui novamente denominada de eletrodo de trabalho, e o eletrodo de referência. Neste ensaio mede-se a resposta em corrente gerada entre o eletrodo de trabalho e um contraeletrodo de material inerte, geralmente a platina, montados com uma configuração de célula eletroquímica idêntica à utilizada nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, mostrada na Figura 2.11.

Esta variação de potencial desloca o equilíbrio eletroquímico da célula, fazendo com que o material passe por regiões onde está protegido catodicamente contra a corrosão, com potenciais abaixo do potencial de corrosão, ou por regiões anódicas, onde podem ocorrer corrosões localizadas metaestáveis, estáveis ou até mesmo a dissolução generalizada do metal.

Os resultados da medição da corrente que circula entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo revelam uma grande quantidade de informações sobre o sistema eletroquímico em estudo. Dentre elas podemos destacar a estimativa da corrente de corrosão, a medida de resistência de polarização, a determinação dos potenciais de corrosão e de formação de pite, entre outros.

PONTHIAUX *et al.* (2004) apresentaram a relação entre a variação de potencial aplicado e o coeficiente de atrito em um ensaio com o AISI 316 imerso em 0,5 M H₂SO₄ e velocidade de 0,126 m/s em um tribômetro do tipo pino-no-disco, com um contra-corpo de corundum. Este resultado pode ser visto na Figura 2.13.

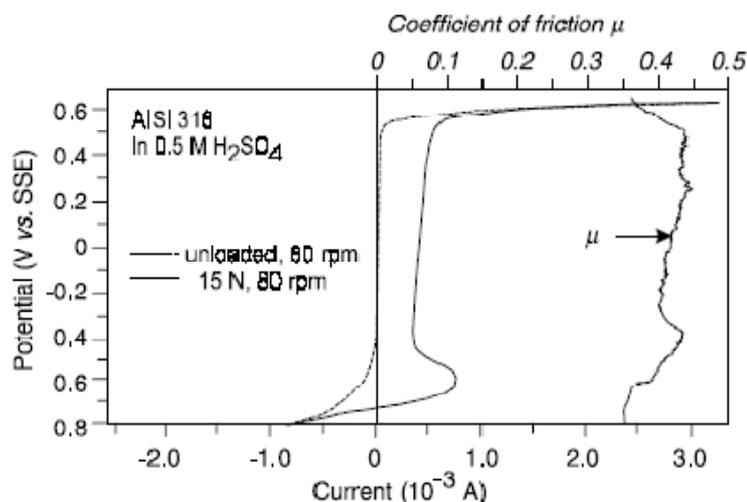


Figura 2.13 - Curva de polarização potenciodinâmica do AISI 316 imerso em 0,5 M H₂SO₄.
PONTIAUX *et al* (2004).

Na Figura 2.13 são apresentadas duas curvas, a primeira é uma curva de polarização sem carga aplicada, e a segunda é o resultado da aplicação de uma carga de 15 N. A curva sem carga apresenta um extenso platô de passivação de -0,5 a +0,5 V_{ecs} ². Abaixo desta faixa de potencial é observado um aumento da corrente em potenciais catódicos, devido à evolução do hidrogênio, e em potenciais acima de 0,5 V_{ecs} , devido à dissolução anódica do metal. No potencial de circuito aberto (-0,6 V_{ecs}) o aço é protegido pelo filme passivo. Quando a carga mecânica é aplicada, a curva muda drasticamente. Uma corrente anódica de 0,5 a 1,0 mA surge na faixa de potencial de -0,7 a +0,5 V_{ecs} , indicando a dissolução do material. Esta corrente I medida pode ser considerada a soma de duas correntes parciais I_t e I_p , onde I_t é a corrente originada da área desgastada, onde o filme foi parcialmente destruído e a superfície é ativa, e I_p , que está relacionada com a superfície não sujeita à fricção e que permanece no estado passivo.

² Volts em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado.

2.3 Aços duplex e superduplex

Os aços inoxidáveis duplex são ligas compostas basicamente de ferro, cromo e níquel e com uma microestrutura composta de duas fases cristalinas distintas, uma austenítica (γ) e outra ferrítica (α), em quantidades significativas (de 30 a 70% da massa) (GUNN, 1997).

A primeira referência a estas ligas apareceu em 1927, quando BAIN e GRIFFITH publicaram dados sobre microestruturas ferríticas/austeníticas. Nos anos seguintes várias siderúrgicas na França, Alemanha e EUA exploraram estas ligas, inicialmente na forma fundida. As suas principais características são a sua alta resistência mecânica, a alta resistência à corrosão por pites e o fato destes aços não serem sensíveis à corrosão intergranular em vários meios corrosivos como são os aços inoxidáveis austeníticos. Apesar de estarem disponíveis desde 1929, quando a primeira liga comercial foi lançada, estes aços começaram a ser utilizados em mais larga escala a partir da década de 1980.

Já os aços superduplex foram desenvolvidos a partir de 1980 com o intuito de resistirem a ambientes altamente agressivos. Assim, a principal diferença entre os aços superduplex e duplex é a maior resistência à corrosão localizada dos primeiros, propriedade esta aumentada pela adição de elementos de liga. Esta propriedade é estimada pelo PREw (número equivalente de resistência ao pite ou do inglês Pitting Resistance Equivalent number). Este parâmetro relaciona a proporção em massa de elementos de liga que elevam a resistência à corrosão localizada e é dado por:

$$\text{PREw} = \% \text{Cr} + 3,3 (\% \text{Mo} + 0,5 \% \text{W}) + 16 \% \text{N} \quad (2.3)$$

Os aços superduplex contém cerca de 25% Cr, 6-7%Ni, 3-4%Mo, 0,2-0,3%N, 0-2%Cu e 0-2%W. As ligas mais novas são caracterizadas por uma composição de 45 a 60 % em volume da fase austenita (γ) que se apresenta em forma de “ilhas” no meio de grãos de ferrita (α). As duas fases apresentam microestruturas diferentes. A primeira apresenta uma microestrutura cristalina conhecida como cúbica de face centrada e a segunda apresenta uma microestrutura cúbica de corpo centrado.

Esta microestrutura complexa, como mostrada na Figura 2.14, é obtida por um controle simultâneo e preciso da composição química da liga e das condições do tratamento térmico aplicado, no caso o recozimento.

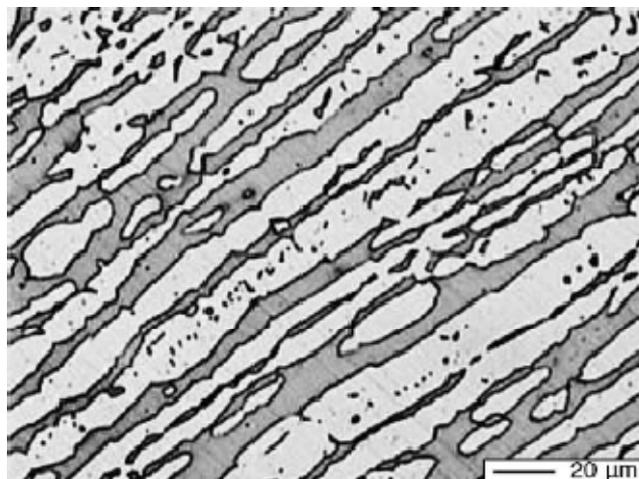


Figura 2.14 – Microestrutura do aço superduplex UNS S32750. Fase austenita mais clara e a fase ferrita mais escura. TAVARES *et al* (2006).

A Figura 2.15 mostra um corte no diagrama ternário de equilíbrio das fases Fe-Cr-Ni mostrando a região de equilíbrio onde as fases austenítica (γ) e ferrítica (α) coexistem.

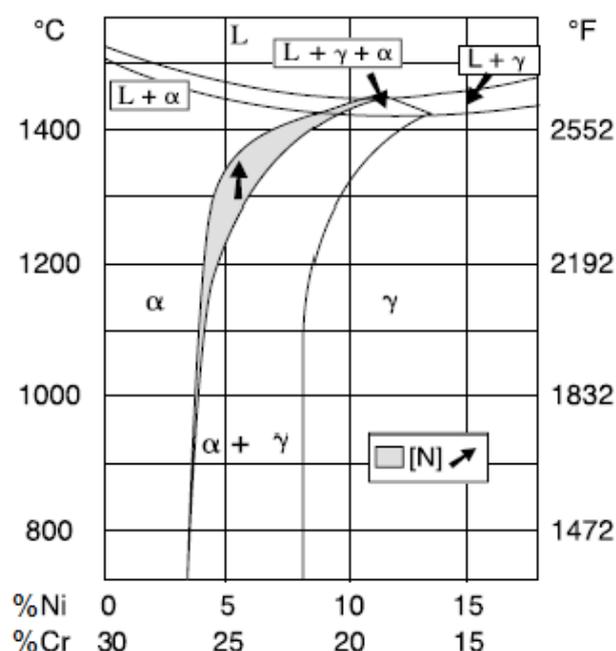


Figura 2.15 – Corte no diagrama ternário Fe-Cr-Ni para proporção de 70% de Fe. Área indicada representa a inclusão do nitrogênio na liga. Adaptado de ALVAREZ-ARMAS (2008).

Na Figura 2.15 observamos que a adição de nitrogênio na liga aumenta a área de equilíbrio das duas fases e que a, aproximadamente, 1430 °C temos a presença da fase líquida (L).

As principais vantagens dessas ligas são suas propriedades mecânicas superiores aos aços inoxidáveis comuns, como pode ser visto na Tabela 2.1 e também uma maior resistência à corrosão.

Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex. Em negrito a liga estudada no presente trabalho. NILSSON (1997).

AISI / UNS	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento Mínimo (%)	Dureza (Vickers)
304 L	210	515-680	45	155
316 L	220	515-690	40	160
S32304	400	600-820	25	230
S31803	450	680-880	25	260
S32750	550	800-1000	25	290

Além das propriedades citadas na Tabela 2.1, os aços duplex e superduplex também possuem uma maior tenacidade que os austeníticos em temperaturas acima de 0°C. Na Figura 2.16 temos o resultado para ensaios de impacto para várias ligas, aqui denominadas como SAF (Sandvik Austenitic Ferritic) 2304 (UNS S32304), SAF 2205 (UNS S31803) e SAF 2507 (UNS S32750). Deve ser destacado que, diferentemente dos aços austeníticos, os aços duplex apresentam transição dúctil-frágil uma vez que este fenômeno é característico da fase ferrítica.

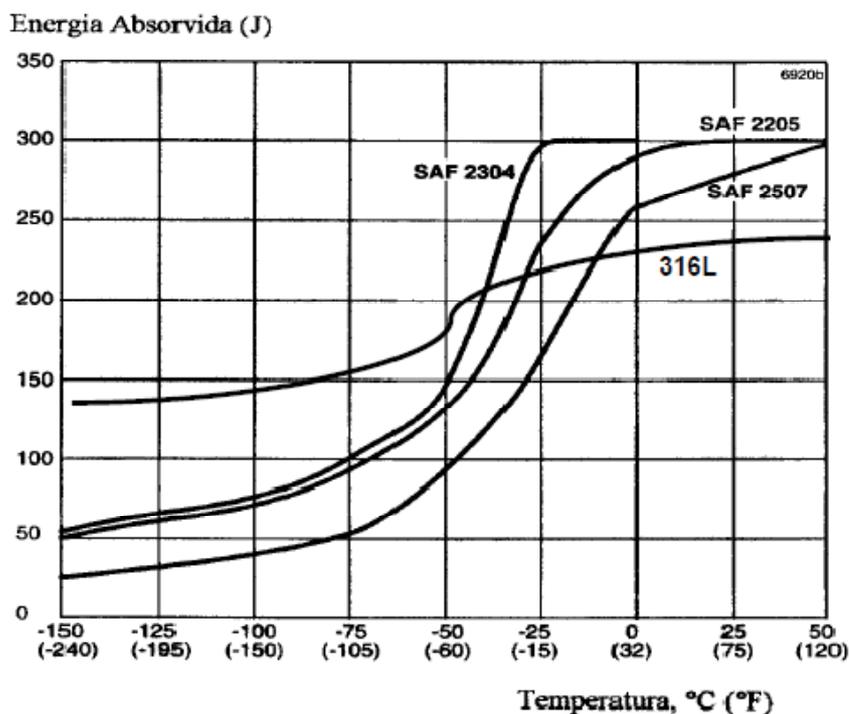


Figura 2.16 – Curva de impacto Charpy. Os ensaios foram realizados na direção transversal à direção de laminação. CHARLES (1991).

Cada uma das fases que compõem o aço superduplex possui composição química, microestrutura cristalina e propriedades distintas. Por exemplo, segundo VIGNAL *et al* (2006), um aço duplex UNS S32304 possui cerca de 5% a mais de cromo na fase ferrítica do que na fase austenítica, enquanto esta, por sua vez possui cerca de 2,5% de níquel a mais. Assim, devido ao seu maior teor de cromo, a fase ferrítica possui uma maior resistência à corrosão e uma maior dureza, enquanto que a fase austenítica é menos afetada durante o atrito.

Apesar da maior resistência à corrosão localizada, estes aços não são imunes à corrosão. Assim, quando sujeitos a solicitações mais críticas, como áreas sujeitas à aeração diferencial (crévice) ou em presença de tensões mecânicas, podem sofrer corrosão localizada. Por este motivo, o interesse tecnológico e científico no estudo destas ligas em situações críticas teve um crescimento considerável nos últimos anos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia experimental empregada nos ensaios realizados no Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Também serão apresentadas as modificações efetuadas em um tribômetro do tipo pino-no-disco, necessárias para a realização destes ensaios.

3.1 Material

O aço inoxidável estudado foi o superduplex UNS S32750 na condição como recebido. O aço foi fornecido pela empresa Multialloy Metais e Ligas Especiais Ltda na forma de barra com seção circular com 61,2 mm de diâmetro e 410 mm de comprimento e um arame com 6,4 mm de diâmetro. A composição química deste aço encontra-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição química do aço UNS S32750. TAVARES *et al* (2006).

Elemento de liga	Percentual em massa (%)
C	0,020
Si	0,340
Mn	0,830
P	0,026
S	<0,001
Cr	24,570
Ni	6,680
Mo	3,750
N	0,260
Fe	Balanço

Como foram realizados diversos tipos de ensaios, o aço foi usinado com diferentes formatos para se adequar a cada ensaio. A maior parte dos corpos de prova utilizados foi obtida por um corte da barra original, que gerou discos com aproximadamente 5 mm de espessura e 60 mm de diâmetro. Para o ensaio de

eletrodo rotatório, uma amostra do arame foi usinado até 5 mm de diâmetro e embutido em um cilindro de Teflon[®] para que fosse adaptada ao sistema de eletrodo rotatório. O contra-eletrodo do ensaio de amperometria de resistência nula (ARN) foi obtido a partir deste mesmo arame.

O contracorpo mecânico utilizado nos ensaios foi uma pastilha de zircônia estabilizada com ítria com a superfície de contato semi-esférica. O contraeletrodo dos ensaios eletroquímicos foi uma tela de platina platinizada.

3.2 Preparo das amostras

Todas as amostras foram lixadas até lixa de granulometria 600 grãos/pol², lavadas com água destilada, limpas com álcool etílico de pureza analítica e secas com ar quente.

Os disco utilizados nos ensaios de ARN, após o preparo superficial descrito, foram ainda recobertos com um adesivo circular de modo a expor à solução eletrolítica somente a área que sofreria o atrito. Esta configuração melhora a separação das correntes anódicas e catódicas que passa pelo potenciostato. A Figura 3.1 mostra as configurações de amostra utilizadas.

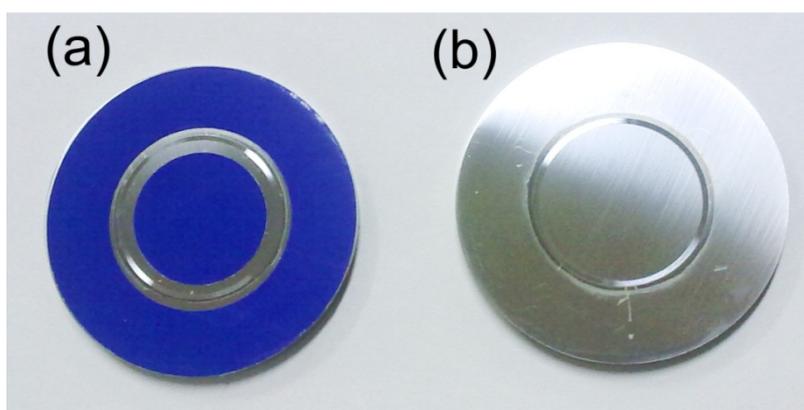


Figura 3.1 – (a) Amostras usadas nos ensaios de ARN e (b) outros ensaios.

3.3 Soluções

A solução aquosa utilizada como eletrólito em todos os ensaios foi de NaCl a 3,5% em massa. Esta solução simula a água do mar, que é um meio muito importante para as aplicações de engenharia.

3.4 Equipamentos

Nos ensaios eletroquímicos foram utilizados os potenciostatos Omnimetra Instrumentos PG-39 com um módulo PG-3901 e um Princeton Applied Research VersaStat 3. Os ensaios com eletrodo rotatório foram realizados com o auxílio do sistema da Princeton Applied Research, Model 616 RDE. Todos estes equipamentos são do Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

As medidas de dureza foram realizadas em um Durômetro Mitutoyo Durotwin modelo DT-10 e as de rugosidade foram realizadas num Rugosímetro mecânico Taylor Hobson modelo Surtronic 3.

O tribômetro utilizado é do tipo pino-no-disco e foi desenvolvido no Instituto Politécnico da UERJ. Para realizar os ensaios presentes neste trabalho, algumas modificações foram feitas neste equipamento e elas serão apresentadas ainda neste capítulo. A Figura 3.2 mostra o tribômetro utilizado neste trabalho, já com a célula eletroquímica adaptada.

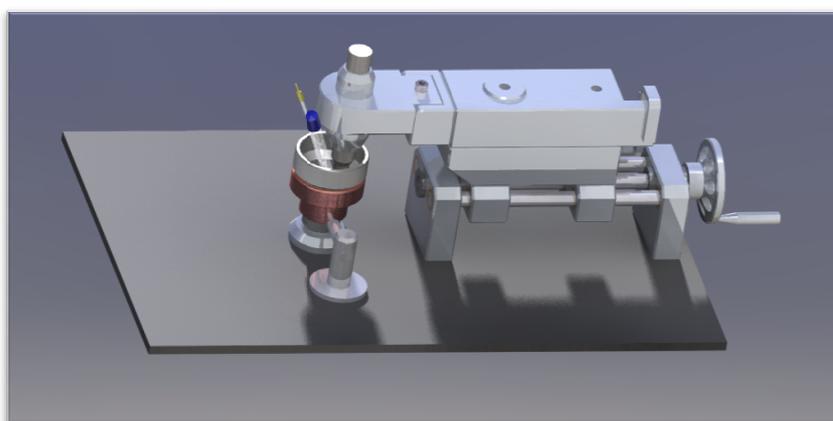


Figura 3.2 – Tribômetro do tipo pino-no-disco empregado nos ensaios de tribocorrosão.

3.5 Projeto mecânico do porta-amstras

Para realizar os ensaios de tribocorrosão foi necessário desenvolver um porta-amstras que permitisse o contato elétrico com o disco rotativo, que é o corpo de prova, e o mantivesse eletricamente isolado do resto da máquina. Além dessas características, este porta-amstras deveria ser estanque para conter o eletrólito. Adicionalmente, também foi considerada a dificuldade de usinagem do material das amostras. Por se tratar de um aço de baixa usinabilidade, procurou-se minimizar o número de operações de usinagem nas amostras. Assim, o porta-amstras foi dimensionado para ter o mesmo diâmetro da barra fornecida. O porta-amstras em corte, com suas principais partes identificadas, pode ser visto na Figura 3.3. Mais detalhes sobre este porta-amstras pode ser visto no Apêndice B, onde se encontram os desenhos gerados no projeto.

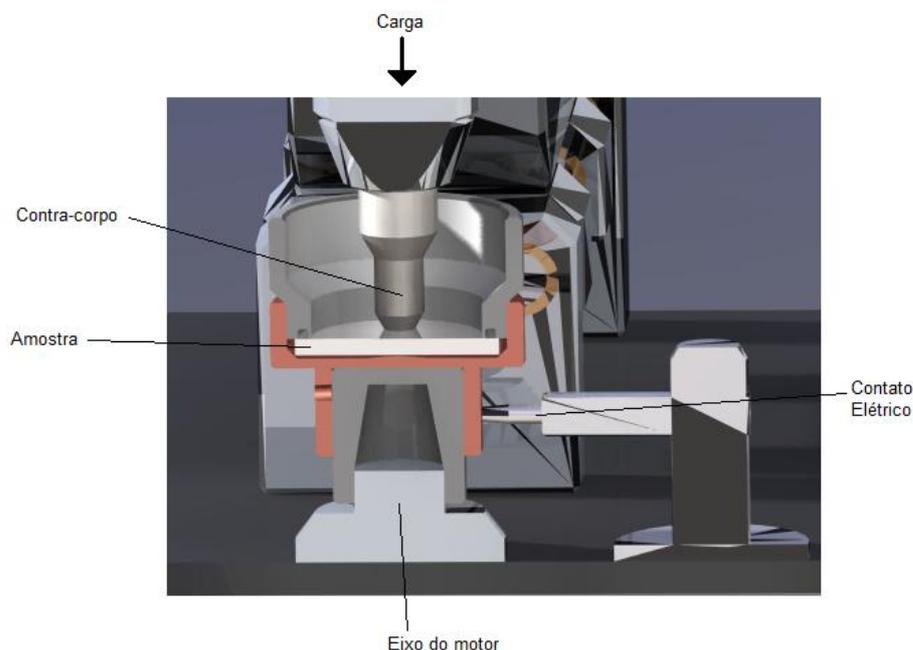


Figura 3.3 – Porta-amstras usado nos ensaios de tribocorrosão.

A peça central mostrada na Figura 3.3 foi feita de cobre para permitir um bom contato elétrico entre a amostra e a ponte de grafite que a liga ao potenciostato. A parte superior e inferior foram confeccionadas em PVC, que é um material isolante e possui uma boa resistência mecânica se comparado com outros polímeros, além de

ser de fácil usinagem. Foi utilizado um anel de vedação do tipo “o-ring” entre a parte superior e a amostra para evitar o vazamento de eletrólito. Na parte interna, o contato do corpo de provas com o cobre é feito em somente um ponto, que está no centro da amostra. Isto evita mau contato e ainda permite que, caso as faces da amostra não sejam perfeitamente paralelas, a face superior sempre esteja paralela ao plano da máquina. Na Figura 3.4 pode ser visto como ficou o sistema.



Figura 3.4 – Tribômetro do tipo pino-no-disco preparado para ensaios de tribocorrosão.

3.6 Instrumentação e Automação

Além da confecção do porta-amostras foi necessário instrumentar e automatizar o equipamento para que fosse possível realizar os ensaios de tribocorrosão. A instrumentação tornou possível o registro computacional, em tempo real, da força de atrito e a automação permitiu o controle do motor da máquina com o uso do inversor de frequência.

Para permitir a aquisição de dados e o controle do equipamento foi utilizada uma placa de interface da National Instruments[®] modelo NI-6221, com uma borneira NI SCC-68 e o programa LabVIEW[®] para criar o aplicativo de interface. O programa criado em Labview[®] permite o controle da partida e da parada do motor que gira a amostra, bem como a sua velocidade de rotação. O sinal de referência de

velocidade varia de 0,4 a 9,6 V, o que equivale às velocidades de rotação de 43 a 1026 rpm.

Foi necessário desenvolver um pequeno circuito para realizar a interligação do inversor de frequência do motor à placa de interface, uma vez que os níveis de tensão não eram compatíveis. Assim, o nível alto gerado pela placa de interface era de somente 5 V e o valor mínimo para ser considerado como nível alto pelo inversor é de 10 V. Deste modo, um circuito intermediário foi criado para aumentar de 5 para 12 V a tensão de saída da placa de interface. O esquema do circuito pode ser observado no Apêndice A e o aspecto final da montagem pode ser visto na Figura 3.5.

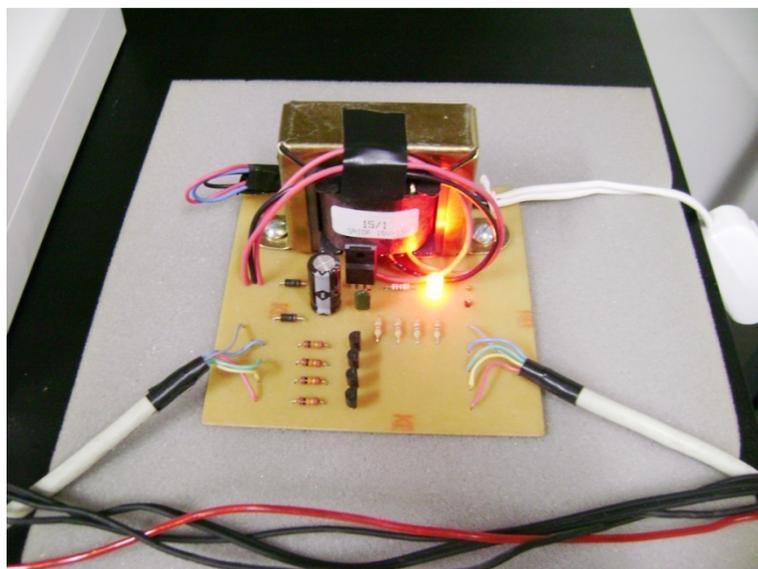


Figura 3.5 – Circuito eletrônico usado para compatibilizar o sinal digital entre a placa de interface e o inversor de frequência.

Além do controle do motor, o programa criado também armazena no computador as medidas obtidas da célula de carga instalada no tribômetro, que são proporcionais à força de atrito gerada entre a amostra e o contra-corpo. A célula de carga utilizada foi do modelo A da Alfa Instrumentos. Esta é uma célula do tipo flexão, com capacidade nominal de 5 kgf, fabricada em alumínio aeronáutico e com quatro extensômetros (*strain gauges*) ligados na forma de uma Ponte de Wheatstone completa.

Outro circuito foi desenvolvido para oferecer alimentação elétrica à célula de carga e amplificar o seu sinal de saída. A célula foi alimentada com 10 V de corrente

contínua a partir de uma fonte independente projetada para reduzir ao máximo a geração de ruído eletromagnético. O sinal de saída foi amplificado aproximadamente 1000 vezes por um amplificador de instrumentação antes de ser lido pela placa de aquisição de dados. Todo este circuito foi acondicionado dentro de uma caixa metálica e todos os cabos utilizados foram blindados para reduzir a influência do ruído eletromagnético gerado pelo inversor de frequência e pelo motor do tribômetro. O aspecto final da montagem deste circuito e a célula de carga utilizada podem ser vistos na Figura 3.6. O desenho esquemático deste circuito é encontrado no Apêndice A.

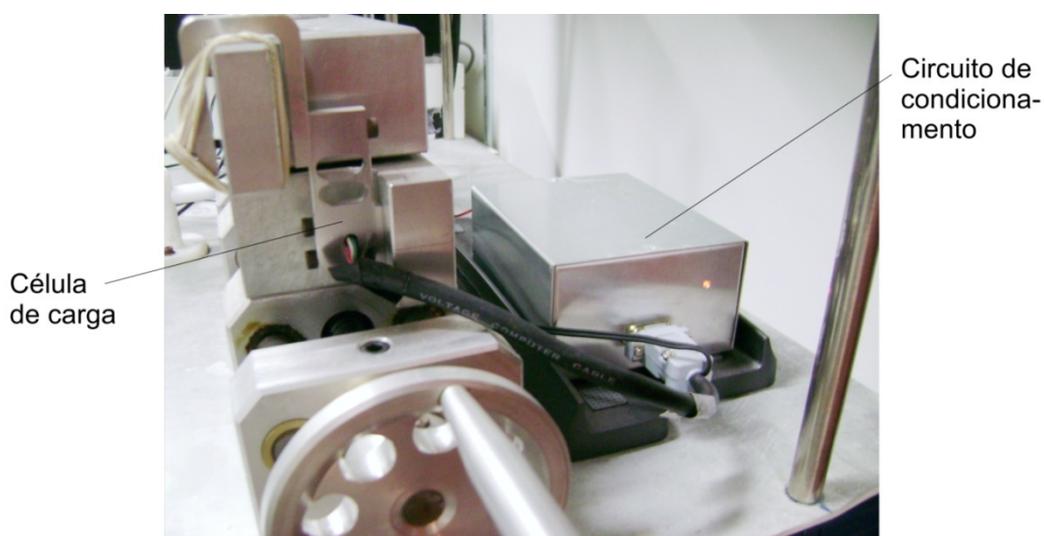


Figura 3.6 – Circuito eletrônico de condicionamento de sinal e célula de carga instalados no tribômetro do tipo pino-no-disco.

No programa de controle, desenvolvido na plataforma LabView[®], são oferecidos dois métodos de término do ensaio. O primeiro ocorre por controle da distância percorrida, de acordo com a norma ASTM G 99 – 1995 e o segundo ocorre por tempo decorrido, este último mais aplicado aos ensaios de tribocorrosão. A tela do programa pode ser visto na Figura 3.7.

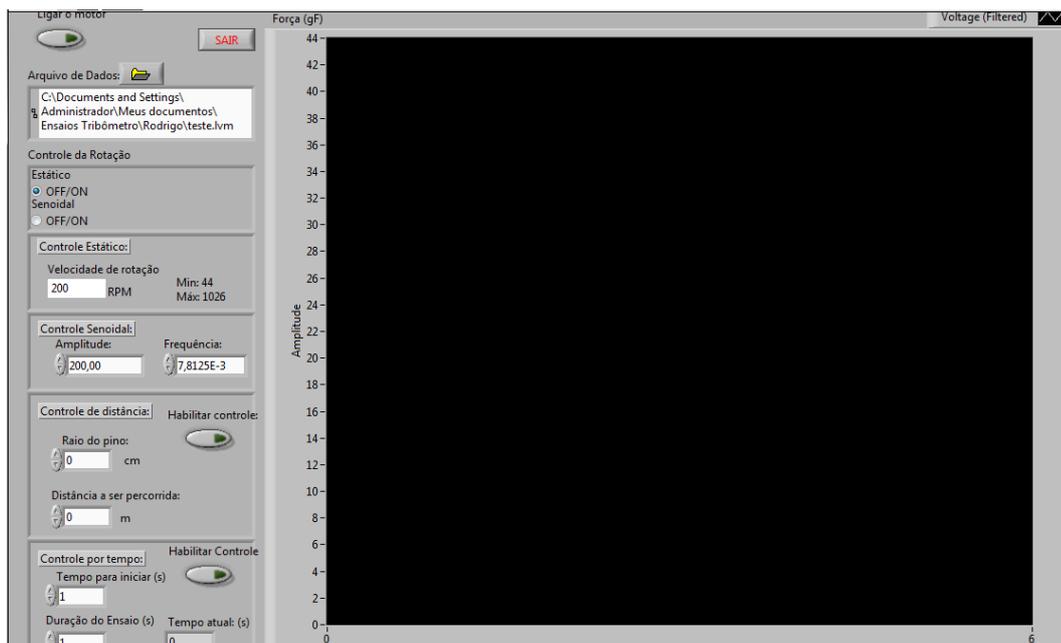


Figura 3.7 – Tela do programa de controle do tribômetro.

Por fim, foi criado um segundo programa que permitiu o sincronismo dos dados obtidos com o programa de controle do tribômetro e dos dados gerados pelo potenciostato. O programa foi criado na plataforma Delphi® e gera arquivos em formato texto a partir dos arquivos originais, permitindo que os dados sejam importados por programas que manipulam dados (ver Figura 3.8).

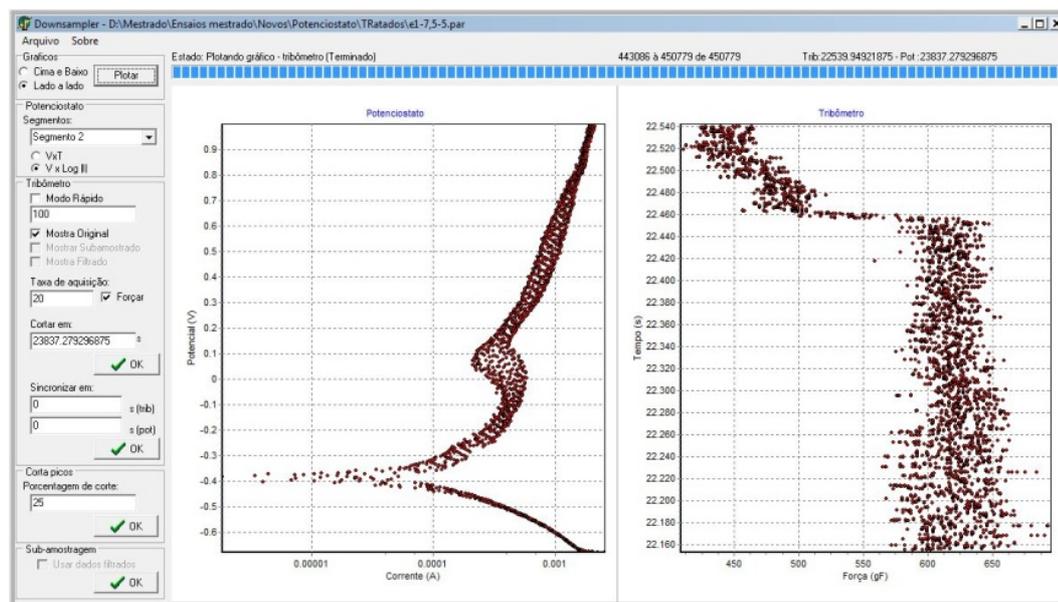


Figura 3.8 – Tela do programa para sincronização dos arquivos do tribômetro e do potenciostato.

3.6.1 Calibração

Após a implementação da instrumentação do tribômetro, foi necessária fazer a calibração do sinal obtido da célula de carga e também da tensão de referência de velocidade. Para a calibração de velocidade de rotação do equipamento foi utilizado um tacômetro ótico da marca Instruterm modelo TDR-100. A curva de calibração obtida está mostrada na Figura 3.9.

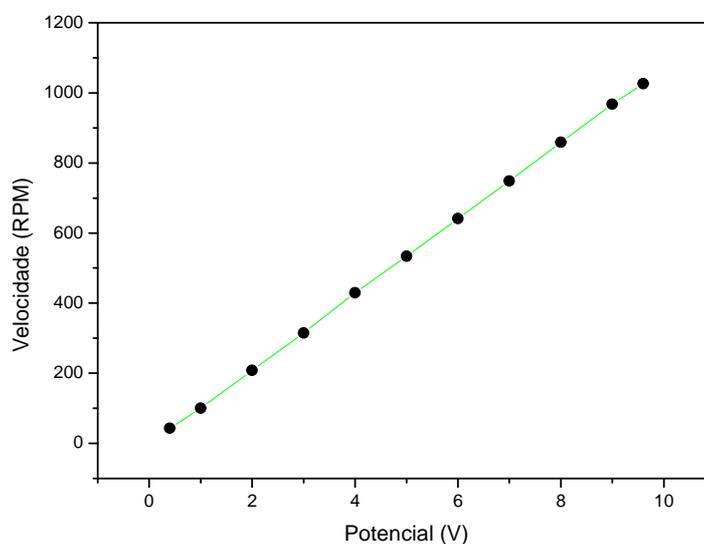


Figura 3.9 - Curva de calibração da velocidade de rotação da amostra.

Para a calibração da célula de carga foram utilizadas massas padrão e uma balança Gehaka BG 2000 com precisão de centésimo de grama. Para que o peso fosse aplicado no sentido transversal, atuando na célula de carga, foi utilizado um sistema constituído de um recipiente metálico e uma roldana. Foram medidos pesos variando de 50 em 50 gf, até aproximadamente 1 kgf. A curva de calibração está apresentada na Figura 3.10.

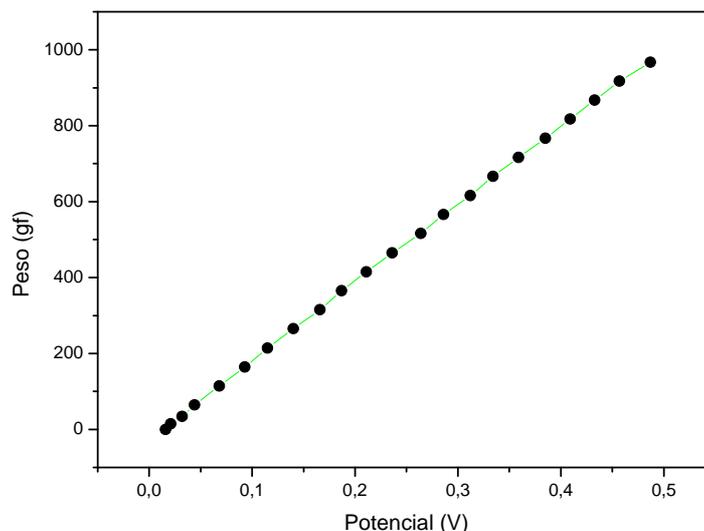


Figura 3.10 – Curva de calibração da força medida pela célula de carga.

3.7 Ensaios realizados

Foram realizados diversos tipos de ensaio neste trabalho, dentre ensaios de tribocorrosão, eletroquímicos e mecânicos. Assim, para facilitar o entendimento, os ensaios foram agrupados em três grupos:

- Ensaios de caracterização;
- Ensaios do planejamento fatorial;
- Ensaios detalhados.

Primeiramente foram realizados ensaios eletroquímicos e mecânicos tradicionais, a fim de caracterizar o material em estudo. Em seguida foi elaborado um planejamento fatorial, onde foram realizados diversos ensaios de tribocorrosão para conhecer os parâmetros mais relevantes para as variáveis em estudo. Por fim, foram realizados ensaios de tribocorrosão mais detalhados para investigar, com detalhes, alguns aspectos observados nos resultados do planejamento fatorial. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

A metodologia experimental utilizado em cada ensaios será apresentada a seguir. Os resultados obtidos serão apresentados e comentados no capítulo 4.

3.7.1 Ensaio de caracterização

Foram realizados ensaios eletroquímicos tradicionais, sem o auxílio do tribômetro, e as medidas de dureza e rugosidade superficial, a fim de caracterizar o material em estudo. Os ensaios realizados foram os seguintes:

- Medida do Potencial de circuito aberto (E_{ocp})

Foram realizados ensaios de monitoramento do potencial de corrosão durante 24 horas. Estes ensaios foram realizados com o auxílio do tribômetro, que manteve a amostra girando, sem entretanto gerar atrito, a 50 rpm durante todo o tempo do ensaio.

- Curva de polarização

Foram realizados ensaios de varredura potenciodinâmica na região anódica, com o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho variando entre -0,1 do potencial de corrosão (E_{corr}) e $1 V_{ecs}$. Foram realizados ensaios a velocidades de varredura de 1,0 mV/s e 0,10 mV/s.

- Eletrodo rotatório

Neste sistema o motor, PAR Model 616 RDE, gira o corpo de prova especialmente feito para este ensaio. Este motor foi programado para aumentar a velocidade de rotação em 300 rpm a cada 5 minutos, entre 0 e 3000 rpm. O potencial de circuito aberto foi então medido durante todo o período. Este ensaio foi realizado para conhecer o efeito do aporte de oxigênio gasoso no potencial de circuito aberto.

- Tempo de repassivação

Foram realizados dois conjuntos de ensaios com o objetivo de determinar o tempo de repassivação da amostra sob aspectos eletroquímicos e mecânicos.

No ensaio eletroquímico, a amostra, montada em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, foi submetida por dois minutos a um potencial de $-1 V_{ecs}$. Então, num intervalo menor que 1ms, o potencial é alterado para um valor determinado, e lá permanece por dez segundos. Durante todo este tempo a corrente entre a amostra e o contra-eletródo é monitorada. Foram realizados ensaios com degraus de potencial de 0; 0,25; 0,5; 0,75 e $1 V_{ecs}$.

No ensaio mecânico, o potencial de circuito aberto da amostra foi monitorado. A amostra, montada no tribômetro, foi posta em rotação a uma velocidade de 50 rpm durante uma hora sem sofrer atrito. Então, a carga foi aplicada durante 5 minutos e novamente retirada, sendo o potencial monitorado por mais uma hora. Foram utilizadas cargas de 2,2 e 7,3 N.

- Ensaio dureza

Também foi medida a dureza do aço usado nos experimentos. Foram realizadas 5 medidas de dureza Rockwell C na superfície de uma mesma amostra, utilizando o penetrador de diamante, com pré-carga de 10 Kgf e carga principal de 150 Kgf.

- Ensaio de rugosidade

Foram realizadas cinco medidas numa mesma amostra na condição em que foram utilizadas nos ensaios de tribocorrosão. Medidas de rugosidade média (R_a) foram realizadas nos sentidos longitudinal e transversal da amostra.

3.7.2 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial permite o estudo das respostas do sistema de interesse, dada a aplicação simultânea de vários fatores (variáveis de entrada) pré-definidos. Uma das principais vantagens deste tipo de arranjo de ensaios é que, segundo BOX *et al* (2005), esta é a forma mais eficiente, em termos de quantidade de ensaios necessários para determinar a influência de um fator em um dado sistema. Outra grande vantagem é a possibilidade de analisar a interação de dois ou

mais fatores, o que não é possível quando somente uma variável de entrada é analisada por vez. A terminologia utilizada na literatura e neste texto é que o termo “fator” representa os parâmetros de entrada dos ensaios e o termo “variável” representa a resposta do sistema, medida experimentalmente.

Os ensaios devem, preferencialmente, ser realizados de forma aleatória, para reduzir a interferência de ruído e erros sistemáticos no resultado final. Para a escolha dos fatores e do valor dos seus níveis a serem estudados é necessário um conhecimento prévio do sistema e das suas reações, pois não há fatores pré-determinados e estes variam de acordo com o sistema em estudo.

Esta metodologia é bastante utilizada em outras áreas da ciência como, por exemplo, o estudo de blendas poliméricas (TEIXEIRA *et al*, 2005).

A forma mais simples de planejamento fatorial é o planejamento a dois níveis. Todos os fatores devem possuir a mesma quantidade de níveis, ou seja, neste planejamento fatorial de dois níveis, todos os fatores terão somente um valor como nível alto, geralmente identificado como “+” ou “+1” e outro valor como nível baixo, geralmente identificado como “-” ou “-1”. Estes níveis podem ser quantitativos, ou seja, valores numéricos como uma temperatura ou concentração, ou qualitativos, como a existência ou não de um catalisador. Havendo “n” fatores, isto é, “n” variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^n$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^n , para que todas as combinações possíveis entre os fatores sejam ensaiadas. A Figura 3.11 mostra um diagrama exemplificando esta combinação de três parâmetros hipotéticos (A, B e C) para um planejamento fatorial 2^3 onde oito ensaios deverão ser realizados.

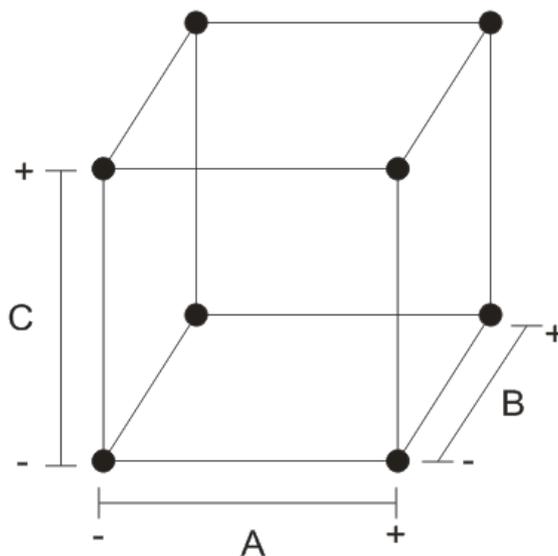


Figura 3.11 - Cubo de combinações de fatores em um planejamento fatorial 2^3 .

Assim, teremos oito ensaios com a combinação de níveis fatoriais mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição das condições iniciais para cada um dos ensaios do planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+

Geralmente, quando o número de fatores não é muito grande (geralmente menor que cinco) e o custo não for proibitivo, os ensaios são realizados com réplicas, para reduzir o erro de medição.

Após a realização dos ensaios, os resultados são avaliados por seus efeitos principais e interações e usando o método da análise da variância, ou em inglês *analysis of variance (ANOVA)*. Este último tipo de análise pressupõe que os erros

das variáveis medidas possuam uma distribuição normal, que os erros sejam aleatórios (homocedasticidade) e que os fatores sejam ortogonais, ou seja, totalmente independentes.

A ANOVA é um dos procedimentos para testar hipóteses. No caso de um planejamento fatorial 2^3 , temos as seguintes hipóteses para cada um dos fatores estudados e suas interações:

- H_0 : Não há efeito do fator ou interação.
- H_1 : Há efeito significativo devido à variação de um fator ou pela interação de fatores.

A H_0 é chamada de “hipótese nula” e a H_1 é chamada de “hipótese alternativa”, que é formulada como contrária à hipótese nula. O objetivo da análise da variância é verificar se a H_0 é falsa, tornando a H_1 automaticamente verdadeira.

Com a elaboração da tabela ANOVA, é possível calcular o p-valor. O p-valor é um teste estatístico que permite determinar o menor nível de significância, geralmente denominado de α , ao qual a hipótese nula (H_0) pode ser rejeitada. Ou seja, quando o p-valor $< \alpha$ conclui-se que a hipótese nula (H_0) pode ser rejeitada, ou ainda, que os resultados obtidos são estatisticamente significativos. De forma geral, usa-se um valor de α de 0,05 ou 5%.

O objetivo do planejamento fatorial realizado neste trabalho foi determinar a influência de três fatores em sete variáveis eletroquímicas e mecânicas, para que posteriormente novos ensaios fossem feitos levando-se em conta, somente os fatores e as variáveis estatisticamente mais significativas. Assim foram escolhidos dois níveis para cada fator estudado, conforme a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros usados no planejamento fatorial 2^3 com réplica.

Fator	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
Tempo de exposição ao meio corrosivo	1h	3h
Carga aplicada	2,2 N	7,3 N
Velocidade de Rotação	50 rpm	150 rpm

Estes níveis foram escolhidos de forma arbitrária, com base nas limitações do equipamento em termos de velocidade rotação mínima e de carga aplicada mínima. O tempo de exposição ao meio corrosivo foi determinado com base no resultado obtido pelo ensaio de potencial de circuito aberto durante 24 horas que será apresentado na seção 4.1.2.

Com estas condições experimentais foram realizadas as seguintes medidas de natureza eletroquímica ou mecânica:

- Resistência de polarização;
- Módulo da impedância a 1Hz;
- Maior ângulo de fase registrado no ensaio de impedância;
- Frequência do maior ângulo de fase;
- Diferença de potencial quando da aplicação da carga;
- Diferença de potencial entre o início e o final do atrito;
- Força de atrito.

Desta forma foi realizado um planejamento fatorial de 2³ com réplica, conforme mostrado na Tabela 3.4. Nesta tabela, o parâmetro “-” e “+” significam, respectivamente, as condições de nível baixo e nível alto.

Tabela 3.4 – Condições de cada ensaio do planejamento fatorial.

Ensaio	Tempo de exposição ao meio corrosivo	Carga aplicada	Velocidade de Rotação da amostra
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+

O procedimento experimental adotado obedeceu a seguinte ordem:

- A amostra iniciou a rotação na velocidade determinada (50 ou 150 rpm), mas sem atrito;
- Foi medido o potencial de circuito aberto durante o tempo estabelecido (1 ou 3 horas);
- A carga escolhida foi aplicada (2,2 ou 7,3 N) e iniciou-se o atrito;
- O potencial de circuito aberto foi monitorado por mais 30 minutos;
- Iniciou-se o ensaio de impedância eletroquímica com frequências variando de 10 kHz a 0,1Hz e amplitude de 8mV entorno do potencial de corrosão;
- Por fim foi realizada uma pequena varredura de -0,02 a 0,02 mV do potencial de corrosão (E_{corr}) a 10 mV/s para obter a resistência linear de polarização.

Em todos os ensaios, o raio de contato entre o contracorpo em relação ao centro da amostra foi o igual a 25 mm, gerando velocidades de 0,13 m/s e 0,39 m/s, para as velocidades de rotação de 50 e 150 rpm, respectivamente.

Os cálculos estatísticos foram realizados com o programa computacional MiniTab 15 Statistical Software. No programa é montada uma matriz com os valores de todos os fatores a serem estudados e, em seguida, são informados os resultados para cada uma das variáveis medidas, para cada ensaio realizado. O programa possui várias opções de análises estatísticas que permitem interpretar os resultados obtidos experimentalmente.

3.7.3 Ensaio detalhados

Após o planejamento fatorial, foram realizados ensaios mais detalhados, focados em apenas alguns fatores resultantes da análise estatística. Primeiramente foram realizados novos ensaios de monitoração do potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e varredura potenciodinâmica. Nesta nova sequência de ensaios a velocidade de rotação foi mantida constante a 50 rpm, o tempo de medida do potencial de circuito aberto antes do início do atrito foi fixado em 1 hora e

novamente o raio de contato do contracorpo foi de 25 mm. O parâmetro de entrada alterado foi a carga aplicada que variou de 0 a 10,4 N com intervalos de aproximadamente 2,5 N. O novo procedimento experimental é descrito a seguir.

- A amostra iniciou a rotação em 50 rpm;
- Foi medido o potencial de circuito aberto por uma hora;
- A carga escolhida foi aplicada e então foi iniciado o atrito;
- O potencial de circuito aberto foi monitorado por mais 30 minutos;
- Iniciou-se o ensaio de impedância eletroquímica com frequências variando de 10 kHz a 1 mHz e amplitude de 8mV em torno do potencial de corrosão;
- Por fim foi realizada uma varredura de -300 mV em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}) até $1V_{ecs}$, à taxa de 1 mV/s.

Num segundo conjunto de ensaios foi realizada a medida do potencial de circuito aberto e da corrente que flui através do potenciostato configurado como um ARN (Amperímetro de Resistência Nula). Novamente nestes ensaios foi mantida a velocidade de rotação em 50 rpm, o tempo de medida antes da aplicação da carga (uma hora) e o raio de contato do contracorpo (25 mm). O parâmetro de entrada alterado foi a carga aplicada que variou de 2,2 a 10,4 N com intervalos de aproximadamente 2,5 N.

O procedimento experimental empregado consistiu das seguintes etapas:

- A amostra iniciou a rotação em 50 rpm;
- Foi realizada a medição do potencial de circuito aberto e da corrente por uma hora;
- A carga escolhida foi aplicada e foi iniciado o atrito;
- O potencial de circuito aberto e a corrente foram monitorados por mais uma hora.