

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

TRIBOCORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 EM SOLUÇÃO SBF

Danillo P. Silva^a, José M. Sánchez-Amaya^b, Ivan N. Bastos^c

Abstract

In this work, tribocorrosion of superduplex stainless steel UNS S32750 was investigated in Simulated Body Fluid (SBF). A pin-on-disk tribometer was used and, as a counterpart, balls of alumina with 4.0 mm of diameter. Tribocorrosion experiments were made with two loads (2.4 N and 6.0 N). The used electrochemical techniques were: open circuit potential, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy at corrosion potential as well as over a large potential range. Furthermore, before and after open circuit potential tests, roughness profiles of the sample were analyzed. Friction coefficient of polarization curves were correlated to applied electrochemical potentials. Micrographs of samples were taken to show the tracks of rubbing.

Keywords: tribocorrosion, superduplex stainless steel, Simulated Body Fluid.

Resumo

No presente trabalho, foi investigada a tribocorrosão do aço inoxidável superduplex UNS S32750 em solução SBF (Simulated Body Fluid). Foi utilizado um tribômetro do tipo pino-no-disco e, como contracorpo, esferas de alumina de 4,0 mm de diâmetro. Os experimentos foram realizados com duas cargas (2,4 N e 6,0 N). As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: potencial de circuito aberto, curvas de polarização e espectroscopia impedância eletroquímica no potencial de corrosão e a diversos potenciais. Além disso, antes e após os ensaios de potencial de circuito aberto, foram analisados os perfis de rugosidade da amostra. O coeficiente de atrito das curvas de polarização foi correlacionado com os potenciais eletroquímicos aplicados. Também foram obtidas micrografias das amostras decorrentes do atrito.

Palavras-chave: tribocorrosão, aço inoxidável superduplex, Simulated Body Fluid

^a Mestrando, Engenheiro Mecânico – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

^b Doutor, Químico - Universidad de Cádiz, Espanha

^c Doutor, Engenheiro Metalúrgico – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Introdução

O fenômeno de tribocorrosão ocorre em diversos campos da engenharia, podendo limitar o tempo de vida e o desempenho do equipamento ou material utilizado. Em geral, a utilização de materiais sujeitos ao desgaste em um ambiente corrosivo propiciará um desgaste mais acelerado por causa do efeito de sinergia entre os fenômenos de desgaste e de corrosão. Tais processos tribocorrosivos são separados em duas categorias principais: atrito entre sólidos, impacto de partículas e fluidos. No presente trabalho, a tribocorrosão por atrito entre a mesma superfície de dois sólidos (mais conhecida como fretting) foi estudada (1).

Além disso, é importante ressaltar que os aços inoxidáveis superduplex ganharam muita importância nos últimos anos devido à necessidade de utilizar materiais mais resistentes à corrosão em projetos de engenharia. Apesar de serem materiais relativamente caros, algumas aplicações justificam o uso desses aços. Entretanto, por serem aços relativamente novos, seu comportamento em diversas soluções tem sido muito estudado. Apesar de o aço utilizado nesse trabalho (UNS S32750) possuir alto teor de níquel, o que poderia impossibilitar sua utilização em próteses, seu comportamento foi estudado em uma solução que simula o plasma do corpo humano (Simulated Body Fluid – SBF) que promove a deposição de fosfato de cálcio, alterando a resposta sob atrito. O objetivo, portanto, foi estudar o comportamento de tal aço submetido à sollicitação de tribocorrosão, simulando condições de possíveis aplicações em próteses humanas.

Materiais e Métodos

Nessa seção são discutidos os materiais (incluindo equipamentos e soluções) e métodos experimentais utilizados para cada um dos ensaios realizados.

- Materiais

A amostra de aço UNS S32750 utilizada no tribômetro possui diâmetro de 61,5 mm e espessura de 4,0 mm. Entretanto, ao colocar a amostra no tribômetro, a área útil é reduzida, resultando em um diâmetro de 43,0 mm. Antes de todos os ensaios, a amostra foi polida com lixas d'água de óxido de alumínio de granulometria de 220 grãos/pol² a 600 grãos/pol², lavadas com água destilada, limpas com álcool etílico de pureza analítica e seca com fluxo de ar quente.

- Soluções

A solução utilizada simula o plasma do corpo humano (em inglês, Simulated Body Fluid ou SBF). A solução foi preparada de modo que se aproximasse da concentração iônica da solução SBF corrigida (c-SBF) (2,3). A solução SBF original foi corrigida em 1991 para que se aproximasse mais do plasma do corpo humano e muitos pesquisadores a chamam simplesmente de SBF (4). No preparo da solução, os reagentes devem ser pesados em balança analítica o mais rapidamente possível para que não absorvam umidade do ambiente. Cada reagente deve ser diluído em água destilada e, logo após, transferido para um béquer com agitador magnético. É importante que a solução seja permanentemente agitada até a inclusão do último reagente. Ao incluir todos os reagentes, a solução deve ser transferida para um balão volumétrico até atingir o volume desejado. Após o preparo, a solução SBF foi colocada em um recipiente de plástico e armazenada em um refrigerador. Apesar de poder ser utilizada até 30 dias após o preparo, a solução foi utilizada em um período máximo de 15 dias (4). As concentrações iônicas do plasma do corpo humano, da SBF corrigida (c-SBF) e da SBF utilizada nos ensaios podem ser observadas na Tabela 1. O pH de todas as soluções deve ser de 7,4 (5).

Tabela 1 – Concentração iônica do plasma do corpo humano, c-SBF e SBF utilizada.

Íons	Plasma do corpo humano ⁽⁶⁾ (10 ⁻³ mol/L)	SBF corrigida (c-SBF) ^(2,3) (10 ⁻³ mol/L)	SBF utilizada (10 ⁻³ mol/L)
Na ⁺	142,0	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5	2,3
Cl ⁻	103,0	147,8	145,2
HCO ₃ ⁻	27,0	4,2	4,2
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0	0,9
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5	0,5

- Equipamentos

O tribômetro utilizado é do tipo pino-no-disco, no qual é possível controlar a rotação e o posicionamento da região a ser atritada. Dados técnicos adicionais do tribômetro podem ser vistos em (7,8). A ponteira utilizada possui uma esfera de alumina de 4,0 mm de diâmetro e, após cada ensaio, uma nova esfera ou região da esfera foi utilizada. A velocidade angular utilizada nos ensaios foi de 75 RPM e o raio de contato entre o contracorpo em relação ao centro da amostra foi de 21,5 mm, gerando velocidade escalar de 0,17 m/s no local do atrito. As cargas escolhidas para realizar os ensaios foram de 2,4 N e 6,0 N. Além disso, um eletrodo

de calomelano saturado foi utilizado como eletrodo de referência e um fio de platina como contraeletrodo. O potenciostato utilizado para realizar todas as medições foi o Princeton Applied Research VersaSTAT 3. Todos os ensaios, exceto o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica com varredura de potencial (ensaio que utilizou o termostato Tecnal TE-2005), foram realizados sem controle de temperatura devido à impossibilidade de utilizar um banho termostaticado. Dessa forma, os ensaios ocorreram à temperatura ambiente (em torno de 25 °C). Os perfis de rugosidade foram obtidos com um rugosímetro Mitutoyo SJ-210 e as micrografias com um microscópio óptico OLYMPUS U-25LBD.

- Potencial de Circuito Aberto

Com a amostra em rotação (75 RPM), o potencial de circuito aberto foi medido ininterruptamente por 3,0 h, sendo medido por 1,0 h sem carga, 1,0 h com a carga escolhida e mais 1,0 h sem carga, respectivamente. Os ensaios foram realizados para as duas cargas de 2,4 N e 6,0 N. O perfil de rugosidade da amostra antes e depois de cada ensaio foi analisado. Os valores utilizados nos filtros espaciais de perfil λ_c e λ_s foram, respectivamente, 0,8 mm e 2,5 μm e a velocidade de medição foi de 0,50 mm/s (9).

- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica com Varredura de Potencial

Para conhecer o efeito do potencial nos filmes do aço UNS S32750, foram obtidos sucessivamente diagramas de impedância eletroquímica em potenciais afastados entre si de 20 mV, iniciando-se em um potencial de -200 mV vs. ECS até 1,6 V vs. ECS. Nesse ensaio, foi utilizada uma amostra em forma de barra com diâmetro de 6,3 mm embutida em Teflon, na qual somente a superfície da extremidade foi exposta. A solução SBF foi controlada por um banho termostaticado na temperatura de 25,0 °C \pm 0,2 °C. Após o monitoramento do potencial de circuito aberto por 1,0 h, o potencial de cada diagrama foi estabilizado por 30 s e a impedância eletroquímica foi medida desde a frequência de 100 mHz até a frequência de 10 kHz com amplitude de 8 mV (RMS). A varredura média dos potenciais durante os degraus de impedância foi de cerca de 190 $\mu\text{V/s}$. Algumas micrografias da superfície da amostra foram tiradas.

- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Curvas de impedância eletroquímica foram levantadas no potencial de corrosão com a amostra em rotação (75 RPM) para ensaios sem e com aplicação de carga. O potencial de circuito aberto foi monitorado por 1,0 h e a impedância eletroquímica foi medida desde a

frequência de 10 mHz até a frequência de 10 kHz com amplitude de 8 mV (RMS). Tal como os demais ensaios, este também foi realizado com as duas cargas escolhidas (2,4 N e 6,0 N).

- Varredura Potenciodinâmica

Curvas de polarização com taxa de varredura de 0,50 mV/s foram levantadas com a amostra em rotação (75 RPM) para ensaios sem e com aplicação de carga. Após a monitoração do potencial de circuito aberto por 1,0 h, a varredura foi realizada desde um potencial catódico de -200 mV vs. ECS em relação ao potencial de corrosão até um potencial anódico de 1,4 V vs. ECS. Este ensaio foi realizado para as duas cargas escolhidas (2,4 N e 6,0 N). Também foram registradas algumas micrografias da trilha obtida após o desgaste.

Resultados e Discussão

Nessa seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada um dos ensaios realizados.

- Potencial de Circuito Aberto

O potencial de circuito aberto e a força de atrito foram correlacionados. Na Figura 1, é possível observar a queda brusca do potencial ao se aplicar a carga que ocorre devido à remoção do filme passivo do aço UNS S32750. Após cerca de 1,0 h, o potencial medido com atrito tende a estabilizar (ver Figura 1). A retirada da carga permite observar o fenômeno de repassivação do aço, cujo potencial medido volta para o potencial medido anteriormente sem carga. As duas cargas diferentes induzem comportamentos diferentes no mesmo aço. Como é possível observar na Figura 1, a carga de 6,0 N induziu potenciais menores que a carga de 2,4 N imediatamente após a aplicação da carga. Entretanto, após um determinado tempo, ambas as cargas tendem ao mesmo potencial. Esse fenômeno pode indicar que o mecanismo de desgaste para as duas cargas é semelhante. Além disso, é possível observar que o potencial apresenta um espalhamento maior para a carga mais elevada.

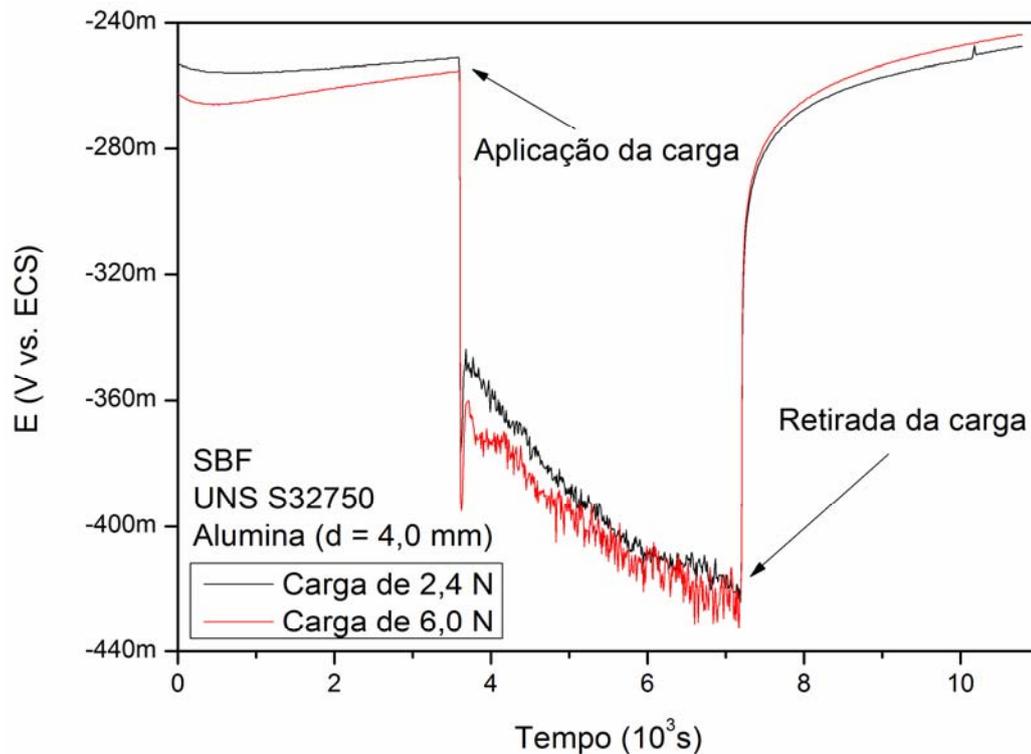


Figura 1 – Monitoramento do potencial de circuito aberto durante 3,0 h: 1,0 h sem carga, 1,0 h com aplicação de cargas de 2,4 N e 6,0 N e 1,0 h sem carga, respectivamente.

O perfil de rugosidade da amostra também foi analisado antes e depois do ensaio de potencial de circuito aberto. Na Figura 2, é possível observar o perfil da trilha formada com o desgaste e a corrosão. No perfil relativo à carga de 6,0 N, é possível observar que as bordas do vale são mais altas e o vale é mais profundo, indicando que há uma maior perda de massa em comparação com a carga de 2,4 N e uma maior deformação plástica nas bordas que possuem menor restrição à deformação plástica. A parte central do vale do perfil relativo à carga de 6,0 N possui picos que são, provavelmente, provenientes de debris decorrente do atrito e corrosão. É interessante notar que apesar de o diâmetro ser de 4,0 mm, a trilha tem uma coroa de cerca de um décimo do diâmetro do contracorpo.

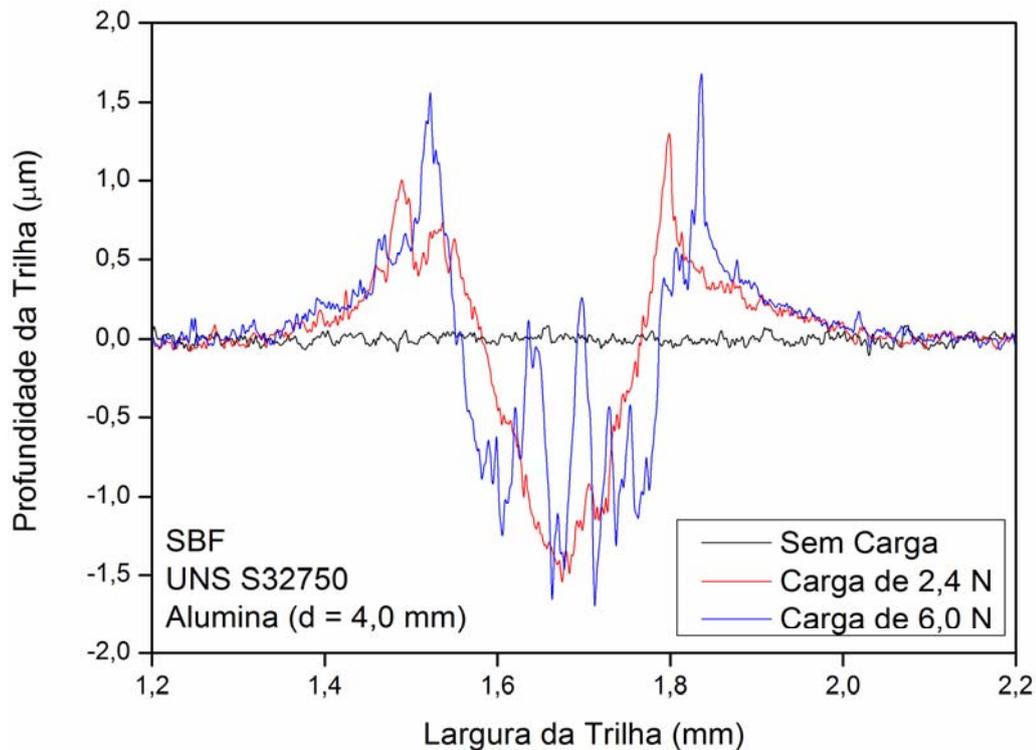


Figura 2 – Perfil de rugosidade da amostra após os ensaios de potencial de circuito aberto sem carga e com cargas de 2,4 N e 6,0 N e com velocidade de rotação de 75 RPM.

- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica com Varredura de Potencial

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica com varredura de potencial foi realizado com o intuito de observar o comportamento da impedância eletroquímica na solução SBF. Assim, foi realizado um ensaio de uma amostra em forma de barra com diâmetro de 6,3 mm embutida em Teflon, estando exposta somente a superfície da extremidade da barra. Os resultados foram processados pelo programa Electrochemical Impedance Spectroscopy Mapper (EIS-Mapper) desenvolvido em linguagem Scilab 5.4.1 (10). O programa permite a visualização dos diagramas de impedância eletroquímica obtidos para cada potencial em gráficos bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Tais diagramas também são chamados de mapas de impedância eletroquímica. Nas Figuras 3 e 4, é possível notar que os valores das fases e dos módulos de impedância se reduzem com o potencial aplicado. Entretanto, apesar de ter sido observada corrosão por pite e por crêvice entre o metal e o Teflon (ver Figura 5), a corrente de corrosão aumentou drasticamente após 1,0 V vs. ECS, o que pode ser justificado pela reação de liberação de oxigênio.

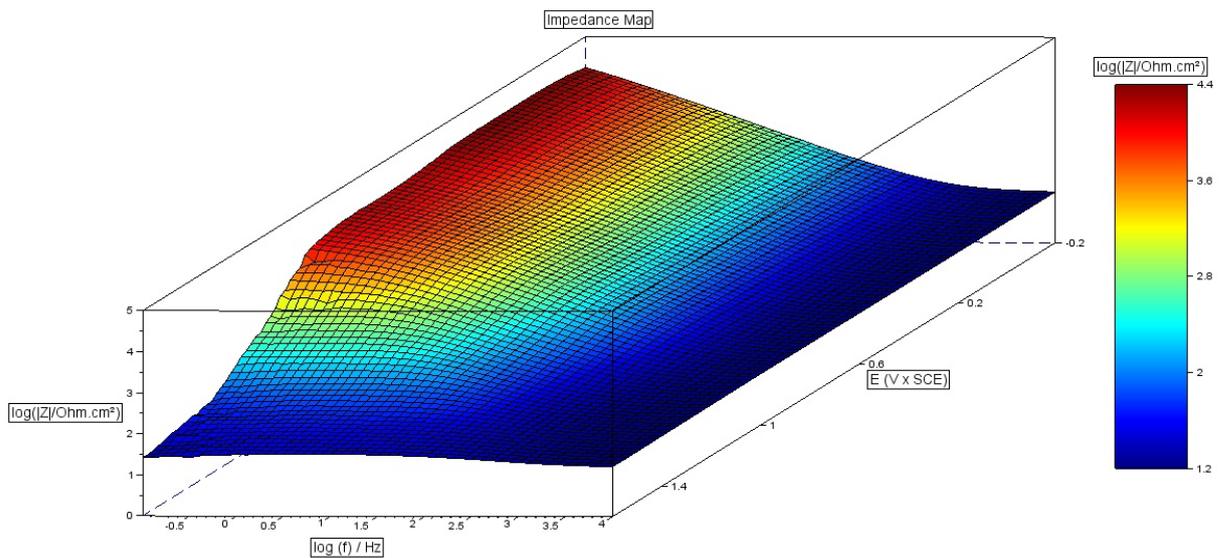


Figura 3 – Diagrama de Bode para módulo da impedância eletroquímica com varredura de potencial de -200 mV vs. ECS até 1,6 V vs. ECS.

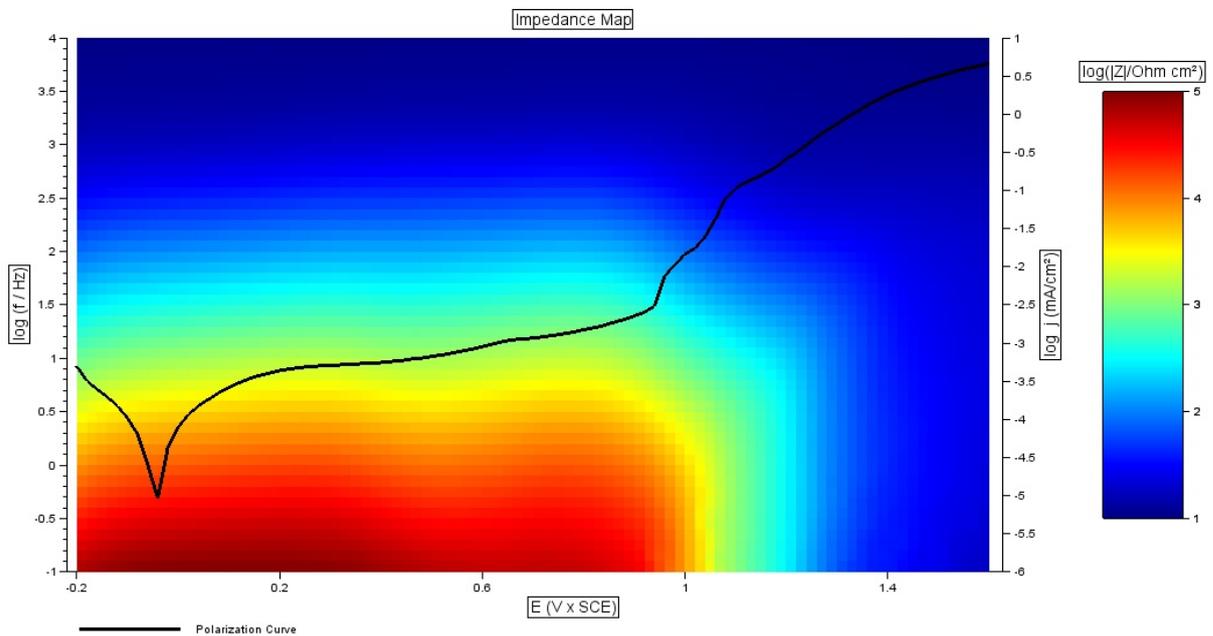


Figura 4 – Diagrama de Bode para o módulo de impedância eletroquímica com varredura de potencial -200 mV vs. ECS a 1,6 V vs. ECS. Detalhe para a superposição dos valores de potencial aplicado e densidade de corrente, similar à curva de polarização.

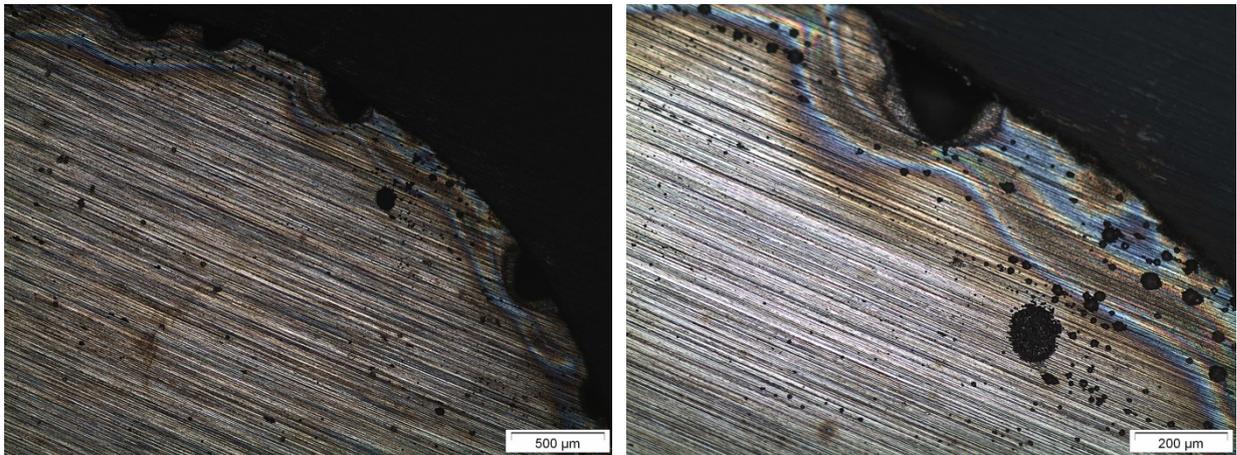


Figura 5 – Micrografia da amostra de aço inoxidável superduplex UNS S32750: à esquerda, ampliação de 100 X; à direita, ampliação de 400 X.

Ao realizar o ensaio no tribômetro com a amostra em rotação (75 RPM) e com carregamento mecânico, os diagramas de impedância forneceram resultados muito ruins, não tendo havido uma estabilização. O ensaio no tribômetro induziu sinais espúrios que impossibilitaram a obtenção de medidas de impedância em diversos potenciais. No entanto, os mapas de impedância apenas serviram como caracterização do material em contato com a solução SBF na ausência de atrito.

- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica no potencial de corrosão do aço UNS S32750 foi avaliada com as cargas escolhidas. Apesar de ser possível observar uma diminuição de seus módulo e fase com a aplicação de cargas, a impedância eletroquímica não varia drasticamente. Além disso, é possível observar uma pequena perturbação no ângulo de fase próximo a 1,25 Hz. Isso ocorre devido à proximidade da frequência da perturbação senoidal com a velocidade de rotação da amostra no tribômetro. Os diagramas de Bode para as curvas sem carga e com cargas de 2,4 N e 6,0 N podem ser vistos na Figura 6.

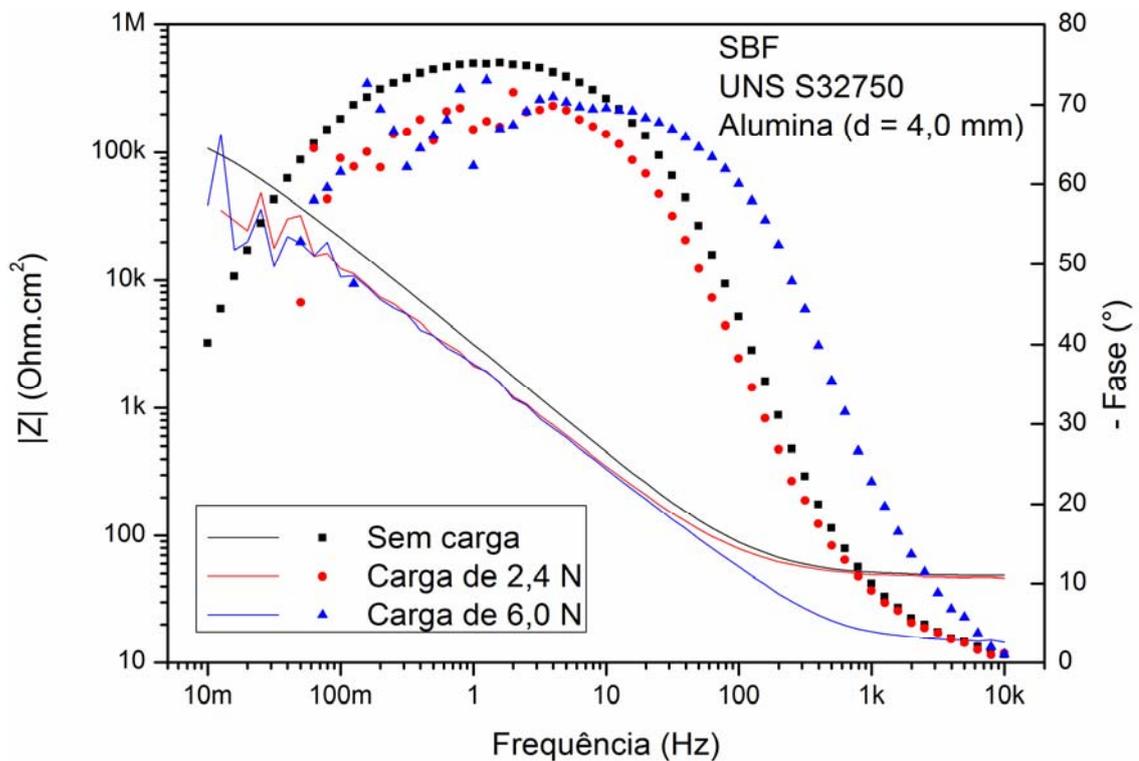


Figura 6 – Diagrama de Bode para ensaios sem carga e com cargas de 2,4 N e 6,0 N e com velocidade de rotação de 75 RPM.

- Varredura Potenciodinâmica

O valor do potencial de corrosão para as curvas com carga diminuem significativamente, assim como a corrente de corrosão também aumenta drasticamente. Isso é coerente com o esperado, visto que a camada passiva do aço UNS S32750 é removida com o desgaste e, desse modo, tende a diminuir o potencial e aumentar a corrente. Tais curvas de polarização sem carga e com cargas de 2,4 N e 6,0 N podem ser observadas na Figura 7.

As curvas de polarização com carga também foram correlacionadas com o coeficiente de atrito medido. Para cada potencial e carga é possível observar um comportamento distinto do coeficiente de atrito. A correlação entre as curvas de polarização e o coeficiente de atrito pode ser visto nas Figuras 8 e 9. Observa-se que o coeficiente de atrito é mais elevado e tem uma variação mais acentuada em baixa carga do que em altas cargas. Uma possibilidade seria a capacidade de a solução SBF tem de formar precipitados, em especial fosfatos de cálcio na superfície (11). Outra hipótese seria que em baixa carga ainda existiria o atrito do sistema aço-fosfatos de cálcio-alumina. Em 6,0 N, a camada de fosfato seria arrancada por

descolamento e, então, o atrito ocorreria entre o aço-alumina. Este comportamento poderia justificar a diferença dos coeficientes de atrito observada nas duas cargas. Além disso, nota-se que a corrente e a força de atrito têm uma periodicidade dependente da frequência de rotação do sistema, em torno de 1,25 Hz, que se reflete também na corrente medida. Após os ensaios, a trilha proveniente do atrito da alumina com o aço foi fotografada em um microscópio ótico (ver Figura 10).

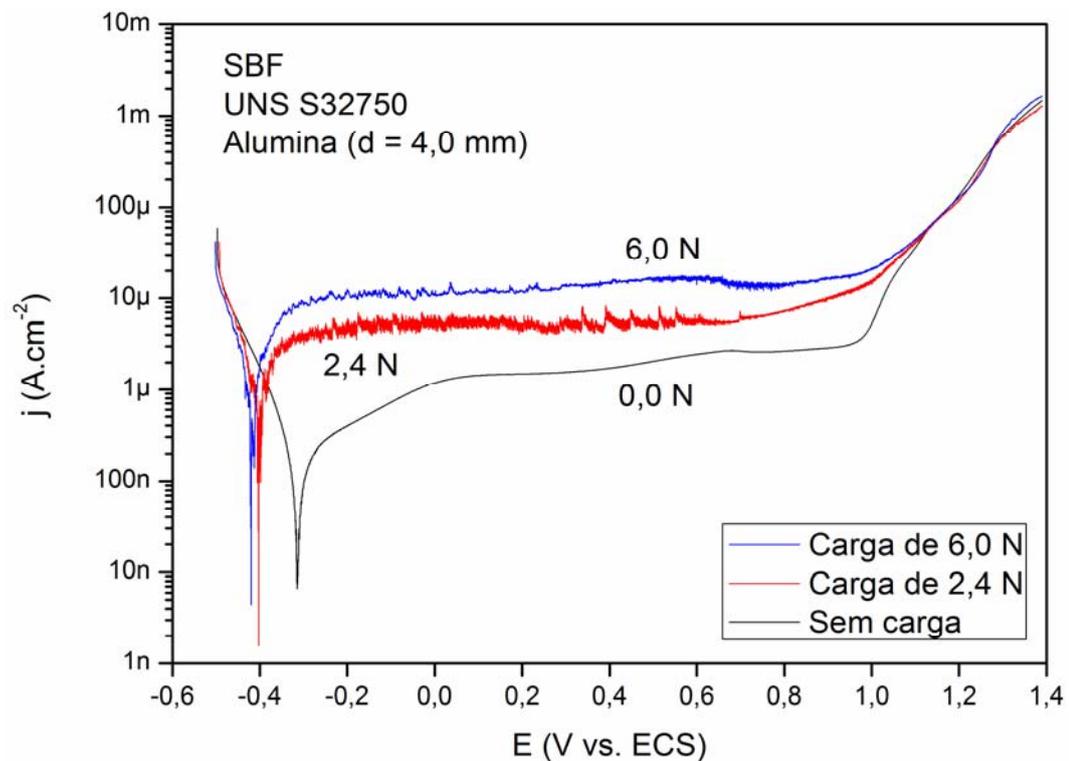


Figura 7 – Varredura de potencial para ensaios sem carga e com cargas de 2,4 N e 6,0 N e com velocidade de rotação de 75 RPM.

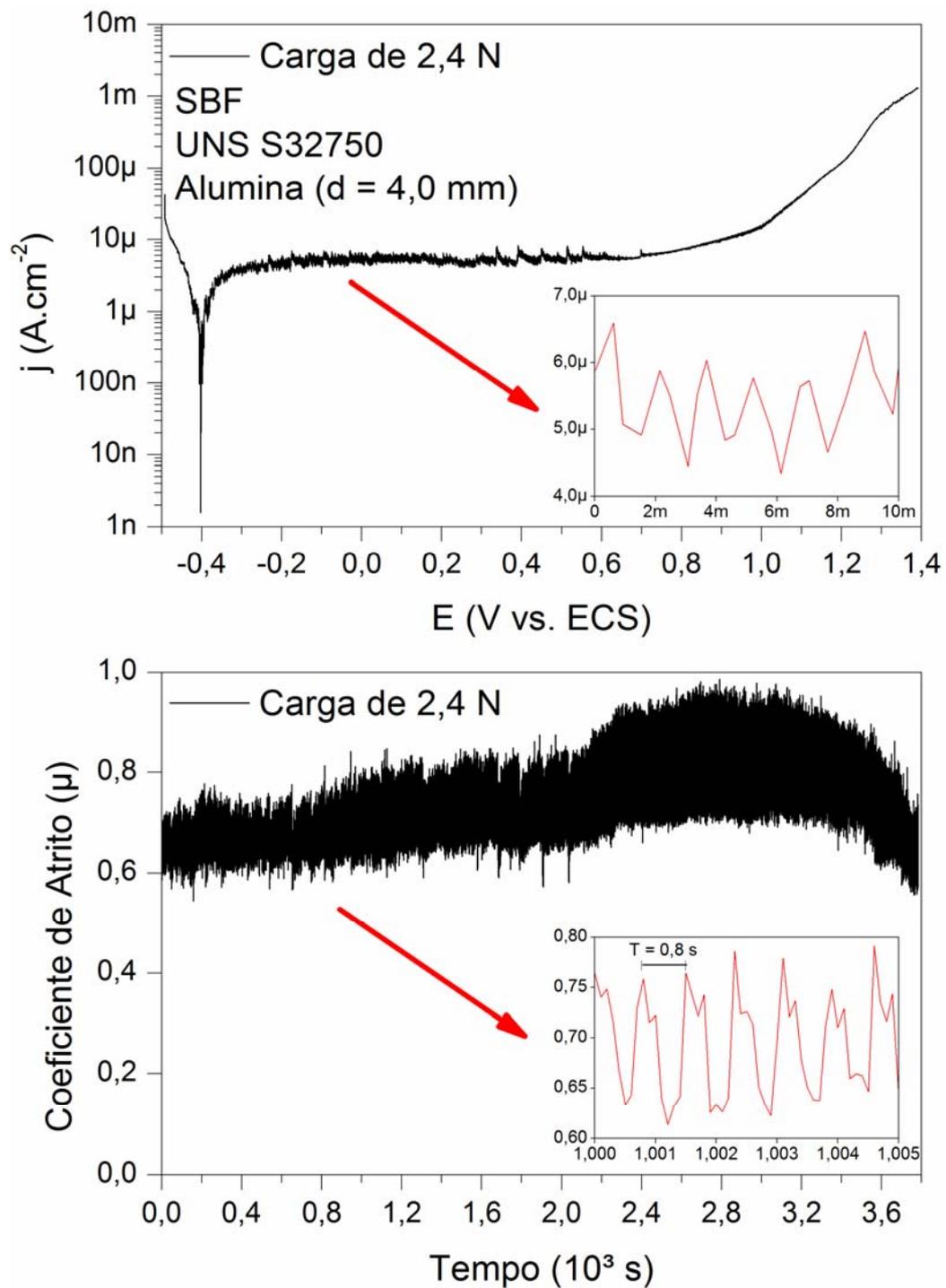


Figura 8 – Efeito do potencial na corrente e no coeficiente de atrito para ensaio com carga de 2,4 N e velocidade de rotação de 75 RPM.

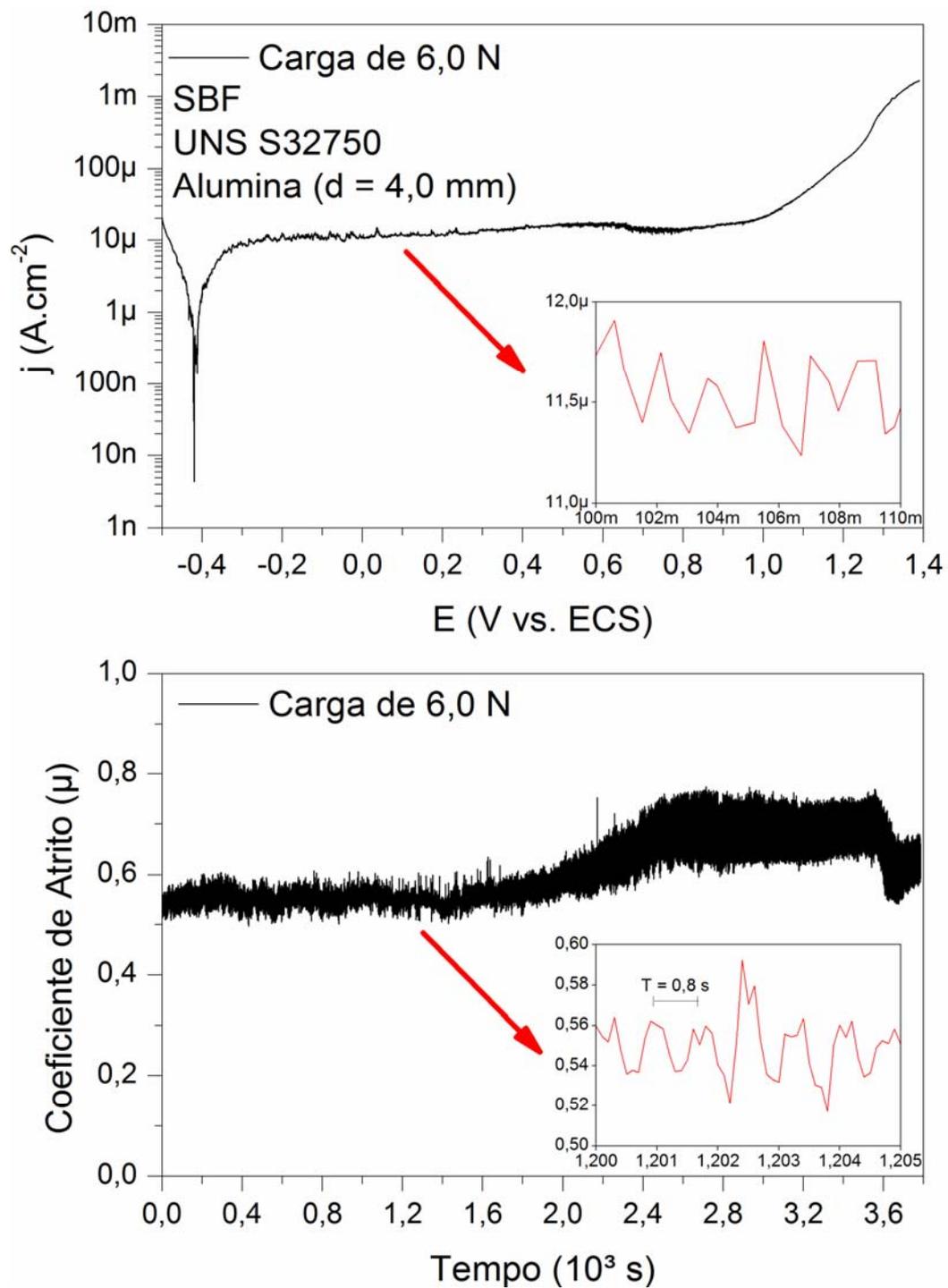


Figura 9 – Efeito do potencial na corrente e no coeficiente de atrito para ensaio com carga de 6,0 N e velocidade de rotação de 75 RPM.

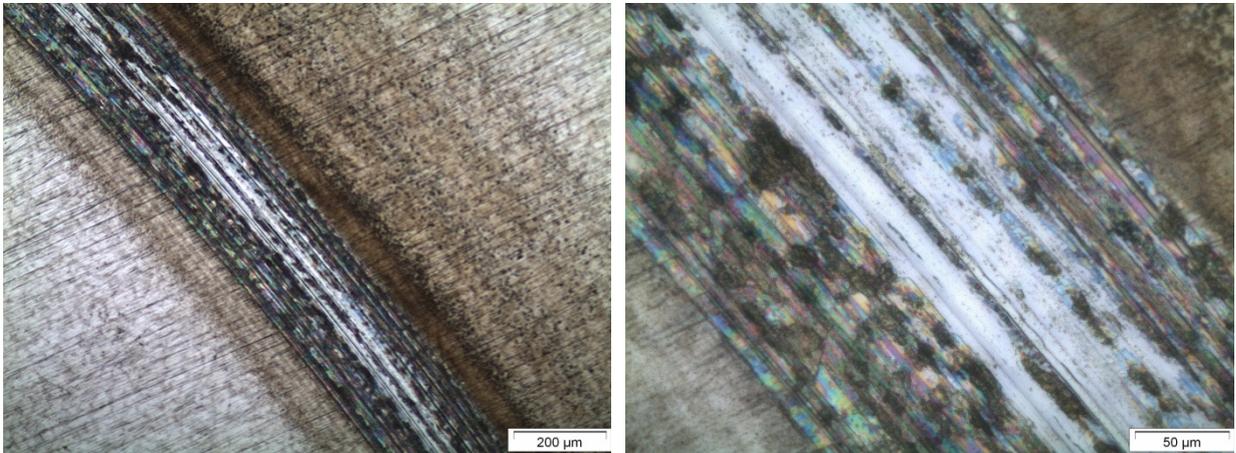


Figura 10 – Micrografia da região atritada (sentido anti-horário) no aço inoxidável superduplex UNS S32750: à esquerda, ampliação de 100 X; à direita, ampliação de 400 X.

Conclusões

O aço inoxidável superduplex UNS S32750 foi ensaiado em solução do tipo SBF. Foram testadas as condições sem e com carga mecânica aplicada. As cargas foram de 2,4 N e 6,0 N e o contracorpo utilizado foi uma esfera de alumina de 4,0 mm de diâmetro. O levantamento de mapas de impedância eletroquímica apenas pôde ser feito para a amostra sem carregamento mecânico e mostrou que o módulo de impedância se mantém elevado para potenciais de até 1,0 V vs. ECS. Já o diagrama de impedância obtido no potencial de corrosão mostrou uma redução do módulo com a aplicação da carga aplicada. Por um lado, a corrente de passivação obtida das curvas de polarização é mais elevada para a maior carga aplicada. Por outro lado, o coeficiente de atrito não segue esta tendência, sendo na média, maior para a menor carga. Especula-se que esta diferença possa estar associada ao efeito da formação de fosfatos de cálcio sobre a superfície metálica e com isso haveria o atrito dos corpos aço-fosfato de cálcio-alumina em baixa carga e aço-alumina em alta carga. Na situação de alta carga, a carga mecânica aplicada à esfera de alumina seria capaz de quebrar o fosfato de cálcio eventualmente formado na superfície do aço inoxidável.

Referências

- (1) LANDOLT, D. **Corrosion and surface chemistry of metals**. First ed. Lausanne: EPFL Press, 2007. 622 p.
- (2) KOKUBO, T. Bioactive glass ceramics: properties and applications. **Biomaterials**, Oxford, v. 12, n. 2, p. 155-163, 1991.
- (3) OHTSUKI, C.; KUSHITANI, H.; KOKUBO, T.; KOTANI, S.; YAMAMURO, T. Apatite formation on the surface of Ceravital-type glass-ceramic in the body. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 25, n. 11, p. 1363–1370, Nov. 1991.
- (4) KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, Oxford, v. 27, n. 15, p. 2907-2915, 2006.
- (5) ISO – THE INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 23317:2012**: Implants for surgery – In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials. Geneva. 2012. 13 p.
- (6) GAMBLE, J. E. **Chemical anatomy, physiology and pathology of extracellular fluid**. Cambridge: Harvard University Press; 1967. p. 1–17.
- (7) SILVA, R. C. C. **Tribocorrosão do aço UNS S32750 em meio cloretado: instrumentação e resultados experimentais**. 2010. 138 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, 2010.
- (8) SILVA, R. C. C.; NOGUEIRA, R. P.; BASTOS, I. N. Tribocorrosion of UNS S32750 in chloride medium: Effect of the load level. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 8839–8845, 2011.
- (9) ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT ISO 4287:2002**: Especificações geométricas do produto (GPS) – Rugosidade: Método do perfil – Termos, definições e parâmetros da rugosidade. Rio de Janeiro. 2002. 18 p.
- (10) BASTOS, I. N.; CARVALHO, M. P. M.; FABBRI, R.; NOGUEIRA, R. P. **Visualization of EIS at large potential range** – new insights. eprint arXiv: 1310.1629, Cornell University Library, 2013.
- (11) RESENDE, C. X.; DILLE, J.; PLATT, G. M.; BASTOS, I. N.; SOARES, G. D. A. Characterization of coating produced on titanium surface by a designed solution containing calcium and phosphate ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, p. 429-435, 2008.