

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química**

**Vitor Pagani de Souza**

**INTERAÇÃO EM EROSÃO E CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS, AO  
CARBONO E DE ALTA RESISTÊNCIA EM AMBIENTES LIVRE E CONTENDO  
CLORETOS PARA APLICAÇÃO NO AGRONEGÓCIO**

Belo Horizonte  
2024

**Vitor Pagani de Souza**

**INTERAÇÃO EM EROSÃO E CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS, AO  
CARBONO E DE ALTA RESISTÊNCIA EM AMBIENTES LIVRE E CONTENDO  
CLORETOS PARA APLICAÇÃO NO AGRONEGÓCIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.  
Linha de Pesquisa: Materiais.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Coorientador: Wilian da Silva Labiapari

Belo Horizonte  
2024

S729i

Souza, Vitor Pagani de.

Interação em erosão e corrosão de aços inoxidáveis, ao carbono e de alta resistência em ambientes livre e contendo cloretos para aplicação no agronegócio[recurso eletrônico] / Vitor Pagani de Souza. – 2024.

1 recurso online (130f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Coorientador: Wilian da Silva Labiapari.

Dissertação (mestrado) –Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 120-130.

1. Engenharia química–Teses. 2. Agroindústria– Teses. 3. Milho – Colheita –Teses. 4. Metais – Erosão – Teses. 5. Aço inoxidável – Corrosão –Teses.I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II.Labiapari, Wilian da Silva. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

### FOLHA DE APROVAÇÃO

**"INTERAÇÃO EM EROÇÃO E CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS, AO CARBONO E DE ALTA RESISTÊNCIA EM AMBIENTES LIVRE E CONTENDO CLORETOS PARA APLICAÇÃO NO AGRONEGÓCIO"**

Vitor Pagani de Souza

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

317ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 16 DE ABRIL DE 2024 POR:



Documento assinado eletronicamente por Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior, em 02/07/2024, às 15:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Hercílio Gomes de Melo, Usuário Externo, em 04/07/2024, às 12:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Wiliam da Silva Labiapari, Usuário Externo, em 04/07/2024, às 14:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Guilherme Yuuki Koga, Usuário Externo, em 10/07/2024, às 10:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 3109597 e o código CRC 196C5ED4.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela minha saúde e de minha família, e também pela alegria de viver sem os quais seria de menor propósito este trabalho.

À minha mãe, Ana Valéria, e meu pai, Geraldo, por sempre respeitarem e me incentivarem a seguir com meus estudos. À minha noiva, Natália, por compreender minhas buscas e consequentes ausências, sempre me apoiando nas decisões que tomo.

Agradeço à Professora Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins pela orientação, parceria, delicadeza e leveza com os assuntos no desenvolver deste trabalho.

A meu co-orientador e amigo, Wilian Labiapari, pela inspiração e por sempre me impulsionar com o “incômodo” de buscar sempre fazer melhor. Aos meus amigos Tarcísio Reis, Cláudio Alcântara e Ronildson Monteiro, agradeço pelo auxílio direto no desenvolvimento deste trabalho, bem como a todos do Centro de Pesquisa da Aperam, Técnicos, Pesquisadores e Estagiários, minha gratidão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais pela oportunidade.

*“O homem tudo pode, só depende do querer.”  
José Gabriel da Costa.*

## RESUMO

Atividades agrícolas como o processamento de grãos desempenham um papel crucial na economia brasileira, contribuindo significativamente para o seu produto interno bruto (27,4% em 2021). O uso de equipamentos de aço carbono leva a perdas ambientais e econômicas consideráveis no agronegócio devido à corrosão. Este estudo explora o comportamento em erosão-corrosão de aços inoxidáveis 11Cr e 18Cr8Ni, de forma comparativa aos aços carbono ASTM A36 e de alta resistência (AHSS), sob condições próximas à realidade do agronegócio. O impacto de partículas de milho associado a uma atmosfera úmida com e sem cloretos para diferentes materiais foi estudado, um tópico até então inexplorado na literatura. A metodologia adotada é inovadora e explora a sinergia entre erosão-corrosão em etapas cumulativas de dano, com o objetivo de entender seu impacto em aplicações agrícolas. Os resultados revelam que as partículas de milho, apesar de sua natureza macia, podem facilmente remover produtos de corrosão não-aderentes da superfície dos aços carbono. Em meio de água deionizada, a erosão alterou o mecanismo de corrosão do aço AHSS de corrosão generalizada para localizada, amenizando as taxas de perda de massa. O processo de suavização da superfície por erosão-corrosão reduziu a taxa de corrosão e os materiais apresentaram as maiores taxas de corrosão sob a condição de corrosão pura em ambos os meios. Uma exceção a esse comportamento foi o aço 18Cr8Ni, cujas taxas de corrosão, no entanto, foram as mais baixas entre os materiais. O aço inoxidável 11CrTT se posiciona como uma solução de alto custo-benefício, por ser mais durável e ambientalmente mais amigável, para mitigar problemas com desgaste e corrosão no agronegócio.

Palavras-chave: erosão-corrosão; aços inoxidáveis ferríticos; milho.

## ABSTRACT

Agricultural activities such as grain processing play a crucial role in Brazil's economy, contributing significantly to its gross domestic product (27.4% in 2021). The use of carbon steel equipment leads to considerable environmental and economic losses in agribusiness due to corrosion. This study explores the erosion-corrosion behavior of a dual-phase 11Cr and an 18Cr8Ni stainless steel, compared to a mild (ASTM A36) and a high-strength carbon (AHSS) steel under conditions close to the agribusiness reality. The impact of corn particles associated to deionized water and chloride-containing environments was studied using a fog chamber, a topic until now unexplored in the literature. The methodology adopted is novel and explores the synergy in cumulative steps, aiming to shedding light on the impacts of corrosion and wear that affect this industry. The findings reveal that corn particles, despite their soft nature, can easily remove non-adherent corrosion products from the steel surface. In deionized water media, the erosion can shift the corrosion pattern of advanced high-strength steels from general corrosion to localized damage. The erosion-corrosion surface smoothing process considerably reduced the corrosion rate and the materials showed the highest corrosion rates under the pure corrosion condition in both media. An exception to this behavior was 18Cr8Ni steel, whose corrosion rates, however, were the lowest among the materials. Low-chromium stainless steel emerges as a high cost-effective and environmentally friendly solution to wear and corrosion challenges in the agribusiness segment.

Keywords: erosion-corrosion; ferritic stainless steels; corn.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Influência do teor de Cromo em um aço baixo Carbono em ensaio de corrosão atmosférica em atmosfera rural.....	24
<b>Figura 2</b> – Corrosão em componentes de aço empregados em projetos estruturais. ....	27
<b>Figura 3</b> – Esquema ilustrativo simplificado da distinta natureza do filme de óxido formado sobre a superfície de aços carbono e inoxidáveis.....	28
<b>Figura 4</b> – Principais formas de apresentação da corrosão: (a) corrosão uniforme, (b) corrosão intergranular, (c) corrosão galvânica, (d) corrosão galvânica de metais Ferrosos e (e) corrosão localizada ou por pites – 1) seção transversal e 2) mecanismo de formação do pite. ....	29
<b>Figura 5</b> – Efeito dos hidróxidos e cloretos na dissolução anódica do aço carbono.	31
<b>Figura 6</b> – Trincas observadas na superfície de um aço carbono S235 após 11 meses de exposição atmosférica a (a) 200 e (b) 350 metros de distância do mar....	32
<b>Figura 7</b> – Impacto da produção de aço e sua corrosão na emissão de CO <sub>2</sub> : (a) produção global de aço e fração destinada à reposição do aço destruído pela corrosão e sua influência na (b) emissão global de CO <sub>2</sub> (o ano de 1990 foi grifado em rosa pelos autores por ser o alvo de emissões na união européia). ....	34
<b>Figura 8</b> – Corrosão nas facas internas de aço carbono em um balão betoneira utilizado no transporte de concreto após período de (a) 14 e (b) 72 horas de pausa na operação para manutenção.....	37
<b>Figura 9</b> – Evolução da rugosidade da superfície e da taxa de erosão ( $v = 60$ m/s e ângulo de impacto de 90°) do aço AISI 1020 para diferentes tempos de imersão em solução de 10% de cloreto férrico (FeCl <sub>3</sub> ). ....	38
<b>Figura 10</b> – Diferentes ângulos de impacto em erosão: impacto oblíquo e (b) impacto normal.....	41
<b>Figura 11</b> – Taxa de desgaste erosivo para materiais dúcteis e frágeis em função do ângulo de impacto. ....	41
<b>Figura 12</b> – Curvas de perda de massa do aço AISI 304L para diferentes ângulos de impacto (45, 60 e 90°) em função do número de ciclos em ensaio de erosão com sementes de azeitona. ....	42

<b>Figura 13</b> – Representação esquemática da erosão causada pelos mecanismos de corte por impacto oblíquo e de deformação por impacto normal em (a) material dúctil e (b) frágil. ....	43
<b>Figura 14</b> – Quebra local do filme passivo de acordo com o ângulo de impacto erosivo: (1) Superfície passivada inicialmente sem dano, (2) impacto de baixo ângulo resultando em corte e remoção de filme passivo bem como material base, (3) impacto com ângulo intermediário resultando em corte e levando à formação de regiões de deformação plástica e fratura do filme passivo.....	43
<b>Figura 15</b> – Etapas de remoção de metal por erosão em materiais dúcteis: (a) camada deformada pelo impacto, (b) propagação de trincas sub-superficiais, (c) fratura da camada deformada. a', b' e c' representam um esquema ilustrativo das etapas de remoção de material. As setas brancas indicam a direção do fluxo de partículas.....	44
<b>Figura 16</b> – Resultados de (a) dureza Brinell e (b) taxa de desgaste específico em ensaio de desgaste por Roda de Borracha com areia seca (ASTM G65, procedimento D) para os aços carbono AISI 1030, inoxidável 410 e revestimento de Cromo duro. A dureza da sílica (quartzo) também foi inserida pelos autores para fins de referência. ....	47
<b>Figura 17</b> – Curva de polarização cíclica obtida para o aço inoxidável 410, Carbono AISI 1030 e revestimento de Cromo duro em solução de caldo de cana contendo cloretos (150 – 300 ppm).....	48
<b>Figura 18</b> – Perda de massa em erosão-corrosão com 100 (EC) e 500 ppm (Severa EC) de sílica, presença (CI) e ausência (SI) de inibidor de corrosão para um aço carbono, inoxidável martensítico (13Cr) e Superduplex (SupD).....	50
<b>Figura 19</b> – Evolução da área plantada e produção de grãos no Brasil de 1977 a 2018. ....	51
<b>Figura 20</b> – Implemento agrícola utilizado para o transporte de grãos apresentando desgaste da pintura devido ao impacto de grãos de milho contra a superfície do aço. ....	52
<b>Figura 21</b> – Grãos de milho (a) sem dano, (b) apresentando trinca e (b) múltiplas trincas em sua estrutura em fotografia por luz de fundo. ....	54

<b>Figura 22</b> – Micrografia da superfície de uma calha classificadora em alumínio anodizado apresentando predominância de (a) eventos erosivos na parte superior da estrutura e (b) eventos abrasivos na parte inferior.....	54
<b>Figura 23</b> – Ensaio de desgaste abrasivo ( <i>Reciprocating</i> ) por dois corpos com partículas de arroz e SiC contra a superfície de amostras de alumínio com diferentes tratamentos superficiais: (a) representação esquemática do ensaio e (b) resultados de volume desgastado. ....	55
<b>Figura 24</b> – Equipamentos movimentadores de grãos característicos de usinas beneficiadoras: (a) transportadores de correia, (b) de caçambas, (c) de canecas, (d) de rosca e (e) pneumáticos. ....	58
<b>Figura 25</b> – Tubo para transporte de grãos confeccionados em aço carbono apresentando corrosão interna por exposição atmosférica prévia ao início de operação. ....	60
<b>Figura 26</b> - Fluxograma da metodologia e atividades desenvolvidas no trabalho. ...	61
<b>Figura 27</b> - Dimensões em milímetros do corpo de prova para o ensaio de tração (ASTM E8/E8M-11). ....	63
<b>Figura 28</b> – Microesclerômetro MCT <sup>3</sup> (Micro Scratch Tester) do fabricante Anton Paar utilizado para realização dos ensaios de desgaste e (b) grãos de milho embutidos sendo riscados.....	66
<b>Figura 29</b> – Sistema utilizado nos ensaios erosivos composto por (a) cabine de jateamento por ar comprimido e (b) silo auxiliar adaptado para alimentação constante de erosivo sem recirculação. ....	68
<b>Figura 30</b> - Interior da cabine de jateamento com destaque para (a) pistola com configurações ajustáveis e (b) parâmetros de altura, distância e ângulo de incidência de partículas adotados. ....	69
<b>Figura 31</b> – Quirera de milho adquirida (a) do fabricante Anchieta Alimentos para realização dos ensaios de erosão e (b) silo do equipamento de jateamento carregado com o erosivo. ....	70
<b>Figura 32</b> – Determinação da densidade aparente das partículas de milho baseado na norma ASTM D1895 utilizando (a) recipiente de volume conhecido e (b) balança analítica. ....	71
<b>Figura 33</b> – Câmara de névoa úmida (a) ( <i>Salt-spray test</i> ) e (b) dispositivo em acrílico utilizado para para posicionamento dos corpos de prova nos ensaios de corrosão..	72

<b>Figura 34</b> – Isolamento da face inferior e bordas com (a) fita adesiva Scotch <sup>MR</sup> do fabricante 3M e corpos de prova em processo de secagem ao ar após (b) aplicação do verniz protetivo. ....	73
<b>Figura 35</b> – Fluxograma esquemático das etapas envolvidas nos ciclos diários de erosão-corrosão e corrosão pura. ....	74
<b>Figura 36</b> – Corpos de prova em processo de secagem ao ar após ciclo na câmara de névoa.....	75
<b>Figura 37</b> – Comparativo de propriedades mecânicas dos materiais. ....	80
<b>Figura 38</b> – Resultados de dureza Brinell encontrados para os materiais.....	80
<b>Figura 39</b> – Microestrutura dos aços (a) 18Cr8Ni, (b) 11Cr TT, (c) ASTM A36 e (d) AHSS em região próxima à superfície via microscópio ótico. Ataques químicos com Água régia, Villela e Nital. ....	81
<b>Figura 40</b> – Comparativo entre (a) profundidade de penetração do risco e (b) força tangencial para amostras de milho e materiais metálicos, obtido após ensaio de desgaste por deslizamento com carga constante de 10N e ponta de diamante com raio de 100 µm. ....	83
<b>Figura 41</b> – Morfologia do risco na superfície do (a) milho e aços (b) 18Cr8Ni, (c) 11CrTT, (d) A36 e (e) AHSS via MEV após ensaio de riscamento com carga constante de 10N e ponta de diamante com raio de 100 µm. ....	84
<b>Figura 42</b> – Perfilometria 3D do risco para os aços (a) 18Cr8Ni, (b) 11CrTT, (c) A36 e (d) AHSS, obtido após ensaio de desgaste por deslizamento com carga constante de 10N e ponta de diamante com raio de 100 µm.....	85
<b>Figura 43</b> – Resultados de (a) distribuição granulométrica (percentual de massa) e (b) aspecto das partículas de milho utilizadas como erosivo. ....	87
<b>Figura 44</b> – Morfologia das (a) partículas de milho e (b) aspecto da superfície do grão via MEV.....	87
<b>Figura 45</b> – Evolução da perda de massa em amostras com verniz dos aços inoxidáveis (a) 18Cr8Ni e (b) 11CrTT ao longo de 10 ciclos cumulativos de erosão-corrosão e corrosão pura nos meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos..	88
<b>Figura 46</b> – Corpo de prova de aço 18Cr8Ni apresentando (a) falha e destacamento localizado da camada de verniz na região de borda e (b) verso de corpo de prova de aço A36 apresentando óxidos nas bordas. ....	89

<b>Figura 47</b> – Taxa de perda de massa real após remoção do verniz em amostras dos aços inoxidáveis 18Cr8Ni e 11CrTT em erosão-corrosão e corrosão pura para os meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos. ....	90
<b>Figura 48</b> – Resultados de (a) variação de massa dos materiais em erosão pura e (b) degradação das partículas de milho após impacto com a superfície metálica.....	91
<b>Figura 49</b> – Superfície polida dos aços carbono (a) A36 e (b) AHSS via MEV após ensaios de erosão pura apresentando pontos com formação de óxidos. ....	93
<b>Figura 50</b> – Superfície dos aços (a,e) 18Cr8Ni, (b,f) 11CrTT, (c,g) A36 e (d,h) AHSS via MEV antes e após erosão com partículas milho, respectivamente, revelando uma superfície final com aspecto suavizado.....	93
<b>Figura 51</b> – Rugosidade dos materiais antes (superfície polida) e após 600 segundos de erosão pura com partículas de milho. ....	94
<b>Figura 52</b> – Ensaio de microdureza realizados no centro da superfície de amostras dos aços 18Cr8Ni, 11CrTT, A36 e AHSS antes e após erosão pura. ....	95
<b>Figura 53</b> – Evolução da variação de massa dos aços carbono A36 e AHSS em corrosão pura: (a) comparativo entre meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos e (b) detalhe do meio de água deionizada. Curvas com variação de massa da camada de verniz já corrigida.....	96
<b>Figura 54</b> – Superfície dos materiais após 10 ciclos de corrosão pura em meio de (a) água deionizada e (b) 1.300 ppm de cloretos. ....	98
<b>Figura 55</b> – Superfície dos aços inoxidáveis (a) 18Cr8Ni e (b) 11CrTT via MEV após 10 ciclos de corrosão pura em meio de 1.300 ppm de cloretos. ....	99
<b>Figura 56</b> – Superfície dos aços carbono (a) A36 e (b) AHSS via microscópio estéreo após 10 ciclos de corrosão pura em meio de água deionizada.....	100
<b>Figura 57</b> – Superfície do aço AHSS após 10 ciclos de corrosão pura em meio de 1.300 ppm de cloretos apresentando destacamento de camada externa de óxidos não-aderente.....	101
<b>Figura 58</b> – Evolução da taxa de variação de massa dos aços carbono A36 e AHSS em erosão-corrosão: (a) comparativo entre meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos e (b) detalhe do meio de água deionizada. Curvas com variação de massa da camada de verniz já corrigida. ....	102

<b>Figura 59</b> – Superfície dos materiais no primeiro ciclo de erosão-corrosão: (a) após 15,5 h na câmara de névoa com água deionizada e mesmas superfícies após (b) 60 segundos de erosão com partículas de milho. ....	103
<b>Figura 60</b> – Superfície dos materiais no 10° ciclo de erosão-corrosão: (a) após 15,5 h na câmara de névoa com água deionizada e mesmas superfícies após (b) 60 segundos de erosão com partículas de milho. ....	104
<b>Figura 61</b> – Superfície dos aços carbono A36 e AHSS, respectivamente, via microscópio (a) estéreo e (b) eletrônico de varredura (MEV) após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de água deionizada .....	105
<b>Figura 62</b> – Superfície dos materiais no 10° ciclo de erosão-corrosão: (a) após 15,5 h na câmara de névoa com 1.300 ppm de cloretos e mesmas superfícies após (b) 60 segundos de erosão com partículas de milho. ....	106
<b>Figura 63</b> – Superfície dos aços (a) 18Cr8Ni e (b) 11CrTT após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de 1.300 ppm de cloretos. ....	107
<b>Figura 64</b> – Superfície dos aços carbono (a) A36 e (b) AHSS via microscópio estéreo após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de 1.300 ppm de cloretos.....	108
<b>Figura 65</b> – Superfície dos aços carbono (a) A36 e (b) AHSS via MEV após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de 1.300 ppm de cloretos. ....	108
<b>Figura 66</b> – Superfície decapada (HCl 50% m/v) dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura, respectivamente, em meio de água deionizada. ....	110
<b>Figura 67</b> – Superfície decapada (HCl 50% m/v) dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura, respectivamente, em meio de 1.300 ppm de cloretos. ....	110
<b>Figura 68</b> – Superfície dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após corrosão pura e erosão-corrosão, respectivamente, observada via MEV após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de água deionizada. ....	111
<b>Figura 69</b> – Superfície dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após corrosão pura e erosão-corrosão, respectivamente, observada via MEV após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de 1.300 ppm de cloretos. ....	112
<b>Figura 70</b> – Rugosidade superficial dos aços carbono A36 e AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura em meio de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos.....	112

<b>Figura 71</b> – Topografia 3D dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura, respectivamente, em meio de água deionizada. ....	113
<b>Figura 72</b> – Topografia 3D dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura, respectivamente, em meio de 1.300 ppm de cloretos.....	113
<b>Figura 73</b> – Taxa de corrosão dos aços 18Cr8Ni, 11CrTT, A36 e AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura em meio de (a) água deionizada e (b) 1.300 ppm de cloretos (após remoção da camada de verniz e limpeza química para os aços carbono).....	115

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Inclinação recomendada para tubulações e calhas de acordo com o nível de umidade dos grãos (inclinação em relação ao eixo horizontal). .....	59
<b>Tabela 2</b> - Condições de ataque metalográfico utilizadas para cada material. ....	65
<b>Tabela 3</b> – Controle de identificação dos corpos de prova preparados para os ensaios de erosão-corrosão, corrosão pura e erosão pura.....	67
<b>Tabela 4</b> – Composição química dos materiais em percentual de massa [%]. ....	78
<b>Tabela 5</b> – Valores de pH e condutividade elétrica analisados para as soluções utilizada na câmara de névoa.....	86

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
2.1. Objetivo Geral.....	20
2.2. Objetivos Específicos .....	20
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
3.1. Aços Inoxidáveis.....	21
3.1.1. Elementos de Liga .....	22
3.1.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	25
3.1.3. Aços Inoxidáveis Martensíticos.....	25
3.2. Corrosão.....	26
3.2.1. Principais Formas de Corrosão.....	28
3.2.2. Corrosão em Meio Úmido .....	30
3.2.3. Impacto Ambiental da Corrosão.....	33
3.3. Tribocorrosão .....	35
3.3.1. Sinergia em Etapas Cumulativas de Dano .....	36
3.3.2. Erosão-Corrosão.....	39
3.3.2.1. Influência do Ângulo de Impacto.....	40
3.3.2.2. Influência da Dureza .....	45
3.3.3. Aços Inoxidáveis Resistentes à Erosão-Corrosão .....	49
3.4. Erosão-Corrosão no Agronegócio .....	51
3.4.1. Desgaste Puro pela Ação de Grãos.....	53
3.4.2. Corrosividade de Ambientes Agrícolas .....	56
3.4.3. Equipamentos Movimentadores de Grãos .....	57
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
4.1. Seleção de Materiais .....	62
4.2. Análise Química .....	63
4.3. Ensaio Mecânicos.....	63
4.4. Análise Metalográfica .....	64
4.5. Resistência ao Desgaste Puro .....	65
4.6. Ensaio de Erosão, Corrosão e Erosão-Corrosão.....	66
4.6.1. Jateamento com Partículas de Milho .....	68

4.6.1.1. Caracterização do Erosivo.....	70
4.6.2. Câmara de Névoa Úmida .....	71
4.6.2.1. Aplicação de Verniz Protetivo .....	72
4.6.3. Estrutura dos Ciclos de Erosão-Corrosão e Corrosão Pura .....	73
4.6.4. Cálculo da Variação de Massa e Taxa de Corrosão.....	75
4.6.4.1. Limpeza Química dos Óxidos.....	76
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>78</b>
5.1. Análise Química .....	78
5.2. Ensaio Mecânicos.....	80
5.3. Análise Metalográfica .....	81
5.4. Resistência ao Desgaste Puro .....	82
5.5. Ensaio de Erosão, Corrosão e Erosão-Corrosão.....	86
5.5.1. Caracterização do Erosivo .....	86
5.5.2. Comportamento da Camada de Verniz.....	88
5.5.3. Erosão Pura .....	91
5.5.3.1. Variação de Massa .....	91
5.5.3.2. Modificação da Superfície.....	93
5.5.4. Corrosão Pura.....	96
5.5.4.1. Variação de Massa .....	96
5.5.4.2. Modificação da Superfície.....	98
5.5.5. Erosão-Corrosão.....	101
5.5.5.1. Variação de Massa .....	101
5.5.5.2. Modificação da Superfície.....	103
5.5.6. Superfície dos Aços carbono Após Limpeza dos Óxidos.....	109
5.5.7. Taxas de Corrosão .....	114
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>117</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>119</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>120</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Constituído pelo conjunto de atividades econômicas que derivam ou estão conectadas ao ramo agrícola, o Agronegócio é a locomotiva de progresso do Brasil. No ano de 2020, a economia mundial sofreu com os efeitos da pandemia, o Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil caiu 4,1% e a Agropecuária cresceu 2,0% (FGV, 2021; IBGE, 2022). Contudo, apesar da excelência proporcionada pelo clima e modelo de agricultura tropical sem paralelo no mundo, o agronegócio brasileiro enfrenta desafios ambientais e de competitividade cada vez maiores (CNA, 2021).

O beneficiamento de grãos como a soja é um dos carros-chefe do segmento no Brasil. Apenas este grão foi responsável por 37% do valor bruto gerado na produção em 2021 e uma receita de R\$ 398,1 bilhões, seguido da pecuária de corte e da cultura do milho (CNA, 2021). Nesta linha, especialmente nas usinas beneficiadoras de grãos, onde a redução dos custos de manutenção e o aumento de eficiência dos processos ainda são jazidas potenciais, esta demanda se encontra mais latente e as perdas econômicas envolvidas são elevadas. Além da pressão pela redução dos custos de produção, como a alta dos preços de insumos agrícolas (CEPEA; CNA, 2022), o setor também lida com custos de manutenção recorrentes devido à degradação dos materiais metálicos por fenômenos de corrosão e desgaste.

Segundo dados da *National Association of Corrosion Engineers – NACE*, o custo global com este fenômeno gira em torno de 3,4% do PIB mundial (KOCH *et al.*, 2016) e já extrapola a esfera econômica, atingindo a ambiental. Estima-se, no entanto, que entre 15 a 35% deste custo possa ser evitado utilizando-se das práticas de controle da corrosão disponíveis, como a adequada seleção de materiais. De forma sinérgica, em setores vizinhos como o de mineração, perdas por mecanismos de desgaste também já são apontados como responsáveis por até 50% dos custos de produção de determinados processos. Esta sinergia provoca a transição do sistema de um mecanismo corrosivo para um tribocorrosivo, não raramente ainda mais danoso.

A maioria dos trabalhos envolvendo erosão-corrosão encontrados na literatura foi conduzida utilizando partículas minerais como erodente, o que não reflete a realidade do agronegócio. Grãos como o milho e a soja são partículas mais macias e sugere-se que a componente erosiva envolvida seja menos agressiva aos aços.

No presente estudo foi investigado o comportamento em erosão-corrosão de aços inoxidáveis 11Cr e 18Cr8Ni, de forma comparativa aos aços carbono ASTM A36 e de alta resistência (AHSS), sob condições próximas à realidade de aplicações agrícolas. O impacto de partículas de milho contra diferentes superfícies metálicas foi estudado associado a uma atmosfera úmida com e sem cloretos, um tópico até então inexplorado na literatura. Nos últimos anos tem se tornado comum estudos tribocorrosivos *in situ*, com monitoramento dos eventos de desgaste e corrosão ocorrendo ao mesmo tempo na superfície do metal (MAINARDI *et al.*, 2024). Entretanto, observa-se que a rotina operacional de equipamentos encontrados em diversos segmentos, como no setor agrícola, frequentemente se caracteriza por períodos consecutivos de parada e de operação. Desta forma, a metodologia adotada explora a sinergia entre erosão e corrosão em etapas cumulativas de dano, através de ciclos de degradação diários, com o objetivo de entender a interação entre estes mecanismos em aplicações específicas da agroindústria.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Investigar a interação dos mecanismos de erosão e corrosão na degradação da superfície de aços inoxidáveis, Carbono e de alta resistência mediante ciclos cumulativos de jateamento com partículas de milho e exposição em câmara de névoa úmida.

### 2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos almejados por este trabalho foram:

- Investigar o impacto dos mecanismos de erosão pura, corrosão pura e seu efeito combinado (erosão-corrosão) na variação de massa e modificação da superfície dos materiais metálicos;
- Investigar a influência da resistência à corrosão dos materiais no desempenho em erosão-corrosão;
- Investigar a influência das propriedades mecânicas dos materiais no desempenho em erosão-corrosão.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas compostas por Ferro (Fe) e Cromo (Cr), essencialmente, com um mínimo de 10,5% de Cromo em massa. Apresentam-se em diferentes classes e representam um dos materiais de construção mais utilizados na indústria atual (KARKI; SINGH, 2017). Os segmentos em que estão presentes são diversos, a exemplo de usinas nucleares, químicas, mineração, implantes biomédicos, trocadores de calor, plataformas de extração de petróleo, indústria de laticínios, indústria de bebidas, entre muitos outros (ASLAM *et al.*, 2022; LO; SHEK; LAI, 2009).

O mercado global desta classe de materiais foi estimado em US\$ 111,4 bilhões em 2019 (DATA BRIDGE, 2022), sendo que mais de 50 milhões de toneladas foram produzidas em 2020 e um crescimento médio de 5% é contabilizado anualmente. No entanto, o consumo e aplicação dos aços inoxidáveis, especialmente em países em desenvolvimento como o Brasil, ainda é muito baixo quando comparado ao de países desenvolvidos, não ultrapassando a marca de 2 kg de aço por habitante (ISSF, 2021).

Uma fina camada formada na superfície do metal (10-100 nm) é responsável pela elevada resistência à corrosão destas ligas (BELLO; WOOD; WHARTON, 2007). Ao reagir com o Oxigênio (O) disponível na água e/ou na atmosfera, o Cromo forma na superfície da liga um depósito compacto, aderente e estável contendo produtos de corrosão à base de óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e hidróxidos de Cromo [ $\text{Cr}(\text{OH})_3\text{nH}_2\text{O}$ ] (ASLAM *et al.*, 2022; SEDRIKS, 1996). A reação de formação desta camada é espontânea e instantânea, bem como auto-regenerativa em presença de Oxigênio, atuando como proteção para o metal em uma ampla gama de meios. Desta forma, o termo “inoxidável” advém da característica intrínseca destes aços de serem mais resistentes à corrosão quando comparados aos demais aços carbono, todavia, de forma contraintuitiva, esta propriedade é alcançada pela maior avidez da superfície à oxidação (ASLAM *et al.*, 2022; FONTANA, 1986).

A classe dos aços inoxidáveis austeníticos, conhecida como série 300, é a mais difundida no mercado mundial e constitui a maior família em termos de número de ligas, sendo responsável por mais da metade da produção global (ISSF, 2021; LABIAPARI, 2015). Se não fosse a volatilidade e históricas altas de preço do Níquel seriam ligas ainda mais largamente utilizadas (YU *et al.*, 2018). Na série 400 são classificadas as ligas ferríticas, sem adições de Níquel, onde se encontram também os aços inoxidáveis martensíticos. Estes últimos geralmente são empregados quando se almeja propriedades mecânicas mais elevadas, possível pela capacidade destes aços de serem endurecidos através de tratamentos térmicos (FARIA *et al.*, 2020).

A utilização de aços austeníticos, como as ligas AISI 304, segue apresentando inúmeras vantagens do ponto de vista funcional. Todavia, frente às constantes demandas por redução dos custos na indústria, soluções mais viáveis comercialmente vêm sendo demandadas. Aços inoxidáveis da série 400, especialmente os de baixo teor de Cromo, se apresentam como alternativas muito atrativas e vem sendo estudadas de forma crescente (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021; CHAKRABORTY *et al.*, 2015; KHARE *et al.*, 2022). Por possuírem uma composição química otimizada, estes aços apresentam um custo competitivo e sua resistência à corrosão atende satisfatoriamente a diversos segmentos, como a mineração e o agronegócio (LABIAPARI *et al.*, 2021).

### **3.1.1. Elementos de Liga**

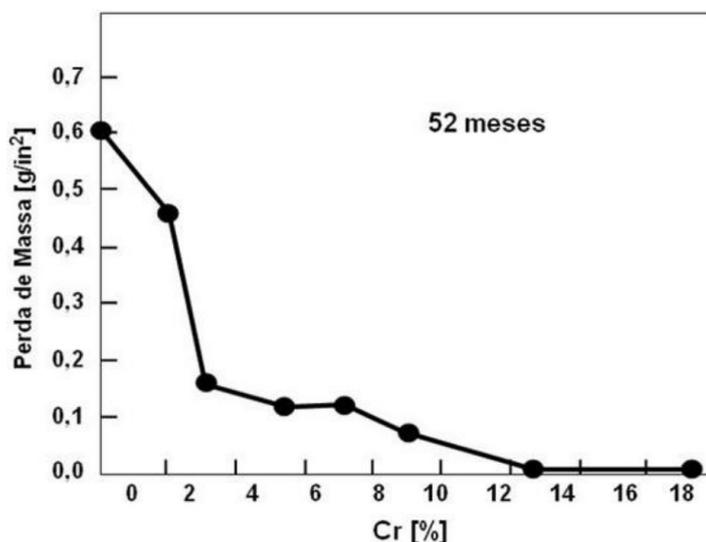
Diversos são os elementos que podem ser adicionados à composição química dos aços inoxidáveis, de acordo com as propriedades finais que se deseja alcançar. O Cromo, quando em solução sólida, é o principal elemento no que tange o aumento da resistência à corrosão, promovendo maior desempenho em atmosferas agressivas (SUN *et al.*, 2020). Ao Níquel, em geral, além da resistência à corrosão, é atribuída também a melhora das propriedades mecânicas (LABIAPARI, 2015). Os diferentes elementos de liga tornam possível a obtenção de demais importantes propriedades para o uso destas ligas em uma vasta gama de aplicações. Estes

podem ser divididos em estabilizadores da fase austenita ( $\gamma$ ) – gamagênicos e estabilizadores da fase ferrita ( $\alpha$ ) – alfa-gênicos. Como elementos gamagênicos se destacam o Carbono, Nitrogênio, Manganês (Mn) e Níquel, enquanto o Cromo, Molibdênio e Titânio (Ti) são os principais elementos alfa-gênicos (DAVIS, 1994). Alguns elementos são fortes formadores de carbonetos, como o Cromo, de forma que se faz necessário em determinadas ligas o uso de estabilizadores como o Titânio, Nióbio e Vanádio (V) em quantidades suficientes para preservar o Cromo em solução sólida na matriz. Desta forma, a adição de elementos de liga, além da resistência à corrosão, pode modificar tanto propriedades físicas quanto mecânicas.

É aceito na literatura que um teor mínimo de Cromo em solução sólida é necessário para classificação de uma liga inoxidável. Esta premissa é baseada no teor mínimo deste elemento para que a liga adquira um comportamento de passividade para uma ampla variedade de meios (YU *et al.*, 2018). Sieradzki e Newman (1979), estudando ligas a base de Cromo, já apontavam um teor mínimo de 12% Cr para a obtenção desta passividade. Mais tarde, Davis (1994) estabeleceria um teor de aproximadamente 11% com o critério de prevenir a formação de ferrugem na superfície de um aço em atmosferas não-poluídas, para assim ser chamado inoxidável. Atualmente, aços consagrados como o UNS S40900 no setor automotivo são amplamente comercializados com um teor de Cromo da ordem de 10,5 %, assegurando uma boa resistência à corrosão a um menor custo. Na Figura 1 é mostrado o impacto da adição de Cromo na resistência à corrosão atmosférica de um aço baixo Carbono, onde se observa que a perda de massa decresce continuamente com o aumento do teor deste elemento.

Para o material apresentado no gráfico, apenas com adições superiores a 12% de Cromo é atingido um regime de estabilidade ou comportamento de passividade no meio em específico (SEDRIKS, 1996). No entanto, é possível verificar que com adições de 1% a liga já apresenta redução de aproximadamente 20% em sua perda de massa. Quanto maior o percentual e mais uniforme for sua distribuição na matriz, mais positivo tende a ser o efeito do Cromo na resistência à corrosão, visto a característica deste elemento de se concentrar no filme passivo formado pela superfície (MCGUIRE, 2008; SUN *et al.*, 2020). Além de um teor mínimo médio da

ordem de 11% Cr em massa, um teor máximo de 30% também é comumente observado.



**Figura 1** – Influência do teor de Cromo em um aço baixo Carbono em ensaio de corrosão atmosférica em atmosfera rural.

Fonte: Adaptado de Sedriks (1996).

As adições de Níquel, nitrogênio e Molibdênio geralmente são feitas junto ao Cromo para aumentar a resistência à corrosão. A presença do Níquel estabiliza a estrutura austenítica e atua no comportamento mecânico do material, melhorando a tenacidade à baixa temperatura e a conformabilidade (LABIAPARI, 2015; SEDRIKS, 1996). O Molibdênio melhora a resistência à corrosão localizada mediante sua forte influência na estabilização do filme passivo, especialmente quando em presença de íons cloreto. Pode acelerar também a formação desta camada, bem como melhorar a resistência à depassivação (MOON *et al.*, 2019).

A combinação dos diversos elementos de liga resulta em três fases básicas: ferrita, austenita e martensita. Desta forma, a grande variedade de ligas existentes baseia-se na combinação destas, bem como na alteração de suas composições. A estrutura cristalográfica resultante do arranjo das fases presentes na liga é determinante para a classificação dos aços inoxidáveis, podendo ser divididos em cinco grupos principais: austeníticos, ferríticos, martensítico, duplex e endurecíveis por precipitação (MAHER *et al.*, 2021).

### 3.1.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços da família dos austeníticos são os mais difundidos entre os inoxidáveis. São reconhecidos por serem não-magnéticos e por apresentarem propriedades que os permitem atender a uma vasta gama de aplicações, como a excelente resistência à corrosão combinada às boas propriedades de conformação e soldagem (LABIAPARI *et al.*, 2021). São empregados em diversas indústrias, como a química, naval, agroindustrial, caldeireira, alimentícia, entre outras, sendo que a mais conhecida utilização destes materiais é em aplicações como cozinhas, instalações hospitalares e hoteleiras devido principalmente a fatores como o apelo estético, superfície de fácil higienização e facilidade de manuseio (LABIAPARI, 2015).

Aços inoxidáveis austeníticos apresentam teores de Cromo entre 16 e 18%, além de 8 a 12% de Níquel, bem como também podem conter nitrogênio em solução sólida, o que estabelece sua elevada resistência à corrosão. A liga mais conhecida é a AISI 304 (18Cr8Ni) e quando demanda-se uma maior resistência ao ataque localizado adições de Molibdênio são realizadas, tendo-se então a liga AISI 316 (MOON *et al.*, 2019). É fato bem explorado na literatura que estes materiais, entretanto, são metaestáveis em baixa temperatura e a deformação plástica pode induzir a formação de uma fase martensítica frágil na microestrutura austenítica dúctil. Este fenômeno é conhecido como efeito TRIP – *Transformation Induced Plasticity* (ALVAREZ; BAUTISTA; VELASCO, 2013; HE *et al.*, 2018). Esta transformação pode ser causada por um processo de conformação severo ou tratamentos superficiais, como o jateamento. A presença de martensita aumenta consideravelmente as propriedades mecânicas do aço, todavia, pode comprometer significativamente a resistência à corrosão e ao desgaste (ALVAREZ; BAUTISTA; VELASCO, 2013; LV; GUO; LIANG, 2016; WOOD, R. J.K. *et al.*, 2013).

### 3.1.3. Aços Inoxidáveis Martensíticos

Aços inoxidáveis martensíticos são ligas contendo de 11,5 a 18,0% em massa de Cromo e até 1,2% de Carbono. São amplamente utilizados em aplicações de

engenharia que exigem uma combinação de alta resistência mecânica e ao desgaste com resistência à corrosão, como válvulas, bombas, turbinas, componentes de compressores, eixos, ferramentas cirúrgicas e rolamentos. Seu baixo teor de Cromo, atrelado aos maiores níveis de Carbono e alta dureza obtidas após têmpera restringem o uso destas ligas a aplicações com ausência de conformação e de baixa corrosividade (ANJOS *et al.*, 2015; KHARE *et al.*, 2022).

A liga AISI 420 é um dos aços inoxidáveis martensíticos mais conhecidos e sua alta resistência e dureza a um custo relativamente baixo os posicionam como importantes materiais de fabricação. Em geral, componentes confeccionados neste material são submetidos a condições onde altas propriedades mecânicas são imprescindíveis. Diferentes técnicas de tratamento de superfície, como a nitretação e fusão seletiva a laser (Selective Laser Melting – SLM) tem sido empregadas para aprimorar esta característica juntamente com resistência à corrosão (MAINARDI *et al.*, 2024; ROVANI *et al.*, 2017). O aço AISI 410, quando com teores de Carbono mais altos (<0,15 %C) apresenta-se geralmente na forma integralmente martensítica no mercado, podendo ser obtida através de tratamento térmico de têmpera. Quando em menor teor de Carbono, geralmente observa-se para este aço uma microestrutura composta por ilhas de martensita na forma de ripas dispersas na matriz ferrítica, conforme mostrado por Faria e demais autores (2020).

### 3.2. Corrosão

Estruturas de aço são amplamente utilizadas com base nas vantagens decorrentes de suas propriedades, como projetos mais leves, alta resistência, rápida velocidade de construção e boa trabalhabilidade (WANG, HUAJIE *et al.*, 2022). Devido a falhas de projeto, defeitos de construção e danos no revestimento da superfície durante o serviço, muitos componentes estruturais confeccionados em aço carbono são severamente afetados pela corrosão (YANG *et al.*, 2016). De forma agravada, estes danos normalmente ocorrem antes que a vida útil seja alcançada, afetando a estabilidade estrutural e a segurança de um projeto conforme pode ser visto na Figura 2 (ZHAO, ZHONGWEI *et al.*, 2021). A corrosão é um processo natural,

definido de forma mais simples como a deterioração química ou eletroquímica de um material devido à sua interação com o meio. No entanto, a velocidade, a forma e o mecanismo de degradação observado dependerão da composição química do metal, das condições de trabalho e do meio (MAHER *et al.*, 2021).

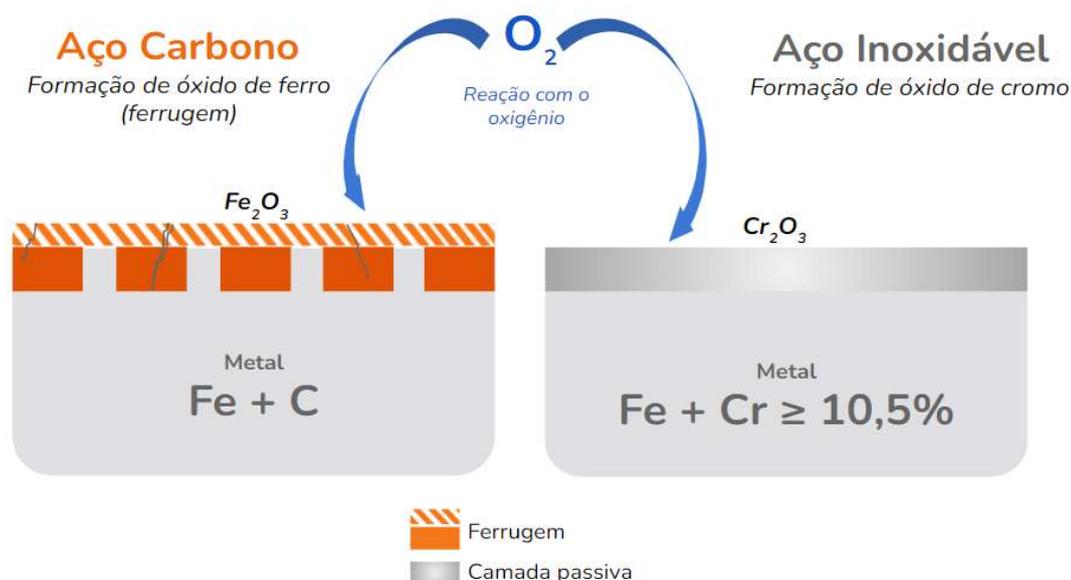


**Figura 2** – Corrosão em componentes de aço empregados em projetos estruturais.  
Fonte: Wang *et al.* (2022).

À exceção de alguns metais nobres, como o ouro, os metais geralmente não são encontrados na natureza em sua forma elementar, mas sim sob a forma de compostos como óxidos ou sulfetos metálicos, um estado energético mais estável. Diferentemente do óxido de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) formado na superfície dos aços ao Carbono, de característica frágil, porosa e pouco aderente (GARCÍA *et al.*, 2006; PÉREZ; BARRERO; GARCÍA, 2010), o óxido de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) formado na superfície de aços inoxidáveis é muito aderente e compacto. Esta característica dos óxidos de Cromo permite sua atuação como uma camada protetora, como é o caso dos aços inoxidáveis (MOON *et al.*, 2019). Na Figura 3 é apresentado um esquema ilustrativo das diferentes naturezas de óxidos formadas na superfície de aços carbono e inoxidáveis. Além da resistência à corrosão, uma superfície menos rugosa, de mais fácil limpeza e livre de manchas é frequentemente observada em materiais que apresentam um filme passivo protetor (ASLAM *et al.*, 2022).

A maioria dos processos corrosivos encontrados na natureza é de característica eletroquímica, ou seja, envolve a cessão ou recepção de elétrons pelo metal, o que pode ser traduzido em sua perda ou ganho de massa. As duas reações primárias que mantêm a continuidade de um processo corrosivo são a evolução de Hidrogênio (prevalente em meios ácidos) e a redução de Oxigênio (prevalente em meios

neutros ou alcalinos). A corrosão pode ser causada por inúmeros fatores e podem ser citados como principais a composição química do metal, sua estrutura atômica, presença de micro ou macro imperfeições, o nível de tensões impostas, o meio e sua composição química, pressão, temperatura, variáveis de superfície, dentre outros (ASLAM *et al.*, 2022).



**Figura 3** – Esquema ilustrativo simplificado da distinta natureza do filme de óxido formado sobre a superfície de aços carbono e inoxidáveis.

Fonte: Adaptado de Aperam (2024). Disponível em <[aperam.com/stainless/what-is-stainless-steel/](https://aperam.com/stainless/what-is-stainless-steel/)>.

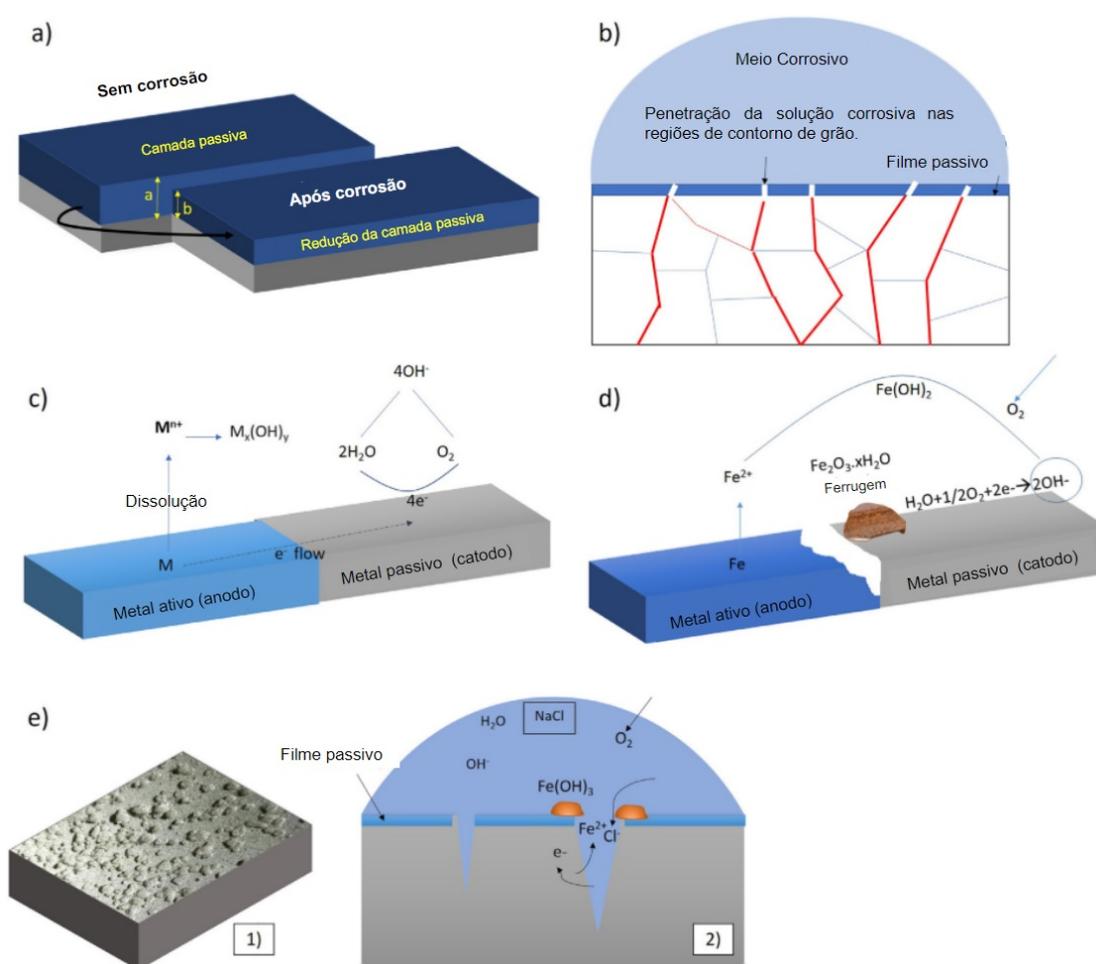
É amplamente aceito na literatura que o pH do meio influencia consideravelmente na corrosão do Ferro e do aço em meio úmido (WANG, KE *et al.*, 2024). Entretanto, no presente trabalho a influência desta variável não foi investigada, mantendo-se um pH próximo do neutro nas soluções corrosivas estudadas.

### 3.2.1. Principais Formas de Corrosão

Fontana (1986) enumerou em oito as várias formas possíveis de manifestação da corrosão: corrosão uniforme ou generalizada, por pites, em frestas, corrosão sob tensão (CST), corrosão galvânica, intergranular, corrosão seletiva e erosão-corrosão. No entanto, atualmente entende-se que durante os processos corrosivos os diferentes tipos geralmente agem em sinergia entre si (MAHER *et al.*, 2021; ROBERGE, 2008). O aparecimento de uma fresta, por exemplo, normalmente criará

um ambiente favorável para a nucleação de um pite, favorecerá o ataque intergranular e até mesmo o trincamento. A real importância de cada tipo de corrosão irá diferir entre sistemas, ambientes e demais variáveis operacionais.

De maneira esquemática, na Figura 4 é ilustrada a forma de apresentação de quatro dos mecanismos de corrosão mais comumente observados para os materiais metálicos.



**Figura 4** – Principais formas de apresentação da corrosão: (a) corrosão uniforme, (b) corrosão intergranular, (c) corrosão galvânica, (d) corrosão galvânica de metais Ferrosos e (e) corrosão localizada ou por pites – 1) seção transversal e 2) mecanismo de formação do pite.

Fonte: Adaptado de Maher et al. (2021).

Segundo Maher et al. (2021), em linhas gerais, pode-se pensar em dois principais tipos de dano: corrosão uniforme e corrosão localizada. A corrosão generalizada (Figura 4.a) é a forma mais comum de apresentação da corrosão e ocorre comumente em materiais pouco resistentes à corrosão, ou quando não há locais

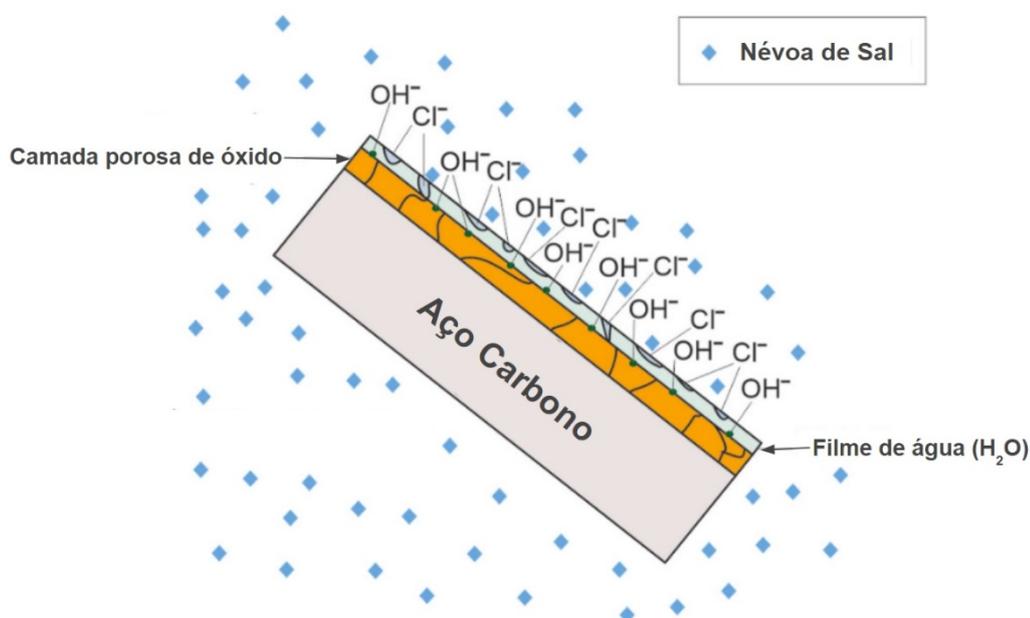
preferenciais para a corrosão na superfície. O metal tende a ser atacado uniformemente em toda sua extensão superficial e a estrutura ou componente tem sua espessura reduzida até que eventualmente falhe. Regiões anódicas e catódicas localizadas continuam sendo o mecanismo eletroquímico principal, no entanto, as posições dessas regiões deslocam-se rapidamente com o tempo por toda a superfície do metal, de modo que o efeito geral observado com o tempo é de um ataque uniforme (MCCAFFERTY, 2010; XU, YUNZE *et al.*, 2022).

A corrosão localizada (Figura 4.e), mais frequentemente observada em ligas passivas, trata-se de um modo de falha menos comum quando comparado à corrosão a generalizada e tem origem na interação destrutiva de íons agressivos com o filme superficial. Estes eventos manifestam-se em velocidades mais elevadas, devido à dissolução concentrar-se em uma pequena área da superfície, podendo vir a causar falhas catastróficas em componentes estruturais (ZHAO, ZHONGWEI *et al.*, 2021). Caso a região danificada não seja restaurada a tempo (repassivação), um pite metaestável nucleado pode evoluir para um pite estável ameaçando a integridade estrutural do aço (LI; WANG; ZHENG, 2019). O início da corrosão localizada pode ser consequência de uma fissura na camada passiva, que pode ser causada pelo impacto de partículas sólidas como se observa em erosão-corrosão (MAHER *et al.*, 2021). As regiões preferenciais para o anodo e catodo se mantêm fixas e a corrosão segue evoluindo em uma pequena porção de área. Além da corrosão por pites, a corrosão por frestas e a CST também são exemplos deste modo de dano.

### **3.2.2. Corrosão em Meio Úmido**

O entendimento dos mecanismos eletroquímicos envolvidos na degradação de um metal pode apontar soluções para sua proteção bem como a inibição dos processos corrosivos. A corrosão do Ferro do aço é o exemplo mais conhecido de conversão de um metal em um produto de corrosão não-metálico e já vem sendo extensivamente estudado há muitos anos devido à sua importância e grande número de problemas reportados (MISAWA *et al.*, 1974).

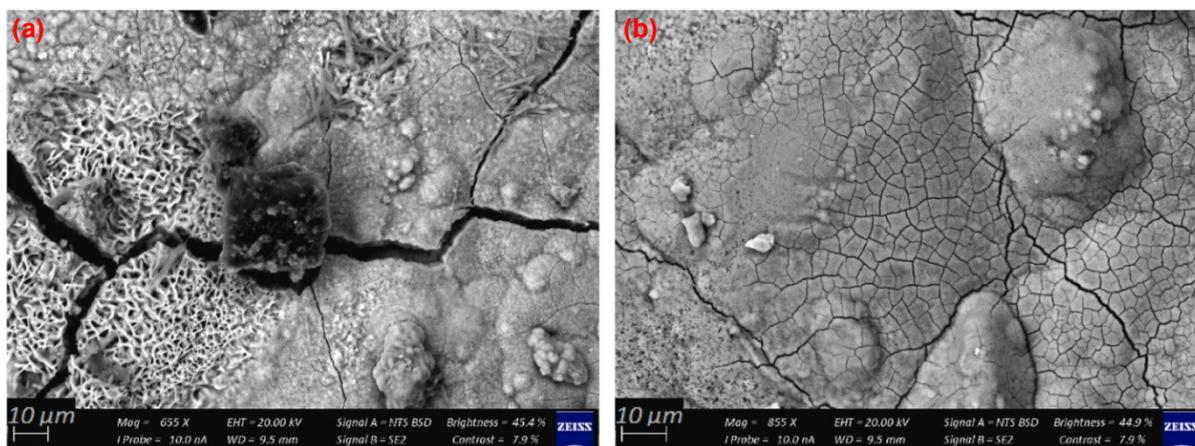
Segundo Tamura (2008), nos estágios iniciais da corrosão, a superfície do aço é recoberta por uma fina camada de óxido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) logo após sua exposição ao ar. De forma sintética, em presença de água ou Oxigênio, o Ferro da superfície do metal ( $\text{Fe}$ ) é oxidado em uma região anódica se dissolvendo em íons  $\text{Fe}^{2+}$ . O Oxigênio dissolvido é reduzido no catodo para formar íons  $\text{OH}^-$ . Estes íons se combinam e depositam hidróxidos de Ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) na superfície. Este processo é acelerado pela presença de ânions agressivos como os cloretos (exemplo: eletrólitos contendo  $\text{NaCl}$ ). A Figura 5 ilustra as interações iônicas na superfície úmida do aço quando sujeito à deposição de sais.



**Figura 5** – Efeito dos hidróxidos e cloretos na dissolução anódica do aço carbono.  
Fonte: Adaptado de Seechurn et al. (2022).

Ao atingirem a superfície, as partículas de sal se dissolvem em um filme fino de água e os hidróxidos de Ferro adsorvidos podem se desenvolver em compostos mais complexos, levando a um processo de dissolução anódica mais rápido (SEECHURN; WHARTON; SURNAM, 2022). Todavia, a ação de partículas sólidas pode interromper este processo.

Na Figura 6 é apresentada a superfície de um aço carbono S235 (0,17% C) estudado por Seechurn e demais autores (2022) via MEV após 11 meses de exposição a uma atmosfera com presença de sais. Segundo os autores, a presença de trincas confirma a natureza porosa e frágil na superfície do material.



**Figura 6** – Trincas observadas na superfície de um aço carbono S235 após 11 meses de exposição atmosférica a (a) 200 e (b) 350 metros de distância do mar.  
Fonte: Seechrun et al. (2022).

São encontrados estudos na literatura onde a permanência de óxidos sobre a superfície de aços ao Carbono acelera sua degradação, onde estes, diferente de protetores, são promotores da corrosão do metal (PÉREZ; BARRERO; GARCÍA, 2010; TAMURA, 2008). Aços patináveis, por sua vez, são exemplos de aços carbono contendo adições de Cobre (Cu) e Cromo desenvolvidos sob a idéia de formarem produtos de corrosão efetivamente protetores destes metais em um ambiente, inibindo a continuidade do processo corrosivo. Estes aços usualmente encontram boa aplicação em pontes, edifícios e em outras construções estruturais estáticas. Entretanto, mais uma vez, são pouco efetivos em aplicações onde se tenha quebra da película de óxidos como em presença de partículas sólidas impactando ou deslizando sobre a superfície.

A proteção contra corrosão é um tópico extensivamente estudado já há muitos anos através de técnicas como a pintura, revestimento, inibidores de corrosão, entre muitos outros (BRYCKI *et al.*, 2018; OYEWOLE *et al.*, 2021). Esta prática se faz necessária em aplicações com materiais base de baixa resistência à corrosão, geralmente matérias-primas mais baratas, como os aços baixo carbono, ainda que isto aumente substancialmente o custo inicial (WOOD, ROBERT J K, 2007). Estudos recentes envolvendo revestimentos como vernizes “verdes”, ou mais ambientalmente amigáveis devido à sua fabricação a partir de resíduos orgânicos como a casca de arroz e o extrato de tomate, tem ganhado atenção na literatura (FAZAL *et al.*, 2022; VOROBYOVA *et al.*, 2023). Todavia, estes e outros métodos de

proteção como a pintura, que envolvem o isolamento de um substrato pouco resistente à corrosão de um meio agressivo, apesar de prática comum, apresentam vulnerabilidades (FERNÁNDEZ-PÉREZ *et al.*, 2014; WOOD, R J K, 2007).

### 3.2.3. Impacto Ambiental da Corrosão

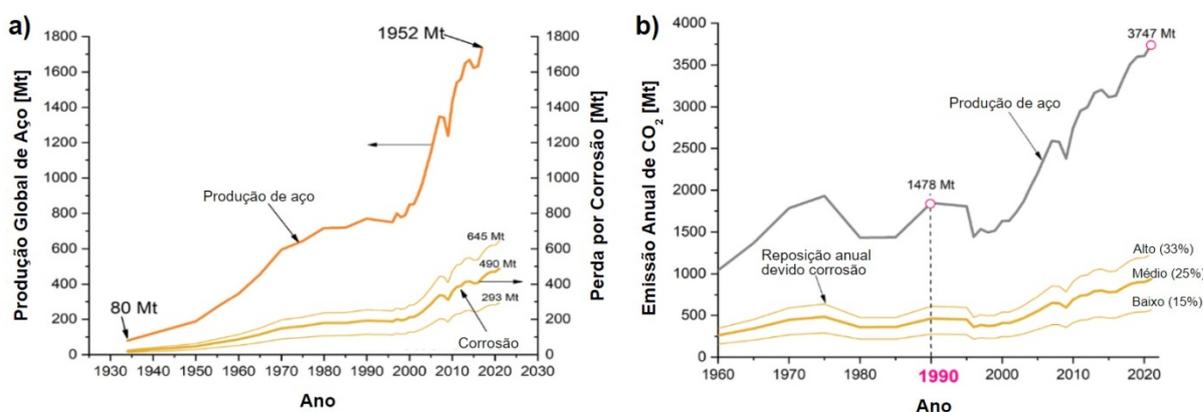
O alto custo da corrosão é conhecido há muitos anos. Desde a pesquisa de Uhlig (1950), diversos outros estudos foram realizados para estimar os prejuízos decorrentes deste fenômeno, que hoje já se aceita girar entre 3 a 4% do PIB dos países. Em 2013, o custo global foi calculado em 2,5 trilhões de dólares, em torno de 3,4% do PIB mundial, segundo a *National Association of Corrosion Engineers — NACE* (KOCH *et al.*, 2016). Por este mesmo estudo, verificou-se que as perdas no setor agrícola são preocupantes, visto que extrapolam os limites da esfera econômica e impactam a ambiental (IANNUZZI; FRANKEL, 2022).

De acordo com o *The World Bank* (2022), a agricultura responde por 4% do PIB global. Em alguns países menos desenvolvidos, esta participação pode ser consideravelmente maior, como no Brasil, Indonésia e Índia. No caso da Índia, onde a agricultura responde por 16,1% da economia (EMBRAPA, 2022), dados de 2011 mostraram que o custo da corrosão atingiu 4,5% do PIB, sendo a agricultura responsável por 6% (KOCH *et al.*, 2016). No Brasil, onde o segmento representou mais de um quarto da economia (27,4%) em 2021 (CEPEA; CNA, 2022), o conhecimento de materiais não é aprofundado e o gerenciamento da corrosão ainda é uma prática pouco explorada, sugerem-se perdas possivelmente ainda maiores. Todavia, ao contrário dos custos diretos, perdas indiretas são mais complexas de se contabilizar, como reduções de produtividade, compensações por causalidades e impactos ambientais intangíveis como o decorrente da maior emissão de gases poluentes (IANNUZZI; FRANKEL, 2022).

Com o avanço da tecnologia e as demandas por aumento de produtividade no campo, o agronegócio tornou-se um setor de alto consumo energético. Segundo dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations — FAO* (2016), o

setor agrícola é responsável por 21% das emissões mundiais de gases poluentes, o segundo maior do mundo. A utilização de maquinários agrícolas movidos por combustíveis fósseis é uma das principais causas das emissões de gases como o dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera (QIAO *et al.*, 2019). Diversos estudos vêm surgindo para tratar o tema, como por exemplo, a redução dos períodos de máquina ligada sem produtividade, através de sistemas de acionamento “*start and stop*” nos tratores (MATTETTI *et al.*, 2022). Contudo, pouca atenção ainda é dada aos fenômenos de corrosão atuantes nestes e outros equipamentos agrícolas, ainda majoritariamente fabricados em aço carbono no Brasil, que levam à sua substituição precoce e conseqüente maior consumo de aço.

Já existem registros de estudos indicando que as maiores economias nas emissões de gases de efeito estufa causadas pela fabricação de tratores agrícolas vêm do aumento do uso de aço recicláveis, o que aponta para um caminho de maior sustentabilidade mediante a utilização de materiais mais duráveis. Iannuzzi e Frankel (2022) correlacionaram as perdas por corrosão do aço com a emissão de gases poluentes como o dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ), conforme é mostrado na Figura 7. Com base em valores médios, os autores apresentam os resultados das análises em faixas inferiores e superiores aceitáveis para as projeções de aço destruído pela corrosão perante o montante global (Figura 7.a) e suas respectivas contribuições nas emissões (Figura 7.b). As faixas são representadas pelas curvas em amarelo nos gráficos, identificadas como baixo, médio e alto na Figura 7.b.



**Figura 7** – Impacto da produção de aço e sua corrosão na emissão de  $\text{CO}_2$ : (a) produção global de aço e fração destinada à reposição do aço destruído pela corrosão e sua influência na (b) emissão global de  $\text{CO}_2$  (o ano de 1990 foi grifado em rosa pelos autores por ser o alvo de emissões na união européia).

Fonte: Iannuzzi e Frankel (2022).

A indústria global do aço foi responsável por emissões da ordem de 3,8 Gt de CO<sub>2</sub> em 2021 (Figura 7.a), das quais até 1.200 Mt podem ser associadas à produção direcionada diretamente à reposição da fração de aço destruída pela corrosão (Figura 7.b). Neste contexto, além da maior durabilidade, aços “verdes” como o caso de aços inoxidáveis produzidos a partir de fontes renováveis de energia e pegada neutra de Carbono (LABIAPARI *et al.*, 2022) podem contribuir também com a redução do impacto ambiental da corrosão no setor agrícola.

### 3.3. Tribocorrosão

Fenômenos envolvendo desgaste e corrosão são facilmente encontrados em uma vasta gama de aplicações da indústria, impactando a durabilidade, confiabilidade, segurança e eficiência dos materiais e processos envolvidos. A demanda por entender e mitigar estes danos trouxe à tona uma nova área de estudo, que integra para isto duas ciências: tribologia e corrosão. A tribocorrosão busca a compreensão dos mecanismos de degradação da superfície quando um evento mecânico e processos químicos ou eletroquímicos interagem entre si (AXENTE *et al.*, 2022; WOOD, ROBERT J K, 2017). Apesar de considerada por alguns autores uma ciência relativamente recente, com muitos aspectos ainda não totalmente compreendidos, em parte devido à complexidade dos processos envolvidos, a tribocorrosão já vem sendo estudada há muitos anos (AZZI; SZPUNAR, 2007; JEMMELY; MISCHLER; LANDOLT, 2000; PONTTHIAUX *et al.*, 2004; RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996).

A necessidade de seleção e desenvolvimento de novas superfícies para futuros biomateriais, aliada à busca pela redução dos custos e aumento de vida útil dos materiais já existentes, projetou a bioengenharia à frente nesta área. A demanda por maior conhecimento das interações onde partes do corpo humano estão expostas se mostrou evidente e inúmeros estudos são encontrados na literatura (ALVES *et al.*, 2017; MATHEW *et al.*, 2009; MOČNIK *et al.*, 2017; ZHENG *et al.*, 2022). Próteses para reabilitação, implantes ortopédicos e dentais são exemplos de aplicações médicas onde, além da biocompatibilidade, metais e ligas devem combinar alta resistência à corrosão e ao desgaste (AZZI; SZPUNAR, 2007). A degradação de biomateriais

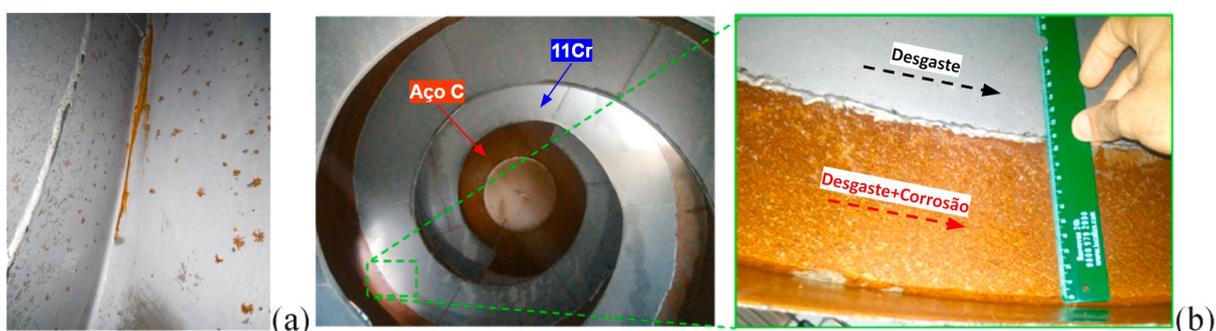
pode levar ao insucesso de um tratamento médico e causar danos imateriais aos seres humanos (AXENTE *et al.*, 2022).

Além da bioengenharia, diversas outras áreas da indústria são acometidas pelo efeito danoso sinérgico entre desgaste e corrosão, a exemplo das indústrias química, petroquímica, de mineração, alimentícia, aeroespacial e automotiva (BELLO; WOOD; WHARTON, 2007; PONTTHIAUX *et al.*, 2004). Para reduzir os danos deste sinergismo, é necessário conhecer melhor os mecanismos pelos quais ocorrem os processos de desgaste corrosivo. Materiais com característica de passivação, como os aços inoxidáveis, apresentam elevada resistência à corrosão, mas em presença de desgaste mecânico isso pode mudar significativamente. A ação mecânica, seja abrasiva ou erosiva, pode levar à quebra local da película passiva, expondo o substrato metálico ao ambiente agressivo e aumentando a taxa de perda de material (ALVES *et al.*, 2017). Ainda que um esforço considerável tenha sido feito para entender a sinergia entre abrasão e corrosão, pouco progresso tem sido feito para quantificar esse fenômeno para os aços inoxidáveis (BELLO; WOOD; WHARTON, 2007).

A combinação entre desgaste e corrosão não resulta simplesmente na soma do desgaste puro na ausência de meio corrosivo ou da corrosão pura na ausência de algum evento mecânico. O efeito sinérgico deste binômio implica na intensificação da corrosão devido à remoção periódica da camada de óxidos causada pelo desgaste, produzindo superfícies mais eletroquimicamente ativas. De forma análoga, a corrosão pode intensificar o dano por desgaste quando a dissolução eletroquímica produz uma camada superficial frágil. Todavia, a interação entre os fatores mecânicos e químicos que governam a tribocorrosão é complexa e ainda não totalmente compreendida. O efeito sinérgico resultante desta combinação pode ser positivo ou negativo, quando implica no aumento ou na diminuição do dano causado ao material, respectivamente (MAHER *et al.*, 2021).

### **3.3.1. Sinergia em Etapas Cumulativas de Dano**

Nos últimos anos tem se tornado comum na literatura estudos tribocorrosivos *in situ*, ou seja, com monitoramento dos eventos de desgaste e corrosão ocorrendo ao mesmo tempo na superfície do metal (LABIAPARI, 2015; MAINARDI *et al.*, 2024). Entretanto, observa-se que a rotina operacional de diversos segmentos, como no setor agrícola, frequentemente se divide em períodos de parada e de operação. De forma similar ao esclarecido por Labiapari e demais autores (2021) em estudo laboratorial e de campo para uma aplicação do setor de construção civil, nos períodos de parada dos equipamentos agrícolas produtos de corrosão também são formados sobre a superfície de aços carbono, conforme mostrado na Figura 8 para um caminhão betoneira operando em meio úmido.



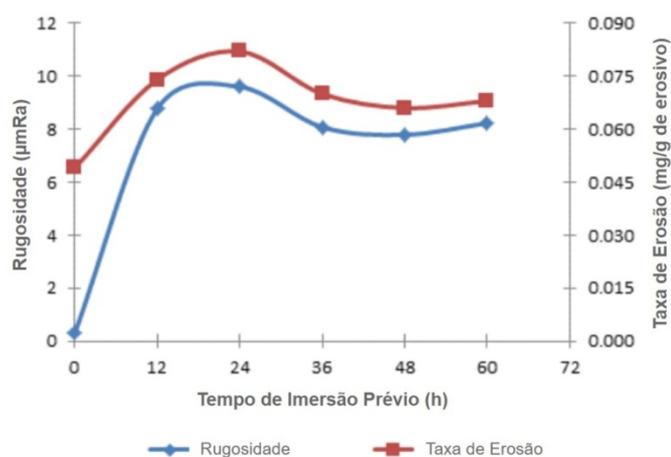
**Figura 8** – Corrosão nas facas internas de aço carbono em um balão betoneira utilizado no transporte de concreto após período de (a) 14 e (b) 72 horas de pausa na operação para manutenção. Fonte: Labiapari et al. (2021).

Em sequência, com a retomada da produção, estes produtos de corrosão são removidos pela ação de deslizamento ou de impacto das partículas sólidas de areia (sílica) e brita (gnaisse) envolvidas. Desta forma, a degradação da superfície do metal se dá gradativamente, ao longo de um tempo de operação, onde sucessivos ciclos de corrosão e desgaste compõem a rotina operacional do equipamento.

Os autores verificaram taxas de desgaste aproximadamente 3 vezes menores para um aço ferrítico 11Cr em relação a um aço carbono A36. Se tratando de um meio com presença de água e partículas duras interagindo com a superfície metálica, o dano sofrido pelo aço inoxidável se restringiu ao dano mecânico causado pelas partículas duras, enquanto o aço carbono foi afetado pelo dano combinado destas com a corrosão estabelecendo um efeito sinérgico.

Malik e demais autores (2014) utilizaram uma abordagem similar para estudar o comportamento de erosão-corrosão de um aço carbono AISI 1020 utilizado em

tubulações para transporte de fluidos. Corpos de prova primeiramente foram submetidos a diferentes tempos de imersão (0, 12, 24, 36, 48, 60 e 72 horas) em solução ácida de 10% de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Posteriormente, estes foram submetidos à erosão por partículas angulares de alumina com tamanho médio de 50  $\mu\text{m}$ . Os autores investigaram, entre outros parâmetros, a modificação da rugosidade da superfície e a taxa de perda de massa por erosão. Na Figura 9 são mostrados os resultados encontrados para estes dois parâmetros.



**Figura 9** – Evolução da rugosidade da superfície e da taxa de erosão ( $v = 60$  m/s e ângulo de impacto de  $90^\circ$ ) do aço AISI 1020 para diferentes tempos de imersão em solução de 10% de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ).

Fonte: Adaptado de Malik et al. (2014).

Os autores verificaram que a corrosão logo nas primeiras 24 h levou à formação de produtos de corrosão frágeis e pouco aderentes, o que aumentou drasticamente a rugosidade da superfície do aço 1020. A maior taxa de erosão observada no tempo de 24 h sugere também maior formação de óxidos não-aderentes, incrementando a perda de massa total apresentada pela amostra ao serem removidos. Isto também indica uma leve tendência à estabilização da taxa de corrosão após este tempo no meio estudado. Nesta linha de raciocínio, no presente trabalho o estudo do fenômeno de erosão-corrosão foi desenvolvido em etapas aditivas de dano aos materiais, através de ciclos cumulativos de erosão e corrosão, como proposta de geração de resultados mais aderentes à vida real de equipamentos e estruturas agrícolas em operação no campo.

### 3.3.2. Erosão-Corrosão

Nos últimos anos, estudos relacionados à erosão-corrosão de materiais têm recebido grande atenção na literatura, visto a gravidade dos danos causados aos equipamentos e estruturas (CHUNG *et al.*, 2021). Problemas envolvendo este fenômeno ocorrem em processos onde há interação superfície de um dado material com partículas sólidas em movimento e um meio corrosivo. Equipamentos rotativos, como compressores, turbinas e bombas, equipamentos estáticos, como tubulações e válvulas, bem como estruturas de escoamento estão mais sujeitos a estes danos (RAJAHRAM; HARVEY; WOOD, 2009).

Devido à interação entre muitos parâmetros, como características das partículas erosivas, temperatura, ângulo de impacto, propriedades do material erodido, condições de operação, entre outros, a erosão pura por si só já é um mecanismo complexo (DU *et al.*, 2022; JAVAHERI; PORTER; KUOKKALA, 2018). O sinergismo entre desgaste e corrosão pode resultar em uma taxa de degradação substancialmente maior do que seria esperado pela soma dos efeitos isolados. Taxas de desgaste até dez vezes maiores podem ser observadas em presença de um fenômeno erosivo assistido por uma componente corrosiva, se comparado ao evento mecânico agindo isoladamente. Da mesma forma, a corrosão é acelerada devido à remoção da camada passiva pelas partículas, no caso de materiais como os aços inoxidáveis (WOOD, R J K, 2007).

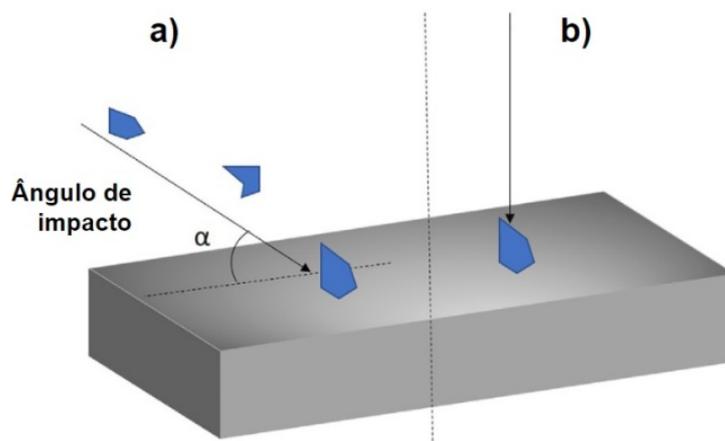
Muitas indústrias buscam atenuar os efeitos deste fenômeno modificando o design dos componentes, através de estudos como simulações de elementos finitos e de dinâmica das partículas por modelagem matemática para otimizações em um dado processo (AZIMIAN; SCHMITT; BART, 2015; XU, CHAO *et al.*, 2023). Outra medida mais frequentemente adotada é a seleção de materiais mais resistentes à erosão-corrosão. Observa-se que, em muitos casos, esta última medida se traduz simplesmente na seleção de ligas mais resistentes à corrosão (GIOURNTAS; HODGKIESS; GALLOWAY, 2015). De forma divergente, aços ao Carbono ainda são os materiais mais empregados na fabricação de equipamentos e estruturas em

diversos segmentos, como mineração e agronegócio, setores naturalmente úmidos (LABIAPARI *et al.*, 2021).

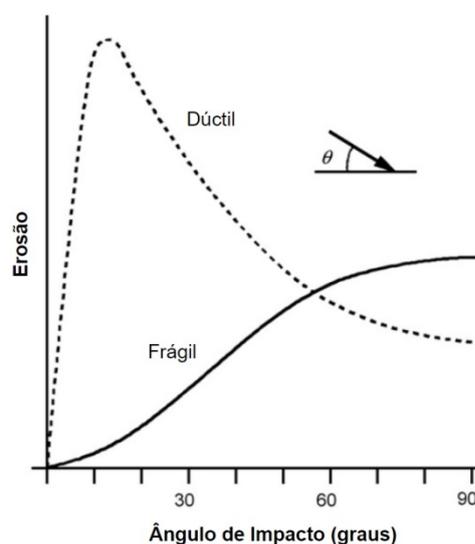
A erosão-corrosão de aços carbono em soluções aquosas é significativamente influenciada pela composição química do meio envolvido (XU, YUNZE *et al.*, 2022). Desta forma, inúmeros estudos na literatura objetivam ampliar este entendimento, especialmente em meios contendo cloretos (CHUNG *et al.*, 2021; WALCZAK; SHARIFI; STACK, 2020; XU, YUNZE *et al.*, 2022). Aços inoxidáveis geralmente são usados em aplicações onde resistência à corrosão é um fator dominante, por aspectos estéticos e funcionais, sendo raramente considerados como solução técnica no mercado quando o objetivo principal é a resistência ao desgaste (LABIAPARI *et al.*, 2021). Sem a presença de partículas sólidas, estes em geral apresentam bom desempenho sob condições de erosão por impingimento de líquidos, visto a alta resistência do filme passivo à quebra mesmo para altas velocidades de fluxo e temperaturas de até 60 °C (GIOURNTAS; HODGKIESS; GALLOWAY, 2015). Andrew e demais autores (2015) confirmaram este comportamento para um aço 316 em ensaio de erosão-corrosão com lama salina, atribuindo-o à presença de elementos como o Cr e Mo no filme passivo.

#### 3.3.2.1. Influência do Ângulo de Impacto

Maher *et al.* (2021) sugere a existência de dois mecanismos de erosão, que se apresentam de acordo com o ângulo de incidência da partícula conforme ilustrado na Figura 10. Esta variável desempenha papel importante na taxa de dano erosivo de um material, de acordo com sua natureza mecânica mais dúctil ou frágil. O gráfico proposto por Hutchings (1992), apresentado na Figura 11, ilustra este comportamento para diferentes materiais em função do ângulo de impacto mais reto ou rasante.

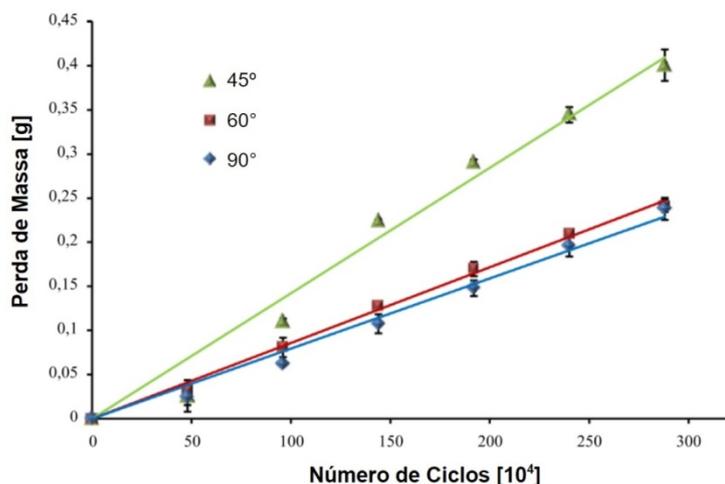


**Figura 10** – Diferentes ângulos de impacto em erosão: impacto oblíquo e (b) impacto normal.  
Fonte: Adaptado de Maher et al. (2021)



**Figura 11** – Taxa de desgaste erosivo para materiais dúcteis e frágeis em função do ângulo de impacto.  
Fonte: Adaptado de Hutchings (1992).

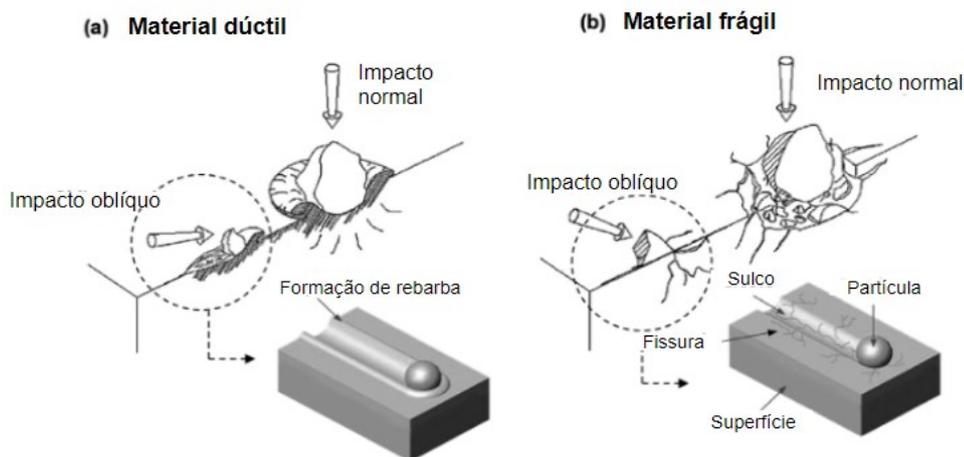
Bahri e demais autores (2016) estudaram a erosão por sementes de azeitona de um aço AISI 304 com o objetivo de elucidar a falha precoce de paletas de um triturador operando em alta rotação (1500 – 3000 rpm) confeccionadas neste material. Devido ao impacto com as sementes de azeitona em alta energia, o aço apresentava desgaste acentuado precoce. Os autores conduziram ensaios erosivos utilizando partículas com diâmetro médio de 5 mm atingindo a superfície do aço a uma velocidade de impacto entre 10 e 20 m/s em diferentes ângulos de incidência. Na Figura 12 são mostrados os resultados de perda de massa obtidos para o aço AISI 304L em função do número de ciclos realizados.



**Figura 12** – Curvas de perda de massa do aço AISI 304L para diferentes ângulos de impacto (45, 60 e 90°) em função do número de ciclos em ensaio de erosão com sementes de azeitona. Fonte: Adaptado de Bahri et al. (2016).

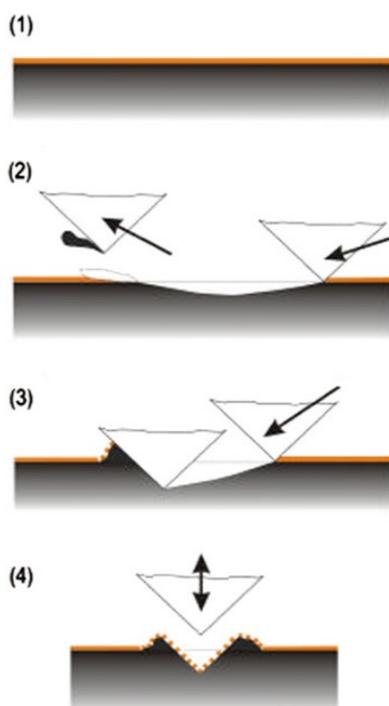
É observado que a perda de massa aumenta continuamente com o número de ciclos erosivos e que ângulos mais rasos de incidência das partículas acarretam em maiores remoções de massa para o material, uma liga com característica dúctil, bem como baixa dureza. Este resultado é confirmado por outros autores para este mesmo aço em condições similares de teste (JAVAHERI; PORTER; KUOKKALA, 2018).

Camacho et al. (2009), estudando a erosão de ligas de alumínio causada pela ação de grãos de arroz, também mostrou a maior remoção de massa da superfície pelas partículas quando se tem ângulos rasantes (30°). Desta forma, no presente trabalho um ângulo de incidência de partículas de 35° foi adotado para realização dos ensaios erosivos com grãos, como uma condição de maior agressividade aos materiais metálicos. O mecanismo associado a este fenômeno é identificado como corte em materiais dúcteis, termo aceito que designa o impacto oblíquo de uma partícula erodente com energia suficiente para causar a remoção de material na superfície atacada (Figura 13.a). O mecanismo envolvido quando se tem ângulos de incidência normal (90°) é referido como deformação, causando uma fissura e/ou deformação plástica na superfície atingida (Figura 13.b). Corte e deformação, como aqui tratados, são termos designados pelos autores para descrever esses mecanismos e não significam exatamente o que as palavras sugerem, metalurgicamente (JAVAHERI; PORTER; KUOKKALA, 2018).



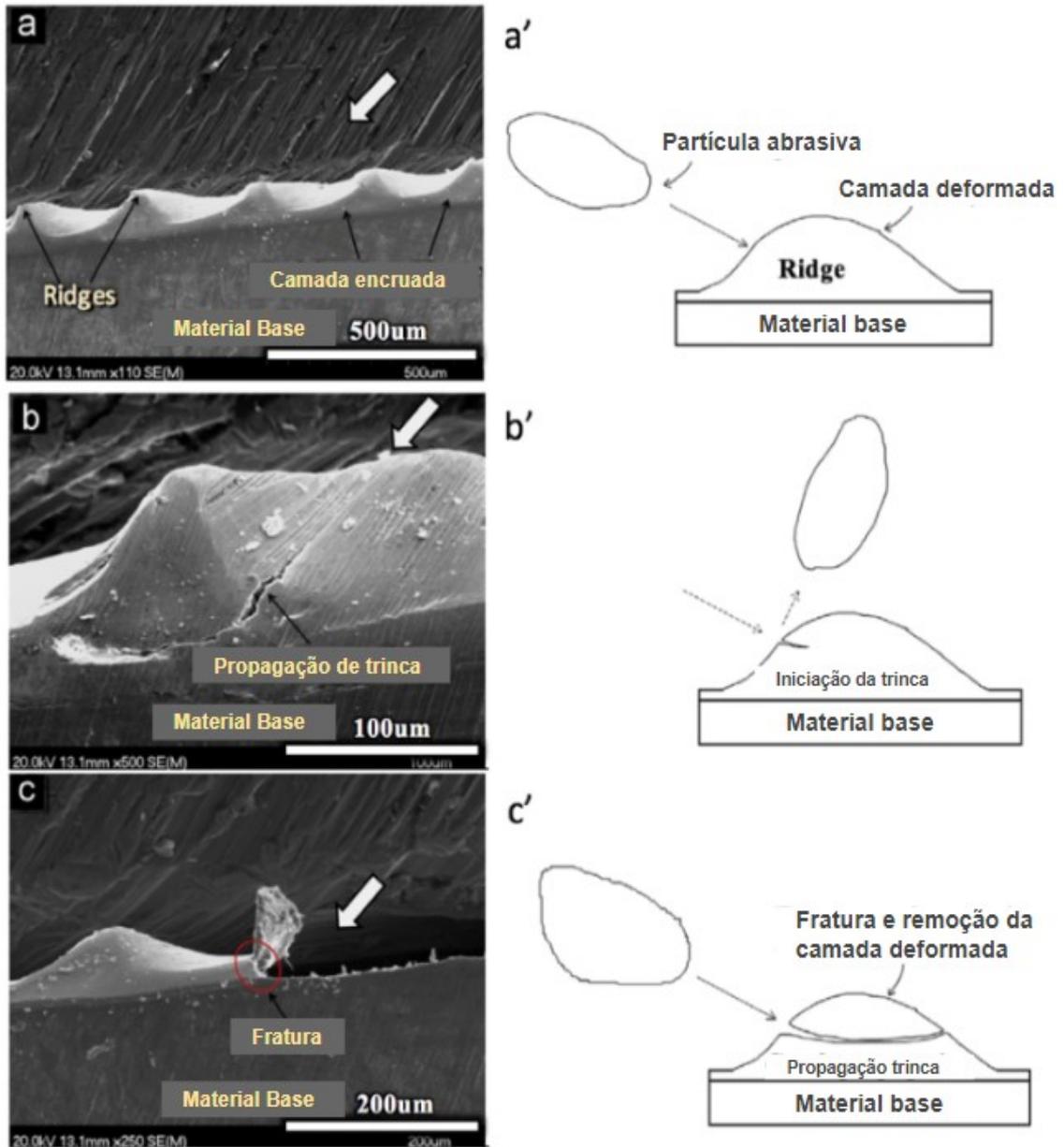
**Figura 13** – Representação esquemática da erosão causada pelos mecanismos de corte por impacto oblíquo e de deformação por impacto normal em (a) material dúctil e (b) frágil.  
Fonte: Adaptado de Javaheri et al. (2018).

No caso dos aços inoxidáveis, além do dano mecânico puro, o impacto nocivo das partículas sólidas em diferentes ângulos de incidência também é atribuído à quebra localizada do filme passivo, conforme pode ser observado na Figura 14, tornando a liga mais suscetível a um mecanismo de corrosão localizada.



**Figura 14** – Quebra local do filme passivo de acordo com o ângulo de impacto erosivo: (1) Superfície passivada inicialmente sem dano, (2) impacto de baixo ângulo resultando em corte e remoção de filme passivo bem como material base, (3) impacto com ângulo intermediário resultando em corte e levando à formação de regiões de deformação plástica e fratura do filme passivo.  
Fonte: Wood (2007).

Devido ao impacto repetido das partículas, a superfície pode ser endurecida por trabalho a frio e se torna parcialmente frágil, vulnerável à formação de trincas, como ilustrado na Figura 15. Na construção deste esquema, o autor realizou ensaios de erosão por jateamento com partículas de alumina (JAVAHERI; PORTER; KUOKKALA, 2018).



**Figura 15** – Etapas de remoção de metal por erosão em materiais dúcteis: (a) camada deformada pelo impacto, (b) propagação de trincas sub-superficiais, (c) fratura da camada deformada. a', b' e c' representam um esquema ilustrativo das etapas de remoção de material. As setas brancas indicam a direção do fluxo de partículas.

Fonte: Javaheri et al. (2018).

Em materiais dúcteis, quando se tem um ângulo de impacto raso e baixa velocidade das partículas, à medida que estas deslizam na superfície, deslocam metal para as regiões adjacentes e formam sulcos para aliviar a energia cinética adquirida na trajetória até a superfície. Nestas condições, o sulcamento é o mecanismo de erosão dominante. No mecanismo por corte, os detritos (*pile-ups*) se formam na frente da partícula erosiva e um volume de material igual ao volume do sulco de erosão também é removido da superfície. Quando se tem um ângulo de impacto raso e alta velocidade de partículas, o corte se torna o principal mecanismo de erosão. No entanto, a remoção de material também ocorre pela fratura dos “*ridges*”, ou cristas de deformação, particularmente, nos estágios posteriores do processo de erosão.

### 3.3.2.2. Influência da Dureza

É muito difundido no senso comum que o aumento isolado de dureza e limites de resistência tende a melhorar o desempenho do aço em ambientes onde se tenha perda de massa pela ação de partículas sólidas. Aços carbono de alta resistência (*Advanced High Strength Steels – AHSS*) foram desenvolvidos sob esta idéia e seu bom desempenho em ambientes secos é reconhecido (LIGIER *et al.*, 2022). As propriedades de alta resistência à abrasão e ao impacto destes materiais vêm sendo bastante discutidas na literatura (MAZUR; MIKOVA, 2016). Todavia, sua aplicação é inadequada para ambientes corrosivos, devido à sua baixa resistência à corrosão (HACISALIHOĞLU; YILDIZ; ÇELIK, 2018).

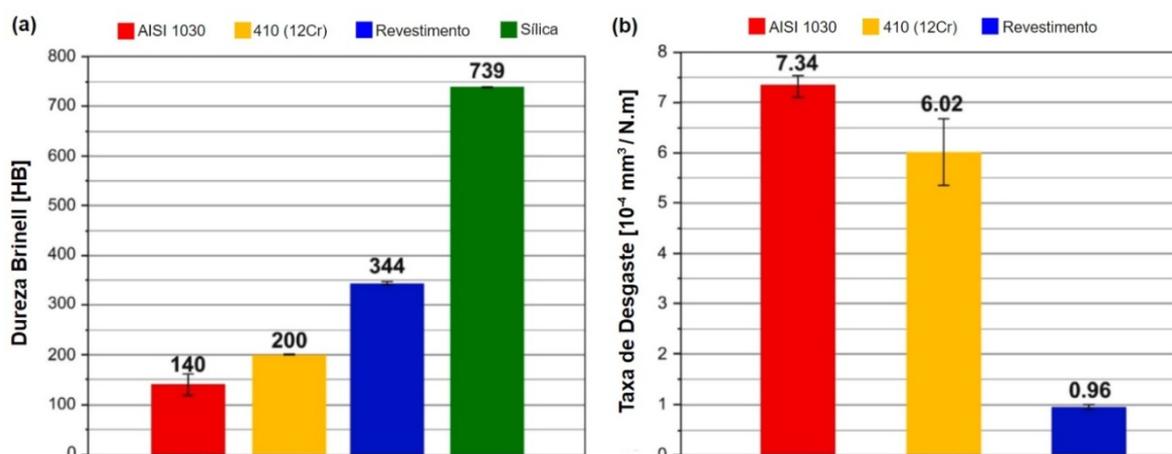
Vários trabalhos podem ser encontrados na literatura reportando um desempenho superior de aços inoxidáveis como o AISI 316 em erosão-corrosão sobre aços carbono mecanicamente mais resistentes (LABIAPARI *et al.*, 2021; RAJAHRAM; HARVEY; WOOD, 2009), o que se mostra muito interessante visto a baixa dureza e resistência ao desgaste deste aço inoxidável. Isto sugere que se tratando de materiais pouco resistentes à corrosão, frequentemente, a variável corrosiva apresenta maior contribuição nos danos do que a variável erosiva, o que esclarece a capacidade desta propriedade isolada proporcionar um bom desempenho para os materiais em diversos ambientes. Mais tarde, de forma similar, Karafyllias e demais

autores (2019) mostraram que um aço 316 pode apresentar taxas muito similares de corrosão pura e erosão-corrosão em solução salina com pH entre 7 e 3, ainda que com presença de partículas de sílica. Maiores taxas de corrosão foram obtidas em regiões onde o dano mecânico foi maior, no entanto, foi evidenciado o caráter menos relevante dos danos causados pela erosão pura.

Nesta linha, no caso de materiais resistentes à corrosão o aumento de dureza pode melhorar o desempenho em ambientes onde a variável mecânica é mais agressiva. López et al. (2007) também estudaram a erosão-corrosão de aços inoxidáveis austenítico 19Cr7Ni e martensítico 12Cr em solução de 3,5% NaCl com presença de partículas de quartzo. Os autores verificaram que o dano por erosão foi predominante para o aço austenítico, enquanto o dano por corrosão para o aço martensítico. Esse comportamento pode ser explicado pela maior resistência à corrosão do aço 19Cr7Ni em comparação ao 11Cr, enquanto este último, após tratamento térmico de têmpera, apresenta resistência ao desgaste muito maior, como confirmado por outros autores (GIOURNTAS *et al.*, 2021). Portanto, uma maior dureza da superfície poderia atenuar os danos sofridos pelo aço 304.

A utilização de técnicas avançadas de modificação de superfície vem crescendo nos últimos anos objetivando a obtenção de uma superfície mais resistente. Kumar e demais autores (2022) estudaram o revestimento da superfície de aços inoxidáveis com camada rica em Níquel, com o objetivo de produzir uma superfície endurecida e ainda mais resistente à corrosão para aplicação em biomateriais. Kong e demais autores (2018) utilizaram técnica de fusão seletiva a laser (*Selective Laser Melting – SLM*) para modificar a superfície de um aço AISI 316L, aumentando sua dureza. Todavia, processos de revestimento são de natureza complexa e demandam um controle preciso das variáveis envolvidas. Laleh e demais autores (2019) verificaram uma piora na resistência à erosão-erosão de um aço AISI 316 após endurecimento da superfície por SLM. Apesar da maior dureza e resistência à corrosão localizada obtidas para a nova liga em relação ao metal base sem tratamento, a camada endurecida apresentou pequenos poros que prejudicaram a repassivação da liga em solução corrosiva de 0,6 M NaCl contendo partículas de sílica.

Sasso e demais autores (2022) investigaram o mecanismo de falha apresentado por um moinho de martelo confeccionado em aço AISI 1030 (0,3 % C), utilizado em uma usina agrícola de produção de açúcar e álcool. O componente original é revestido por uma camada superficial rica em Cromo (22,2 % Cr) para maior resistência às severas condições imprimidas pela aplicação, todavia, falhou apresentando indícios de corrosão e desgaste. Os autores avaliaram, separadamente, o material base em aço carbono e o revestimento de Cromo duro de forma comparativa a um aço inoxidável AISI 410 recozido (12,3% Cr). Na Figura 16 são apresentados os resultados de dureza e taxa de desgaste encontrados pelos autores para os diferentes materiais.

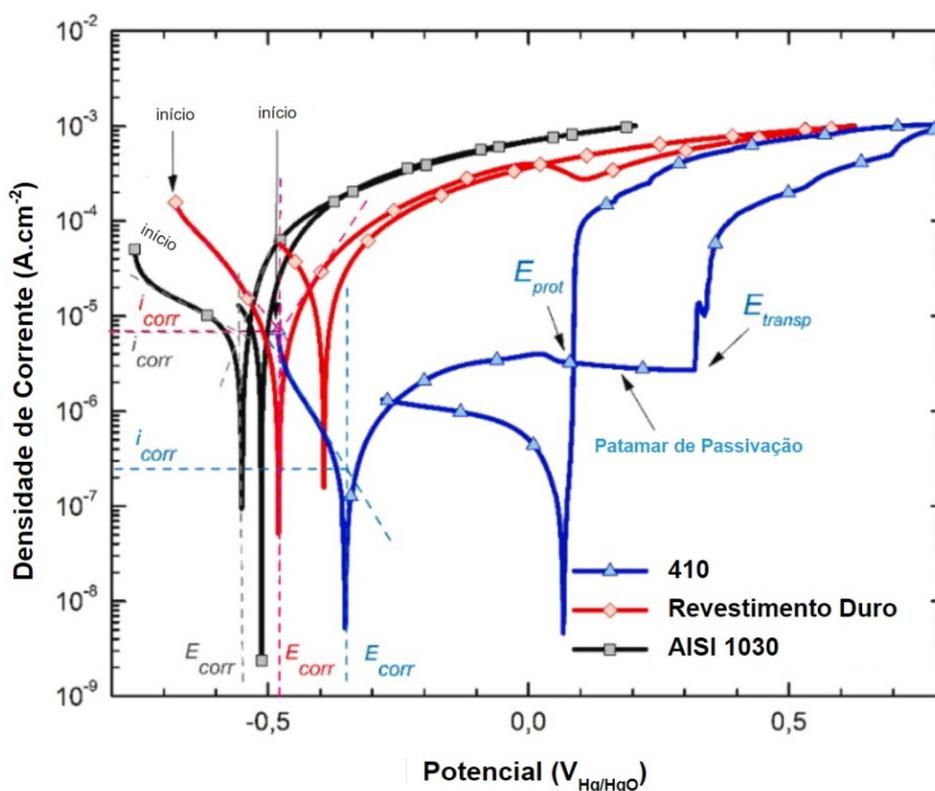


**Figura 16** – Resultados de (a) dureza Brinell e (b) taxa de desgaste específico em ensaio de desgaste por Roda de Borracha com areia seca (ASTM G65, procedimento D) para os aços carbono AISI 1030, inoxidável 410 e revestimento de Cromo duro. A dureza da sílica (quartzo) também foi inserida pelos autores para fins de referência.  
Fonte: Adaptado de Sasso et al. (2022).

Em ensaio de desgaste abrasivo por Roda de Borracha (ASTM G65) com areia seca, o principal ensaio adotado pela literatura quando se deseja mensurar a resistência ao desgaste de um material, verifica-se que a dureza é o parâmetro governante no desempenho dos materiais. Os aços carbono 1030 e inoxidável 410 apresentaram elevadas taxas de desgaste quando comparados ao revestimento de Cromo duro, o que se mostra coerente com os níveis de dureza mais baixos apresentados por estes materiais base. A severa condição de desgaste imposta aos materiais em parte se deve à alta dureza das partículas abrasivas de sílica (quartzo). A avaliação comparativa da resistência ao desgaste por meio deste ensaio segue representando um método importante de seleção de materiais para diversas

aplicações, especialmente onde se verifica desgaste mais severo. Entretanto, avaliado isoladamente, este resultado pode não refletir a realidade de uma determinada aplicação em campo, pois não leva em conta a influência da resistência à corrosão do material.

Na Figura 17 é apresentada a resistência à corrosão dos materiais através de curvas de polarização cíclica realizadas pelos autores em solução ácida de caldo de cana (pH = 5,5) contendo cloretos (até 300 ppm) bem como presença de ácidos orgânicos.



**Figura 17** – Curva de polarização cíclica obtida para o aço inoxidável 410, Carbono AISI 1030 e revestimento de Cromo duro em solução de caldo de cana contendo cloretos (150 – 300 ppm).  
Fonte: Adaptado de Sasso et al. (2022).

Verifica-se neste ensaio um comportamento muito diferente do observado em desgaste puro, onde o revestimento duro, apesar do alto teor de Cromo, apresentou um desempenho muito próximo ao do aço carbono. O aço inoxidável 410, por sua vez, mostrou um melhor desempenho, apresentando um potencial de corrosão 200 mV (- 264 mV<sub>Hg/HgO</sub>) mais alto quando comparado ao aço carbono AISI 1030 e revestimento de Cromo (- 552 e - 477 mV<sub>Hg/HgO</sub>, respectivamente). Nas curvas

apresentadas pelo aço carbono e revestimento de Cromo não é observada ainda uma tendência à repassivação após a reversão do potencial elétrico em  $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ , com ausência de um potencial de proteção. A curva apresentada pelo aço 410, por sua vez, além do potencial mais baixo, indica também um patamar claro de passividade para uma ampla faixa de corrente, evidenciando a formação de um filme protetivo estável nas condições testadas.

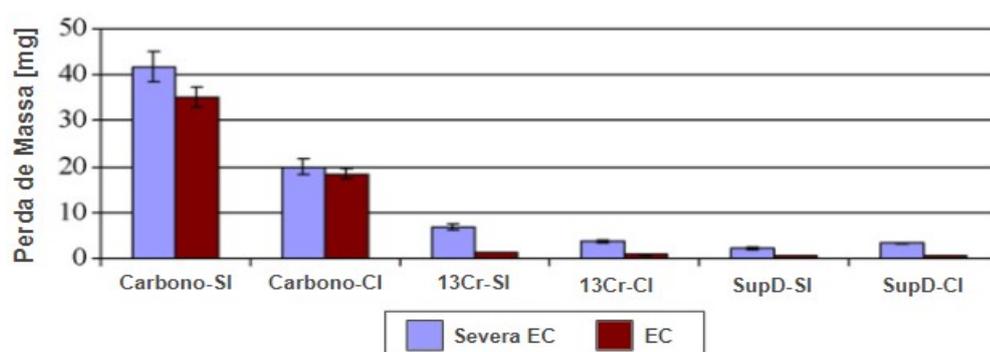
Apesar do alto teor de Cromo, o revestimento duro apresentou formação excessiva de precipitados de Cromo na superfície, acarretando em regiões adjacentes empobrecidas vulneráveis ao ataque corrosivo pelos agentes agressivos presentes na solução. Isto enfatiza o caráter complexo e vulnerável de proteção proporcionado de uma superfície pobre através de revestimentos. O aço inoxidável 410, além da resistência à corrosão, pode ser endurecido mediante tratamento térmico de têmpera, melhorando o desempenho em desgaste (FARIA *et al.*, 2020).

### 3.3.3. Aços Inoxidáveis Resistentes à Erosão-Corrosão

Na literatura podem ser encontrados muitos estudos envolvendo a erosão-corrosão de aços inoxidáveis austeníticos como os aços AISI 304 e 316 (DU *et al.*, 2022; KARAFYLLIAS; GALLOWAY; HUMPHRIES, 2021; ZENG *et al.*, 2016; ZHENG, Z B *et al.*, 2014), bem como ligas de alto Cromo (KARAFYLLIAS; GALLOWAY; HUMPHRIES, 2019; YONEDA *et al.*, 2022), que são materiais de alto custo. Estudos comparativos entre aços inoxidáveis e Carbono também são comuns (LABIAPARI *et al.*, 2017; NEVILLE; WANG, 2009; ZHENG, Z B; ZHENG, 2016), com o objetivo de se comparar as diferentes classes de materiais, mas uma lacuna é encontrada para estudos voltados às condições específicas do setor de agronegócio. Adicionalmente, são mais raros estudos envolvendo aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de Cromo, mais atrativos comercialmente (KARAFYLLIAS; GALLOWAY; HUMPHRIES, 2019; MAINARDI *et al.*, 2024).

Neville e Wang (2009) estudaram os aços UNS S41000 (13Cr martensítico) e UNS S32760 (superduplex), comparados a um aço carbono utilizado em tubulações para

transporte de fluidos (PI-5L-X65). Os autores quantificaram a contribuição das componentes erosivas e corrosivas na degradação dos materiais, bem como sua sinergia. Foi realizado um ensaio utilizando como meio solução contendo 52.000 ppm de cloretos contendo grãos de areia (sílica). Os autores utilizaram uma concentração de 100 ppm de sílica para a realização dos ensaios chamados de erosão-corrosão (EC) e 500 ppm para os ensaios de erosão-corrosão severa (Severa EC) em uma velocidade de fluxo de 20 m/s. Um inibidor de corrosão também foi adotado para investigar a influência de tal método na redução do dano total. Os resultados obtidos pelos autores para cada aço nos ensaios de erosão-corrosão são mostrados na Figura 18, onde os resultados de perda de massa para cada aço são apresentados na condição com (CI) e sem presença do inibidor de corrosão (SI).



**Figura 18** – Perda de massa em erosão-corrosão com 100 (EC) e 500 ppm (Severa EC) de sílica, presença (CI) e ausência (SI) de inibidor de corrosão para um aço carbono, inoxidável martensítico (13Cr) e Superduplex (SupD).

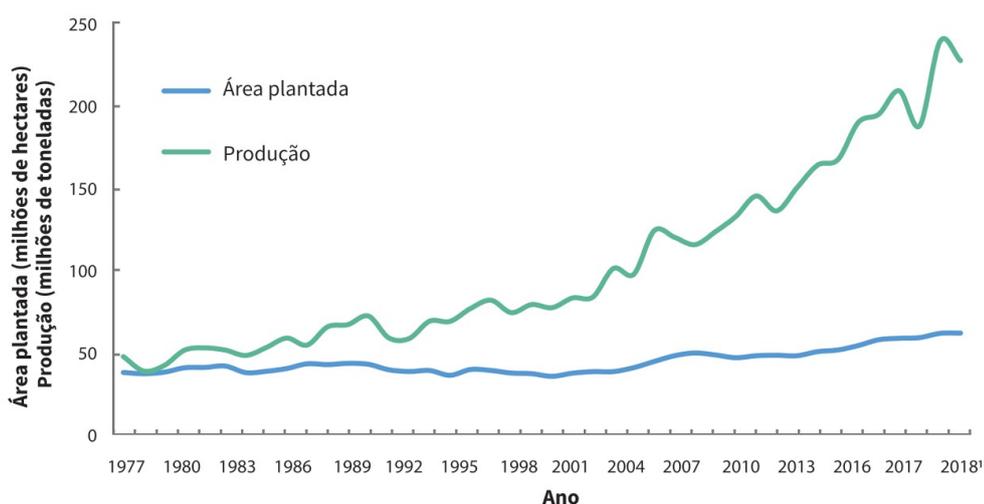
Fonte: Neville e Wang (2009)

Foi observado pelos autores que em erosão-corrosão o inibidor de corrosão reduziu em até 50% a perda de massa do aço carbono, enquanto a transição de 100 para 500 ppm de sílica não foi muito sensível, evidenciando o maior potencial de impacto da variável corrosiva nestes materiais. No aço inoxidável martensítico a componente corrosiva foi responsável por cerca de 25% do dano total, enquanto no aço inoxidável superduplex esta teve influência pouco significativa. Apesar das taxas de perda de massa consideravelmente menores, proporcionalmente, um maior dano foi evidenciado nos aços inoxidáveis na condição de Severa EC. Isto sugere maiores danos provocados ao filme passivo destes materiais nesta condição com maior concentração de partículas de sílica. Os autores concluíram que o aço inoxidável

martensítico 13Cr, abrindo-se mão do inibidor de corrosão, se apresentou como material com o melhor custo-benefício para o sistema simulado.

### 3.4. Erosão-Corrosão no Agronegócio

Alinhado à busca constante por redução dos custos de produção na indústria, especialmente no Brasil, assegurar a competitividade do setor agrícola se mostra medida ainda mais importante (CNA, 2021). Aumentar a vida útil de estruturas e equipamentos no setor agrícola é assunto relevante nos dias atuais e problemas envolvendo a corrosão ainda representam uma jazida para redução de custos com manutenção, bem como aumento de eficiência e produtividade. Nesta linha, a seleção adequada bem como o desenvolvimento de novos aços, mais resistentes e duráveis, se mostra uma medida estratégica para a sustentabilidade do segmento (SHCHERBAN' *et al.*, 2022). Na Figura 19 é mostrado o cenário agrícola brasileiro dos últimos 40 anos, evidenciando a disparidade entre a evolução da área plantada e a produção de grãos no território brasileiro nas últimas décadas. O aumento da produção se deu exclusivamente por ganhos de produtividade no campo, o que reforça a importância da problemática com a corrosão.



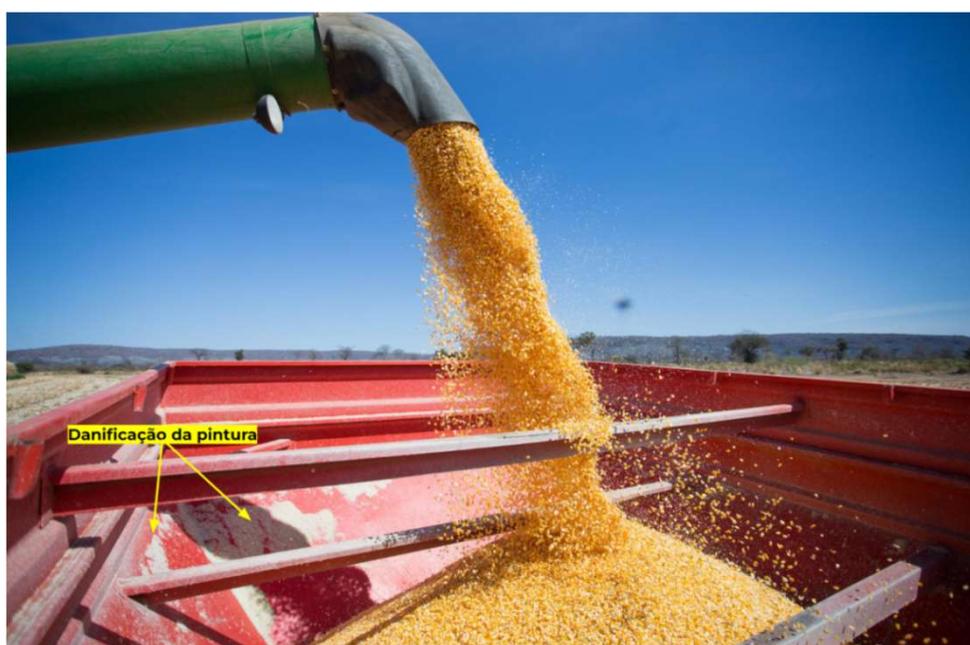
**Figura 19** – Evolução da área plantada e produção de grãos no Brasil de 1977 a 2018.

Fonte: Embrapa (2018).

Estudos das décadas de 70 já apontavam a corrosão como causa para o baixo desempenho de aços ao Carbono no setor agrícola. Palgrave, Smith e Vreeland

(1972) evidenciaram, mediante ensaios de corrosão, a maior perspectiva de durabilidade oferecida por materiais passiváveis como ligas de alumínio e aços inoxidáveis para diversas aplicações agrícolas. Segundo os autores, principalmente nas etapas de plantio e colheita, onde se observa maior presença de partículas duras como a sílica arrastadas do campo.

O grau de desempenho de um metal em corrosão depende em grande parte do ambiente em que atua. Naturalmente, as diversas medidas de proteção existentes devem ser escolhidas de acordo com o meio corrosivo e seus diferentes graus de agressividade. Segundo Oki e Anawe (2015), embora seja comum no meio industrial o uso de proteções temporárias ou consumíveis, uma prática mais eficiente é a seleção de materiais que possam suportar os mecanismos corrosivos já previstos para um ambiente específico. Como já discutido, quando se tem a presença de partículas sólidas interagindo com a superfície do aço, muitas medidas de proteção como a pintura se mostram mecanismos frágeis de proteção. Na Figura 20 é mostrado o interior de um implemento agrícola graneleiro em aço carbono utilizado no transporte de grãos como o milho no campo apresentando danificação da pintura interna aplicada decorrente da ação erosiva destas partículas.



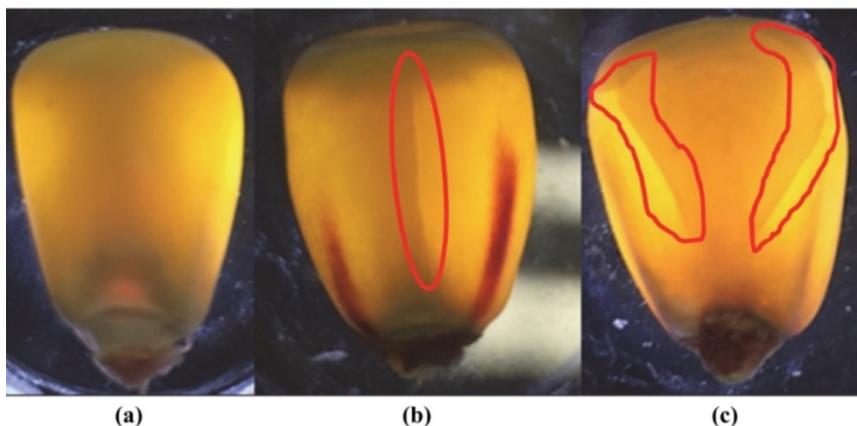
**Figura 20** – Implemento agrícola utilizado para o transporte de grãos apresentando desgaste da pintura devido ao impacto de grãos de milho contra a superfície do aço.  
Fonte: Adaptado de CNA (2019), disponível em: <[canalrural.com.br/agricultura/milho/producao-milho-conab-2](http://canalrural.com.br/agricultura/milho/producao-milho-conab-2)>.

### 3.4.1. Desgaste Puro pela Ação de Grãos

Dada a relevância dos custos associados, mecanismos de desgaste como a erosão já são sistematicamente estudados em setores vizinhos como a mineração e inúmeros trabalhos podem ser encontrados na literatura (CHUNG *et al.*, 2021; DU *et al.*, 2022; KARAFYLLIAS; GALLOWAY; HUMPHRIES, 2021; SABIH; RADZISZEWSKI; MULLANY, 2017; ZHENG, ZHI BIN *et al.*, 2022). Se tratando de partículas sólidas macias (grãos de milho, soja, entre outros), sugere-se que a componente erosiva envolvida em aplicações agrícolas seja menos agressiva aos aços quando comparada àquelas presentes em setores como a mineração (minerais como a sílica, minérios, entre outros). A maioria dos trabalhos de erosão-corrosão encontrados foi conduzida utilizando partículas minerais como erodente (ANDERSON; KARIMI; SHIRAZI, 2021; BIRKIN *et al.*, 2021; NAZ *et al.*, 2015).

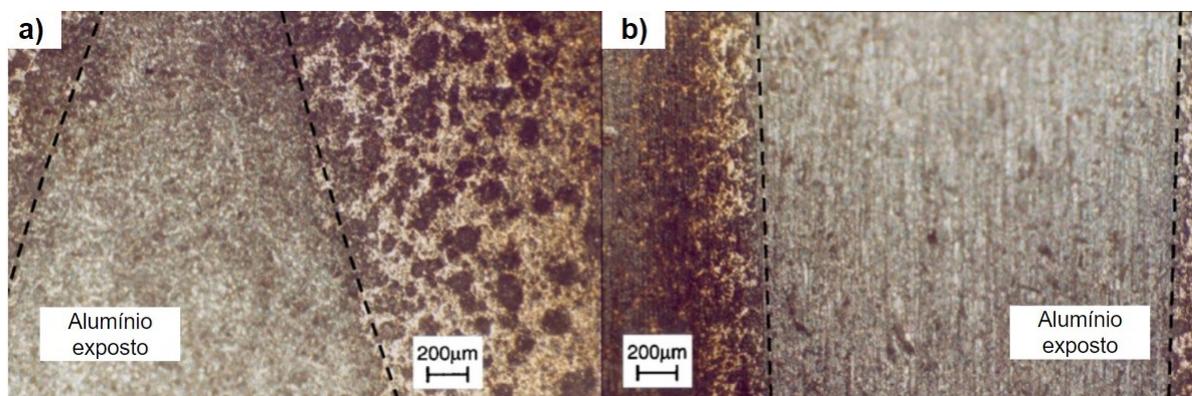
Desta forma, uma lacuna é identificada na literatura acerca da erosão-corrosão pela ação de partículas macias como grãos de milho conjugada a ambientes característicos do setor agrícola, sendo uma das principais motivações para o presente trabalho. Em contrapartida, estudos tratando o dano mecânico causado aos grãos pelo seu contato com as superfícies metálicas de equipamentos e estruturas são mais comuns (CHEN, Z; WASSGREN; AMBROSE, 2020; CHEN, ZHENGPU *et al.*, 2023; HAN *et al.*, 2021), uma vez que este se trata de um tópico de maior sensibilidade e relevância social. Segundo Chen *et al.* (2020), estudando a integridade de grãos de milho nas etapas de beneficiamento, os sucessivos impactos sofridos pelos grãos durante seu processamento pode gerar trincas em sua estrutura, devendo portanto ser minimizados (Figura 21).

Existem casos específicos em que o desgaste provocado pelos grãos aos materiais metálicos é mais evidente, como no caso de etapas iniciais de recebimento nas usinas onde os grãos podem se apresentar com sua casca, que é extremamente abrasiva, ou ainda arrastarem partículas de areia (sílica) para o contato. Camacho e demais autores (2007) investigaram o mecanismo de falha de uma calha (*chute*) classificadora confeccionada em alumínio (revestido por camada dura de anodizada) que sofria desgaste pela ação de grãos de arroz com casca.



**Figura 21** – Grãos de milho (a) sem dano, (b) apresentando trinca e (c) múltiplas trincas em sua estrutura em fotografia por luz de fundo.  
Fonte: Adaptado de Chen et al. (2020).

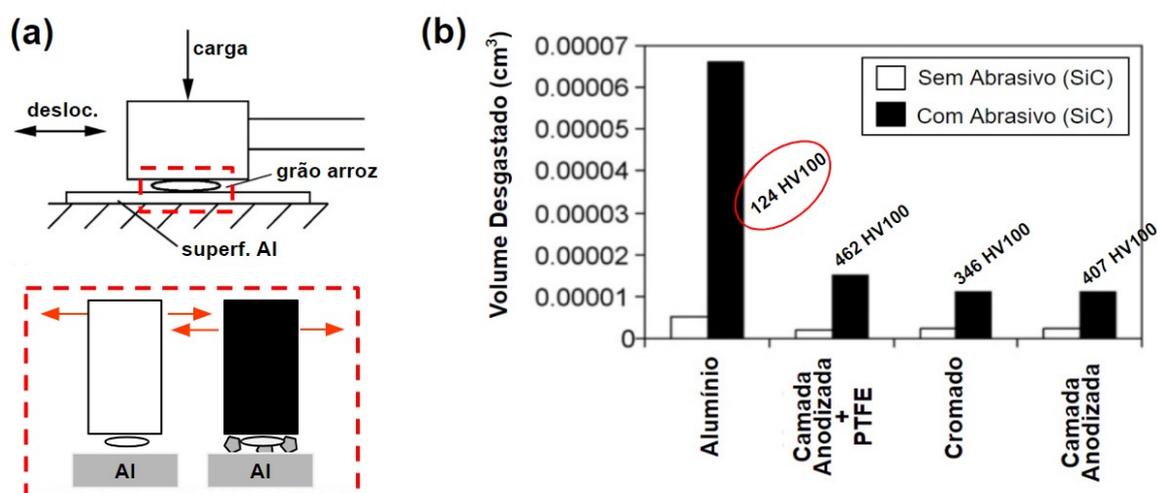
Na análise, os autores identificaram a presença de eventos mecânicos de erosão e abrasão na superfície do metal, conforme pode ser visto na Figura 22. Na parte superior do equipamento, onde as partículas fazem o primeiro contato com a superfície do equipamento, o modo de desgaste predominante foi erosão, enquanto no meio e fim da calha a abrasão foi mais evidente.



**Figura 22** – Micrografia da superfície de uma calha classificadora em alumínio anodizado apresentando predominância de (a) eventos erosivos na parte superior da estrutura e (b) eventos abrasivos na parte inferior.  
Fonte: Adaptado de Camacho et al. (2007)

A observação de fortes arranhões decorrentes do deslizamento das partículas de arroz é evidenciado, todavia, as partículas também interagem com a superfície através do rolamento. Observa-se na Figura 22 que a camada anodizada foi totalmente removida nas regiões de desgaste, expondo o metal base ávido à oxidação.

Os autores também realizaram ensaios de desgaste abrasivo utilizando técnica de deslizamento (*Reciprocating*) de alta frequência (150 Hz) para investigar o impacto de diferentes revestimentos no aumento de resistência da superfície. O ensaio foi realizado sob uma carga normal de 120 g e tempo de 30 minutos, produzindo uma pista de desgaste de 5 mm de comprimento. Apenas um grão de arroz foi colocado no contato com o metal, de modo a aumentar a pressão de contato e acelerar o desgaste, sendo este avaliado pela dimensão da cratera formada na superfície. Todavia, partículas abrasivas de SiC (0,03 g,  $\varnothing$  0–1  $\mu$ m) foram adicionadas na área de contato de modo a simular o impacto da presença da casca do grão, conforme pode ser melhor visualizado na representação esquemática na Figura 23.a. Os resultados encontrados no ensaio realizado são mostrados na Figura 23.b.



**Figura 23** – Ensaio de desgaste abrasivo (*Reciprocating*) por dois corpos com partículas de arroz e SiC contra a superfície de amostras de alumínio com diferentes tratamentos superficiais: (a) representação esquemática do ensaio e (b) resultados de volume desgastado.  
Fonte: Adaptado de Camacho et al. (2007).

Primeiramente, de maneira interessante, observa-se que os volumes de desgaste obtidos para as diferentes superfícies se apresentaram de forma evidente apenas com a adição das partículas de SiC no contato. O deslizamento da superfície metálica contra o grão de arroz por si só, ocasionou volumes de desgaste muito baixos ( $< 0,00001 \text{ cm}^3$ ) e o ganho com endurecimento da superfície não foi evidenciado.

Além disso, partículas de alumínio removidas (*debris*) foram observadas aderidas à partícula de arroz no contato, o que contribuiu para acelerar o desgaste abrasivo por

dois corpos medido. Verifica-se que o alumínio sem revestimento (substrato) apresentou as maiores perdas de volume nos ensaios com e sem presença de partículas de SiC, devido à menor dureza da superfície. Em sequência, a superfície com camada anodizada dura + PTFE (politetrafluoretileno), lubrificante polimérico sólido muito usado para diminuição do coeficiente de atrito no contato, apresentou as maiores taxas de desgaste.

### **3.4.2. Corrosividade de Ambientes Agrícolas**

A presença de água é marcante em aplicações agrícolas (LABIAPARI *et al.*, 2013), seja pela umidade trazida pelos grãos, temperaturas de processo acima da ambiente ou pela simples exposição atmosférica dos materiais. De forma agravante, contaminantes como cloretos provenientes dos adubos e fertilizantes também podem ser frequentemente arrastados pelos grãos para a superfície do aço, bem como baixos teores de pH podem ser observados em diversas etapas dos processos (DURMOO *et al.*, 2008; POPOVYCH *et al.*, 2016).

Durante as etapas de cultivo e armazenamento de cereais como a soja e o milho, a utilização de produtos químicos como conservantes ácidos, fertilizantes nitrogenados e adubos orgânicos se faz necessária para a manutenção da produtividade (ELIAS; OLIVEIRA; VANIER, 2017). No entanto, é sabido que estes produtos impactam diretamente no aumento de agressividade das aplicações (EKER; YUKSEL, 2005; OKI; ANAWE, 2015). Após a colheita e encaminhamento dos grãos para as usinas de processamento, estes compostos agressivos podem ainda ser encontrados na casca e na palha em menor quantidade. Desta forma, eventualmente, vê-se o emprego de aços inoxidáveis como o AISI 304, mais conhecido e difundido no mercado, em diversas aplicações agrícolas onde condições mais corrosivas são encontradas (DURMOO *et al.*, 2008). Todavia, em condições de corrosão mais branda, aços com menor teor de Cromo se apresentam como soluções de maior custo-benefício (LABIAPARI *et al.*, 2022; SASSO *et al.*, 2022).

Diante da ausência de artigos na literatura tratando especificamente da corrosividade de ambientes envolvendo o processamento de grãos como o milho nas usinas de beneficiamento, foram adotados como orientação para este trabalho alguns resultados de Durmoo e demais autores (2008). Os autores estudaram o comportamento tribocorrosivo e biotribocorrosivo de uma liga 18Cr8Ni em contato com uma solução orgânica de caldo de cana nas usinas de produção de Açúcar e Álcool (A&A). Este último fenômeno é associado à presença adicional de microorganismos ativos na solução. O caldo de cana é um subproduto característico do segmento sucroalcooleiro e sua agressividade aos materiais metálicos está atrelada principalmente ao seu caráter ácido (pH ~3,1), bem como presença de minerais como a água, sais e sílica. Ácidos orgânicos como o cítrico e oxálico e a ação metabólica de microorganismos explicam a queda do pH, enquanto as partículas de sílica (areia) podem ser arrastadas para o caldo durante o processo de colheita da cana no campo. Um teor de cloretos de 1.300 ppm foi medido para a solução de caldo de cana.

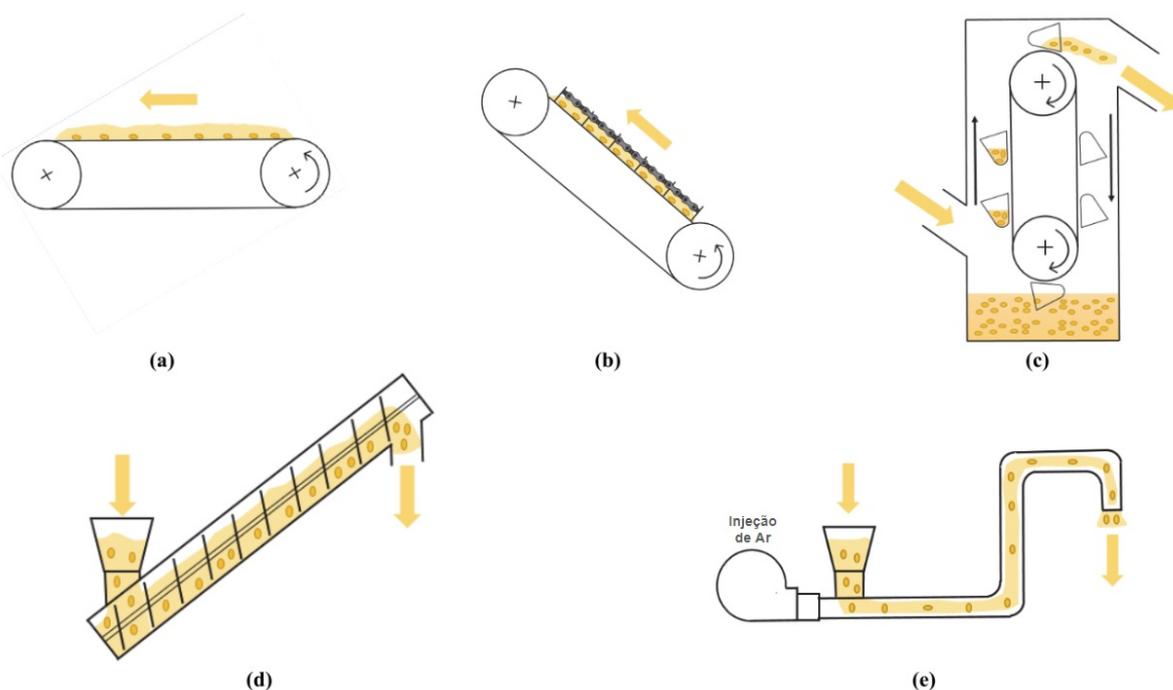
A presença adicional de partículas duras estabelece uma componente tribocorrosiva no sistema ao interagir com a superfície do aço, modificando a natureza e a intensidade dos mecanismos de degradação atuantes (LABIAPARI *et al.*, 2013). Desta forma, como referência de extremos de corrosividade possíveis de serem encontrados em usinas agrícolas, foram adotados para estudo dos materiais metálicos um meio de água pura (deionizada) e outro contendo 1300 ppm de cloretos, como encontrado por Durmoo.

### **3.4.3. Equipamentos Movimentadores de Grãos**

A movimentação de grãos como o milho e a soja é uma atividade importante em seu processo de beneficiamento nas usinas. Esta etapa deve ser dimensionada de forma a possibilitar o contínuo abastecimento de silos, secadores, armazéns e outros equipamentos, com o mínimo de interrupções e dano mecânico aos grãos (CHEN, Z; WASSGREN; AMBROSE, 2020). Podem se tratar de estruturas metálicas dinâmicas, como as taliscas, *redlers* e *drags*, onde os grãos são movimentados por

arraste ou deslizamento sobre a superfície do equipamento. No entanto, estruturas estáticas também são comuns, como as tubulações, calhas ou bicas (*chutes*) de transferência. Nestes casos, a massa de grãos é transferida por gravidade de níveis mais altos para níveis mais baixos das fábricas, utilizando a energia potencial proporcionada pela concepção de unidades verticais de beneficiamento (MILMAN, 2002).

Na Figura 24 são apresentados diferentes concepções de equipamentos utilizados para a movimentação de grãos nas usinas beneficiadoras. É possível observar que na maioria dos equipamentos o processo envolve o choque periódico dos grãos em movimento contra a superfície de equipamentos e estruturas, majoritariamente confeccionados em aço baixo carbono convencionais (CHEN, ZHENGPU; WASSGREN; AMBROSE, 2021).



**Figura 24** – Equipamentos movimentadores de grãos característicos de usinas beneficiadoras: (a) transportadores de correia, (b) de caçambas, (c) de canecas, (d) de rosca e (e) pneumáticos. Fonte: Adaptado de Chen et al. (2020).

O teor de umidade é uma característica inerente dos grãos durante seu processamento, diretamente ligada à integridade física e qualidade dos mesmos (LIMA *et al.*, 2013). De maneira geral, teores de umidade mais altos aceleram o processo de degradação natural dos grãos e podem gerar problemas operacionais, como agarramentos nas calhas ou tubulações de transferência. Por sua vez, teores

muito baixos prejudicam as propriedades mecânicas levando a maiores perdas durante o processamento (ELIAS; OLIVEIRA; VANIER, 2017). No caso de teores de umidade mais altos, conforme pode ser visto na Tabela 1, se fazem necessários maiores ângulos de inclinação, facilitando a queda da massa de grãos.

Esta condição, por outro lado, implica em maiores forças de impacto contra a superfície de equipamentos e estruturas de recebimento. Segundo Milman (2002), para condições de maior umidade dos grãos, a utilização de materiais que apresentem uma superfície menos rugosa é benéfico para o escoamento mais fluido da carga sem interrupções ou acúmulos. Nas últimas décadas pouco se evoluiu em relação a materiais neste setor e o mercado ainda utiliza por padrão chapas de aço SAE 1010 ou 1020 para a confecção de tubulações e calhas de transferência de grãos.

**Tabela 1** – Inclinação recomendada para tubulações e calhas de acordo com o nível de umidade dos grãos (inclinação em relação ao eixo horizontal).

<b>Produto</b>	<b>Inclinação [graus]</b>
Grãos secos	35
Grãos úmidos	45
Material farelento	60

Fonte: Adaptado de Milman (2002).

Em casos de maior desgaste operacional dos equipamentos, a recomendação dada pelos fabricantes é que sejam utilizadas chapas de aço SAE-1345 ou ASTM A242, aços de maior resistência mecânica. No entanto, esta medida não considera o impacto do fenômeno corrosivo neste processo de degradação. Na Figura 25 são mostrados tubos de aço carbono utilizados no escoamento de grãos como o milho nas plantas de processamento apresentando corrosão previamente à sua instalação.

Uma superfície recoberta por produtos de corrosão pode ser observada no interior dos tubos, bem como presença de danos prematuros à própria pintura externa aplicada. O progresso da corrosão favorece a apresentação de uma superfície sempre rugosa, irregular e mais propícia à adesão de material, podendo gerar agarramentos de carga bem como favorecer a formação e proliferação de

microrganismos e bactérias. Desta forma, a utilização de aços inoxidáveis na fabricação de tubos, bem como em estruturas de transporte expostas a meios úmidos, vem sendo crescendo como medida para mitigar o problema.

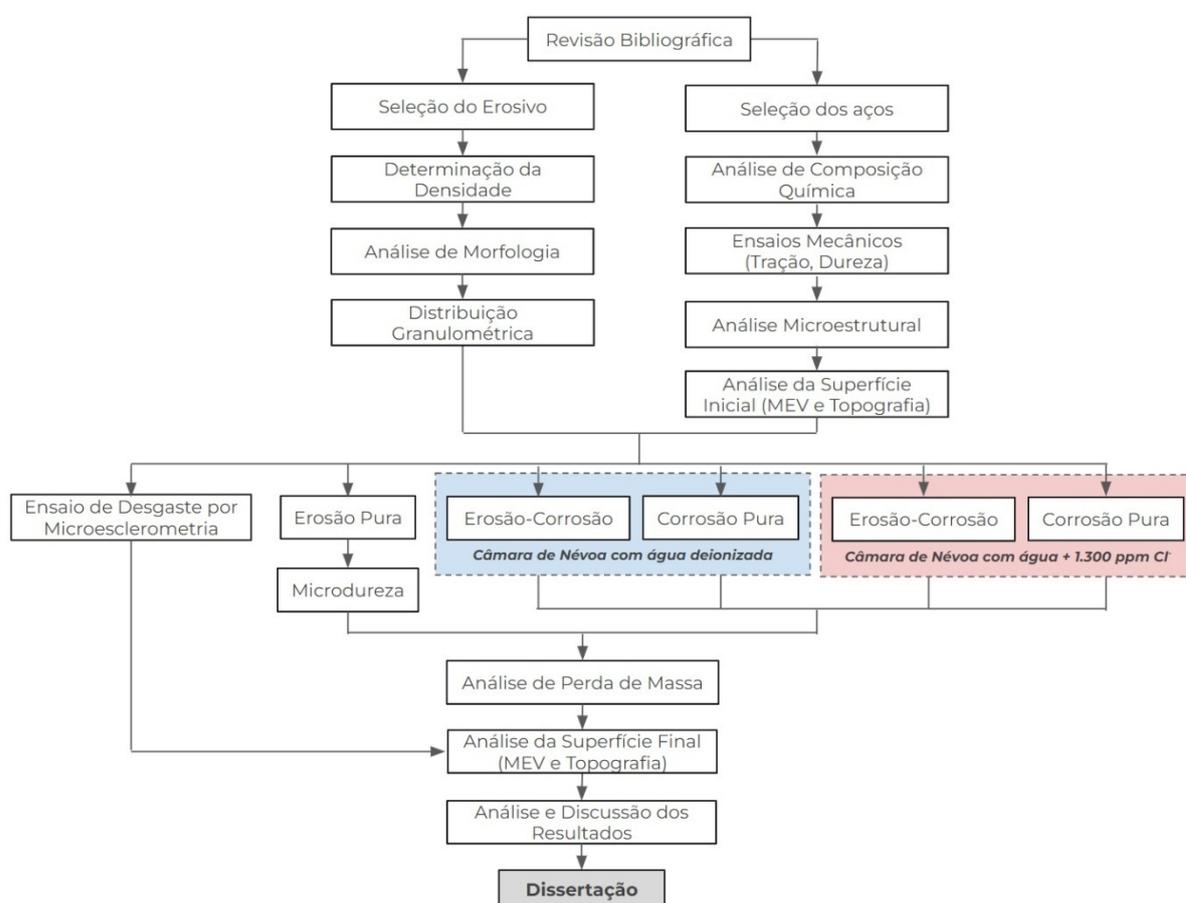


**Figura 25** – Tubo para transporte de grãos confeccionados em aço carbono apresentando corrosão interna por exposição atmosférica prévia ao início de operação.  
Fonte: O autor (2022).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para estudo dos mecanismos de erosão, corrosão e seu efeito combinado, em condições operacionais próximas às presentes no setor industrial de agronegócio. Grãos de milho triturados (produto alimentício comercializado como quirera de milho ou canjiquinha serão abordados como “partículas de milho”) foram jateados sobre a superfície de amostras de aço, representando a componente mecânica.

Em sinergia, foram estudados dois meios corrosivos característicos deste segmento industrial, explorando a presença constante de água nos processos agrícolas e também a presença de íons cloreto ambos em meio neutro. Foram realizados portando dois ensaios, variando a solução presente na câmara de névoa úmida. Na Figura 26 é apresentado o fluxograma das atividades desenvolvidas no presente trabalho.



**Figura 26** - Fluxograma da metodologia e atividades desenvolvidas no trabalho.

#### 4.1. Seleção de Materiais

Foram selecionados quatro materiais para o presente estudo. Os aços inoxidáveis AISI 304 (18Cr8Ni) e UNS S41003 *dual-phase* (11CrTT) foram analisados de forma comparativa aos aços carbono ASTM A36 e ASTM A514, este último se tratando de uma liga avançada de alta resistência (*Advanced High Strength Steel – AHSS*).

Por ser o aço inoxidável mais conhecido e difundido no mercado, a liga austenítica 18Cr8Ni foi selecionada como um material de referência. Este aço atende a uma larga gama de aplicações, devido à sua elevada resistência à corrosão e excelentes propriedades de conformação e soldagem. Sua maior restrição se encontra no custo elevado. O aço 11CrTT, por sua vez, se trata de uma liga não estabilizada de baixo Cromo com microestrutura bifásica predominantemente martensítica, obtida após tratamento térmico de têmpera. Este material representa atualmente um dos aços inoxidáveis de mais baixo custo disponíveis no mercado e sua resistência à corrosão, aliada às elevadas propriedades mecânicas, possibilitam sua aplicação com alto custo benefício em diversos ambientes onde aços carbono apresentam baixo desempenho (LABIAPARI; PAGANI; DE MELLO et al., 2021).

O aço ASTM A36 é um dos materiais mais utilizados e de mais baixo custo atualmente no setor agroindustrial (MILMAN, 2002), bem como em diversos outros setores, e compõe o estudo estabelecendo uma linha base de comparação entre as duas classes de materiais. O aço ASTM A514 (AHSS) é uma liga avançada e se posiciona como um material de referência no mercado para aplicações que demandem maior resistência ao desgaste. É largamente reconhecido seu bom desempenho para aplicações em meio seco, ou quando não se tenha tempo ou condições favoráveis para a ação da componente corrosiva (LIGIER et al., 2022). Estes dois aços foram selecionados para uma análise comparativa em relação aos inoxidáveis, que se posicionam como materiais concorrentes em aplicações onde se observa baixa durabilidade decorrente de fenômenos de corrosão e desgaste.

## 4.2. Análise Química

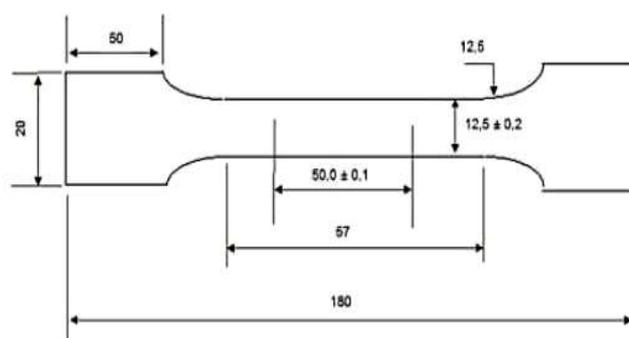
Para a análise de composição química dos materiais foram empregadas diferentes técnicas e equipamentos, em função do grau de precisão desejado. Os equipamentos e respectivas técnicas de análise são referenciados abaixo:

Os elementos Carbono (C) e Enxofre (S) foram analisados por técnica de absorção de infravermelho. Equipamento do fabricante Leco, modelo *CS444*<sup>®</sup>. O nitrogênio (N) foi analisado por técnica de termocondutividade. Equipamento do fabricante Leco, modelo *TC436*<sup>®</sup>.

Para os aços inoxidáveis, os demais elementos químicos foram analisados por técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x. Equipamento do fabricante ThermoARL, modelo 9900. Para os aços carbono, os demais elementos químicos foram analisados via espectrometria de emissão ótica. Equipamento do fabricante ThermoARL, modelo 4460.

## 4.3. Ensaio Mecânicos

Ensaio de tração e dureza foram realizados para determinar as propriedades mecânicas dos aços. Os corpos de prova para os ensaios de tração foram preparados em equipamento de corte por eletroerosão (Electrical Discharge Machining - EDM), de acordo com as especificações de dimensão determinadas pela norma ASTM E8/E8M-11 (2010), conforme mostrado na Figura 27.



**Figura 27** - Dimensões em milímetros do corpo de prova para o ensaio de tração (ASTM E8/E8M-11).

Os ensaios foram conduzidos de acordo com o que orienta a norma ASTM A370 (ASTM, 2021), utilizando uma máquina de tração do fabricante INSTRON, modelo 5583 com capacidade máxima de carga de 150 kN. O equipamento possui recurso de extensometria ótica, que permite medir a deformação durante todo o ensaio até a ruptura da amostra.

Para as medições de dureza foi utilizado o Durômetro *Testor 930s*, do fabricante INSTRON WOLPERT, de acordo com o que determina a norma ABNT NBR ISO 6508-1. Para os ensaios de microdureza foi utilizado um equipamento do fabricante Struers Duramim 4 e carga de 100 g.

#### 4.4. Análise Metalográfica

A preparação dos corpos de prova para análise metalográfica consistiu em etapas de corte, embutimento a quente, lixamento, polimento e ataque químico. As análises foram executadas em amostras retiradas na região central das chapas, longitudinalmente em relação ao sentido de laminação, sendo avaliadas nos campos mais próximos à superfície.

Para o corte dos espécimes metalográficos, foi utilizado um equipamento de corte com disco abrasivo refrigerado. Posteriormente, os corpos de prova foram embutidos em resina polimérica baquelite utilizando equipamento do fabricante BUEHLER, modelo *Simplimet1000*<sup>®</sup>. Para as etapas de lixamento e polimento foi utilizado o equipamento *Abramin*<sup>®</sup>, do fabricante Struers, empregando lixas de grana #120, 220, 320, 500 e 600 no desbaste da superfície. Após o desbaste, as amostras foram polidas em três panos com pasta diamantada de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Finalmente, com a finalidade de revelar a estrutura dos materiais, as amostras foram submetidas a um ataque com reagente químico. Em função dos diferentes tipos de aço, com distintos graus de resistência à corrosão, foram necessários reativos e tempos específicos, conforme listado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Condições de ataque metalográfico utilizadas para cada material.

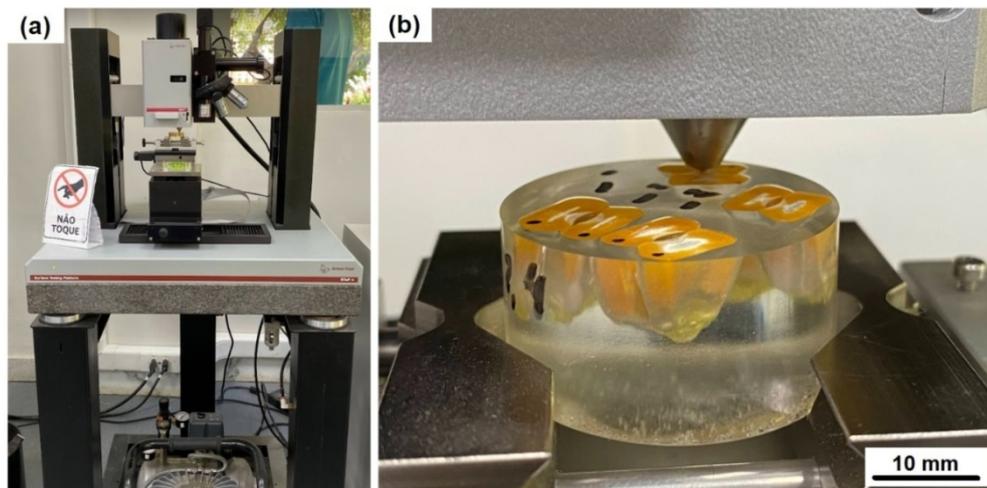
<b>Aço</b>	<b>Ataque Químico</b>	<b>Tempo [s]</b>	<b>Composição da Solução</b>
18Cr8Ni	Água Régia	90	30 ml de água destilada + 20 ml de ácido clorídrico + 15 ml de ácido nítrico
11Cr TT	Vilella	50	1 g de ácido pícrico + 5 ml de ácido clorídrico + 100 ml de álcool etílico
A36	Nital	12	5% de ácido nítrico + 95% de álcool etílico
AHSS	Nital	12	5% de ácido nítrico + 95% de álcool etílico

Um microscópio ótico do fabricante Leica™ DM LM equipado com software LEICA QWin Standard foi utilizado para as análises microestruturais.

#### 4.5. Resistência ao Desgaste Puro

Com o objetivo de conhecer o comportamento de resistência ao desgaste dos diferentes materiais e estabelecer uma correlação com os ensaios de erosão realizados neste trabalho, ensaios de desgaste abrasivo por microesclerometria (*Micro Scratch Wear Test*) foram realizados. Para fins de referência e conhecimento da resistência mecânica das partículas de milho em relação aos aços, grãos de milho (semente) também foram preparados e submetidos aos ensaios. Um equipamento modelo *MCT<sup>3</sup> Step 500* do fabricante Anton Paar com ponta de diamante Rockwell com raio de 100 µm foi utilizado.

O ensaio consistiu na aplicação de uma carga constante de 10 N com deslocamento a uma velocidade de 2 mm por minuto e um comprimento de risco de 3 milímetros. As amostras foram riscadas no sentido longitudinal à direção de laminação. Na Figura 28 é mostrado o tribômetro disponível no Centro de Pesquisa da Aperam utilizado nos ensaios.



**Figura 28** – Microesclerômetro MCT<sup>3</sup> (Micro Scratch Tester) do fabricante Anton Paar utilizado para realização dos ensaios de desgaste e (b) grãos de milho embutidos sendo riscados.

Este ensaio foi escolhido por permitir analisar o dano causado por um único evento abrasivo de forma controlada. Uma amostra de cada material foi cortada em dimensão 20x20 mm e embutida na superfície em resina baquelite. Posteriormente, foi realizado um desbaste da superfície com lixas de grana #120, 220, 320, #500 e 600, seguido de acabamento em três panos com pasta diamantada de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Os grãos de milho foram embutidos utilizando resina acrílica de cura a frio e tiveram sua superfície preparada apenas em lixa #320, para leve desbaste e nivelamento da superfície. Posteriormente, foi realizado um acabamento em pano de polimento com pasta diamantada de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A geometria e morfologia dos riscos foram analisadas, respectivamente, com auxílio de um perfilômetro de contato Hommel-Etamic modelo T8000 equipado com Software Mountains Map e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do fabricante FEI<sup>TM</sup> modelo Quanta FEG250.

#### 4.6. Ensaios de Erosão, Corrosão e Erosão-Corrosão

Os corpos de prova para os ensaios de erosão-corrosão, corrosão pura e erosão pura foram cortados em dimensão de 50x40 mm utilizando técnica de eletroerosão (Electrical Discharge Machine – EDM), objetivando ausência de deformações nas regiões de borda e boa precisão dimensional. Apesar do foco em fenômenos de

superfície, foram padronizadas chapas com espessura entre 6,00 e 6,35 mm para todos os materiais.

A metodologia de preparação da superfície dos corpos de prova foi padronizada para todos os materiais, com o objetivo de aproximar as diferentes superfícies de partida. Uma politriz rotativa Phoenix 2000® do fabricante Jean Wirtz foi utilizada para o lixamento das superfícies. O procedimento consistiu em desbaste com lixas grana 120 e 220 por 180 segundos, seguido de acabamento com lixa grana 320 por 300 segundos para a face superior. A face inferior e bordas foram desbastadas apenas na lixa grana 120. Os corpos de prova foram devidamente identificados e divididos em três grupos (I, II e III), de acordo com os mecanismos de degradação a serem investigados em cada caso, conforme pode ser visto na Tabela 3. Após preparação da superfície, as amostras foram conservadas em recipiente dessecador com sílica gel.

**Tabela 3** – Controle de identificação dos corpos de prova preparados para os ensaios de erosão-corrosão, corrosão pura e erosão pura.

Condição	Identificação dos Corpos de Prova			
	18Cr8Ni	11CrTT	AHSS	A36
Erosão-Corrosão	1	10	19	28
	2	11	20	29
	3	12	21	30
Corrosão Pura	4	13	22	31
	5	14	23	32
	6	15	24	33
Erosão Pura	7	16	25	34
	8	17	26	35
	9	18	27	36

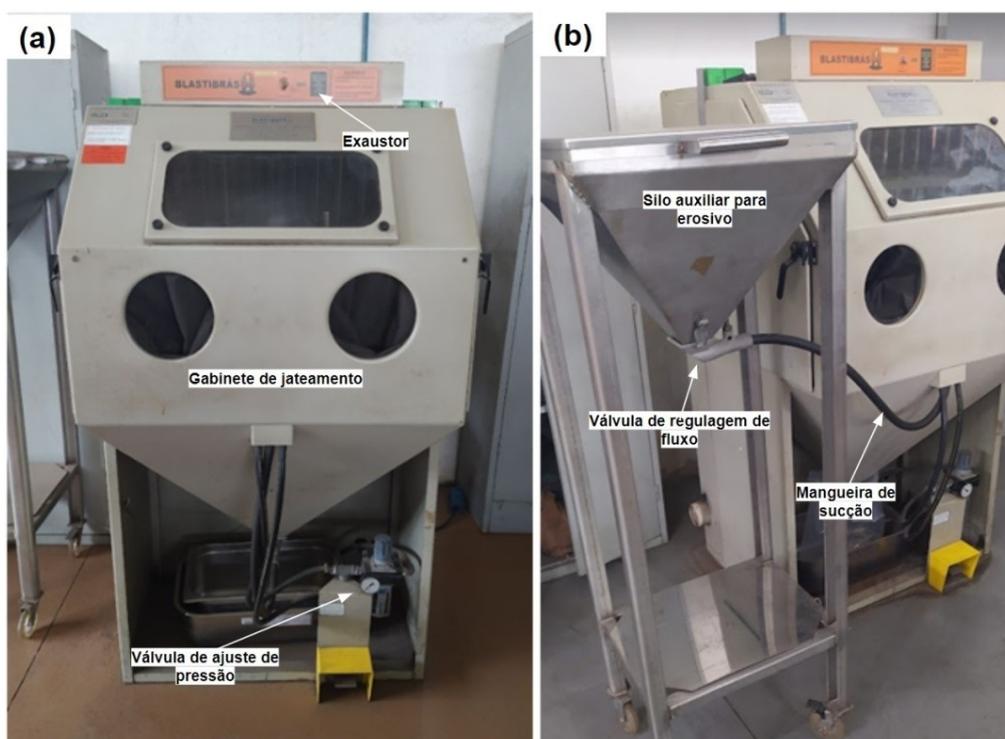
A preparação dos corpos de prova foi realizada em duplicata, para a execução de duas diferentes condições de ensaio, variando-se a componente corrosiva conforme será esclarecido no item 4.6.2 do presente trabalho.

Os fenômenos de desgaste e corrosão foram observados na superfície mediante análise em microscópio estéreo e microscópio eletrônico com módulo de MEV-EDS (Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva) para análise de composição

química. A topografia das superfícies também foi caracterizada antes e após os ensaios de erosão pura, corrosão pura e erosão-corrosão via perfilometria.

#### 4.6.1. Jateamento com Partículas de Milho

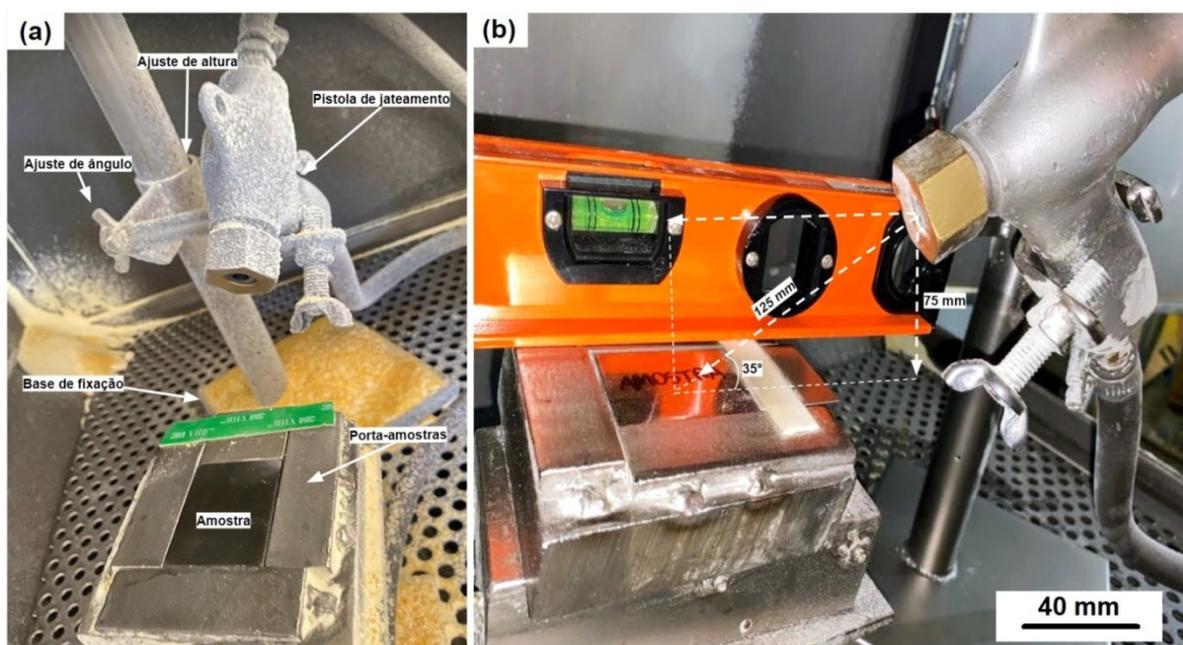
Um gabinete de jateamento do fabricante CMV, modelo 9075X, originalmente projetado para operação com granalhas de aço, foi adaptado para operação com partículas de milho. A pressão de ar comprimido foi mantida em 5 bar para todos os ensaios, como sendo a máxima pressão possível de ser fornecida de forma constante pela rede industrial de ar comprimido disponível. A válvula reguladora de fluxo de erosivo foi mantida totalmente aberta para padronizar a vazão máxima em todos os ensaios. Para eliminar a possibilidade de recirculação de erosivo, um silo auxiliar foi adaptado à estrutura do equipamento e o sistema de recirculação disponível não foi utilizado, de modo que todo o volume de grãos jateados saísse do circuito em seguida. O sistema descrito é mostrado na Figura 29.



**Figura 29** – Sistema utilizado nos ensaios erosivos composto por (a) cabine de jateamento por ar comprimido e (b) silo auxiliar adaptado para alimentação constante de erosivo sem recirculação.

O sistema é equipado com suportes de fixação ajustáveis, desenvolvidos de forma a possibilitar o ajuste da altura, ângulo e profundidade do bocal da pistola em relação à superfície da amostra. Um dispositivo gabarito foi confeccionado como porta-amostra para acomodar os corpos de prova, de modo a garantir a reprodutibilidade de reposicionamento dos mesmos ao longo dos ensaios, bem como evitar fenômenos de amortecimento ou deslocamento do espécime pelo impacto das partículas. O dispositivo foi fixado à estrutura da cabine de jateamento e nivelado com o assoalho de forma a manter o paralelismo com a horizontal.

O ângulo de inclinação da pistola em relação à amostra foi fixado em aproximadamente  $35^\circ$ , como um ângulo de incidência de partículas mais agressivo de acordo com vários autores, especialmente no caso de materiais dúcteis (ANDERSON; KARIMI; SHIRAZI, 2021; CAMACHO; LEWIS; DWYER-JOYCE, 2009). A altura e distância do bocal da pistola em relação à superfície da amostra também foram fixadas em 75 e 127 mm, respectivamente. O sistema descrito pode ser visualizado na Figura 30.



**Figura 30** - Interior da cabine de jateamento com destaque para (a) pistola com configurações ajustáveis e (b) parâmetros de altura, distância e ângulo de incidência de partículas adotados.

Partículas de milho foram empregados para estudo da componente erosiva de modo a reproduzir condições presentes em aplicações envolvendo partículas macias como

grãos. O objetivo foi estudar a influência do impacto destas partículas contra a superfície de materiais metálicos aplicados em estruturas e equipamentos agroindustriais, como chutes, transportadores e distribuidores de grãos aplicados. Na Figura 31 é mostrado o produto adquirido e o silo do equipamento de jateamento abastecido com o erosivo. As partículas apresentaram características como tamanho médio, densidade e fluidez de escoamento favorável à utilização no equipamento de jateamento.

Um tempo de jateamento de 60 segundos foi padronizado para todos os ensaios de erosão realizados, a uma taxa de fluxo de 1.200 kg/min. Ensaios preliminares indicaram este tempo como sendo suficiente para uniformização da superfície e remoção de camadas de óxido superficiais.



**Figura 31** – Quirera de milho adquirida (a) do fabricante Anchieta Alimentos para realização dos ensaios de erosão e (b) silo do equipamento de jateamento carregado com o erosivo.

#### 4.6.1.1. Caracterização do Erosivo

A distribuição granulométrica das partículas de milho foi determinada através de ensaio em peneiras granulométricas em malhas quadradas de 2.000, 1.000, 710, 500 e 300 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) de abertura. A morfologia das partículas de quirera foi observada via MEV e microscópio estéreo do fabricante Zeiss.

A massa específica dos grãos também foi determinada experimentalmente através do cálculo da densidade aparente. O procedimento adotado foi baseado no que orienta a norma ASTM D1895, utilizando um copo medidor com volume conhecido, régua niveladora e balança analítica de precisão (Figura 32). A fórmula utilizada é apresentada na Equação (1), onde  $\rho$  representa a densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $m$  a massa (g) e  $v$  o volume (ml).

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$



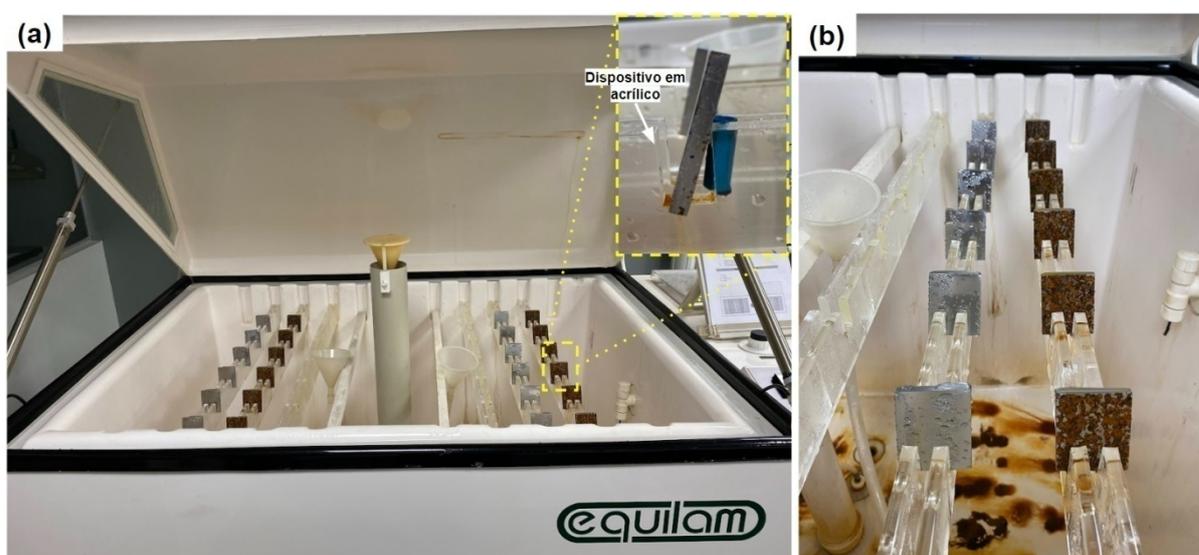
**Figura 32** – Determinação da densidade aparente das partículas de milho baseado na norma ASTM D1895 utilizando (a) recipiente de volume conhecido e (b) balança analítica.

#### 4.6.2. Câmara de Névoa Úmida

Para a reprodução da componente corrosiva nos ensaios de erosão-corrosão e corrosão pura foi utilizada uma câmara de névoa salina (*Salt-Spray Test*) do fabricante *Equilam*, modelo SS1000e, projetada conforme o que especifica a norma ASTM B117 (2003). A temperatura da câmara foi fixada em  $35^{\circ}\text{C}$  e a umidade relativa em 95% para todos os ensaios. Um dispositivo em material acrílico foi utilizado e um padrão de posicionamento estabelecido para a disposição dos corpos de prova no interior da câmara. Na Figura 33 é mostrado o equipamento utilizado bem como o suporte acrílico desenvolvido para acomodação dos corpos de prova.

Como eletrólito de base para as duas condições de ensaio na câmara foi utilizado uma solução de água deionizada (água tipo II), conforme classifica a norma ASTM

D1193-99 (2001). Os ensaios de erosão-corrosão e corrosão pura foram realizados em dois diferentes meios: solução de água deionizada e solução contendo sal. Para o primeiro ensaio, a atmosfera da câmara foi completamente limpa através da circulação de água tipo II no sistema até a obtenção de um valor de  $a$  25°C. Para a execução do segundo ensaio foi adicionada uma concentração de 0,036 M (2,14 gramas por litro) de cloreto de sódio (NaCl). A proporção estequiométrica estabelecida objetivou a obtenção de uma concentração de 1.300 ppm de íons cloreto (Cl<sup>-</sup>).



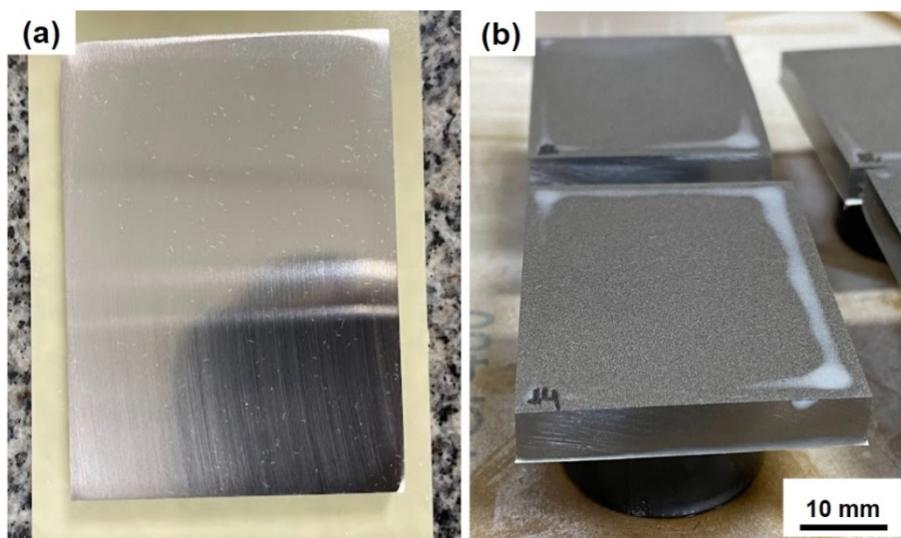
**Figura 33** – Câmara de névoa úmida (a) (*Salt-spray test*) e (b) dispositivo em acrílico utilizado para posicionamento dos corpos de prova nos ensaios de corrosão.

Em ambas as soluções foi medido e mantido o pH resultante obtido para cada solução. A condutividade elétrica foi o parâmetro empregado para atestar a ausência e presença de sal (cloretos) nas diferentes soluções. Um equipamento do fabricante WTW, modelo inoLab® *pH/cond 700*, foi utilizado para as medições de pH e condutividade elétrica.

#### 4.6.2.1. Aplicação de Verniz Protetivo

Com o objetivo de concentrar os eventos corrosivos na face principal (face superior na câmara) e viabilizar o cálculo da taxa de corrosão ao fim dos testes, foi realizada a proteção da face inferior e bordas dos corpos de prova a serem expostos à

atmosfera da câmara de névoa. Uma resina acrílica aerossol *SmartColor* (verniz orgânico) do fabricante G8 foi utilizada. A face superior foi coberta com fita adesiva *Scotch<sup>MR</sup>* do fabricante 3M para proteção contra respingos e escorrimento do verniz durante a aplicação (Figura 34.a). Foram aplicadas duas camadas de proteção, com intervalo de secagem de 10 minutos entre demãos, seguido de 72 horas de cura em exposição atmosférica (Figura 34.b).



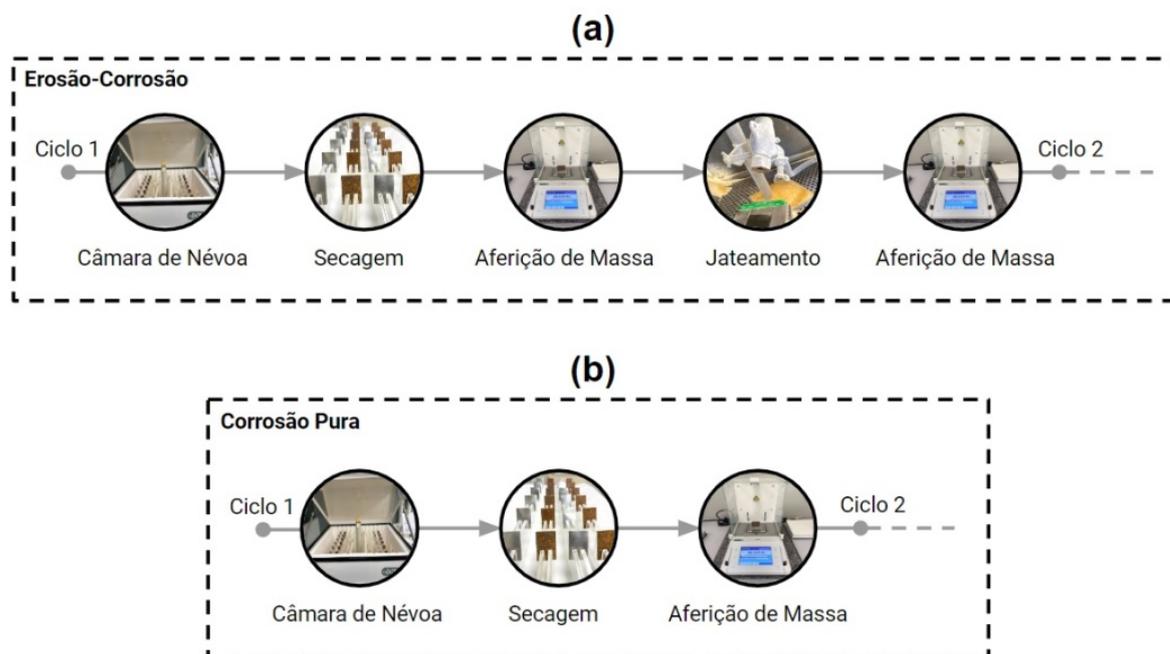
**Figura 34** – Isolamento da face inferior e bordas com (a) fita adesiva *Scotch<sup>MR</sup>* do fabricante 3M e corpos de prova em processo de secagem ao ar após (b) aplicação do verniz protetivo.

O objetivo deste procedimento foi assegurar que o evento de maior significância para a componente corrosiva seja o tempo de exposição na câmara de névoa, e por estudar materiais pouco resistentes à corrosão, foi controlado também o tempo de exposição dos corpos de prova ao ar atmosférico.

#### **4.6.3. Estrutura dos Ciclos de Erosão-Corrosão e Corrosão Pura**

A estrutura desenvolvida para os ensaios de erosão-corrosão e corrosão pura foi definida com base em ciclos de 24 horas, de modo a reproduzir condições operacionais próximas à dos equipamentos agrícolas em campo. Foram executados 10 ciclos de ensaio, totalizando 240 horas para cada solução corrosiva (água deionizada e 1.300 ppm de cloretos). Em erosão pura um ciclo único de jateamento por 600 segundos foi realizado, de modo a minimizar a exposição das amostras à

atmosfera atmosférica, o que poderia influenciar na formação de óxidos e conseqüentemente na variação de massa. Na Figura 35 é apresentado fluxograma esquemático das etapas envolvidas em cada ciclo de erosão-corrosão (Figura 35.a) e corrosão pura (Figura 35.b).



**Figura 35** – Fluxograma esquemático das etapas envolvidas nos ciclos diários de erosão-corrosão e corrosão pura.

A aferição da massa dos corpos de prova foi realizada ao longo dos ciclos diários, com o objetivo de coletar um volume de dados suficiente para avaliação do comportamento dos aços, bem como o cálculo da taxa de corrosão após 240 horas. Uma balança micro-analítica de precisão com resolução de 0,01 mg do fabricante *Sartorius* modelo MSA225S foi utilizada na pesagem dos corpos de prova.

Logo que retirados da câmara a cada ciclo, os corpos de prova foram acomodados em suporte confeccionado em material acrílico e mantidos em exposição ao ar por 5 horas para secagem do excesso de umidade armazenado na superfície (Figura 36).

Para obtenção da perda de massa final após 240 h de teste, os corpos de prova foram lavados em banho de ultrassom com acetona para completa remoção da camada de verniz aplicada.



**Figura 36** – Corpos de prova em processo de secagem ao ar após ciclo na câmara de névoa.

#### **4.6.4. Cálculo da Variação de Massa e Taxa de Corrosão**

De forma a isolar uma área de controle para avaliação comparativa de desempenho dos materiais, convencionou-se que toda a variação de massa apresentada pelos corpos de prova tenha sido proveniente da face superior nos cálculos de variação de massa. A fração de massa desprendida das superfícies das bordas e face inferior, apesar de protegidas com verniz, naturalmente também irão integrar os dados, todavia aqui são admitidas como de muito menor ordem de grandeza. A massa dos corpos de prova foi mensurada antes e após a proteção com verniz, de modo que este valor fosse subtraído da perda de massa apresentada por cada espécime ao longo dos ciclos diários.

Cada condição ensaiada foi avaliada em 03 réplicas por aço, sendo a média aritmética e desvio padrão da perda acumulada entre elas considerada na análise dos resultados. A Equação (2) foi utilizada para a avaliação da taxa de variação de massa ao longo dos ciclos cumulativos de erosão-corrosão e corrosão pura.

$$M_{\text{Acum}} = \frac{m_{v0} - m_{vf}}{A} \quad (2)$$

$M_{\text{Acum}}$  representa a taxa de variação de massa acumulada ( $\text{mg}/\text{mm}^2$ ),  $m_{v0}$  a massa inicial e  $m_{vf}$  a massa a cada novo ciclo para os corpos de prova com verniz (mg). O termo  $A$  representa a área de controle em  $\text{mm}^2$ ). A taxa de variação de massa acumulada por cada corpo de prova foi atualizada a cada novo ciclo. Em corrosão pura a massa foi aferida após a secagem ao ar, e após o jateamento para amostra em erosão-corrosão. Após remoção da camada de verniz e limpeza de óxidos para os aços ao Carbono, a Equação (3) foi utilizada para cálculo das taxas de corrosão conforme norma ASTM G1 (2017).

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{KM_R}{Atd} \quad (3)$$

Uma constante  $K$  (87.600) foi utilizada para obtenção da taxa de corrosão em milímetros por ano ( $\text{mm}/\text{ano}$ ) conforme orienta a norma. O termo  $M_R$  representa a perda de massa final (g) apresentada pelo corpo de prova, enquanto  $A$ ,  $t$  e  $d$  representam, respectivamente, a área de controle no espécime ( $\text{cm}^2$ ), o tempo (horas) e a densidade dos materiais ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ). As dimensões da face superior de cada corpo de prova foi medida com auxílio de um paquímetro (5 x 4 cm, sendo aproximadamente  $20 \text{ cm}^2$ ) e o tempo de 240 horas considerado para o cálculo das taxas de corrosão.

Em erosão pura, corpos de prova sem aplicação de verniz, o cálculo da variação de massa foi realizado conforme equação (2). No caso dos aços carbono, foi necessária uma etapa adicional de limpeza química da superfície prévia à determinação da perda de massa final após ensaios de erosão-corrosão e corrosão pura.

#### 4.6.4.1. Limpeza Química dos Óxidos

Uma solução de ácido clorídrico (HCl) com inibidor de corrosão foi utilizada, conforme procedimento C.3.5 da norma ASTM G1 (2017). Uma solução de 500 mL

de ácido clorídrico (HCl) e 3.5 g de hexametenotetramina ( $C_6H_{12}N_4$ ) foi preparada para 1000 mL de água, sendo realizados ciclos de imersão de 10 minutos a temperatura ambiente (20 a 25 °C). Após o tempo de imersão, foi realizada uma ação mecânica de limpeza com escova de cerdas poliméricas, seguido de 10 minutos em estufa para secagem (100°C) e 30 minutos em dessecador com sílica gel. Conforme orienta a norma, foram realizados vários ciclos de limpeza e aferição da variação de massa, até que um patamar de estabilidade de perda fosse atingido. O hexametenotetramina presente no banho de ácido clorídrico desempenha o papel de inibidor de corrosão para que apenas os óxidos sobre a superfície sejam atacados e removidos, sem dano ao metal base das amostras.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise Química

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de composição química encontrados na análise realizada em amostras de cada material.

**Tabela 4** – Composição química dos materiais em percentual de massa [%].

<b>Elemento</b>	<b>18Cr8Ni</b>	<b>11CrTT</b>	<b>A36</b>	<b>AHSS</b>
C	0,0347	0,0136	0,1391	0,2311
Mn	1,2519	0,5086	1,0272	0,7935
Si	0,4505	0,4645	0,1800	0,2856
B	-	-	-	0,0014
P	0,0401	0,0246	0,0189	0,0107
S	0,0019	0,0010	0,0094	0,0027
Cr	18,1560	11,0668	0,0112	0,9720
Ni	8,0990	0,3376	0,0115	0,0296
Mo	0,1688	0,0126	0,0054	0,1457
Al	-	-	0,0295	0,0392
Cu	0,2619	0,0346	0,0110	0,0211
Co	0,1970	0,0161	0,0020	0,0044
V	0,0573	0,0284	0,0019	0,0060
Nb	0,0141	0,0374	0,0007	0,0109
Ti	0,0034	0,0019	0,0015	0,0248
W	0,0252	0,0069	0,0013	0,0068
N [ppm]	449	158	35	52

Verifica-se como principal diferença entre as classes de materiais os teores de Carbono e Cromo, elementos fundamentais na distinção entre aços inoxidáveis e carbono. O teor de Cromo acima de 10,5% encontrado nos aços inoxidáveis é característico e previsto por norma para sua classificação, sendo o principal elemento para a elevada resistência à corrosão dessas ligas (ABREU; ARDILA; DE

MELLO, 2021; SUN *et al.*, 2020). O aço austenítico 18Cr8Ni é a liga inoxidável mais conhecida e difundida no mercado, devido à sua excelente resistência à corrosão, que pode ser atribuída aos altos teores de Cromo e Níquel presentes em sua composição. Entretanto, é um material de relativamente alto custo (LABIAPARI *et al.*, 2021). O Níquel melhora as propriedades mecânicas da liga e estabiliza a fase austenita na matriz ferrosa, além de junto ao Cromo melhorar a resistência à corrosão. Todavia, é um elemento de alta volatilidade comercial.

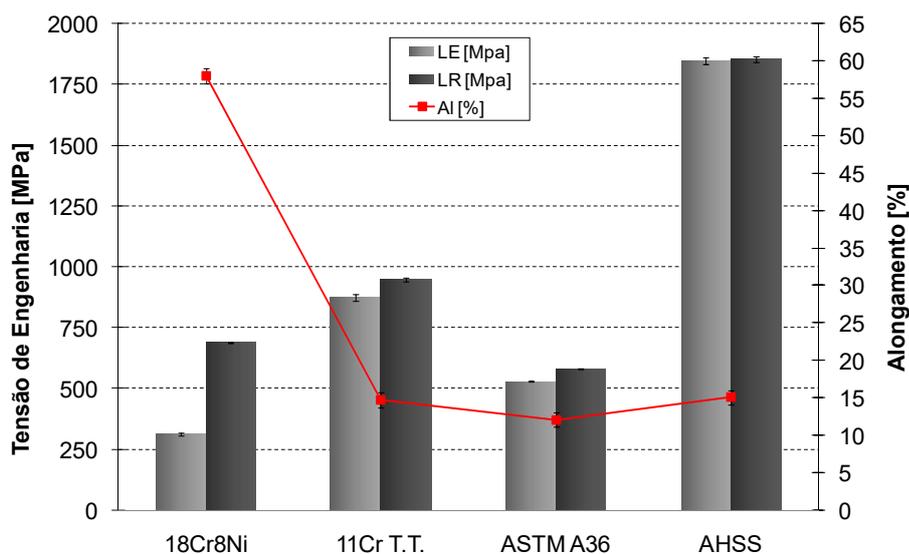
O aço inoxidável 11CrTT não apresenta adições de Níquel e possui um teor otimizado de Cromo, o que lhe confere uma excelente atratividade comercial (YU *et al.*, 2018). Após tratamento térmico de têmpera, além da boa resistência à corrosão, essa liga pode alcançar elevados patamares de escoamento e dureza, mantendo boas propriedades de conformação (FARIA *et al.*, 2020). Essas características apontam este aço como uma solução de alto custo-benefício para ambientes de baixa a média corrosividade onde se tenha também presença de partículas sólidas interagindo com a superfície.

O aço carbono ASTM A36 é o aço de baixa liga de mais baixo custo e largamente utilizado no mercado, sendo ainda o principal material utilizado em estruturas e equipamentos agrícolas apesar de sua baixa resistência à corrosão e ao desgaste (LABIAPARI *et al.*, 2021; OKI; ANAWE, 2015).

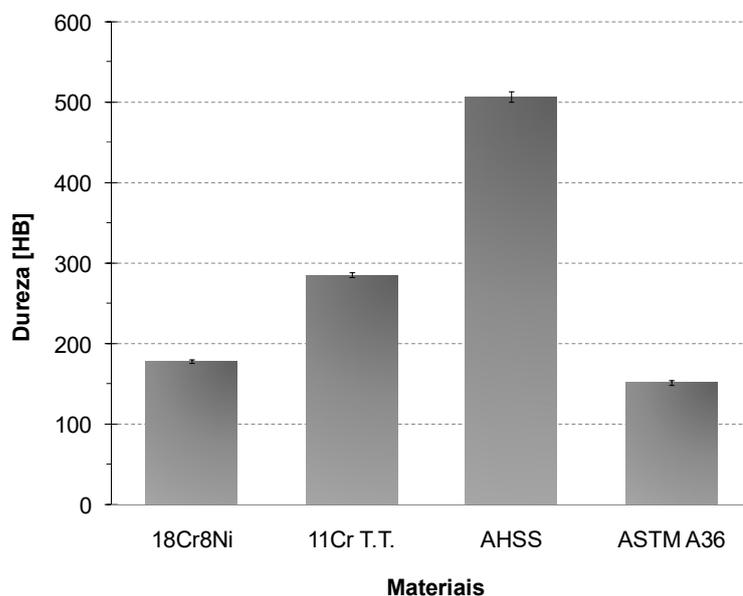
A liga AHSS, por sua vez, é um aço carbono avançado de alta resistência, amplamente utilizado em aplicações que requerem resistência ao desgaste. O conteúdo de Boro (B) presente neste material, combinado ao alto teor de Carbono e elementos como Nitrogênio (N) e Cromo, aumentam significativamente a temperabilidade do aço, possibilitando uma alta dureza final (OJALA *et al.*, 2014). Verifica-se que este aço apresenta ainda em torno de 1% de Cromo em sua composição química, o que certamente proporciona ganhos de resistência à corrosão (ZHAO, QING-HE *et al.*, 2015).

## 5.2. Ensaio Mecânicos

Na Figura 37 são apresentados os resultados de limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR) e alongamento (Al) obtidos em ensaio de tração dos materiais. Na Figura 38 são apresentados os resultados de dureza Brinell (HB).



**Figura 37** – Comparativo de propriedades mecânicas dos materiais.



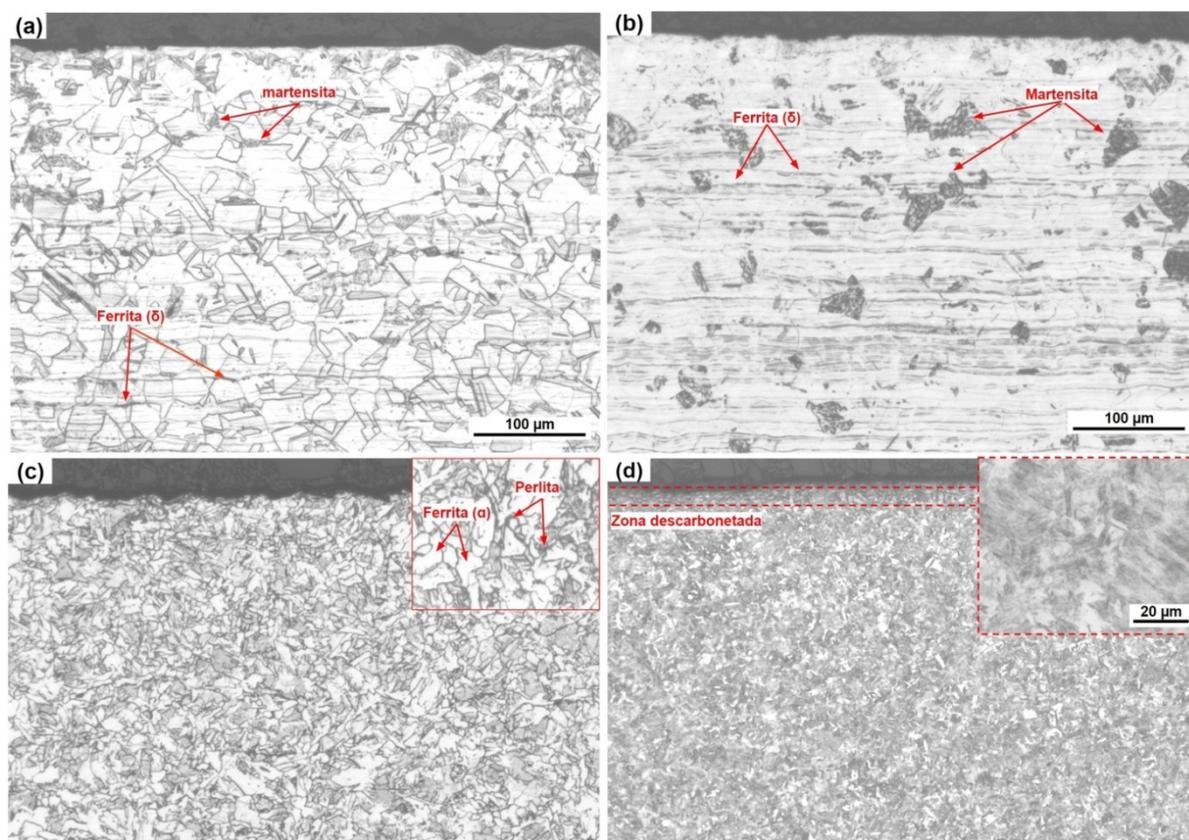
**Figura 38** – Resultados de dureza Brinell encontrados para os materiais.

O aço 18Cr8Ni apresenta o menor LE dentre os materiais (313 MPa), bem como o maior alongamento (58%), entretanto, apresenta LR e dureza (680 MPa e 178 HB, respectivamente) superiores ao do aço baixo Carbono A36 (580 MPa e 152 HB,

respectivamente). Este fato pode ser associado à condição de metaestabilidade da austenita a baixas temperaturas, que provoca o endurecimento da matriz por deformação plástica. O aço AHSS apresentou as maiores propriedades mecânicas dentre os materiais, com LE e LR próximos a 1800 MPa e dureza acima de 500 HB, características que o vinculam à classe de materiais de alta resistência. O aço inoxidável 11CrTT apresentou também elevadas propriedades mecânicas, com LE acima de 850 MPa e dureza próxima de 290 HB. Apesar da alta resistência mecânica, ambos os aços apresentaram valores de alongamento similares ao do ASTM A36, um aço de comercializado na forma recozida, o que lhes resguarda propriedades importantes para seu manuseio e conformação nas linhas de fabricação.

### 5.3. Análise Metalográfica

Na Figura 39 são apresentadas as micrografias obtidas para cada material via microscopia ótica.



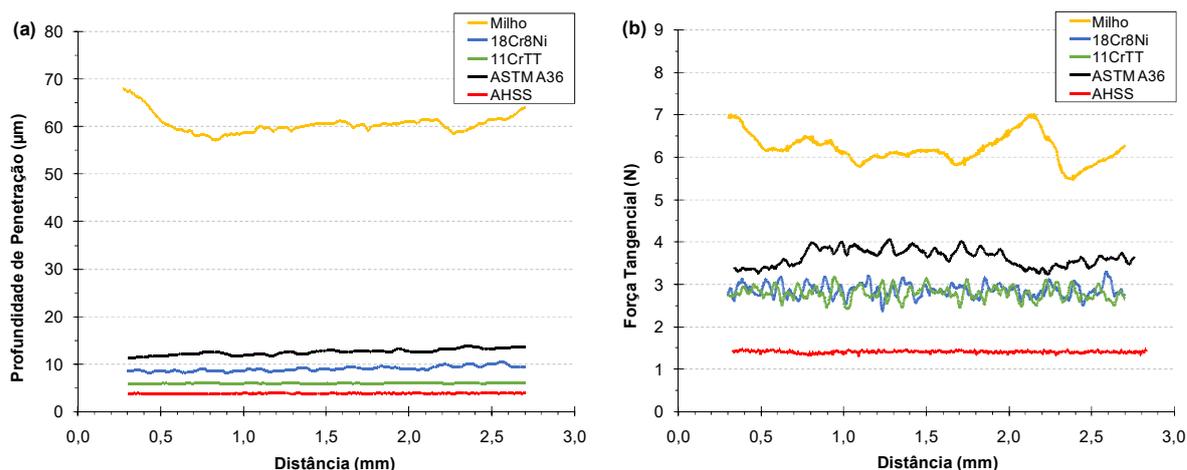
**Figura 39** – Microestrutura dos aços (a) 18Cr8Ni, (b) 11Cr TT, (c) ASTM A36 e (d) AHSS em região próxima à superfície via microscópio ótico. Ataques químicos com Água régia, Villela e Nital.

Para o aço 18Cr8Ni (Figura 39.a), é revelada uma microestrutura de grãos austeníticos poligonais bem recristalizados, com ocorrência de linhas de ferrita delta ( $\delta$ ) alinhadas, mais intensas próximo ao centro da espessura. Normalmente, esta ferrita provoca perda de ductilidade nos aços inoxidáveis austeníticos (LABIAPARI, 2015). Ilhas de martensita também podem ser visualizadas, induzidas pela deformação plástica provocada pelas lixas abrasivas durante o polimento mecânico da superfície. No aço 11CrTT observa-se uma estrutura bifásica (*dual-phase*) obtida após tratamento térmico de têmpera. Verifica-se uma estrutura com ilhas de martensita na forma de ripas dispersas na matriz ferrítica deformada. De forma similar ao observado para o aço austenítico, podem ser identificadas linhas de ferrita delta alinhadas. O percentual de ferrita não transformada na matriz é positivo para a manutenção de boas propriedades mecânicas como ductilidade e tenacidade (FARIA *et al.*, 2020).

O aço carbono ASTM A36 apresenta uma microestrutura ferrítica com presença de frações de perlita, enquanto o aço AHSS revela uma matriz totalmente martensítica, com grãos altamente refinados, o que explica em seu elevado limite de escoamento e dureza. Altas taxas de resfriamento logo após o tratamento térmico de têmpera estão associadas à obtenção desta microestrutura. Uma camada com morfologia de grãos distinta do restante da matriz pode ser vista na superfície do aço AHSS, que corresponde a uma camada descarbonetada de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  de espessura (LIGIER *et al.*, 2022).

#### 5.4. Resistência ao Desgaste Puro

Na Figura 40 são apresentados os resultados de profundidade de penetração (Figura 40.a) e força tangencial (Figura 40.b) obtidos para o de milho e materiais metálicos ensaiados. Para uma carga constante de 10 N aplicada, a profundidade média de penetração da ponta de diamante no milho (60  $\mu\text{m}$ ) foi aproximadamente seis vezes superior à observada no aço A36 (11  $\mu\text{m}$ ), o material metálico mais macio dentre os estudados.

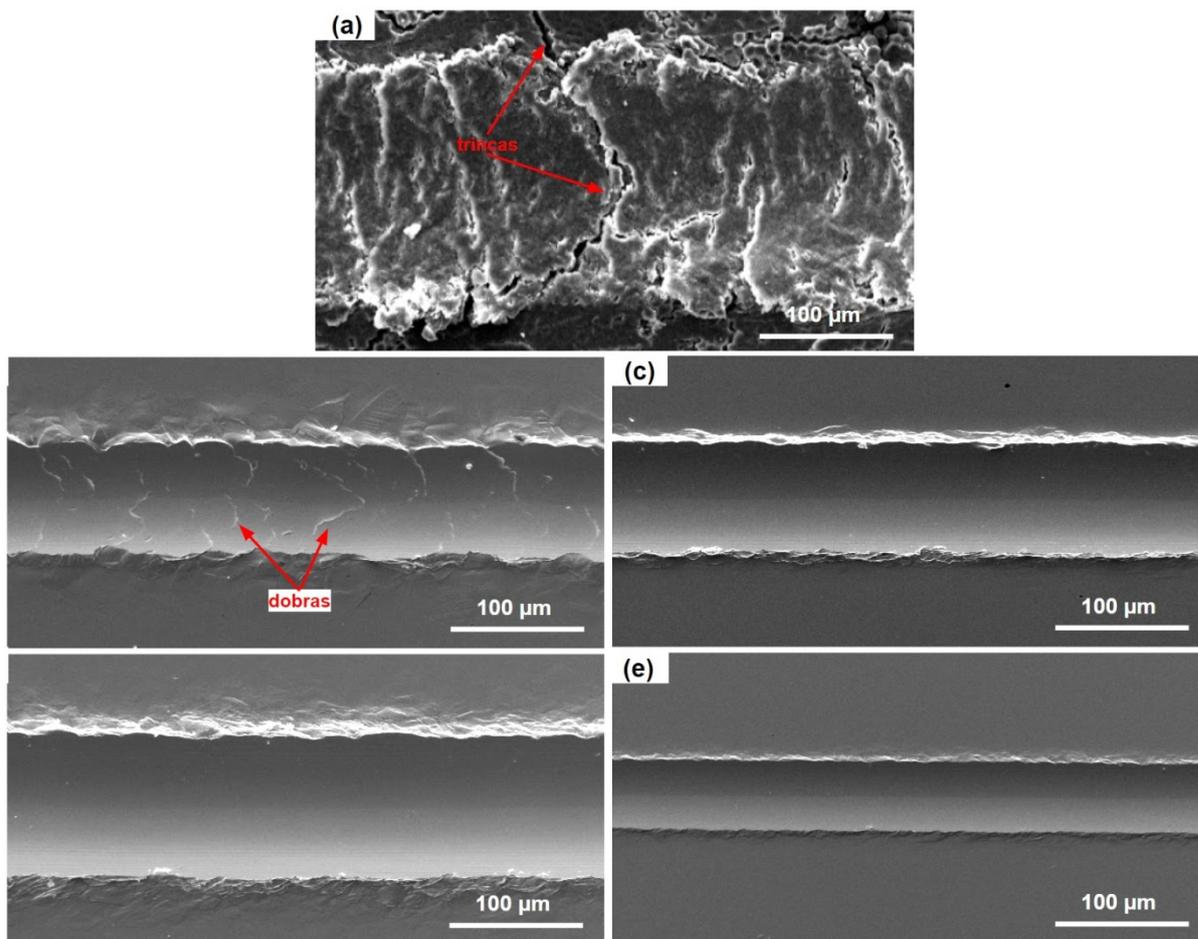


**Figura 40** – Comparativo entre (a) profundidade de penetração do risco e (b) força tangencial para amostras de milho e materiais metálicos, obtido após ensaio de desgaste por deslizamento com carga constante de 10N e ponta de diamante com raio de 100 µm.

O aço carbono de alta resistência (AHSS) apresentou a menor profundidade de penetração (4 µm) e largura de risco, mostrando a maior resistência ao desgaste entre os materiais nas condições testadas. Com relação à força tangencial, medida da resistência oferecida pelo material ao deslocamento da partícula dura, diante da profundidade de penetração consideravelmente maior no milho, naturalmente uma maior massa precisou ser deslocada pela ponta, quando comparado aos metais. No entanto, apesar de próxima, a força tangencial resultante verificada no riscamento do milho foi ainda menor em relação ao A36.

Os resultados observados evidenciam o caráter muito menos resistente de um grão de milho frente ao aço. Em termos de resistência ao desgaste puro, verifica-se uma relação direta entre a resistência ao desgaste abrasivo com as propriedades mecânicas apresentadas pelo material, a exemplo da dureza, como largamente já difundido na literatura (OJALA *et al.*, 2014; ROVANI *et al.*, 2017; VALTONEN *et al.*, 2019). A análise de morfologia dos riscos foi realizada via MEV e é apresentada na Figura 41.

Verifica-se para os aços a presença de uma área sulcada e o deslocamento de material para as bordas do risco, fenômeno de desgaste conhecido como *pile-ups* que sinaliza uma natureza dúctil para a superfície (ROVANI *et al.*, 2017).



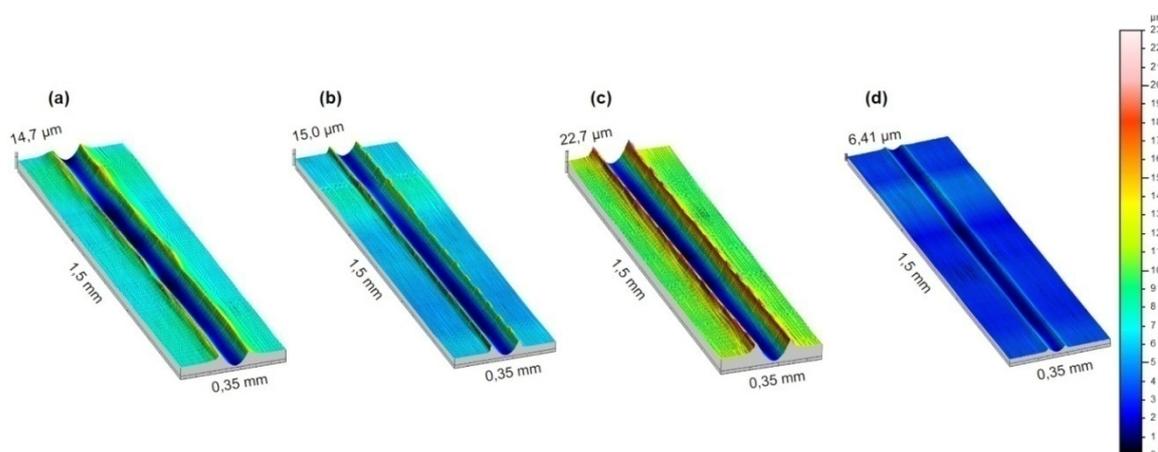
**Figura 41** – Morfologia do risco na superfície do (a) milho e aços (b) 18Cr8Ni, (c) 11CrTT, (d) A36 e (e) AHSS via MEV após ensaio de riscamento com carga constante de 10N e ponta de diamante com raio de 100 µm.

Isso é associado à fração de metal deformado plasticamente que não se desprende da superfície e se acumula na periferia da pista de desgaste. Para acomodar as tensões impostas pelo avanço da ponta de diamante, trincas pré-existentes na superfície do milho foram evoluídas, aliviando energia. Desta forma, diante do expressivo maior dano provocado à superfície do milho, observa-se uma menor fração de material deslocado para as laterais do risco. O aço inoxidável 18Cr8Ni apresentou uma característica de dobras no fundo do risco, associado ao acomodamento das ondas de deformação propagadas na matriz pelo deslocamento da ponta de diamante.

Os aços 11CrTT e AHSS, apesar de apresentarem uma estrutura martensítica, não apresentaram trincas. No aço 11CrTT isto pode ser explicado pela natureza macia e tenaz da martensita formada, possibilitado pelo baixo teor de Carbono (0,013 %) e

de Cromo (11%) da liga, além da presença de ferrita não-transformada na matriz (FARIA *et al.*, 2020). Autores relatam característica frágil para este material pós-têmpera quando se trabalha com teores de Carbono mais altos (0,14%), como o caso do aço martensítico comercial AISI 410 (CHAKRABORTY *et al.*, 2015; ZHENG, H *et al.*, 2010). Nestes casos, demanda-se um tratamento térmico adicional de revenimento pós-têmpera para alívio de tensões impostas pela transformação martensítica, o que agrega custos e complexidade operacional.

Na Figura 42 é mostrada a perfilometria 3D do risco produzido na superfície de cada aço, onde melhor visualiza-se o fenômeno de deslocamento de material observado via MEV, bem como sua maior protuberância nos aços de menor dureza.



**Figura 42** – Perfilometria 3D do risco para os aços (a) 18Cr8Ni, (b) 11CrTT, (c) A36 e (d) AHSS, obtido após ensaio de desgaste por deslizamento com carga constante de 10N e ponta de diamante com raio de 100  $\mu\text{m}$ .

Esta massa de metal deformado não-desprendida da matriz (*pile-ups*) durante o ensaio pode ser facilmente destacada em campo pela ação de uma partícula sólida que interaja em movimento relativo com a superfície. Observa-se que a área sulcada na superfície do aço 18Cr8Ni foi similar à observada no aço 11CrTT, de maior dureza, o que pode estar associado ao endurecimento já comentado para a liga austenítica decorrente do efeito TRIP. Sugere-se que esta martensita induzida deformação, apesar da fragilidade resultante, tenha de certo modo ancorado o avanço da ponta de diamante reduzindo a área desgastada. Ainda que se trate de um ensaio de desgaste abrasivo por deslizamento de uma partícula dura, este método se mostrou adequado à referência que se desejou estabelecer entre as

propriedades mecânicas dos aços frente a um grão de milho, de forma complementar aos ensaios de desgaste erosivos desenvolvidos no presente trabalho.

### 5.5. Ensaios de Erosão, Corrosão e Erosão-Corrosão

Na Tabela 5 são apresentados os valores de pH e condutividade elétrica encontrados para as soluções livre (água deionizada) e contendo sal (1.300 ppm de cloretos) utilizadas na câmara de névoa para os testes de corrosão pura e erosão-corrosão.

**Tabela 5** – Valores de pH e condutividade elétrica analisados para as soluções utilizada na câmara de névoa.

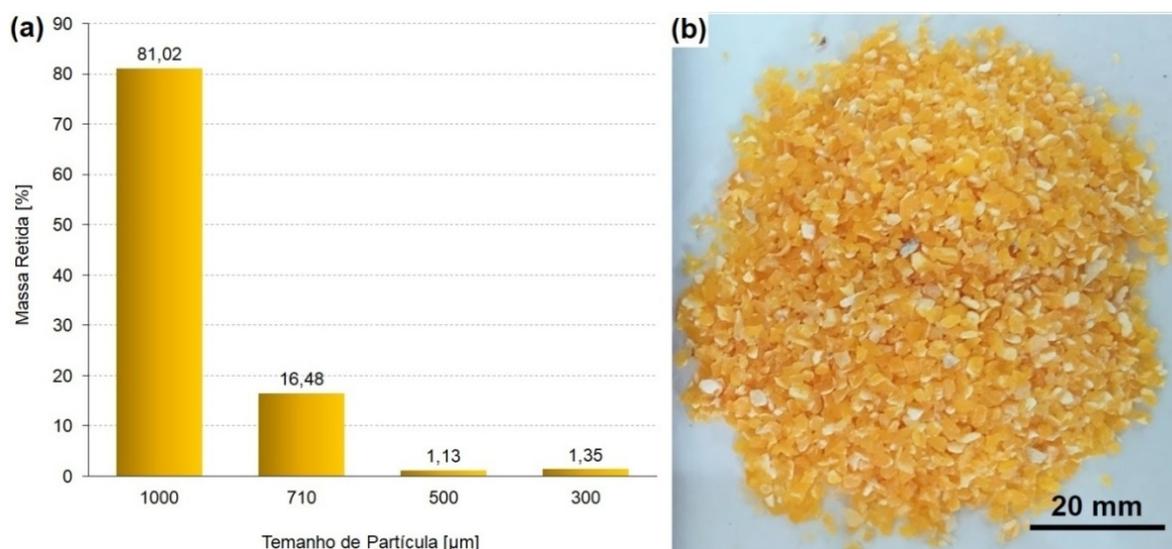
Solução	pH	Condutividade Elétrica [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]
Água deionizada	6,29	0,402
Água + 1.300 ppm $\text{Cl}^-$	6,01	6001

A condutividade extremamente baixa (0,402  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) medida para a solução de água deionizada atesta a baixa concentração ou ausência de íons condutores provenientes de sais dissolvidos, resultando também em um valor de pH próximo ao neutro. Na solução contendo cloretos o pH se mostra levemente mais ácido, contudo, ainda bem próximo do valor encontrado para a solução de água deionizada.

#### 5.5.1. Caracterização do Erosivo

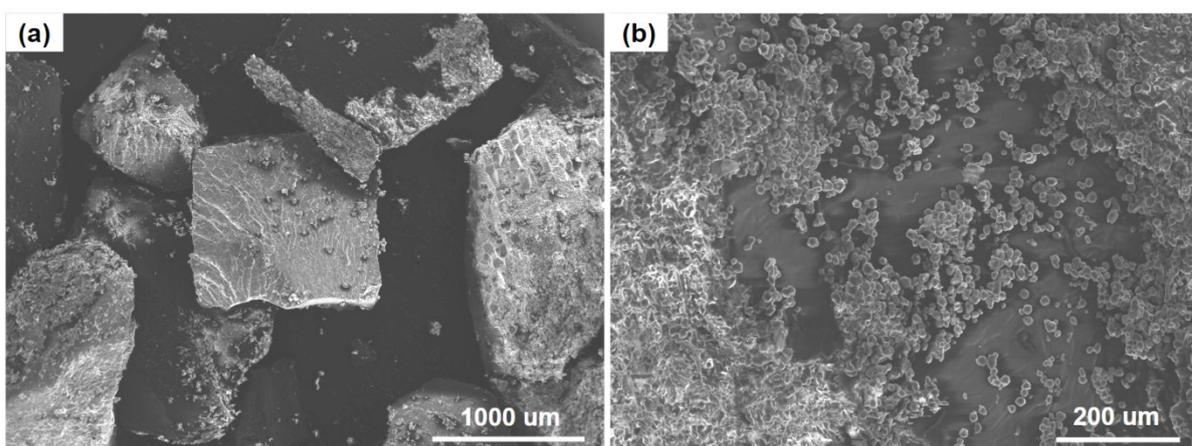
Na Figura 43 é apresentada a distribuição granulométrica analisada para amostra dos grãos utilizados como erosivo. Observa-se que mais de 97% das partículas se encontram entre 710 e 1000  $\mu\text{m}$  de diâmetro, apresentando uma boa uniformidade granulométrica e baixo percentual de finos. Estas características tornaram possível a

utilização deste material como erosivo no equipamento de jateamento, apresentando parâmetros de processo como vazão e regularidade de fluxo adequadas à execução dos ensaios de erosão.



**Figura 43** – Resultados de (a) distribuição granulométrica (percentual de massa) e (b) aspecto das partículas de milho utilizadas como erosivo.

Na Figura 44 é mostrada a morfologia dos grãos via MEV, onde é possível se observar a presença de partículas com forma cúbica, similar a grãos de areia, mas também partículas com forma angular.

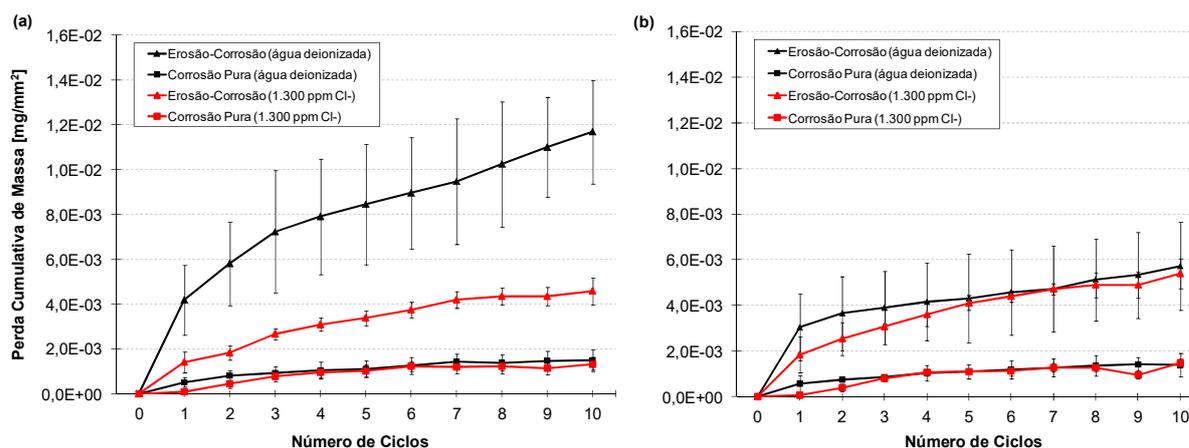


**Figura 44** – Morfologia das (a) partículas de milho e (b) aspecto da superfície do grão via MEV.

Foi encontrada uma massa específica de  $0,699 \text{ g/cm}^3$  para as partículas, mediante método de cálculo de densidade aparente.

### 5.5.2. Comportamento da Camada de Verniz

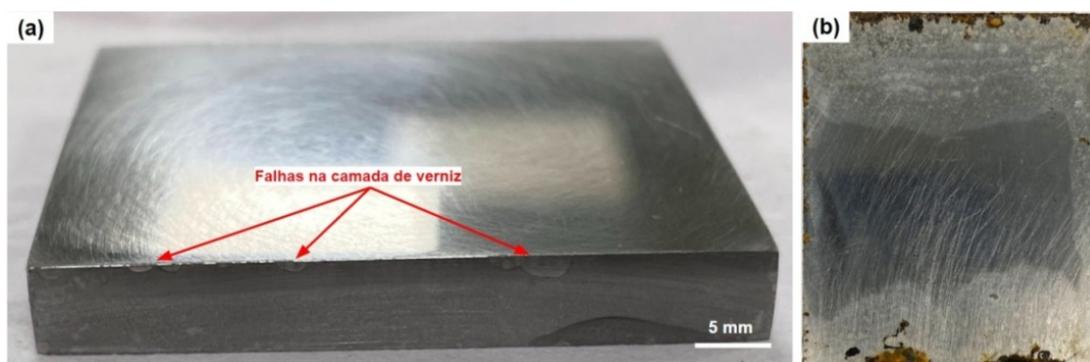
Na Figura 45 é apresentada a curva de perda de massa obtida para amostras dos aços inoxidáveis 18Cr8Ni e 11CrTT revestidas com verniz, acompanhada ao longo de 10 ciclos cumulativos de corrosão pura e erosão-corrosão nos meios de água deionizada (Figura 45.a) e 1.300 ppm de cloretos (Figura 45.b).



**Figura 45** – Evolução da perda de massa em amostras com verniz dos aços inoxidáveis (a) 18Cr8Ni e (b) 11CrTT ao longo de 10 ciclos cumulativos de erosão-corrosão e corrosão pura nos meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos.

Em primeira análise, observa-se que perdas de massa da ordem de  $10^{-3}$  mg/mm<sup>2</sup> foram medidas, para ambos os meios e mecanismos de dano, o que era inesperado. Entretanto, apesar da muito baixa ordem de grandeza das perdas, constatou-se que as variações de massa se tratavam do processo de degradação do próprio verniz orgânico aplicado nas bordas e face inferior dos corpos de prova. Sugere-se que a camada de verniz aplicada apresentou grau de permeabilidade ao interagir principalmente com a atmosfera úmida da câmara de névoa, possibilitando algum contato do metal ávido à corrosão com o meio externo. Este fenômeno já é um processo de certo modo previsto na literatura para exposição de vernizes orgânicos a meios com elevados percentuais de umidade e temperatura acima da ambiente. O processo de secagem desta camada é um fenômeno importante e complexo, que depende de diversos fatores como umidade, temperatura, fluxo de ar, composição química, entre outros, podendo influenciar diretamente no desempenho protetivo da camada aplicada (NISKANEN *et al.*, 2019).

Uma das réplicas de aço 18Cr8Ni apresentou comportamento fora da média na condição de erosão-corrosão em meio de água deionizada, apresentando perdas mais altas ( $10^{-2}$  mg/mm<sup>2</sup>), o que explica a alta dispersão dos resultados neste grupo de amostras. Este comportamento pode estar associado à condição de superfície da borda da réplica em específico ou a possível falha no processo de envernização, como espessura da camada aplicada ou danificação do filme protetivo durante manuseio no início do ensaio. Na Figura 46.a é mostrado um corpo de prova de aço 18Cr8Ni apresentando falha e destacamento localizado da camada de verniz nas regiões de borda.



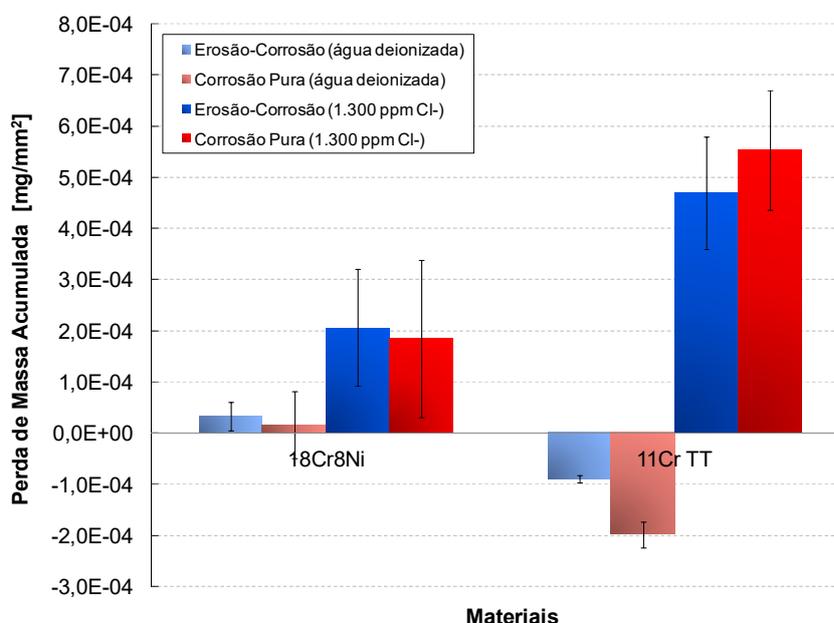
**Figura 46** – Corpo de prova de aço 18Cr8Ni apresentando (a) falha e destacamento localizado da camada de verniz na região de borda e (b) verso de corpo de prova de aço A36 apresentando óxidos nas bordas.

As maiores taxas de perda de massa observadas para as curvas de erosão-corrosão em relação à corrosão pura podem ser atribuídas à maior frequência de manuseio destes corpos de prova durante os ciclos, devido às etapas adicionais de jateamento e pesagem. Em corrosão pura o manuseio foi menor, podendo inclusive ser observado um patamar de estabilidade da perda de massa do verniz a partir do 4º ciclo para ambos os meios. Desta forma, de modo geral, a proteção da face inferior e bordas das amostras com verniz orgânico atendeu às necessidades propostas nos ensaios, todavia, não apresentou alta efetividade de proteção nos aços carbono.

Na Figura 46.b é mostrada a face inferior de um corpo de prova de aço carbono após 10 ciclos de erosão-corrosão no meio contendo cloretos. Apesar da camada de verniz aplicada nesta região, o espécime apresentou corrosão nas bordas ao longo dos ciclos neste meio mais agressivo. Regiões de borda ou de contorno são regiões naturalmente de maior vulnerabilidade, seja pela natureza descontínua das arestas e

acabamento superficial mais rugoso, seja pelo atrito com a parede do porta amostras ao longo dos ciclos de erosão.

Ao fim dos ciclos de corrosão pura e erosão-corrosão, após remoção da camada de verniz aplicada, observou-se para os aços inoxidáveis perdas reais muito inferiores ( $10^{-4}$  mg/mm<sup>2</sup>) às aferidas ao longo dos ciclos diários de ensaio. Portanto, é conveniente discutir a perda de massa absoluta obtida para estes materiais. Na Figura 47, é mostrada a taxa de perda de massa acumulada para os aços 18Cr8Ni e 11CrTT após ensaios de corrosão pura e erosão-corrosão nos meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos.



**Figura 47** – Taxa de perda de massa real após remoção do verniz em amostras dos aços inoxidáveis 18Cr8Ni e 11CrTT em erosão-corrosão e corrosão pura para os meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos.

De forma interessante, no meio de água deionizada os corpos de prova de aço 11CrTT apresentaram ganho de massa da ordem de 1 a  $2 \times 10^{-4}$  mg/mm<sup>2</sup>, fato que além de reforçar a baixa significância das perdas de massa reais apresentadas por estes materiais, sugere também a formação e retenção de produtos de corrosão na superfície. As perdas de massa encontradas para o aço 18Cr8Ni foram em torno de duas vezes menores em comparação ao aço 11CrTT, o que é coerente devido à sua maior resistência à corrosão. A observação das curvas de comportamento idênticas para diferentes ligas em dois meios com graus de corrosividade distintos (Figura 45)

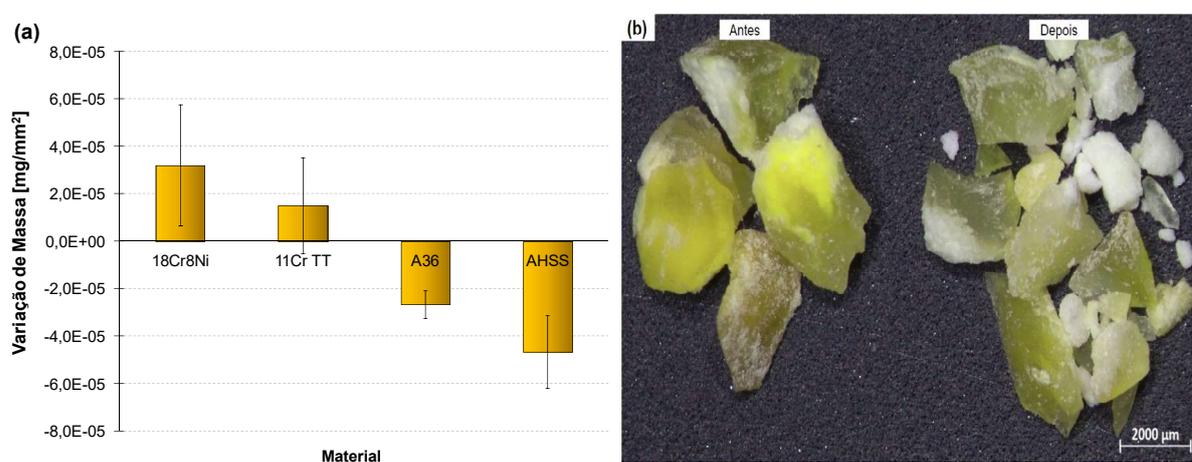
também corrobora com a hipótese da perda de massa proveniente do verniz discutida.

Nesta linha, ao se assumir a curva de variação de massa apresentada pelos corpos de prova de aço inoxidável como a reprodução do comportamento da própria camada de verniz aplicada, estes dados foram utilizadas para corrigir a curva dos aços carbono. Foi assumido então que o verniz nos aços A36 e AHSS tiveram comportamento similar ao apresentado nos corpos de prova de aço inoxidável, comparando-se no caso amostras de uma mesma condição ensaio. O ajuste foi feito mediante subtração da taxa de perda de massa apresentada pelo verniz nos aços inoxidáveis da taxa de perda de massa obtida para os aços A36 e AHSS. O comportamento de perda de massa ao longo do tempo obtido para os aços carbono A36 e AHSS será discutido em profundidade nas seções seguintes após este ajuste.

### 5.5.3. Erosão Pura

#### 5.5.3.1. Variação de Massa

Na Figura 48.a é apresentada a variação de massa dos materiais após erosão pura, mediante ciclo único de jateamento com partículas de milho por 600 segundos. Na Figura 48.b é mostrado o aspecto das partículas de milho antes e após sua utilização nos ensaios de erosão.

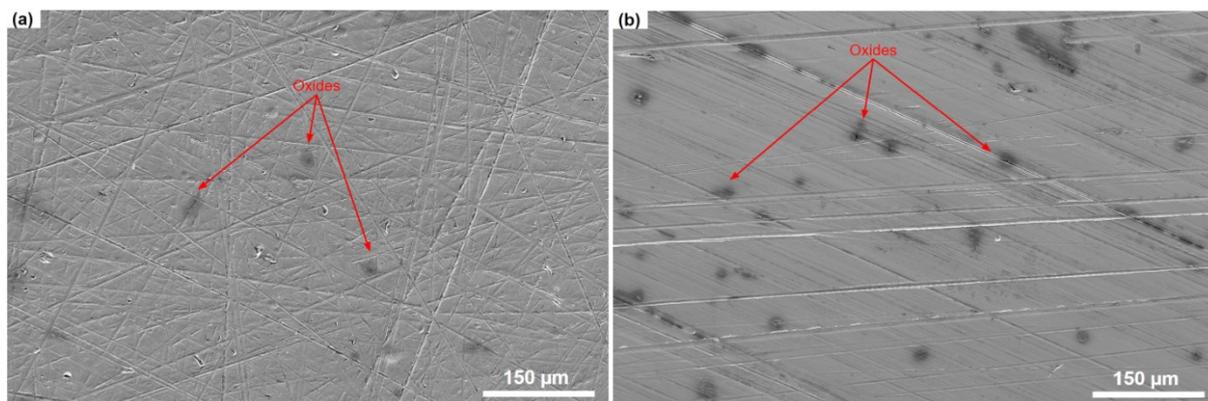


**Figura 48** – Resultados de (a) variação de massa dos materiais em erosão pura e (b) degradação das partículas de milho após impacto com a superfície metálica.

É possível verificar, pela baixa ordem de grandeza das variações de massa medidas ( $10^{-5}$  mg/mm<sup>2</sup>), que as partículas de milho não adquiriram energia suficiente para remover uma quantidade significativa de massa da superfície dos materiais. Estas partículas, conforme já discutido nos resultados de microesclerometria, não apresentam propriedades mecânicas tais para superar a resistência elástica das superfícies metálicas em um evento de impacto mecânico. Verifica-se ainda a quebra das partículas iniciais após colisão com as superfícies metálicas, gerando grãos menores e também finos. Sugere-se com isso que parte da energia cinética acumulada pelas partículas de milho na trajetória do bocal da pistola à superfície da amostra tenha sido dissipada no corpo das próprias partículas. Desta forma, não comportando a energia liberada, esta foi aliviada pelos grãos através da quebra em partículas menores (BABIÆ *et al.*, 2013; CHEN, ZHENGPU; WASSGREN; AMBROSE, 2021).

Camacho e demais autores (2009), estudando a erosão de uma liga de alumínio com grãos de arroz também verificou a quebra destas partículas após impacto com a superfície metálica. De todo modo, ainda é possível observar coerência no comportamento apresentado pelos materiais no ensaio de erosão pura.

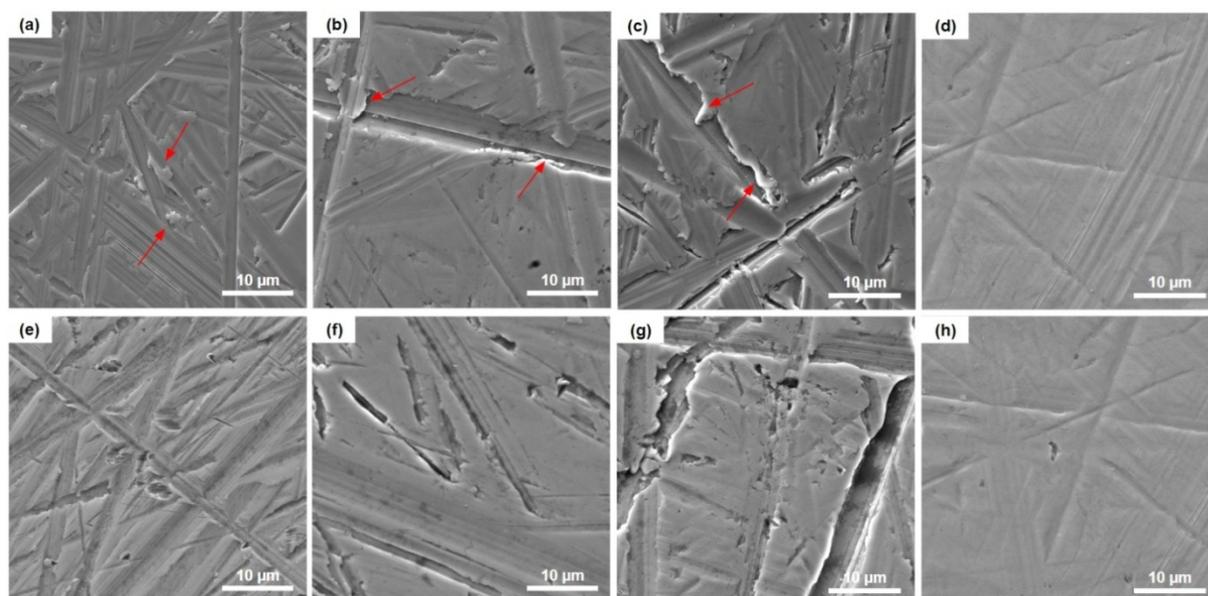
O aço inoxidável 11CrTT apresentou menor variação de massa em relação ao aço 18Cr8Ni, o que pode ser associado à sua maior dureza. Os aços carbono A36 e AHSS apresentaram ganho de massa da ordem de 2 a  $4 \times 10^{-5}$  mg/mm<sup>2</sup>, o que por sua vez já reforça uma perda de massa por erosão pura muito próxima de zero. Apesar da conservação dos corpos de prova em recipiente dessecador com sílica gel até instantes antes do ensaio, sugere-se que este ganho de massa esteja relacionado ao período de exposição à atmosfera externa durante o manuseio. Na Figura 49 é mostrada a superfície dos aços A36 e AHSS via MEV após o ensaio de erosão pura. É possível visualizar diversos pontos escuros na superfície, associados à formação de produtos de corrosão. O aço AHSS apresentou maior ganho de massa quando comparado ao aço A36, o que se mostra coerente com maior frequência de pontos apresentando óxidos observados na superfície deste material.



**Figura 49** – Superfície polida dos aços carbono (a) A36 e (b) AHSS via MEV após ensaios de erosão pura apresentando pontos com formação de óxidos.

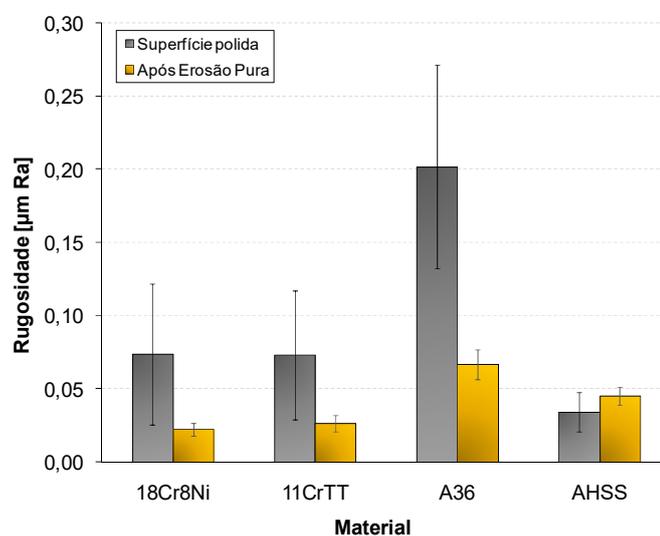
### 5.5.3.2. Modificação da Superfície

Apesar do dano mecânico incipiente, o impacto das partículas de milho ocasionou alterações sutis na superfície dos materiais mais dúcteis. A análise das superfícies via MEV revelou um efeito de suavização após a erosão, provocado por um leve polimento. Na Figura 50 é possível notar a presença de rebarbas na superfície dos aços 18Cr8Ni (Figura 50.a), 11CrTT (Figura 50.b) e A36 (Figura 50.c).



**Figura 50** – Superfície dos aços (a,e) 18Cr8Ni, (b,f) 11CrTT, (c,g) A36 e (d,h) AHSS via MEV antes e após erosão com partículas milho, respectivamente, revelando uma superfície final com aspecto suavizado.

As rebarbas são caracterizadas por produtos rígidos de deformação, que se acumulam no fim de pistas de desgaste percorridas por partículas duras. Neste caso, formadas pela ação abrasiva de sulcamento das partículas de carbeto de silício (SiC) presentes nas lixas utilizadas na preparação das superfícies. Após o jateamento verifica-se que, apesar da ação erosiva branda das partículas de milho, grande parte rebarbas não-desprendidas foi removida. Na superfície do aço AHSS não foi observada este fenômeno, provavelmente associado à natureza mais dura e pouco dúctil desta liga. Na Figura 51 são comparados os resultados de rugosidade das superfícies antes e após a erosão.



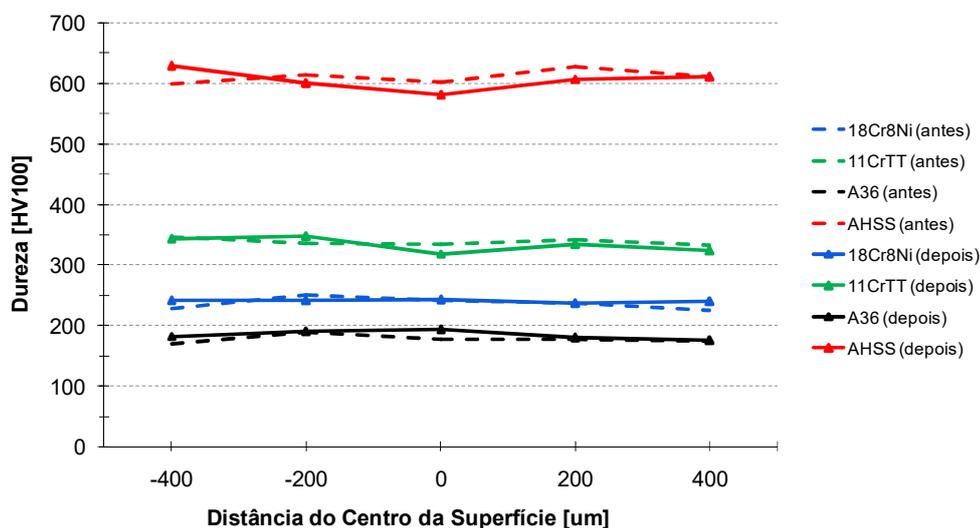
**Figura 51** – Rugosidade dos materiais antes (superfície polida) e após 600 segundos de erosão pura com partículas de milho.

Os aços inoxidáveis 18Cr8Ni e 11CrTT apresentaram as superfícies menos rugosas após erosão. O aço A36, mais macio, teve sua superfície mais sulcada pelas lixas durante a preparação inicial, resultando em uma maior rugosidade de partida e também uma maior redução. De maneira análoga, o aço AHSS, de maior dureza dentre os materiais, apresentou a menor rugosidade inicial. Após os ensaios de erosão, com exceção do aço AHSS, todos os materiais apresentaram uma superfície aproximadamente três vezes menos rugosa, bem como considerável redução na dispersão dos resultados.

O fenômeno de suavização das superfícies pode ser associado à quebra dos picos presentes nas superfícies de partida, podendo ser benéfico para materiais expostos a atmosferas corrosivas, uma vez que uma superfície menos rugosa é menos

propensa à corrosão (ARDILA *et al.*, 2019; SOARES *et al.*, 2022). No entanto, no caso de aplicações envolvendo aços carbono expostos a uma atmosfera externa naturalmente úmida, como no agronegócio, a corrosão estará presente e o perfil microscópico da superfície será drasticamente modificado. Com a formação e remoção de produtos de corrosão, o aumento da rugosidade irá ocorrer, favorecendo a incrustação de material, o que pode gerar problemas operacionais às plantas de processamento de grãos. A degradação de matéria orgânica aderida em equipamentos pode levar também à contaminação dos produtos alimentícios em transporte.

De forma complementar às análises de variação de massa e superfície realizadas, com o objetivo de investigar possíveis alterações de dureza decorrentes do impacto das partículas de milho, ensaios de microdureza também foram realizados antes e após a erosão. Conforme pode ser visualizado na Figura 52, os resultados não indicaram correlação entre o evento de erosão com alterações de dureza da superfície dos materiais, indicando a ausência de mecanismos de endurecimento por deformação, mesmo para o aço 18Cr8Ni, mais sensível a este fenômeno.



**Figura 52** – Ensaios de microdureza realizados no centro da superfície de amostras dos aços 18Cr8Ni, 11CrTT, A36 e AHSS antes e após erosão pura.

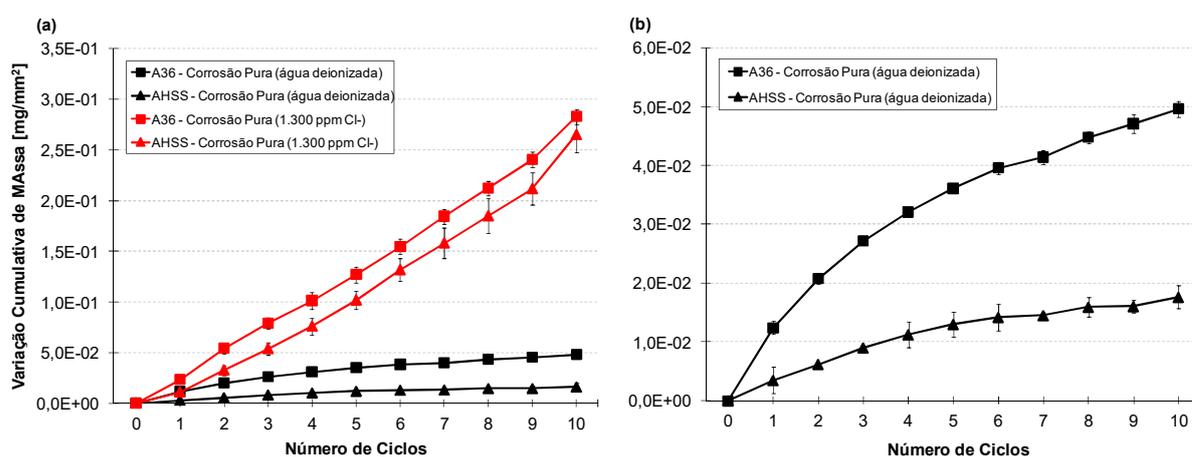
Estes dados confirmam que as partículas de milho não foram capazes de deformar a superfície dos aços, de modo a remover massa por desgaste puro ou provocar

alterações sensíveis de dureza, todavia, atuaram na suavização das heterogeneidades topográficas.

#### 5.5.4. Corrosão Pura

##### 5.5.4.1. Variação de Massa

Conforme já introduzido anteriormente em análise de comportamento do verniz orgânico, os aços inoxidáveis 18Cr8Ni e 11CrTT apresentaram taxas de variação de massa absolutas muito pouco relevantes ao fim dos ensaios de corrosão pura, bem como erosão-corrosão. Estes resultados serão mais bem abordados à frente quando da discussão das taxas de corrosão obtidas para os diferentes materiais. Na Figura 53 é mostrada a curva de evolução da taxa de variação de massa para os aços carbono A36 e AHSS ao longo de 10 ciclos cumulativos de corrosão pura nos meios de água deionizada (Figura 53.a) e 1.300 ppm de cloretos (Figura 53.b). As curvas apresentadas já se encontram ajustadas com relação à variação de massa quantificada para a camada de verniz, conforme já esclarecido.



**Figura 53** – Evolução da variação de massa dos aços carbono A36 e AHSS em corrosão pura: (a) comparativo entre meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos e (b) detalhe do meio de água deionizada. Curvas com variação de massa da camada de verniz já corrigida.

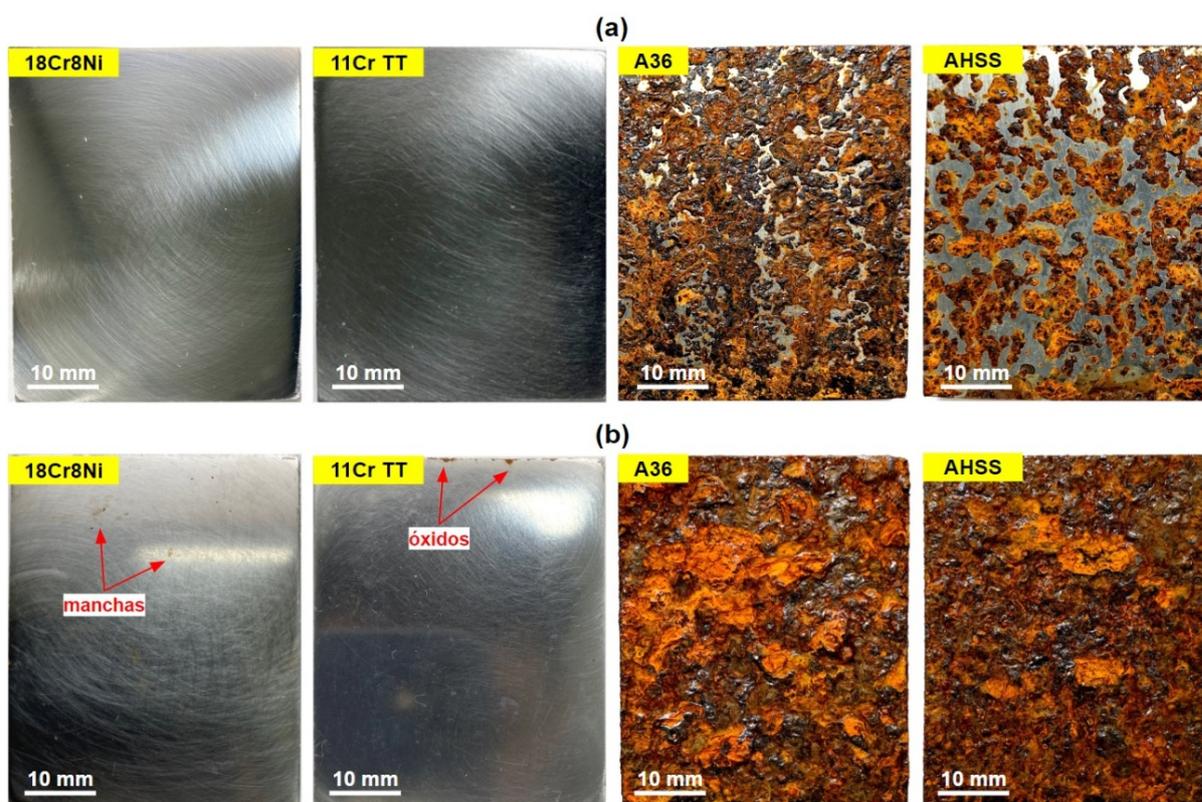
Em primeira análise, um ganho progressivo de massa é observado para ambos os aços nos meios investigados, fato que pode ser diretamente atribuído à formação de óxidos de Ferro na superfície destes materiais. Contudo, se todo o incremento de

massa observado para estes materiais for associado à formação de produtos de corrosão, este ganho momentâneo naturalmente poderá ser convertido em perda efetiva de massa em futuro próximo. Nesta linha, o aço AHSS exibiu taxa de ganho de massa aproximadamente 2,68 vezes menor em relação ao aço A36 no meio de água deionizada (0,019 e 0,051 mg/mm<sup>2</sup>, respectivamente), sugerindo um superior desempenho. O aço de alta resistência ainda mostra uma maior tendência à estabilização da variação de massa a partir do 6º ciclo de corrosão pura, o que pode ser associado à presença de Cromo na liga e possivelmente também no filme de óxidos formado (SUN *et al.*, 2020). Este comportamento pode ser melhor observado na Figura 53.b, onde é mostrado em detalhe a curva de comportamento no meio de água deionizada. García e demais autores (2008) reportaram, após estudo da natureza constitutiva dos óxidos formados por um aço carbono de baixa liga (0,23% C) e aço patinável (0,13 – 0,47% C), que apenas 21% do Ferro consumido na corrosão se converte completamente em óxidos aderentes, enquanto de 45 a 47% dos produtos de corrosão formados na superfície são perdidos. Estes resultados foram mais tarde também confirmados por outros autores (PÉREZ; BARRERO; GARCÍA, 2010).

Diferente do observado no meio de água deionizada, em 1.300 ppm de cloretos as taxas de ganho de massa dos aços A36 e AHSS foram expressivamente mais elevadas e muito similares (0,268 e 0,286 mg/mm<sup>2</sup>, respectivamente). Este comportamento já era esperado, visto se tratar de um meio com maior grau de corrosividade. Os resultados verificados neste meio indicam uma piora de desempenho de aproximadamente 14,10 vezes para o aço AHSS e de 5,61 para o aço A36, quando comparado ao meio de água pura. Em presença de cloretos a variação de massa segue crescendo rapidamente a cada ciclo, o que mostra a dificuldade dos aços em atingir um regime de estabilidade, apesar da superfície totalmente recoberta por produtos de corrosão (Figura 54.b). Esta observação ressalta a natureza pouco protetora dos óxidos de Ferro formados sobre a superfície dos aços carbono em exposição a atmosfera salina, conforme será melhor discutido a seguir (SEECHURN; WHARTON; SURNAM, 2022).

#### 5.5.4.2. Modificação da Superfície

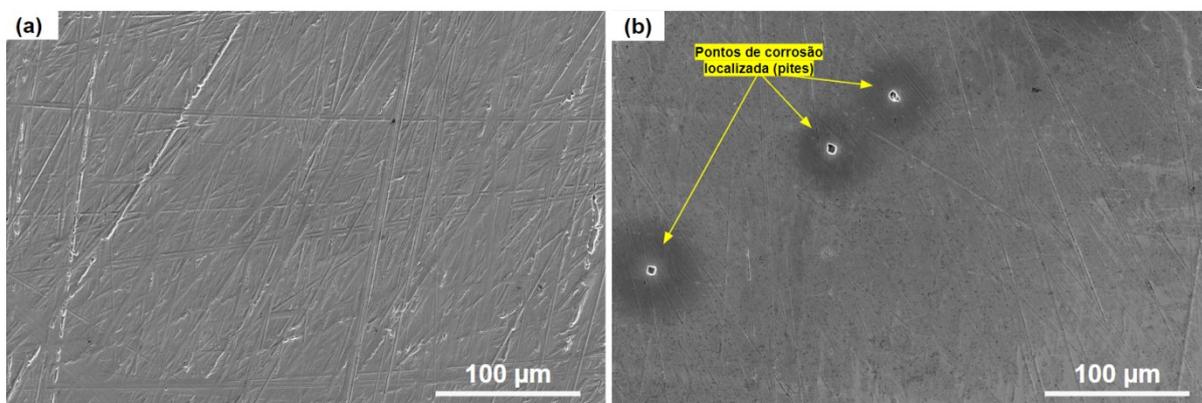
A Figura 54 mostra a superfície dos materiais após 10 ciclos (240 h) de corrosão pura nos meios de água deionizada (Figura 54.a) e 1.300 ppm de cloretos (Figura 54.b). A superfície dos aços inoxidáveis 18Cr8Ni e 11CrTT se mantém totalmente preservada no meio de água deionizada, como esperado. Na solução contendo sal, todavia, ambos os aços apresentaram uma superfície com aspecto amarelado, com presença de manchas de oxidação, o que indica a formação de óxidos de Ferro. Na superfície do aço 11CrTT pode ser observado também a presença de produtos de corrosão aderidos nas bordas do corpo de prova.



**Figura 54** – Superfície dos materiais após 10 ciclos de corrosão pura em meio de (a) água deionizada e (b) 1.300 ppm de cloretos.

As bordas são áreas mais propícias à estagnação de solução corrosiva, devido a seu posicionamento na câmara de névoa, além de serem regiões de mais alta energia em relação ao centro da amostra. A análise via MEV indica ausência de produtos de corrosão aderidos à superfície do aço 18Cr8Ni (Figura 55.a), apesar do aspecto amarelado visualizado na inspeção visual. Em contrapartida, pontos de

corrosão localizada já em estágio avançado (pites) são visualizados na superfície do aço 11CrTT (Figura 55.a).

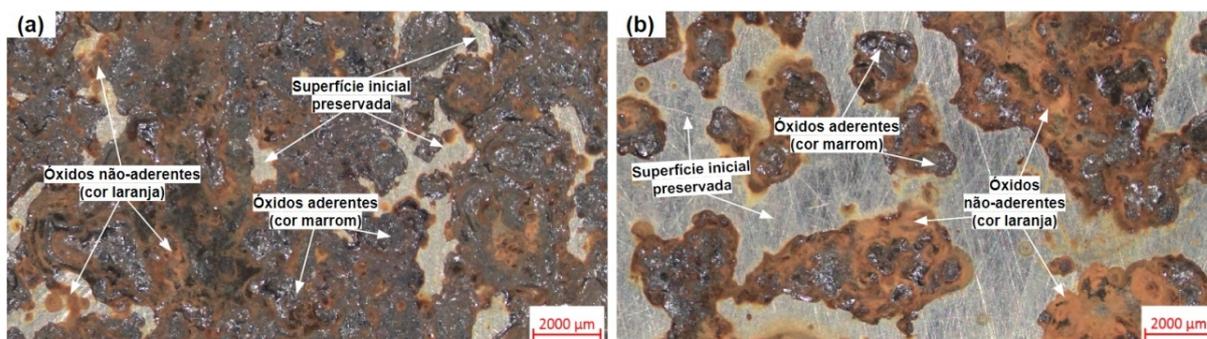


**Figura 55** – Superfície dos aços inoxidáveis (a) 18Cr8Ni e (b) 11CrTT via MEV após 10 ciclos de corrosão pura em meio de 1.300 ppm de cloretos.

O pior desempenho do aço 11CrTT é coerente com seu baixo teor de Cromo (11%), que tende a ser corroído mais rapidamente em comparação à uma liga com 18% de Cromo em um ambiente contendo alto teor de cloretos. Em ambientes úmidos e contendo cloretos, o Ferro e o aço corroem-se formando óxidos de coloração amarronzada (TAMURA, 2008), conforme foi possível verificar na superfície dos aços A36 e AHSS na Figura 54. Verifica-se que esta camada interna amarronzada apresenta aspecto aderente e mais compacto. Acima desta camada, é formada outra distinta, com aspecto menos denso, não-aderente e coloração alaranjada, recorrentemente associada ao termo ferrugem ( $\text{FeOOH}$ ) (TAMURA, 2008). Esta camada não-aderente visualizada no meio rico em cloretos se assemelha à formada no meio de água deionizada, entretanto com estrutura mais quebradiça e porosa. No caso de aços patináveis, a camada de óxidos formada é constituída por produtos de corrosão aderentes capazes de estancar o processo corrosivo em determinadas condições, evitando a degradação completa do aço. Todavia, estes se mostram soluções frágeis quando se tem interação do metal com partículas sólidas em movimento.

Com relação à característica dos óxidos formados, é possível observar uma maior fração de áreas da superfície inicial ainda exposta no aço AHSS quando comparado ao aço A36 no meio de água deionizada (Figura 54.a). Isto pode ser melhor

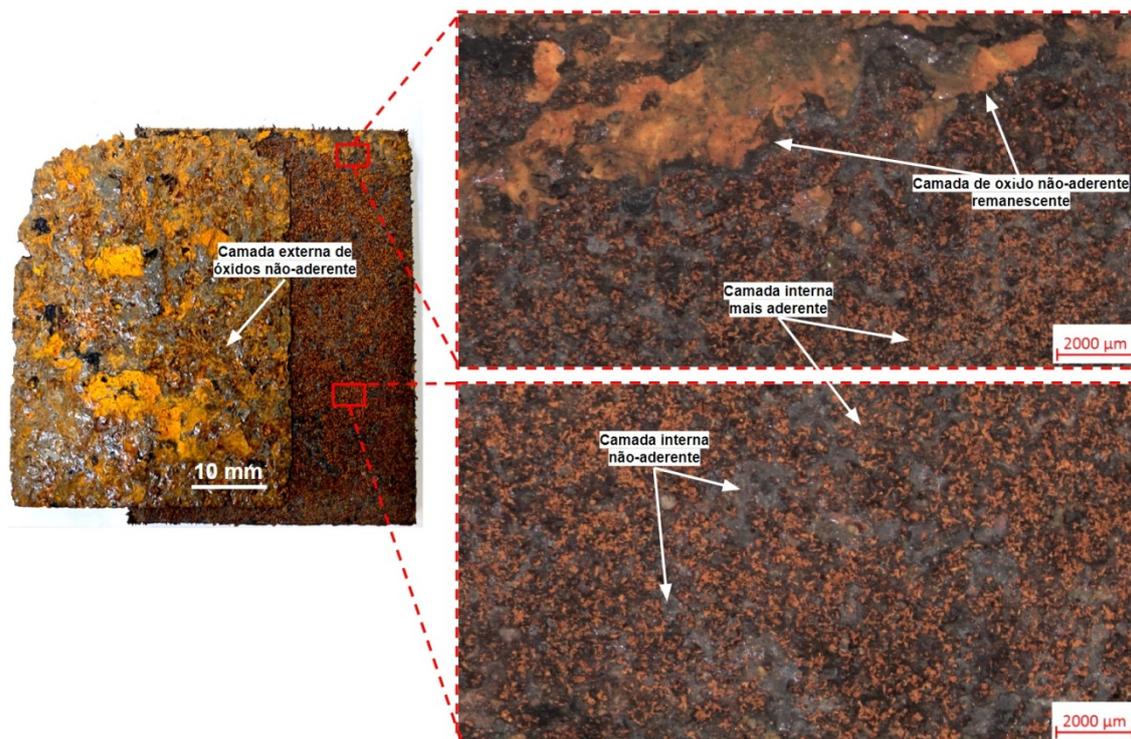
discutido na Figura 56, onde é mostrada a morfologia das camadas de óxido formadas neste meio através de um microscópio estéreo. Esta característica impactou diretamente nas taxas de variação de massa observadas e provavelmente tem ligação direta com o teor de Cromo presente no aço AHSS.



**Figura 56** – Superfície dos aços carbono (a) A36 e (b) AHSS via microscópio estéreo após 10 ciclos de corrosão pura em meio de água deionizada.

Em água deionizada é possível notar a formação de duas camadas principais com características distintas, porém aspecto muito semelhante em ambos os aços. Já no meio contendo cloretos (Figura 54.b) os aços apresentaram superfícies totalmente recobertas por espessas camadas de óxido.

Em corrosão atmosférica, a camada de óxidos formada nos aços carbono é pouco compacto, poroso e composto por diferentes camadas, sem as propriedades necessárias para isolar e proteger o aço do ambiente, como observado no caso dos aços inoxidáveis (GARCÍA *et al.*, 2008; TAMURA, 2008). De acordo com diferentes autores (GARCÍA *et al.*, 2008, 2006; PÉREZ; BARRERO; GARCÍA, 2010), óxidos de característica não-aderente são compostos por lepidocrocita, goethita, hematita e traços de akaganéita, independente dos tempos de exposição e concentrações de cloreto estudadas. Camadas de óxido que apresentam característica aderente integram ainda uma fase espinélio. Na Figura 57 é mostrado um corpo de prova de aço carbono AHSS apresentando um destacamento completo da camada mais externa de óxidos ao ser manuseado ao final do ensaio de corrosão pura em meio contendo cloretos.



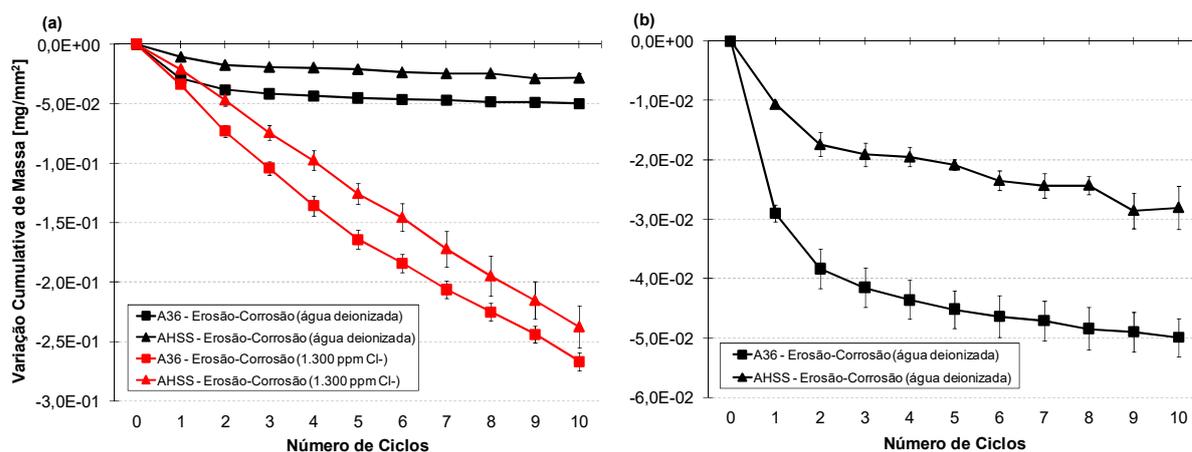
**Figura 57** – Superfície do aço AHSS após 10 ciclos de corrosão pura em meio de 1.300 ppm de cloretos apresentando destacamento de camada externa de óxidos não-aderente.

De acordo com a literatura, quando o aço é constantemente exposto a um ambiente úmido, a camada de óxidos mais externa continua crescendo e em determinado momento pode se desprender como flocos ou placas da interface (TAMURA, 2008), o que corrobora com a análise anterior sobre a natureza não aderente desses produtos de corrosão.

### 5.5.5. Erosão-Corrosão

#### 5.5.5.1. Variação de Massa

Na Figura 58 é mostrada a curva de variação de massa dos aços A36 e AHSS ao longo de 10 ciclos cumulativos de erosão-corrosão nos meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos.



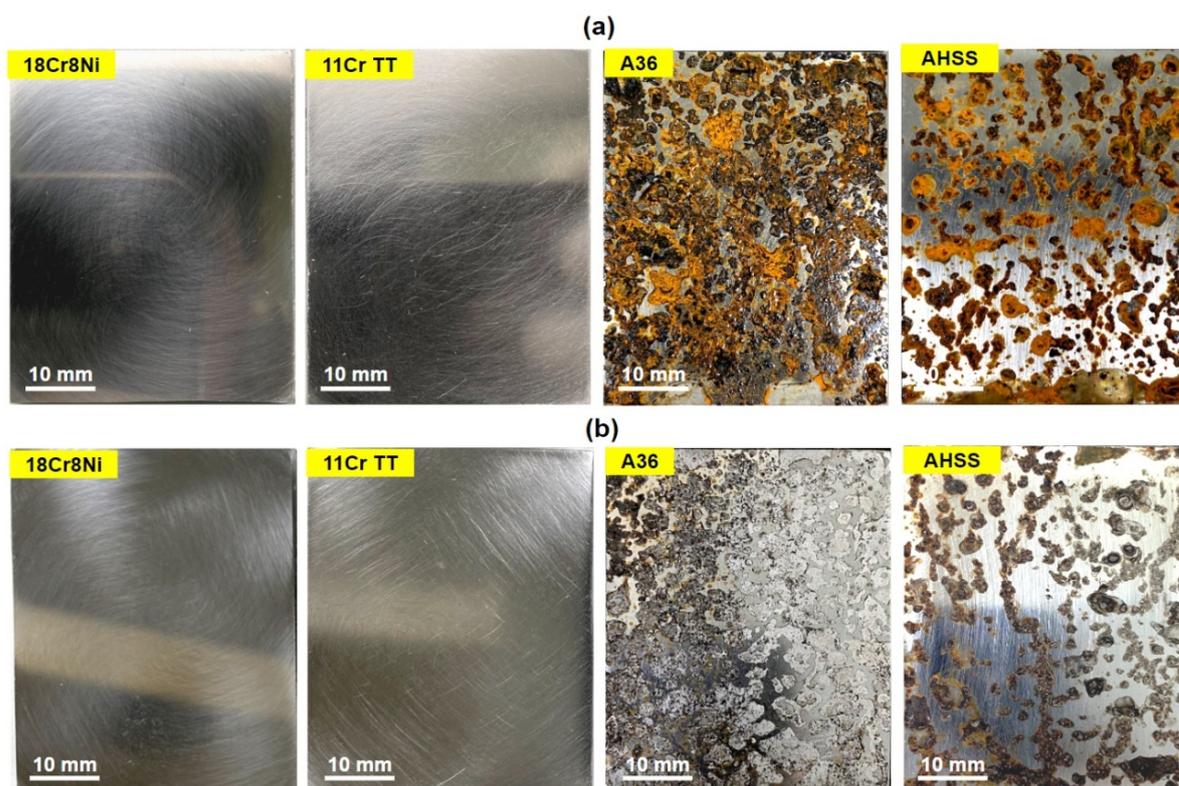
**Figura 58** – Evolução da taxa de variação de massa dos aços carbono A36 e AHSS em erosão-corrosão: (a) comparativo entre meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos e (b) detalhe do meio de água deionizada. Curvas com variação de massa da camada de verniz já corrigida.

Em ambos os aços a massa removida em erosão-corrosão foi muito próxima daquela ganha no ensaio de corrosão pura, reproduzindo um formato de curva muito semelhante. Essa observação está alinhada com as discussões estabelecidas anteriormente, nas quais a hipótese de remoção direta de massa pelo impacto isolado das partículas de milho foi considerada de baixa relevância. Desta forma, ainda que em desgaste-corrosão, a corrosão se apresenta como o mecanismo de dano dominante.

Em erosão-corrosão verifica-se uma maior facilidade dos materiais alcançarem um nível de estabilidade no meio de água deionizada, como pode ser observado na Figura 58.b. O AHSS apresentou variação de massa 2,23 vezes menor em comparação ao aço A36 (0,017 e 0,038 mg/mm<sup>2</sup>, respectivamente). No entanto, seja em corrosão pura ou erosão-corrosão, o aço de alta resistência apresenta claramente um desempenho severamente prejudicado em ambientes mais corrosivos (HACISALIHÖĞLU; YILDIZ; ÇELIK, 2018). Em meio de 1.300 ppm de cloretos, ambos apresentaram variações muito próximas (0,227 e 0,256 mg/mm<sup>2</sup>, respectivamente). Estes resultados representam uma piora de desempenho de aproximadamente 6,74 vezes para o aço A36 em relação ao meio de água deionizada, enquanto para o aço AHSS o impacto foi de 13,35 vezes.

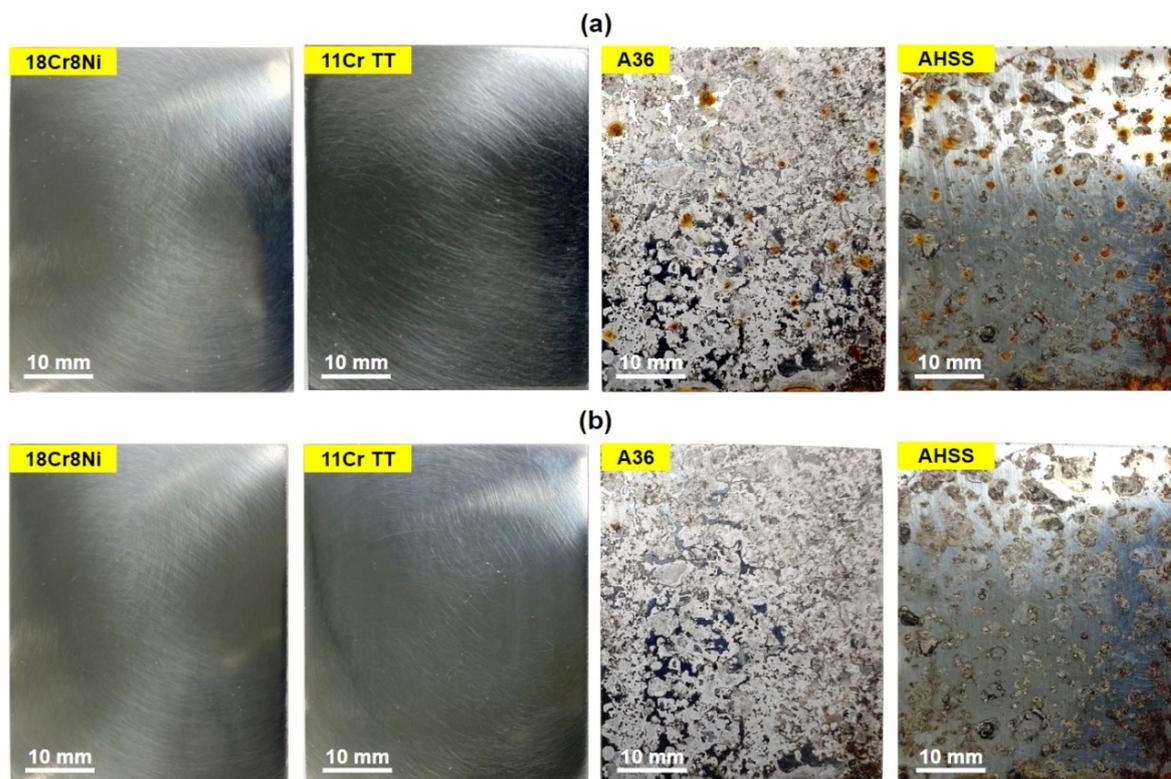
### 5.5.5.2. Modificação da Superfície

Na Figura 59 é mostrada a superfície dos aços 18Cr8Ni, 11CrTT, A36 e AHSS durante o primeiro ciclo de erosão-corrosão no meio de água deionizada: superfícies após 15,5 horas na câmara de névoa (Figura 59.a) e após 60 segundos de erosão com partículas de milho (Figura 59.b).



**Figura 59** – Superfície dos materiais no primeiro ciclo de erosão-corrosão: (a) após 15,5 h na câmara de névoa com água deionizada e mesmas superfícies após (b) 60 segundos de erosão com partículas de milho.

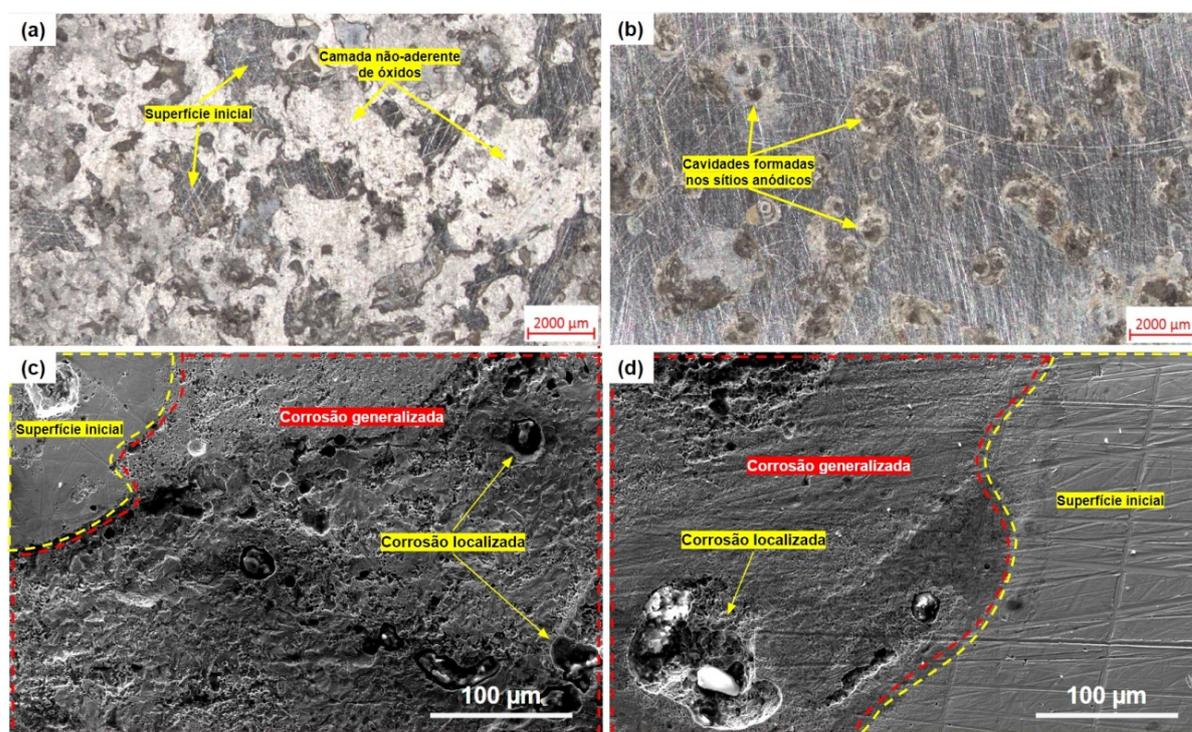
Na Figura 60, as mesmas superfícies são mostradas durante o 10º ciclo de erosão-corrosão. As superfícies dos aços inoxidáveis 18Cr8Ni e 11CrTT se mantêm intactas, mantendo seu brilho e aspecto espelhado iniciais. Observando-se a superfície dos aços carbono A36 e AHSS, verifica-se que as partículas de milho removem com facilidade as camadas externas de óxido não-aderentes formadas (coloração alaranjada), todavia, não foram capazes de remover as camadas internas mais aderentes (coloração amarronzada).



**Figura 60** – Superfície dos materiais no 10º ciclo de erosão-corrosão: (a) após 15,5 h na câmara de névoa com água deionizada e mesmas superfícies após (b) 60 segundos de erosão com partículas de milho.

Sugere-se que a maior parte da massa perdida por esses aços em cada ciclo de erosão-corrosão seja atribuída à remoção de óxidos não-aderentes, estabelecendo uma condição de erosão intensificada pela corrosão (*corrosion enhanced erosion*). Também pode ser observado que após o primeiro ciclo na câmara de névoa (Figura 59.a), a superfície dos aços carbono se apresenta com grande parte de sua área recoberta por óxidos. Entretanto, com o decorrer dos ciclos, observa-se a continuidade deste fenômeno de formação e recobrimento com produtos de corrosão apenas em pequenas áreas localizadas da superfície (Figura 60.a). Sugere-se que os pontos apresentando contínua re-formação com óxidos estejam restritos a regiões onde ocorreu o desprendimento localizado de óxidos aderentes devido ao impacto das partículas sólidas, onde o metal base mais ávido à oxidação foi exposto. Regiões onde o depósito de óxidos aderentes não foi removido tenderam a se estabilizar com o tempo. Dessa forma, é esclarecida a tendência de estabilização da variação de massa atingida pelos aços A36 e AHSS logo a partir do 3º ciclo de erosão-corrosão mostrado na Figura 58.

A cor esbranquiçada observada na superfície das amostras de A36 no meio de água deionizada (Figura 60.a) pode ser atribuída a finos de milho (amido) gerados na quebra dos grãos devido ao impacto com a superfície metálica. O pó gerado foi se aderindo e sendo continuamente compactado na estrutura porosa das camadas externas de óxido, ao longo dos ciclos de erosão. No caso do aço AHSS, isso não foi observado, possivelmente devido à menor extensão e natureza menos porosa dos óxidos formados na superfície. Na Figura 61 é mostrada a superfície dos aços carbono após erosão-corrosão observada via microscópio estéreo e MEV (Figura 61.a e Figura 61.b, respectivamente).

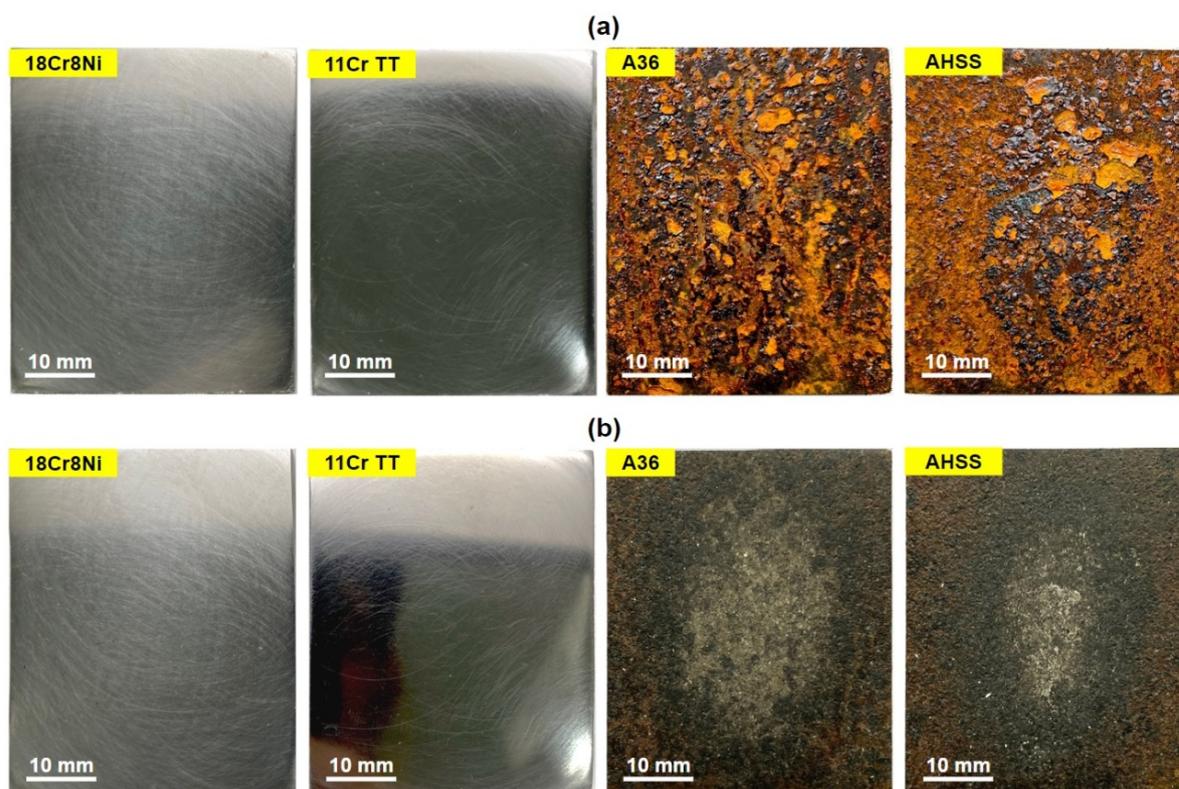


**Figura 61** – Superfície dos aços carbono A36 e AHSS, respectivamente, via microscópio (a) estéreo e (b) eletrônico de varredura (MEV) após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de água deionizada

É possível visualizar para o aço AHSS um comportamento de dano com característica mais localizada, bem como menor formação de produtos de corrosão. Verifica-se a formação de cavidades profundas e relativamente espaçadas bem como grande parte da superfície inicial ainda sem ataque, similar ao que se observa em um evento de corrosão localizada (pite) para ligas passivas. Em contrapartida, para o aço A36 visualiza-se claramente um mecanismo de corrosão generalizada, mais característico de materiais pouco resistentes à corrosão. Pequenas cavidades também podem ser identificadas na superfície do aço A36, bem como áreas com a

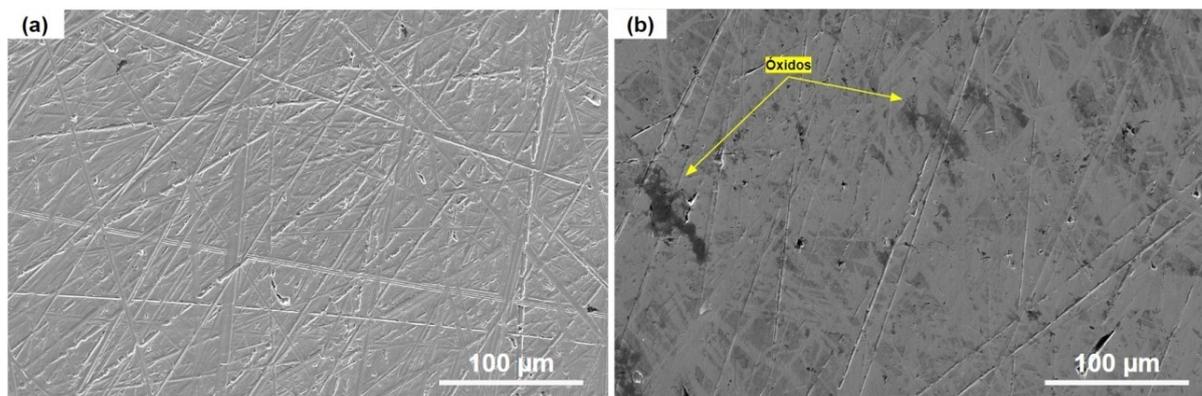
superfície inicial ainda exposta, todavia, em extensões muito reduzidas. Nas imagens via MEV (Figura 61.c e Figura 61d.) isto pode ser melhor visualizado. Sugere-se que esta transição de mecanismo observada para o aço AHSS esteja novamente relacionada ao conteúdo de 1% de Cromo presente nesta liga (ABREU; ARDILA; DE MELLO, 2021; SUN *et al.*, 2020).

Xu e demais autores (2022) observaram que o impacto de partículas de sílica em uma solução de NaCl induziu a alteração do mecanismo de corrosão de um aço carbono X65 utilizado em dutos para transporte de fluidos. Os autores relataram a transição do modo de corrosão de um mecanismo de dano generalizado para localizado, resultando na formação de pites mais estáveis e uma sinergia negativa de erosão-corrosão, reduzindo a taxa de corrosão do material. A Figura 62 mostra a superfície dos materiais no 10º ciclo de erosão-corrosão em meio de 1.300 ppm de cloretos: logo após sair da câmara de névoa (Figura 62.a) e após 60 segundos de erosão com partículas de milho (Figura 62.b).



**Figura 62** – Superfície dos materiais no 10º ciclo de erosão-corrosão: (a) após 15,5 h na câmara de névoa com 1.300 ppm de cloretos e mesmas superfícies após (b) 60 segundos de erosão com partículas de milho.

De maneira semelhante ao observado no meio de água deionizada, a superfície dos aços 18Cr8Ni e 11CrTT manteve seu aspecto brilhante, sem adesão de produtos de corrosão visíveis a olho nu, entretanto, em análise via MEV foram observadas regiões com formação de óxidos na superfície do aço 11CrTT (Figura 63).

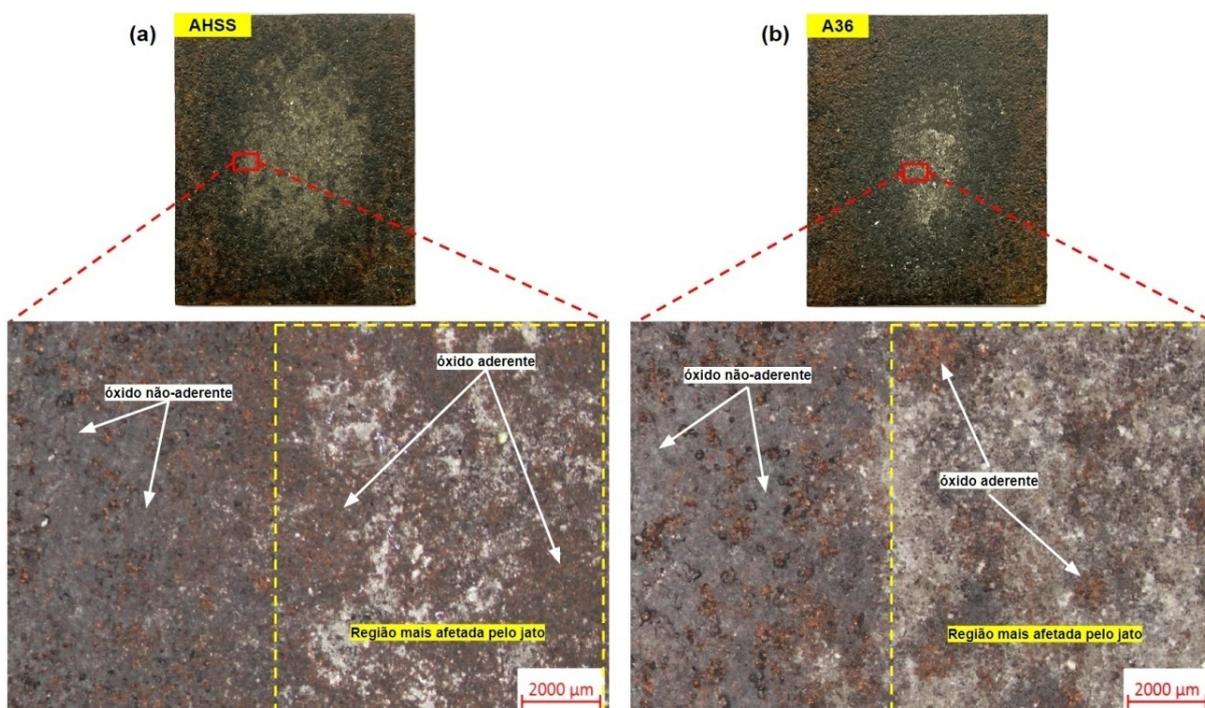


**Figura 63** – Superfície dos aços (a) 18Cr8Ni e (b) 11CrTT após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de 1.300 ppm de cloretos.

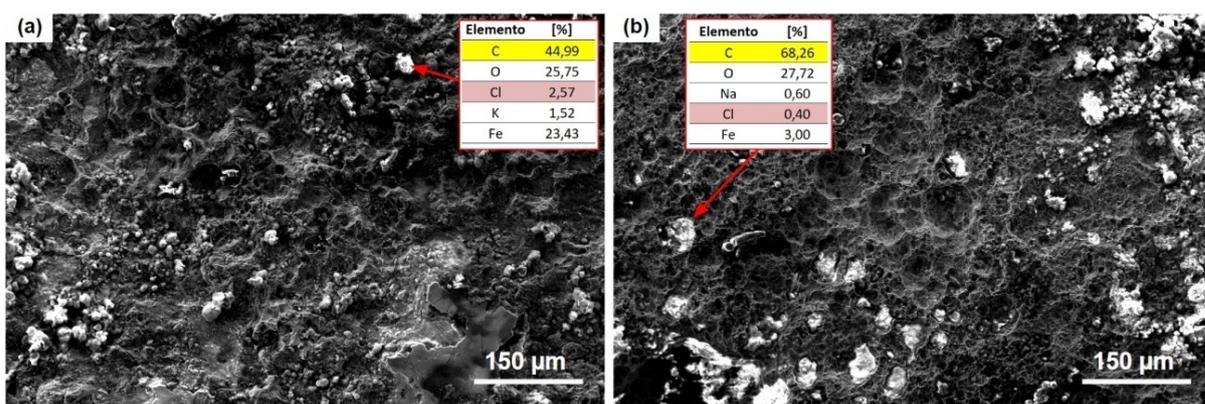
Em corrosão pura, este aço apresentou pontos de corrosão por pites em estágio avançado no meio contendo cloretos. De forma interessante, provavelmente devido ao polimento e limpeza periódica da superfície pelas partículas sólidas de milho, em erosão-corrosão essa condição foi atenuada restringindo-se a manchas e óxidos superficiais. O impacto dos grãos impediu o progresso de mecanismos de corrosão sob depósito, mantendo a superfície livre de incrustações e produtos de corrosão. Por outro lado, é conhecido que o impacto de partículas sólidas pode danificar o filme passivo dos aços inoxidáveis, tornando a superfície mais suscetível à corrosão localizada em ambientes agressivos, como na presença de íons de cloreto (KARAFYLLIAS; GALLOWAY; HUMPHRIES, 2019; MAHER et al., 2021).

Aços carbono, ao serem expostos à atmosfera úmida da câmara de névoa, formaram continuamente camadas de óxidos, que ao serem removidas da superfície pelas partículas sólidas, representaram um papel importante na degradação dos aços A36 e AHSS em erosão-corrosão. Este último converteu uma menor massa de Ferro em óxidos a cada ciclo na câmara de névoa, portanto, apresentou taxas de variação de massa mais baixas quando comparado ao aço A36. A aparência esbranquiçada da superfície de ambos os aços, atribuída à compactação dos finos de milho gerados, se concentrou na região central dos corpos de prova, onde a

incidência de partículas foi mais intensa. Na Figura 64 é mostrada a superfície dos aços A36 e AHSS após erosão-corrosão no meio de 1.300 ppm de cloretos via microscópio estéreo.



**Figura 64** – Superfície dos aços carbono (a) A36 e (b) AHSS via microscópio estéreo após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de 1.300 ppm de cloretos.



**Figura 65** – Superfície dos aços carbono (a) A36 e (b) AHSS via MEV após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de 1.300 ppm de cloretos.

De forma interessante, verifica-se a presença de uma fina camada de óxidos não-aderentes apenas em regiões mais afastadas do centro da superfície, onde a incidência de partículas foi menos freqüente, devido ao feixe emitido pela pistola de jateamento. O efeito erosivo mais brando nestas regiões é provável devido à maior

distância deslocada pela partícula arremessada até atingir a superfície da amostra. Na região central, mais afetada pelo jato, verifica-se presença apenas de óxidos aderentes, que resistiram à ação de limpeza das partículas de milho. Nesta região, observa-se na superfície do aço A36 (Figura 64.a) uma maior extensão de área recoberta com estes óxidos, enquanto no aço AHSS (Figura 65.b) visualiza-se apenas ilhas. Na Figura 65 é mostrada a superfície dos aços A36 e AHSS observada no MEV após erosão-corrosão no meio de 1.300 ppm de cloretos.

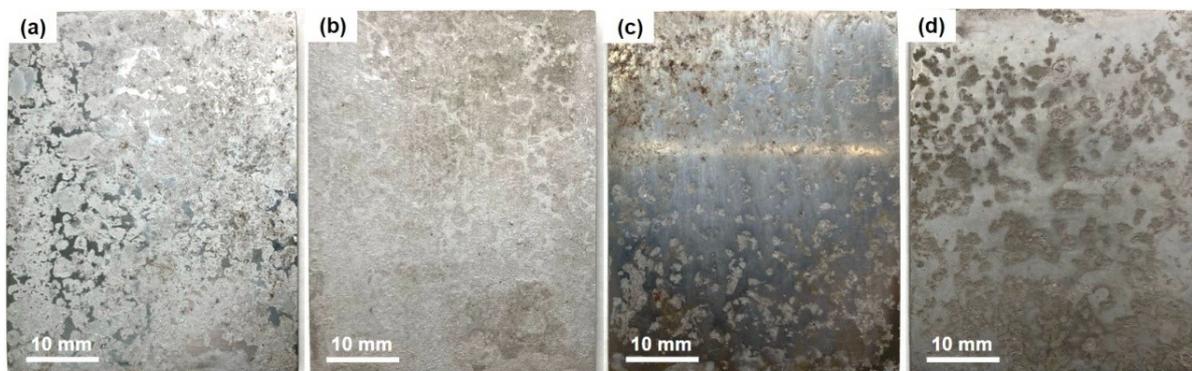
Ambos os aços apresentaram topografias muito semelhantes após erosão-corrosão e um efeito de intensa corrosão galvânica pode ser percebido. A troca contínua que ocorre entre áreas anódicas e catódicas na superfície do aço é o mecanismo associado à ocorrência deste tipo de fenômeno. Em estudos recentes, autores sugerem que em aços carbono a presença de redes ou ilhas de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) conectadas leva à maior facilidade de dissolução da ferrita (anodo) em regiões próxima a estas ilhas, induzindo a este aspecto (HAO *et al.*, 2021; SEECHURN; WHARTON; SURNAM, 2022; XU, YUNZE *et al.*, 2022, 2023). Conforme pode ser visto na Figura 65, a análise via MEV-EDS revelou presença de resíduos incrustados nas cavidades da superfície de ambos os aços, apresentando altos teores de Carbono e Cloro em sua composição. Esses elementos podem estar associados a resíduos de milho (à base de Carbono), que uma vez retidos na superfície, devido à sua natureza porosa e higroscópica, foram gradativamente sendo “encharcados” pela solução corrosiva contendo cloretos.

Os níveis de Cloro encontrados nas análises químicas via EDS excedem substancialmente a concentração presente na própria solução corrosiva utilizada na câmara de névoa, alcançando valores de cerca de 25.000 ppm desse elemento.

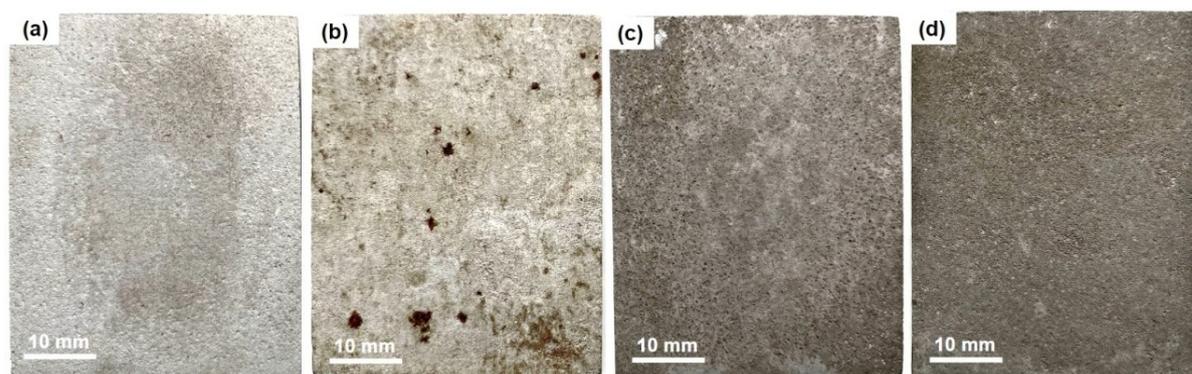
#### **5.5.6. Superfície dos Aços carbono Após Limpeza dos Óxidos**

Na Figura 66 é mostrada a superfície dos aços carbono A36 e AHSS após processo de decapagem dos óxidos gerados nos ensaios de erosão-corrosão e corrosão pura

para o meio de água deionizada. Na Figura 67 são mostradas as superfícies referentes ao ensaio em meio de 1.300 ppm de cloretos.



**Figura 66** – Superfície decapada (HCl 50% m/v) dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura, respectivamente, em meio de água deionizada.

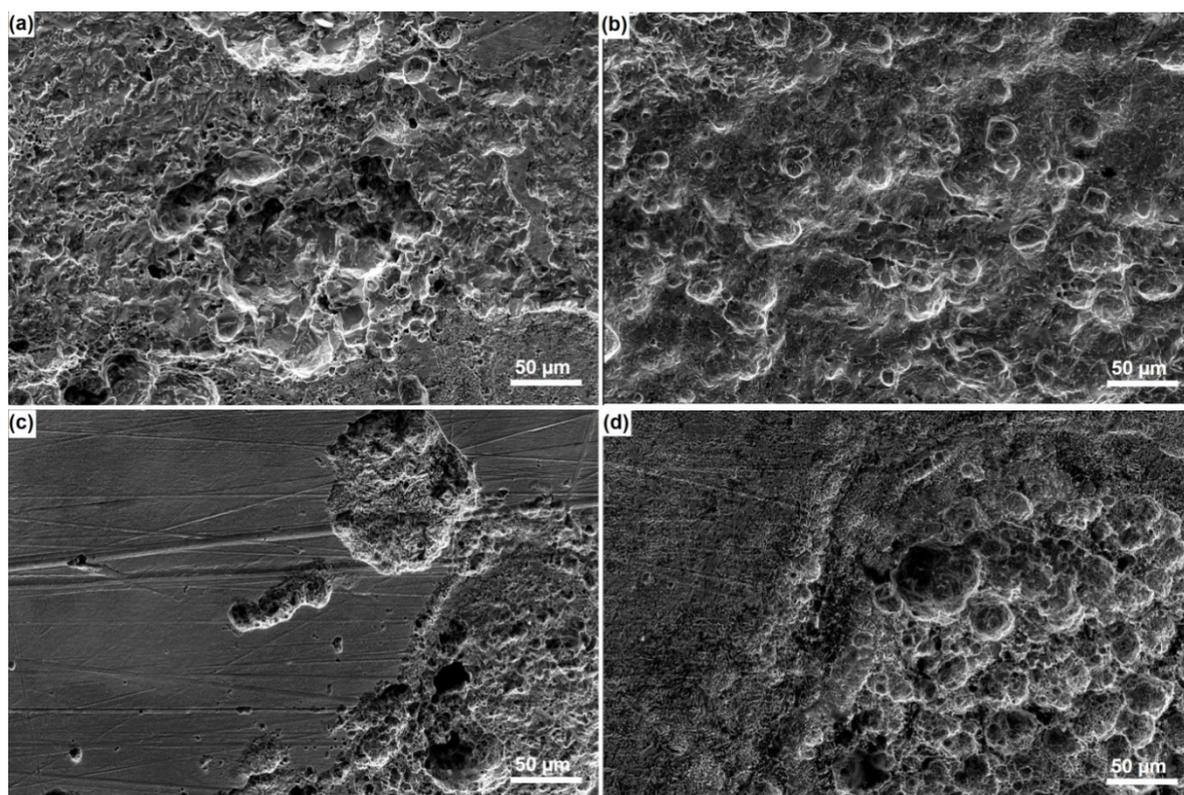


**Figura 67** – Superfície decapada (HCl 50% m/v) dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura, respectivamente, em meio de 1.300 ppm de cloretos.

Em linha com os resultados de superfície já discutidos previamente à remoção dos óxidos, de modo geral, após decapagem as superfícies apresentaram um aspecto mais grosseiro, ressaltando depressões geradas pela propagação dos produtos de corrosão. Os corpos de prova de aço AHSS adquiriram coloração mais escura em relação aos de A36, o que pode ser atribuído a um maior tempo de imersão em banho ácido necessário para limpeza dos óxidos. Isto sugere uma maior dificuldade de penetração do ácido nas cavidades formadas pela superfície. O procedimento de limpeza química com inibidor de corrosão utilizado, conforme orienta a norma ASTM G1, assegura a ausência de ataque ao metal base.

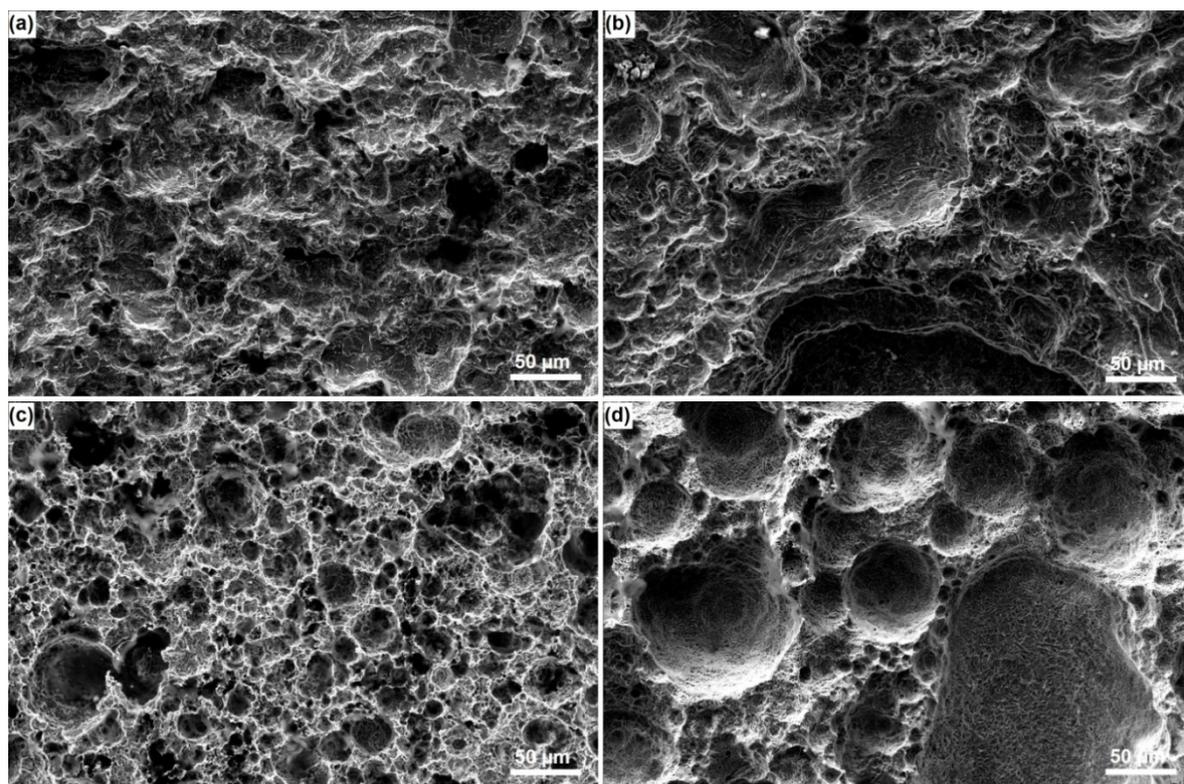
Na Figura 68 são mostradas as superfícies dos aços carbono A36 e AHSS via MEV após ciclos de (a,c) corrosão pura e (b,d) erosão-corrosão, respectivamente, para o

meio de água deionizada. Na Figura 69 são mostradas as superfícies referentes ao ensaio com 1.300 ppm de cloretos. As superfícies após remoção dos óxidos revelam o caráter destrutivo da corrosão para estes materiais, evidenciando novamente a melhor performance do aço AHSS em erosão-corrosão no meio de água (Figura 68.c), conforme já discutido, associado a um mecanismo localizado de dano.

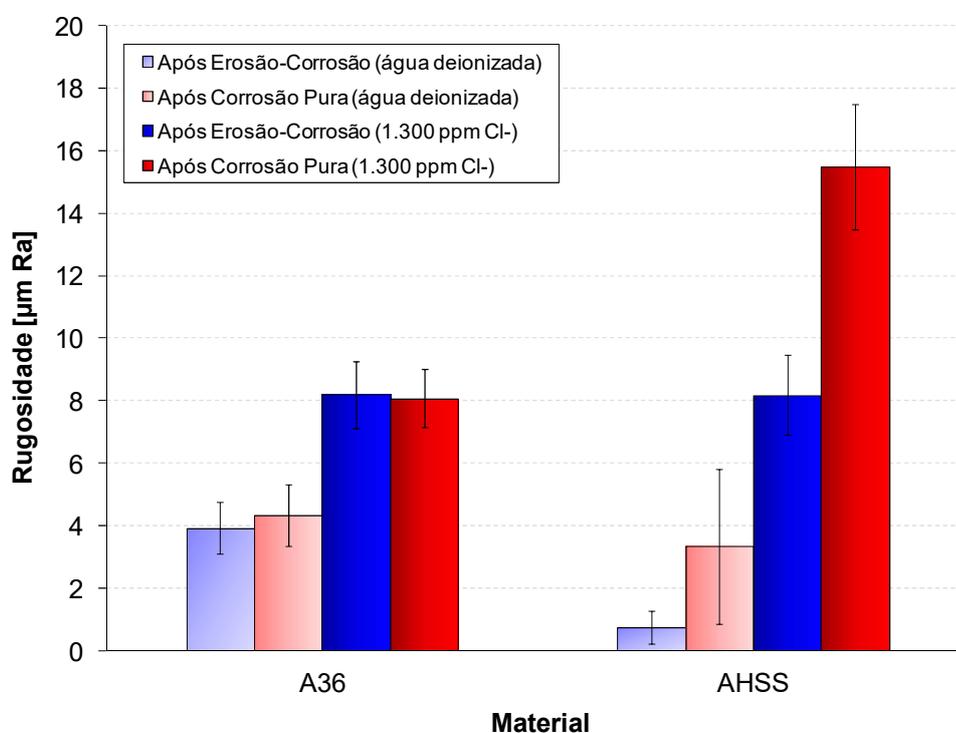


**Figura 68** – Superfície dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após corrosão pura e erosão-corrosão, respectivamente, observada via MEV após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de água deionizada.

No meio contendo cloretos, por sua vez, este comportamento não é observado, sendo visualizada inclusive uma superfície mais agredida pela corrosão em comparação ao aço A36 mediante formação de crateras mais profundas na superfície. As análises de rugosidade e topografia das superfícies via perfilometria atestam o observado nas superfícies via MEV. Na Figura 70 é mostrada a rugosidade das superfícies para os diferentes meios.

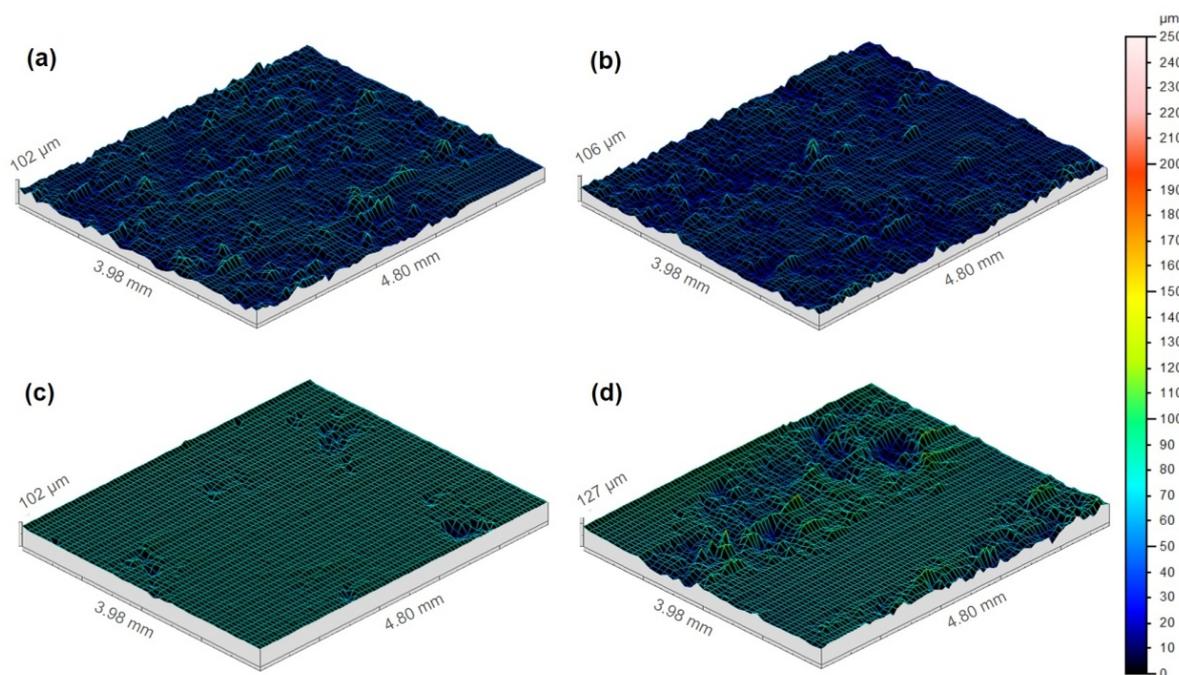


**Figura 69** – Superfície dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após corrosão pura e erosão-corrosão, respectivamente, observada via MEV após 10 ciclos de erosão-corrosão em meio de 1.300 ppm de cloretos.

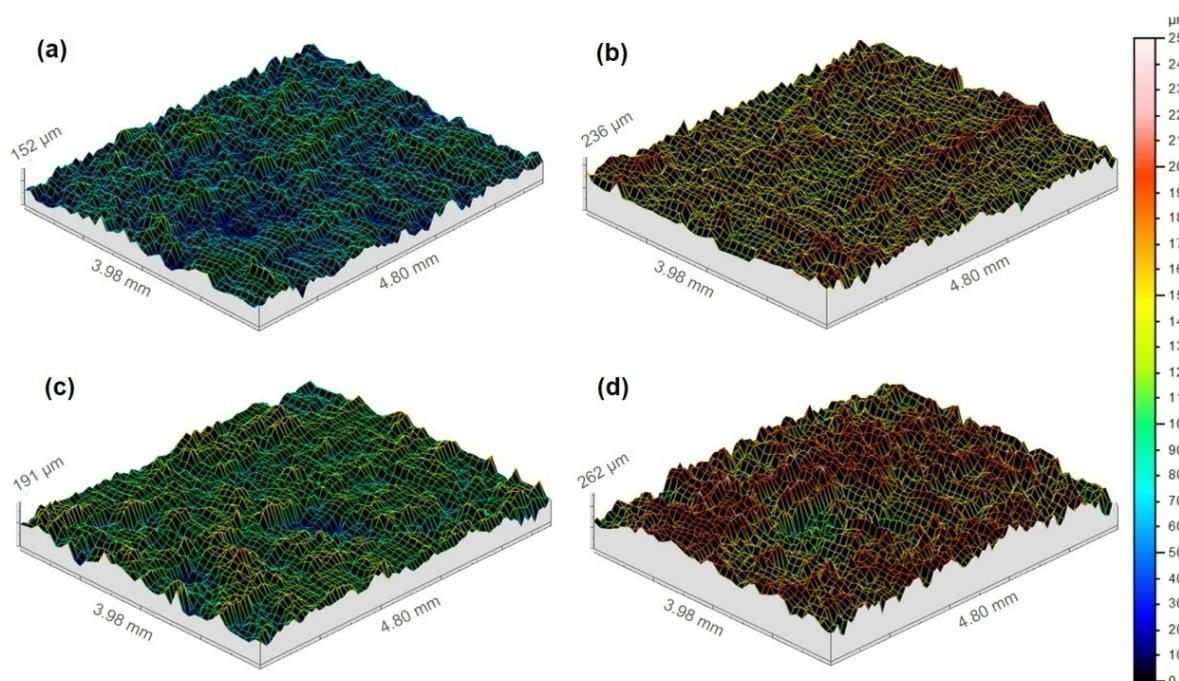


**Figura 70** – Rugosidade superficial dos aços carbono A36 e AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura em meio de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos.

Na Figura 71 e Figura 72 são mostradas também as topografias destes materiais.



**Figura 71** – Topografia 3D dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura, respectivamente, em meio de água deionizada.



**Figura 72** – Topografia 3D dos aços carbono (a,b) A36 e (c,d) AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura, respectivamente, em meio de 1.300 ppm de cloretos.

Se comparada com a condição de partida, a rugosidade dos aços A36 e AHSS aumentou drasticamente (0,202 e 0,034  $\mu\text{m}$  Ra, respectivamente), o que em desgaste-corrosão pode representar perda expressiva de performance (SAJJAD *et al.*, 2021). Isto se deve, entre outros fatores, ao aumento dos gradientes de

superfície (ARDILA *et al.*, 2019), favorecendo a perda de massa pela ação de partículas duras. O desempenho superior do aço AHSS em erosão-corrosão no meio de água deionizada é refletido em sua superfície através de uma menor rugosidade. Além disso, fica mais evidenciado o impacto positivo do mecanismo de dano localizado apresentado pelo aço AHSS nesta condição ao analisar-se as diferentes topografias mostradas na Figura 71. Em contrapartida, sua vulnerabilidade em meios contendo cloretos é destacada.

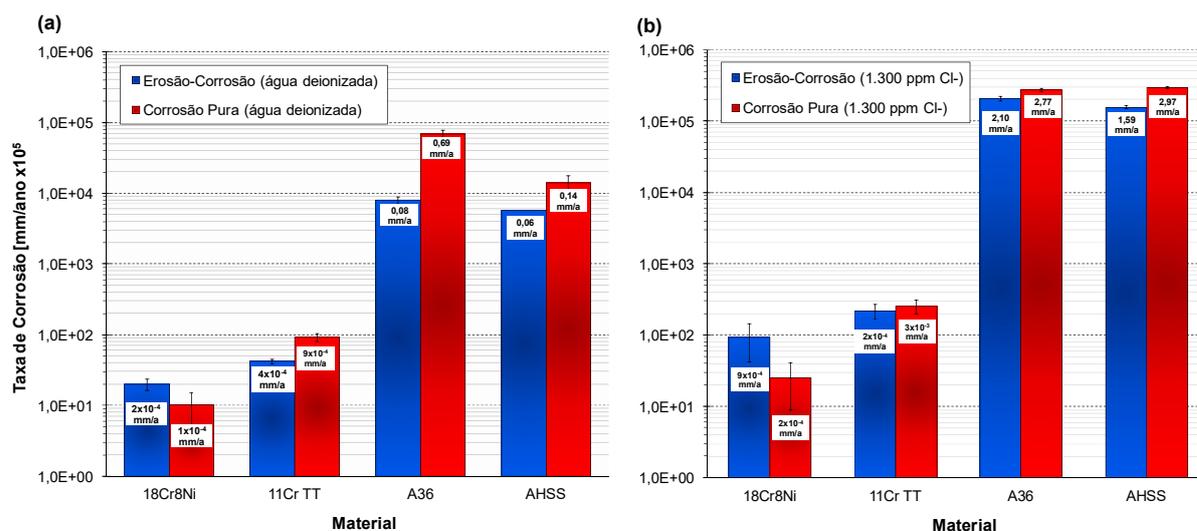
No meio de 1.300 ppm de cloretos os aços A36 e AHSS apresentam superfícies similares após erosão-corrosão (Figura 72), apesar das diferentes durezas (152 e 500HB, respectivamente), evidenciando o caráter mais destrutivo da corrosão em detrimento do desgaste nas condições testadas (TAN; QIAO; WANG, 2023). Os maiores níveis de desvio verificados para os valores de rugosidade neste meio mais agressivo indicam superfícies mais heterogêneas e irregulares. O aumento da rugosidade, ocasionado pela formação e remoção periódica do filme de óxidos da superfície provoca um aumento na taxa de corrosão por erosão-corrosão, principalmente em presença de partículas duras (XU, YUNZE *et al.*, 2022).

A superfície dos aços inoxidáveis também foi caracterizada, todavia, conforme inspeção visual das amostras e resultados discutidos, estas preservaram seu aspecto superficial de partida e as demais análises não revelaram novos mecanismos para discussão.

#### **5.5.7. Taxas de Corrosão**

Na Figura 73 são apresentadas as taxas de corrosão (mm/ano) encontradas para os aços 18Cr8Ni, 11CrTT, A36 e AHSS nos ensaios de corrosão pura e erosão-corrosão nos meios de água deionizada e 1.300 ppm de cloretos. Obviamente, após a limpeza química dos óxidos, os aços carbono perderam uma quantidade adicional de massa em relação ao contabilizado nos ciclos diários de ensaio, que pode ser associada às camadas de óxidos aderentes não removidas pela ação das partículas de milho. De forma interessante, a condição de corrosão pura foi responsável pelas

maiores taxas de corrosão, mais evidenciada no meio de água deionizada. O processo de suavização da superfície em erosão-corrosão reduziu as taxas de corrosão, uma vez que uma superfície menos rugosa é menos eletroquimicamente ativa (SOARES *et al.*, 2022). Uma exceção a esse comportamento foi o aço 18Cr8Ni, cujas taxas de corrosão, todavia, foram as mais baixas dentre os materiais (inferior a  $9 \times 10^{-4}$  mm/ano).



**Figura 73** – Taxa de corrosão dos aços 18Cr8Ni, 11CrTT, A36 e AHSS após 10 ciclos de erosão-corrosão e corrosão pura em meio de (a) água deionizada e (b) 1.300 ppm de cloretos (após remoção da camada de verniz e limpeza química para os aços carbono).

Os óxidos porosos e não-aderentes formados na superfície dos aços A36 e AHSS não desempenharam um papel protetor nos meios estudados, uma vez que sua periódica remoção da superfície em erosão-corrosão representou melhora significativa de desempenho. O revestimento da superfície com óxidos no caso do aço carbono, ao contrário de efeito protetor do metal contra a corrosão, pode ser promotor (TAMURA, 2008). No caso de operação em meios agressivos, esses óxidos podem reter elementos agressivos, criando condições de corrosividade ainda mais severas na interface, contudo, em erosão-corrosão o impacto desse fenômeno atenuado. Kayali e demais autores (2013) constataram para aços ferrita-perlita taxas de corrosão inferiores em comparação a um aço dual-phase com boro (0,15% C; 0% Cr) em solução de NaCl a 3,5%. Segundo os autores, a resistência à corrosão regrediu com o aumento da fração de martensita, resultado este que foi verificado no presente trabalho. O aço AHSS apresentou maior taxa de corrosão (2,97 mm/ano) em relação ao aço A36 (2,77 mm/ano) em condição de corrosão pura, todavia, em

erosão-corrosão este apresenta desempenho consistentemente superior, exibindo taxas de corrosão em torno de 30% mais baixas em relação ao A36.

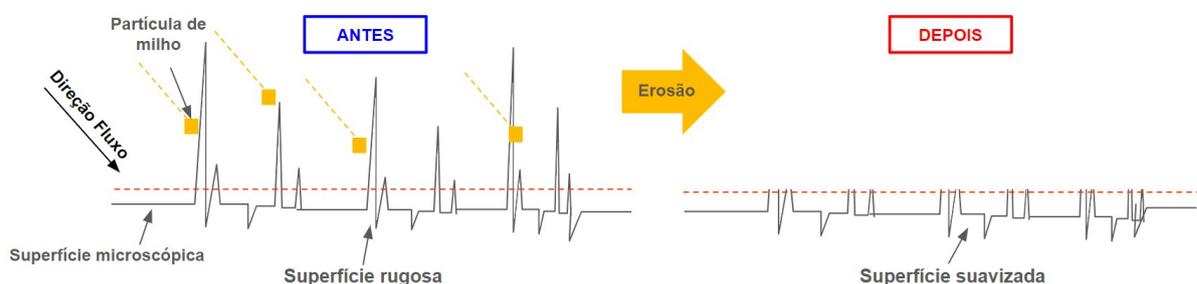
O aço inoxidável 11CrTT de baixo teor de Cromo, apesar de taxas de corrosão drasticamente mais baixas em comparação com os aços carbono, apresentou taxas de corrosão mais altas na condição de corrosão pura (até  $2,57 \times 10^{-3}$  mm/ano em 1.300 ppm de cloretos). De forma interessante, para o aço 18Cr8Ni observou-se taxas de corrosão mais elevadas em erosão-corrosão, o que se associa ao maior dano já observado em erosão pura para esta liga mais macia. A literatura que o impacto de partículas sólidas pode provocar danos à camada passiva deste material, todavia, se tratando de partículas macias sugere-se que os danos sejam pouco significativos (ANDREWS *et al.*, 2015; GIOURNITAS; HODGKIESS; GALLOWAY, 2015; WOOD, R. J.K. *et al.*, 2013).

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, testes laboratoriais foram realizados para estudar o comportamento de diferentes aços inoxidáveis e carbono em erosão-corrosão, com o objetivo de entender os principais mecanismos envolvidos e apontar uma solução mais efetiva, econômica e ambientalmente atrativa para aplicações do setor de agronegócio. As principais conclusões obtidas foram:

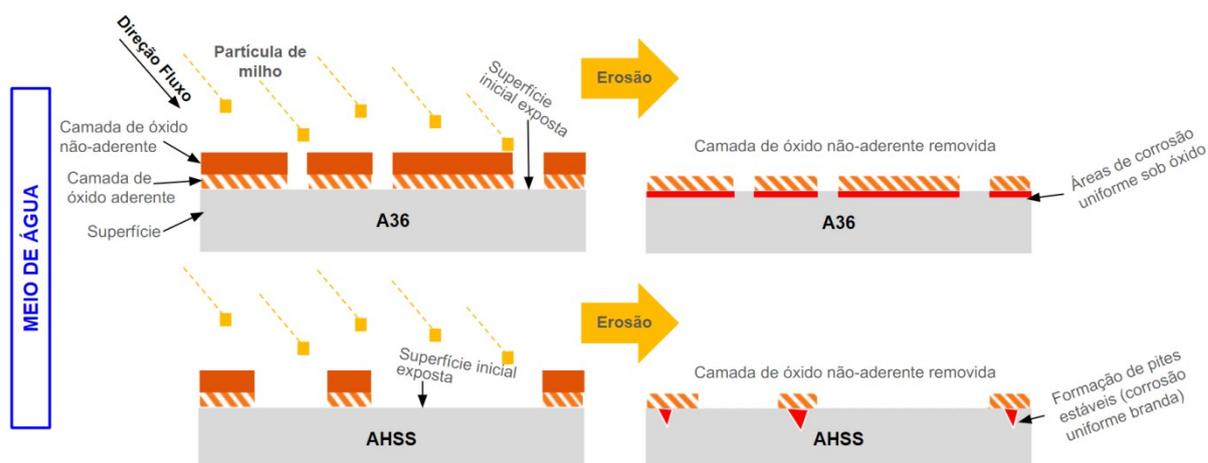
Os resultados de desgaste puro evidenciaram as propriedades mecânicas mais baixas dos grãos de milho frente à superfície dos materiais metálicos, conforme as baixas taxas de perda de massa observadas em erosão pura com partículas de milho.

Embora o impacto das partículas macias de milho não tenha sido capaz de deformar ou causar danos às superfícies metálicas, seu efeito erosivo brando removeu produtos de corrosão não-aderentes formados e suavizou as superfícies.

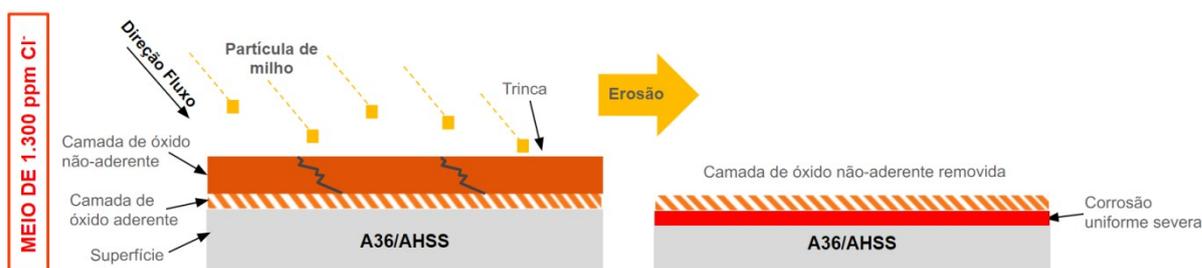


A condição de corrosão pura provocou taxas de corrosão mais elevadas quando comparada à erosão-corrosão para os aços 11CrTT, A36 e AHSS, sendo reiterado o efeito benéfico do impacto das partículas de milho. Dessa forma, os resultados obtidos sugerem que a limpeza periódica da superfície por partículas macias seja benéfica aos materiais metálicos. Este efeito foi menos evidente para os aços menos afetados pelos fenômenos de corrosão, que apresentaram perdas de massa inexpressivas frente aos aços carbono.

A erosão associada à corrosão no meio de água deionizada levou à mudança do mecanismo de dano apresentado pelo aço carbono AHSS, de corrosão generalizada para corrosão localizada, o que reduziu significativamente sua taxa de corrosão.



No meio contendo cloretos o aço AHSS teve seu desempenho fortemente impactado, revelando um comportamento muito similar a um aço carbono convencional (ASTM A36) e portanto uma baixa relação custo-efetividade para aplicações envolvendo atmosferas mais corrosivas.



Em erosão-corrosão, independentemente da dureza, os aços carbono apresentaram taxas de corrosão pelo menos 130 vezes mais elevadas no meio de água deionizada e pelo menos 700 vezes em presença de cloretos quando comparado ao aço inoxidável menos nobre estudado – 11CrTT.

Ligas inoxidáveis de baixo teor de Cromo como o aço 11CrTT emergem como materiais de alto custo-benefício, bem como mais ambientalmente amigáveis pois são mais duráveis, para a solução de problemas com erosão e corrosão no segmento agroindustrial.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Diante dos resultados e confiabilidade da metodologia observada, reduzir o tamanho dos corpos de prova para 20x20 mm para possibilitar embutimento em resina baquelite e polimento da superfície em politriz automática, bem como eliminar o método de proteção por verniz orgânico da face inferior e bordas. Desta forma será possível a investigação mais precisa do dano mecânico das partículas de milho na modificação da superfície de partida;
- Investigar a influência da variação da condutividade e pH das soluções utilizadas na taxa de corrosão dos materiais;
- Calcular a energia de impacto das partículas de milho contra a superfície do aço com base na velocidade de fluxo e dinâmica das partículas. Correlacionar com a resistência das superfícies metálicas e parâmetros encontrados nas aplicações reais em campo;
- Avaliar a influência de uma componente erosiva mais dura como a sílica na degradação da superfície e taxa de perda de massa dos materiais. Avaliar alterações superficiais na seção transversal dos materiais através de análises via difração de raio-x e microdureza;
- Estudar a adaptação do equipamento de jateamento para operação com outros grãos, como a soja, arroz e outros;
- Coletar amostras de grãos com casca, ou logo após colheita no campo, e deixar em repouso em solução aquosa para extração dos elementos agressivos carregados pela casca e posterior avaliação da corrosividade aos materiais.

## 8. REFERÊNCIAS

- ABREU, Demian; ARDILA, Miguel Angel Narvaez; DE MELLO, José Daniel Biasoli De. *Influence of Chromium Content and Stabilization on Tribocorrosion of Ferritic Stainless Steel. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. [S.l.]: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. , 2021
- ALVAREZ, S M; BAUTISTA, A; VELASCO, F. *Influence of strain-induced martensite in the anodic dissolution of austenitic stainless steels in acid medium. Corrosion Science*. [S.l.: s.n.]. , 2013
- ALVES, Sofia A. *et al. Tribo-electrochemical behavior of bio-functionalized TiO<sub>2</sub> nanotubes in artificial saliva: Understanding of degradation mechanisms. Wear*. [S.l.: s.n.]. , 2017
- ANDERSON, Keldon; KARIMI, Soroor; SHIRAZI, Siamack. *Erosion testing and modeling of several non-metallic materials. Wear*. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 2021
- ANDREWS, N. *et al. Erosion-corrosion behaviour of zirconia, WC-6Co, WC-6Ni and UNS S31600. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 48, p. 229–237, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.001>>.
- ANJOS, A. D. *et al. Low-temperature plasma nitrocarburizing of the AISI 420 martensitic stainless steel: Microstructure and process kinetics. Surface and Coatings Technology*, v. 275, p. 51–57, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.039>>.
- APERAM. *From Farm to Table - Stainless Steel is the Material of Choice for All Things Food. Aperam South America*. [S.l.]: Aperam South America, 2024. Disponível em: <[www.e-aperam.com](http://www.e-aperam.com)>.
- ARDILA, M A N *et al. Influence of stainless steel specimen topography on micro-abrasion and micro-abrasion-corrosion. Wear*, v. 426–427, p. 1482–1495, 2019.
- ASLAM, R. *et al. A comprehensive review of corrosion inhibitors employed to mitigate stainless steel corrosion in different environments. Journal of Molecular Liquids*, v. 364, p. 119992, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119992>>.
- ASTM. *ASTM A370: Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. ASTM International*, p. 1–50, 2021.
- ASTM. *ASTM B117: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. ASTM International*. [S.l.: s.n.]. , 2003
- ASTM. *ASTM D1193-99: Standard Specification for Reagent Water. ASTM International*. [S.l.: s.n.]. , 2001
- ASTM. *ASTM E8/E8M Standard Test Methods For Tension Testing Of Metallic*

*Materials 1. Annual Book of ASTM Standards 4.* [S.l: s.n.]. , 2010

ASTM. *ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.* ASTM Special Technical Publication. [S.l: s.n.]. , 2017

AXENTE, Elena Roxana *et al.* *Susceptibility to tribocorrosion degradation of 304 L stainless steel from dental structures in biological solution.* *Tribology International.* [S.l.]: Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107769>>. , 2022

AZIMIAN, Mehdi; SCHMITT, Philipp; BART, Hans Jörg. *Numerical investigation of single and multi impacts of angular particles on ductile surfaces.* *Wear.* [S.l.]: Elsevier Ltd. , 2015

AZZI, M.; SZPUNAR, J. A. *Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials.* *Biomolecular Engineering.* [S.l: s.n.]. , 2007

BABIÆ, L J *et al.* *Physical properties and compression loading behaviour of corn seed \*\*.* . [S.l: s.n.]. , 2013

BAHRI, Amir *et al.* *On the erosive wear of 304 L stainless steel caused by olive seed particles impact: Modeling and experiments.* *Tribology International.* [S.l.]: Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.06.020>>. , 2016

BELLO, J O; WOOD, R J K; WHARTON, J A. Synergistic effects of micro-abrasion – corrosion of UNS S30403 , S31603 and S32760 stainless steels. v. 263, p. 149–159, 2007.

BIRKIN, P R *et al.* *In-situ detection of single particle impact, erosion/corrosion and surface roughening.* *Wear.* [S.l.]: Elsevier Ltd. , 2021

BRYCKI, BogumiłEugeniusz *et al.* Organic corrosion inhibitors. *Corrosion inhibitors, principles and recent applications*, v. 3, p. 33, 2018.

CAMACHO, J.; LEWIS, R.; DWYER-JOYCE, R. S. *Solid particle erosion caused by rice grains.* *Wear.* [S.l: s.n.]. , 2009

CAMACHO, J.; LEWIS, R.; DWYER-JOYCE, R. S. Wear of a chute in a rice sorting machine. *Wear*, v. 263, n. 1- 6 SPEC. ISS., p. 65–73, 2007.

CEPEA; CNA. Agribusiness GDP. *Advanced Studies Center on Applied Economics*, p. 19, 2022.

CHAKRABORTY, Gopa *et al.* *Materials Characterization Study on tempering behaviour of AISI 410 stainless steel.* *Materials Characterization.* [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2014.12.015>>. , 2015

CHEN, Z; WASSGREN, C; AMBROSE, R P Kingsly. A review of Grain Kernel Damage: Mechanisms, Modeling, and Testing Procedures. v. 63, n. 2, p. 455–475, 2020.

- CHEN, Zhengpu *et al.* *Smart Agricultural Technology Validation of a DEM Model for predicting grain damage in an industrial-scale handling system. Smart Agricultural Technology*. [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atech.2023.100274>>. , 2023
- CHEN, Zhengpu; WASSGREN, Carl; AMBROSE, R P.Kingsly. Measured damage resistance of corn and wheat kernels to compression, friction, and repeated impacts. *Powder Technology*, v. 380, p. 638–648, 2021.
- CHUNG, R J *et al.* Erosion-corrosion behaviour of steels used in slurry pipelines. *Wear*, v. 477, 2021.
- CNA. *Panorama do Agro*. Disponível em: <<https://cnabrasil.org.br/cna/panorama-do-agro#ftn1>>. Acesso em: 2 set. 2022.
- DATA BRIDGE. *Global Stainless Steel Market – Industry Trends and Forecast to 2029*. Disponível em: <<https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-stainless-steel-market>>. Acesso em: 10 out. 2022.
- DAVIS, J.R. *Stainless Steels*. [S.l.]: ASM International, 1994.
- DU, Yafei *et al.* Research on the erosion-corrosion mechanism of 304 stainless steel pipeline of mine water in falling film flow. *Corrosion Science*, v. 206, p. 110531, 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X22004498>>.
- DURMOO, S. *et al.* *Biocorrosion of stainless steel grade 304L (SS304L) in sugar cane juice. Electrochimica Acta*. [S.l: s.n.]. , 2008
- ELIAS, Moacir Cardoso; OLIVEIRA, Maurício De; VANIER, Nathan Leven. *Tecnologias de Pré-Armazenamento, Armazenamento e Conservação de Grãos*. . Capão do Leão: Ministério da Educação, 2017.
- EMBRAPA. *Índia: Produção e Consumo de Carnes e Leite*. . [S.l: s.n.]. , 2022
- EMBRAPA. *Visão 2030: O Futuro da Agricultura Brasileira*. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/visao/trajetoria-da-agricultura-brasileira#>>. Acesso em: 14 out. 2022.
- FAO. *The state of food and agriculture*. . Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016.
- FARIA, Geraldo Lúcio De *et al.* Effect of martensite volume fraction on the mechanical behavior of an UNS S41003 dual-phase stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 797, n. August, 2020.
- FAZAL, Basit Raza *et al.* *A review of plant extracts as green corrosion inhibitors for CO2 corrosion of carbon steel. npj Materials Degradation*. [S.l.]: Springer US. , 2022
- FERNÁNDEZ-PÉREZ, B. M. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the corrosion resistance of a waterborne acrylic coating containing

active electrochemical pigments for the protection of carbon steel. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 9, n. 4, p. 2067–2079, 2014. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)07911-7](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)07911-7)>.

FGV. *AGROANALYSIS*. *Getúlio Vargas Foundation*. [S.l: s.n.], 2021

FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. 3. ed. [S.l.]: Mc-Graw-Hill Education, 1986.

GARCÍA, K. E. *et al.* Lost iron and iron converted into rust in steels submitted to dry-wet corrosion process. *Corrosion Science*, v. 50, n. 3, p. 763–772, 2008.

GARCÍA, K.E. *et al.* New contributions to the understanding of rust layer formation in steels exposed to a total immersion test. v. 48, p. 2813–2830, 2006.

GIOURNTAS, L. *et al.* Influence of metallic matrix on erosion-corrosion behaviour of high chromium cast irons under slurry impingement conditions. *Wear*. [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203834>>. , 2021

GIOURNTAS, L; HODGKIESS, T; GALLOWAY, A M. *Comparative study of erosion – corrosion performance on a range of stainless steels*. . [S.l.]: Elsevier. , 2015

HACISALIHOĞLU, İlyas; YILDIZ, Fatih; ÇELİK, Ayhan. *Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Hardox steels in NaCl solution*. *Tribology International*. [S.l: s.n.], 2018

HAN, Yanlong *et al.* Breakage behaviour of single rice particles under compression and impact. *Advanced Powder Technology*, v. 32, n. 12, p. 4635–4650, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.10.017>>.

HAO, Xuehui *et al.* Comparative study on corrosion behaviors of ferrite-pearlite steel with dual-phase steel in the simulated bottom plate environment of cargo oil tanks. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 12, p. 399–411, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.095>>.

HE, Yinsheng *et al.* Study of the austenitic stainless steel with gradient structured surface fabricated via shot peening. *Materials Letters*. [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.021>>. , 2018

HUTCHINGS, I.M. *Tribology: friction and wear of engineering materials*. *Materials & Design*. [S.l: s.n.], 1992

IANNUZZI, M.; FRANKEL, G. S. *The carbon footprint of steel corrosion*. *npj Materials Degradation*. [S.l.]: Springer US. , 2022

IBGE. *Produto Interno Bruto - PIB*. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/pib.php>>. Acesso em: 3 set. 2022.

ISSF. *Stainless Steel in Figures 2021*. . [S.l: s.n.], 2021. Disponível em: <[https://www.worldstainless.org/files/issf/non-image-files/PDF/ISSF\\_Stainless\\_Steel\\_in\\_Figures\\_2021\\_English\\_public\\_version.pdf](https://www.worldstainless.org/files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2021_English_public_version.pdf)>.

JAVAHERI, Vahid; PORTER, David; KUOKKALA, Veli Tapani. *Slurry erosion of steel – Review of tests, mechanisms and materials*. *Wear*. [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.05.010>>. , 2018

JEMMELY, P; MISCHLER, S; LANDOLT, D. *Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion*. . [S.l: s.n.]. , 2000

KARAFYLLIAS, George; GALLOWAY, Alexander; HUMPHRIES, Edward. *Erosion-corrosion assessment in strong acidic conditions for a white cast iron and UNS S31600 stainless steel*. *Wear*. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 2021

KARAFYLLIAS, George; GALLOWAY, Alexander; HUMPHRIES, Edward. *The effect of low pH in erosion-corrosion resistance of high chromium cast irons and stainless steels*. *Wear*. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 2019

KARKI, V.; SINGH, M. Investigation of corrosion mechanism in Type 304 stainless steel under different corrosive environments: A SIMS study. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 421, p. 51–60, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.06.001>>.

KAYALI, Yusuf; ANATURK, Bilal. Investigation of electrochemical corrosion behavior in a 3.5wt.% NaCl solution of boronized dual-phase steel. *Materials and Design*, v. 46, p. 776–783, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.040>>.

KHARE, Neelima *et al.* *Tribological study on tempered 13Cr martensitic stainless steel susceptible to interlath / intergranular corrosion under nitric acid sliding conditions*. *Materials Chemistry and Physics*. [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126097>>. , 2022

KOCH, Gerhardus *et al.* *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. . [S.l: s.n.], 2016. Disponível em: <<http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>>.

KONG, Decheng *et al.* *Bio-functional and anti-corrosive 3D printing 316L stainless steel fabricated by selective laser melting*. *Materials & Design*. [S.l.]: Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.058>>. , 2018

KUMAR, Ashok *et al.* *Investigation of stainless steel 316 coated with nickel*. *Materials Today: Proceedings*. [S.l.]: Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.852>>. , 2022

LABIAPARI, W.S *et al.* *Stainless steel as an antiwear material for the bio-fuel industry*. . [S.l: s.n.]. , 2013

LABIAPARI, W S *et al.* *Green Ferritic Stainless Steel: A Sustainable, Advanced and Cost-Effective Solution for the Concrete Mixer Drum*. *Mechanisms and Machine Science*, v. 108 MMS, p. 429–437, 2022.

LABIAPARI, W S *et al.* *Micro abrasion-corrosion of ferritic stainless steels*. *Wear*.

[S.I.]: Elsevier Ltd. , 2017

LABIAPARI, W S *et al.* Understanding abrasion-corrosion to improve concrete mixer drum performance: A laboratory and field approach. *Wear*, v. 477, n. March, 2021.

LABIAPARI, WILIAN DA SILVA. *ABRASÃO-CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS*. 2015. Universidade Federal de Uberlândia - UFU, 2015.

LALEH, Majid *et al.* *Unexpected erosion-corrosion behaviour of 316L stainless steel produced by selective laser melting*. *Corrosion Science*. [S.I.]: Elsevier Ltd. , 2019

LI, L L; WANG, Z B; ZHENG, Y G. Interaction between pitting corrosion and critical flow velocity for erosion-corrosion of 304 stainless steel under jet slurry impingement. *Corrosion Science*, v. 158, 2019.

LIGIER, Krzysztof *et al.* *Analysis of Wear Properties of Hardox Steels in Different Soil Conditions*. *MDPI Materials*. [S.I.: s.n.]. , 2022

LIMA, Rodolfo França De *et al.* *Armazenamento E Secagem De Grãos De Soja. Salão do Conhecimento*. [S.I.: s.n.]. , 2013

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R: Reports*, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 2009.

LÓPEZ, Diana *et al.* Corrosion-erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels. *Wear*, v. 263, n. 1- 6 SPEC. ISS., p. 347–354, 2007.

LV, Jinlong; GUO, Wenli; LIANG, Tongxiang. *The effect of pre-deformation on corrosion resistance of the passive film formed on 2205 duplex stainless steel*. *Journal of Alloys and Compounds*. [S.I.]: Elsevier Ltd. , 2016

MAHER, Majdouline *et al.* The synergistic effect of wear-corrosion in stainless steels: A review. *Materials Today: Proceedings*, v. 51, p. 1975–1990, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.010>>.

MAINARDI, V. A. *et al.* Tribocorrosion behavior of low-temperature plasma-carburized AISI 420 martensitic stainless steel: Investigating the synergy between corrosion and erosion in slurry and liquid impingement environments. *Surface and Coatings Technology*, v. 477, n. October 2023, p. 130373, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130373>>.

MALIK, J *et al.* Investigations on the Corrosion-Enhanced Erosion Behavior of Carbon Steel AISI 1020. v. 9, p. 6765–6780, 2014.

MATTETTI, Michele *et al.* *Start and stop systems on agricultural tractors as solution for saving fuel and emissions*. *Biosystems Engineering*. [S.I.]: IAgRE. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2022.02.006>>. , 2022

MAZUR, Magdalena; MIKOVA, Katarina. *Impact Resistance of High Strength Steels*. *Materials Today: Proceedings*. [S.I.]: Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2016.03.048>>. , 2016

MCCAFFERTY, E. *Introduction to Corrosion Science*. . Alexandria: Springer. , 2010

MCGUIRE, Michael. *STAINLESS STEELS FOR DESIGN ENGINEERS*. [S.l.]: Materials Park, 2008.

MILMAN, Mário José. *Equipamentos para Pré-Processamento de Grãos*. . Pelotas: Universidade Federal de Pelotas. , 2002

MISAWA, T. *et al. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel*. *Corrosion Science*. [S.l: s.n.]. , 1974

MOON, Joonoh *et al.* Effect of Mo and Cr additions on the microstructure, mechanical properties and pitting corrosion resistance of austenitic Fe-30Mn-10.5Al-1.1C lightweight steels. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 775, p. 1136–1146, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.253>>.

NAZ, M. Y. *et al. Electrochemical and Dry Sand Impact Erosion Studies on Carbon Steel*. *Scientific Reports*. [S.l.]: Nature Publishing Group. , 2015

NEVILLE, A.; WANG, C. Erosion-corrosion of engineering steels-Can it be managed by use of chemicals? *Wear*, v. 267, n. 11, p. 2018–2026, 2009.

NISKANEN, Ilpo *et al.* Monitoring drying process of varnish by immersion solid matching method. *Progress in Organic Coatings*, v. 136, n. August, p. 105299, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105299>>.

OJALA, Niko *et al.* Effects of composition and microstructure on the abrasive wear performance of quenched wear resistant steels. *Wear*, v. 317, n. 1–2, p. 225–232, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2014.06.003>>.

OKI, Makanjuola; ANAWE, Paul. *A Review of Corrosion in Agricultural Industries*. *Physical Science International Journal*. [S.l: s.n.]. , 10 jan. 2015

OYEWOLE, Olamide *et al.* Effect of corrosion on surface degradation of galvanized steel in poultry dung, pig dung and urea solutions using rice straw as an inhibitor. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. [S.l: s.n.]. , 2021

PALGRAVE, D. A.; SMITH, G. D. *The corrosion of mild steel by fertilizer solutions*. *Journal of Agricultural Engineering Research*. [S.l.]: The British Society for Research in Agricultural Engineering. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8634\(72\)80027-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8634(72)80027-1)>. , 1972

PÉREZ, F. R.; BARRERO, C. A.; GARCÍA, K. E. Factors affecting the amount of corroded iron converted into adherent rust in steels submitted to immersion tests. *Corrosion Science*, v. 52, n. 8, p. 2582–2591, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.005>>.

PONTHIAUX, P. *et al. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes*. *Wear*. [S.l: s.n.]. , 2004

- POPOVYCH, P. V. *et al.* *The service life evaluation of fertilizer spreaders undercarriages. INMATEH - Agricultural Engineering.* [S.l: s.n.]. , 2016
- QIAO, Hui *et al.* *Science of the Total Environment The greenhouse effect of the agriculture-economic growth-renewable energy nexus : Evidence from G20 countries. Science of the Total Environment.* [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.336>>. , 2019
- RAJAHRAM, S. S.; HARVEY, T. J.; WOOD, R. J.K. *Erosion-corrosion resistance of engineering materials in various test conditions. Wear.* [S.l: s.n.]. , 2009
- ROBERGE, Pierre R. *Corrosion Engineering: Principles and Practice.* . [S.l.]: McGraw Hill. , 2008
- ROVANI, Ane C *et al.* Scratch resistance of low-temperature plasma nitrided and carburized martensitic stainless steel. *Wear*, v. 376–377, p. 70–76, 2017.
- RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. *A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. Surface and Coatings Technology.* [S.l: s.n.]. , 1996
- SABIH, Amar; RADZISZEWSKI, Peter; MULLANY, Ivan. *Investigating grinding media differences in microstructure , hardness , abrasion and fracture toughness. Minerals Engineering.* [S.l.]: Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.014>>. , 2017
- SAJJAD, Uzair *et al.* Enhancing corrosion resistance of Al 5050 alloy based on surface roughness and its fabrication methods; an experimental investigation. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 11, p. 1859–1867, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.096>>.
- SASSO, Ricardo Aparecido *et al.* Failure analysis of oscillating hammer mill used in the sugarcane industry. *Engineering Failure Analysis*, v. 139, n. December 2021, p. 106472, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106472>>.
- SEDRIKS, John A. *Corrosion of Stainless Steels.* 2. ed. New York: The Electrochemical Society, 1996.
- SEECHURN, Yashwantraj; WHARTON, Julian A.; SURNAM, Baboo Y.R. Mechanistic modelling of atmospheric corrosion of carbon steel in Port-Louis by electrochemical characterisation of rust layers. *Materials Chemistry and Physics*, v. 291, n. April, p. 126694, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126694>>.
- SHCHERBAN', Evgenii M. *et al.* Increasing the Corrosion Resistance and Durability of Geopolymer Concrete Structures of Agricultural Buildings Operating in Specific Conditions of Aggressive Environments of Livestock Buildings. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 12, n. 3, 2022.
- SIERADZKI, K. A Percolation Model for Passivation in Stainless Steels. p. 1979–1980, 1979.

SOARES, Francielly Moura de Souza *et al.* Surface morphology, roughness, and corrosion resistance of dental implants produced by additive manufacturing. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 21, p. 3844–3855, 2022.

SUN, Baozhuang *et al.* The role of chromium content in the long-term atmospheric corrosion process. *npj Materials Degradation*. [S.l.]: Springer US. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41529-020-00142-5>>. , 2020

TAMURA, Hiroki. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel. *Corrosion Science*, v. 50, n. 7, p. 1872–1883, 2008.

TAN, Na; QIAO, Jianghao; WANG, Qingliang. Tribocorrosion performance of medium-manganese austenitic wear-resistant steel in simulated mine water. *Corrosion Science*, v. 219, n. November 2022, p. 111225, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111225>>.

UHLIG, HERBERT H. The Cost of Corrosion to The United States. *CORROSION*, v. 6, n. 1, p. 29–33, jan. 1950. Disponível em: <<http://corrosionjournal.org/doi/10.5006/0010-9312-6.1.29>>.

VALTONEN, Kati *et al.* Comparison of various high-stress wear conditions and wear performance of martensitic steels. *Wear*. [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.006>>. , 2019

VOROBYOVA, Victoria *et al.* Evaluating the synergistic effect of peach pomace extract and organosilane on corrosion inhibition of steel in industrial water media. *Inorganic Chemistry Communications*. [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110773>>. , 2023

WALCZAK, Magdalena; SHARIFI, Shayan; STACK, Margaret M. On a multiphysics approach to modelling the erosion-enhanced corrosion of low-alloy carbon steel in chloride containing environments. v. 176, n. September, 2020.

WANG, Huajie *et al.* Integrated analysis method of 3D corrosion evolution and mechanics of steel based on electrochemical corrosion mechanism. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 165, n. July, p. 295–306, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.07.023>>.

WANG, Ke *et al.* The significance of ferrous ion oxidation during corrosion of carbon steel in aerated near-neutral aqueous solutions. *Electrochemistry Communications*, v. 158, n. September 2023, p. 107637, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107637>>.

WOOD, R. J.K. *et al.* Influence of microstructure on the erosion and erosion-corrosion characteristics of 316 stainless steel. *Wear*, v. 306, n. 1–2, p. 254–262, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.007>>.

WOOD, R J K. 6.09 - Erosion/Corrosion. *Comprehensive Structural Integrity*. [S.l.]: Elsevier. , 2007

WOOD, Robert J K. Marine wear and tribocorrosion. *Wear*, v. 376–377, p. 893–910, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.076>>.

WOOD, Robert J K. *Tribo-corrosion of coatings : a review*. . [S.l: s.n.]. , 2007

XU, Chao *et al*. *An improved model for predicting the erosion within the DEM framework*. *Powder Technology*. [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118786>>. , 2023

XU, Yunze *et al*. Experimental study on erosion-corrosion of carbon steel in flowing NaCl solution of different pH. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 20, p. 4432–4451, 2022.

XU, Yunze *et al*. Understanding the interaction between erosion and corrosion of pipeline steel in acid solution of different pH. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023.

YANG, Hong Qi *et al*. A study on time-variant corrosion model for immersed steel plate elements considering the effect of mechanical stress. *Ocean Engineering*, v. 125, p. 134–146, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.oceaneng.2016.08.005>>.

YONEDA, Suzue *et al*. *Erosion-corrosion behavior of Ni-20Cr-4Fe and Ni-20Cr-4Fe-7Mo under fluidized-bed biomass boiler conditions*. *Corrosion Science*. [S.l: s.n.]. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X22003900>>. , 2022

YU, Yang *et al*. *Effect of chromium content on the corrosion resistance of ferritic stainless steels in sulfuric acid solution*. *Heliyon*. [S.l.]: Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00958>>. , 2018

ZENG, L *et al*. *Erosion-corrosion of stainless steel at different locations of a 90° elbow*. *Corrosion Science*. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 2016

ZHAO, Qing-he *et al*. *Influence of chromium on the initial corrosion behavior of low alloy steels in the CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S – SO<sub>2</sub> wet-dry corrosion environment of cargo oil tankers*. . [S.l: s.n.]. , 2015

ZHAO, Zhongwei *et al*. Influence of random pitting corrosion on moment capacity of thin-walled circular tubes subjected to compression force. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 189, n. August 2020, p. 104260, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2020.104260>>.

ZHENG, Zhi Bin *et al*. Corrosion and impact–abrasion–corrosion behaviors of quenching–tempering martensitic Fe–Cr alloy steels. *Journal of Iron and Steel Research International*, v. 29, n. 11, p. 1853–1863, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42243-021-00728-6>>.

ZHENG, H *et al*. *Effect of carbon content on microstructure and mechanical properties of hot-rolled low carbon 12Cr – Ni stainless steel*. . [S.l: s.n.]. , 2010

ZHENG, Z B *et al.* *Determination of the critical flow velocities for erosion-corrosion of passive materials under impingement by NaCl solution containing sand.* *Corrosion Science.* [S.l.]: Elsevier Ltd. , 2014

ZHENG, Z B; ZHENG, Y G. *Erosion-enhanced corrosion of stainless steel and carbon steel measured electrochemically under liquid and slurry impingement.* *Corrosion Science.* [S.l.]: Elsevier Ltd. , 2016