

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**  
**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

Projeto de formatura:

**ATAQUES POTENCIOSTÁTICOS PARA O ESTUDO**  
**METALOGRÁFICO DE AÇOS-FERRAMENTA**

**DEDALUS - Acervo - EPMT**



31800004060

**aluno: RODRIGO MAGNABOSCO** n° USP: 1840067  
orientador: Prof. Dr. Tibério Cescon  
São Paulo, 29 de novembro de 1993.

## **ÍNDICE**

• <b>Resumo</b> .....	1
• <b>Objetivos</b> .....	2
• <b>Introdução</b> .....	2
• Ataques metalográficos .....	2
• Ataques eletroquímicos .....	3
• Princípios eletroquímicos .....	5
• Ataques potencioscópicos .....	9
• <b>Aço em estudo</b> .....	18
• <b>Eletrolito em estudo</b> .....	19
• <b>Procedimentos experimentais e resultados obtidos</b> .....	19
• Corpos-de-prova .....	19
• Estudo potenciodinâmico .....	28
• Estudo exploratório .....	36
• <b>Discussão dos resultados e conclusões</b> .....	46
• <b>Sugestões para próximos trabalhos</b> .....	48
• <b>Bibliografia</b> .....	49

## RESUMO

Estudando a viabilidade de se obter ataques metalográficos seletivos por métodos potencióstáticos para o aço-ferramenta AISI O1, foram levantadas curvas de polarização de corpos-de-prova de matriz ferrítica, martensítica e mistas de martensita e austenita retida, todas apresentando carbonetos, em solução aquosa 10 N de hidróxido de sódio (estudo potenciodinâmico). Comparando as curvas, verificou-se que não existiam diferenças significativas entre elas que indicassem potenciais onde a dissolução anódica - corrosão, ou, para o presente estudo, ataque microestrutural - de uma determinada fase ocorresse. Numa segunda etapa, procedeu-se a estudo exploratório dos potenciais que, neste sistema, poderiam fornecer ataques metalográficos: máximos de corrente anódica e potenciais da região transpassiva. Verificou-se que, no intervalo de +900 mV<sub>ECS</sub> a +1100 mV<sub>ECS</sub>, em tempos variando de 10 minutos a 1 hora, ocorre ataque generalizado da microestrutura na maioria das amostras, a exceção das amostras austenitizadas a 1025°C, temperadas em óleo e em nitrogênio líquido, brutas de têmpera, onde ocorre ataque aos antigos contornos de grão austeníticos. Vários aspectos relativos ao desenvolvimento de ataques metalográficos seletivos por métodos potencióstáticos são discutidos.

## OBJETIVOS

Este trabalho visa estudar a viabilidade de se obter ataques metalográficos seletivos a microconstituintes de aços-ferramenta, em particular do aço AISI O1, através de técnicas potenciostáticas. Além disso, procura se identificar quais os fatores que influenciam tais técnicas.

## INTRODUÇÃO

### Ataques metalográficos

O estudo da microestrutura dos metais por microscopia óptica baseia-se na diferença de refletibilidade dos diversos microconstituintes numa superfície polida, gerada pelo grande contraste devido à diferença de cores - propiciada pela presença de inclusões não metálicas, trincas, poros, pites, carbonetos - ou ainda devido à formação de relevo na superfície polida, resultante de diferenças nos valores de dureza dos microconstituintes (presença de bandas de maior deformação, de fases distintas como ferrita e perlita em aços hipoeutetóides) ou orientação dos planos cristalográficos dos grãos em relação à superfície polida.

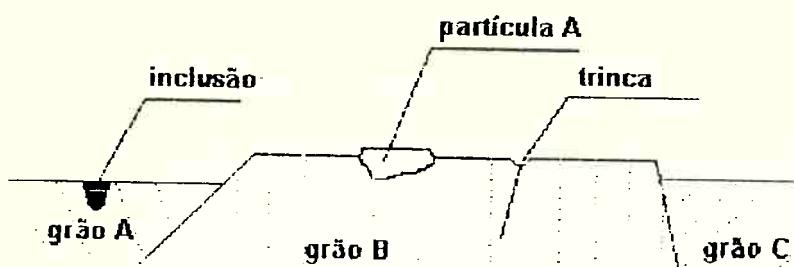


figura 1: algumas origens de contraste numa superfície polida de um corpo-de-prova metalográfico.

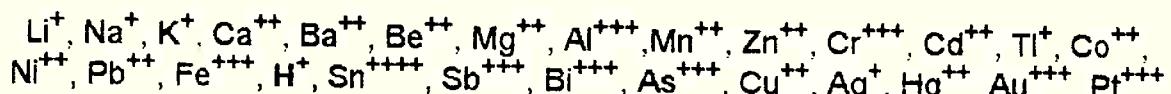
Na maioria dos casos, contudo, um corpo-de-prova metalográfico apenas polido não exibe a sua microestrutura quando observado por microscopia óptica; estima-se serem necessárias diferenças de refletibilidade superiores a 10% para permitir a observação da microestrutura<sup>(1)</sup>. Quando os recursos ópticos (denominados "ataques ópticos" por Petzow<sup>(1)</sup> - filtro escuro, luz polarizada,

contraste de fase ou por interferência) não são suficientes, recorremos aos ataques metalográficos.

Os ataques metalográficos podem ser divididos em duas categorias: os físicos (*physical etching*<sup>1)</sup>, onde a microestrutura é revelada, por exemplo, através da remoção de átomos da superfície) e os eletroquímicos, nos quais ocorrem reações de redução-oxidação (redox) na superfície.

### Ataques eletroquímicos

Todos os metais em contato com soluções tendem a ionizar-se, perdendo elétrons, e tal ocorrência é medida pelo potencial eletroquímico que se estabelece entre o metal e um eletrodo de referência (entre eles, o eletrodo de hidrogênio e o de Calomelano Saturado - ECS). Resulta da tabulação de vários elementos em ordem decrescente de eletroafinidade uma série eletroquímica, como a listada a seguir:



Da série acima, todos os elementos que precedem o hidrogênio são atacados por ácidos com evolução de H<sub>2</sub>. Os listados após o hidrogênio só são atacados na presença de um agente oxidante. Deste modo, microconstituintes possuidores de diferentes potenciais eletroquímicos não são atacados numa mesma taxa; isto leva a ataque diferenciado das fases, ou seja, contraste da microestrutura.

Pelo exposto, pode-se considerar que o ataque metalográfico eletroquímico é uma "corrosão forçada". As diferenças de potencial encontradas entre os diversos microconstituintes levam ao surgimento de "micro-regiões" catódicas e anódicas. Estas "micro-células" eletroquímicas, contudo, não se originam apenas de diferenças na composição química das fases, mas sim de irregularidades na estrutura cristalina e nas propriedades da superfície tais como:

- contornos de grão;
- regiões encruadas, as quais são menos resistentes ao ataque do que o material não deformado;
- não-uniformidade na formação de películas de óxidos (especialmente as películas passivas), já que as áreas polidas são menos resistentes.

Diferenças nas propriedades relativas à solução/eletrólito (como o teor de oxigênio dissolvido, a taxa de circulação) também são responsáveis pela formação destas "micro-células" eletroquímicas.

Estas diferenças de potencial a que se encontram submetidos os microconstituintes na presença de um eletrólito acarretam diferenças nas taxas de dissolução da superfície polida, produzindo o contraste necessário à observação da microestrutura. O contraste pode advir também da formação, simultânea à dissolução, de películas na superfície, que podem ocorrer tanto na presença de eletrólitos dos ataques eletroquímicos (por exemplo: *color etching*, anodização<sup>(2)</sup>), quanto de atmosferas oxidantes a altas temperaturas (*heat tinting*<sup>(3)</sup>). Quando da presença de películas, o contraste se dá pela interferência destas na reflectividade da superfície, ditada pela espessura e pelo índice de refração da película. É comum, na presença de películas formadas na superfície, que o contraste se dê pela presença de cores<sup>(3)</sup>.

No uso de soluções, a taxa de ataque é em grande parte determinada pelo grau de dissociação do componente de ataque na solução e pela condutividade elétrica desta, e estas variáveis são em geral afetadas por pequenas adições de outros compostos: tais fatos podem explicar porque muitas soluções contém pequenas quantidades de algumas substâncias as quais, aparentemente, não participam efetivamente das reações de ataque.

Os tempos de ataque podem variar de alguns segundos a algumas horas; muitas vezes, todavia, o tempo de ataque é determinado pelas mudanças ocorridas na superfície polida. A temperatura da solução de ataque está intimamente ligada à duração deste: via de regra, com o aumento da temperatura ocorre diminuição do tempo de ataque. No entanto, quando os ataques são muito rápidos costuma-se não obter uniformidade do contraste ao longo de toda a superfície do corpo-de-prova. Esta, entre outras razões (inclusive a estabilidade da solução de ataque), levam à condução dos ataques eletroquímicos normalmente à temperatura ambiente.

No presente trabalho, tratar-se-á dos ataques metalográficos conduzidos em soluções. Partindo da afirmação de que este tipo de ataque é fruto de processos eletroquímicos, será adotada a seguinte nomenclatura:

- **ataques químicos:** aqueles nos quais a dissolução anódica (perda de elétrons, oxidação ou corrosão) ocorre espontaneamente, sem aplicação de potencial ou corrente, sustentada por reações catódicas das substâncias do ataque;
- **ataques eletrolíticos:** aqueles nos quais a dissolução anódica é controlada pela remoção de elétrons através de um circuito externo. Os ataques eletrolíticos podem ainda ser subdivididos em:
  - **eletrolíticos convencionais** (ou simplesmente eletrolíticos): nestes, o corpo-de-prova (ânodo), juntamente com um contra-eletrodo (cátodo, usualmente de aço inoxidável ou platina), é imerso num eletrólito (solução de ataque). Através de um circuito externo simples, submete-se o corpo-de-prova a um determinado potencial.

- **potenciolásticos:** o princípio é o mesmo dos ataques eletrolíticos convencionais; contudo, o potencial é controlado através de um eletrodo de referência e de um potenciostato. Através deste controle apurado procura-se obter a corrosão seletiva de um ou mais microconstituintes.

O ataque químico é, sem sombra de dúvida, a mais antiga e a mais utilizada técnica para produzir contraste em microestruturas, revelando-as. Os ataques químicos em soluções (aquosas ou não) envolvem processos eletroquímicos nos quais a dissolução anódica (perda de elétrons, oxidação ou corrosão) ocorre espontaneamente, sustentada por reações catódicas das substâncias do ataque. O potencial eletroquímico no qual se dá o ataque é determinado, em grande parte, pelas características oxidantes da solução; este potencial e as substâncias presentes na solução determinam a taxa de oxidação e o modo de ataque. Assim sendo, nesta técnica, a solução de ataque reage com a superfície do corpo-de-prova sem o uso de um aparato externo que "retire elétrons" da superfície; o ataque se dá por dissolução seletiva resultante das características eletroquímicas das diversas áreas ("micro-células") da superfície. Como resultado, pode-se obter superfícies apenas atacadas ou ainda recobertas por películas, frutos da reação dos íons formados pela oxidação da superfície com as substâncias da solução.

Existe disponível uma grande variedade de ataques químicos, entre eles soluções ácidas, básicas, neutras e misturas de soluções<sup>(1,2,4,5)</sup>. A grande maioria deles, contudo, é empírica: suas composições e modo de uso são facilmente alterados, e seu uso não é restrito aos materiais convencionalmente associados.

Já nos ataques denominados eletrolíticos um potencial elétrico é aplicado no corpo-de-prova por um circuito externo. O corpo-de-prova, num aparato típico, funciona como um ânodo, o qual, juntamente com um contra-eletrodo (cátodo, usualmente de aço inoxidável ou platina), é imerso no eletrólito (solução de ataque). A dissolução anódica, neste caso, é controlada pela remoção de elétrons através de um circuito externo.

## Princípios eletroquímicos

O potencial eletroquímico que se estabelece quando um metal entra em contato com uma solução está associado a uma densidade de corrente, a qual mede a taxa de ataque (ionização) do metal. Variando-se o potencial, teremos variações na densidade de corrente, como esquematizado na figura 2.

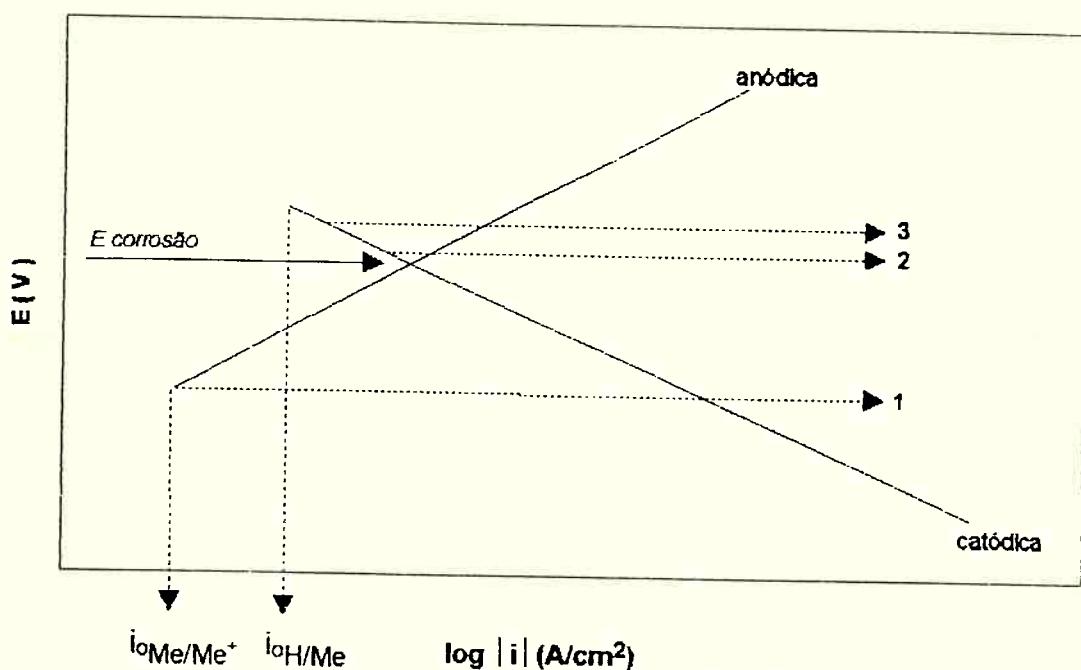
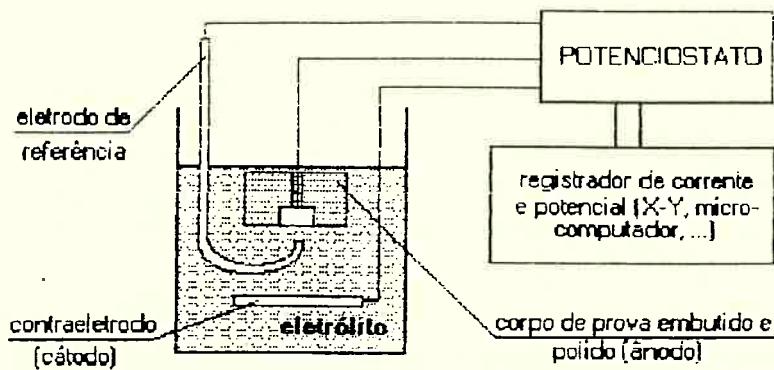


figura 2: esquema representando a curva anódica de um metal qualquer ( $Me \rightarrow Me^+ + e$ ) e uma curva catódica (por exemplo,  $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ ).

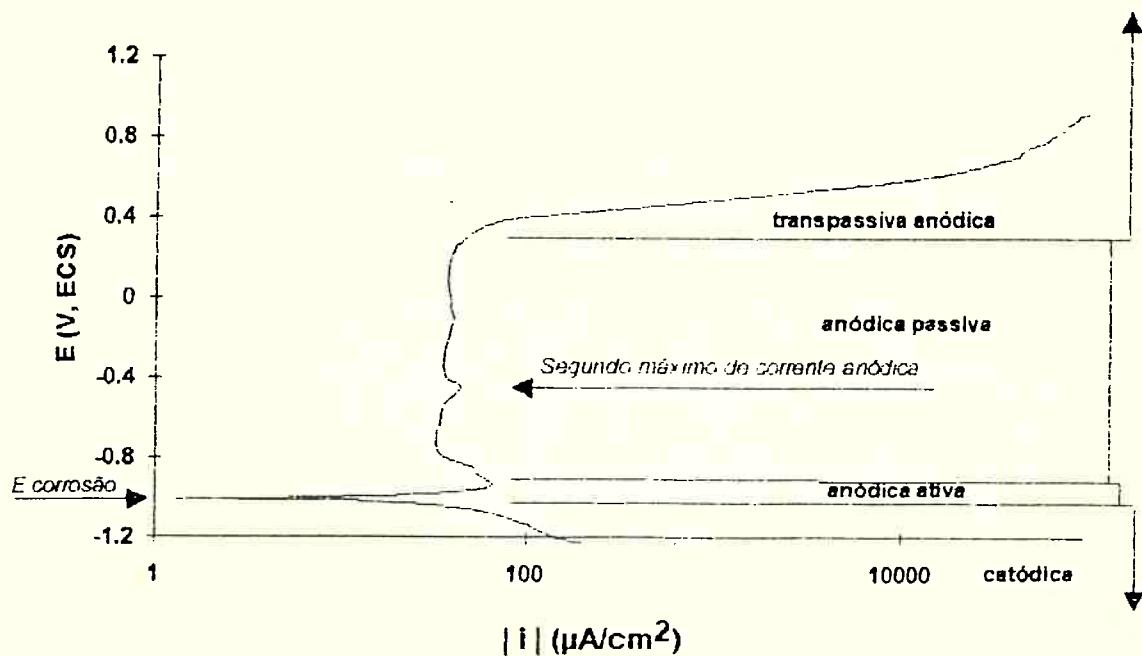
Num ataque eletrolítico (convencional ou potencioscópico), eleva-se o potencial a que está submetido o corpo-de-prova a valores acima do potencial de corrosão (aquele que se estabelece ao contato do corpo-de-prova com o eletrólito) através de um circuito externo. Para pequenas elevações de potencial (ponto 2 da figura 2), tem-se pequena elevação da taxa de dissolução anódica (densidade de corrente anódica,  $i$ ) : o efeito do circuito externo apenas soma-se ao efeito do ataque propiciado pelo contato solução-superfície do corpo-de-prova. Entretanto, aplicando-se potenciais mais elevados (como o representado no ponto 3 da figura 2) a remoção de elétrons pelo circuito externo gera aumentos significativos na taxa de dissolução anódica e comanda, deste modo, a resposta que será dada pelo ataque. Contudo, o modo de ataque permanece sensível à composição do eletrólito.

No entanto, o tipo de reações de interface que podem ocorrer dependem enormemente dos potenciais eletroquímicos, e o estudo e controle destes só pode ser efetuado com o auxílio de um potencioscópio, num aparato semelhante ao da figura 3.



*figura 3: esquema de arranjo experimental para estudo dos potenciais eletroquímicos utilizando o potenciómetro. O eletrodo de referência (por exemplo: eletrodo de hidrogênio, ou o eletrodo de Calomelano saturado, um dos mais utilizados) mede o potencial e a corrente a que está submetida a superfície do corpo-de-prova, permitindo assim um controle preciso destas variáveis.*

A dependência da taxa de dissolução de um metal ou liga num potencial eletroquímico pode ser representada pelas curvas de polarização (ou curvas de potencial vs. densidade de corrente). Na figura 4 encontra-se uma curva de polarização típica, obtida neste caso para um aço de alto carbono em meio básico (maiores detalhes sobre esta curva poderão ser encontrados nos resultados experimentais deste trabalho).



*figura 4: curva de polarização de um aço AISI O1 em solução aquosa 10 N de NaOH. Maiores detalhes encontram-se no texto.*

Notam-se denominadas, na figura 4, as regiões catódica e anódica, sendo esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, a taxa de dissolução de metal é geralmente baixa, com ocorrência, às vezes, de leve ataque\*. Aqui o fenômeno principal é a redução de íons de hidrogênio ( $H^+$ ) a gás hidrogênio ( $H_2$ ), devido ao fluxo de elétrons do cátodo à superfície do corpo-de-prova. Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, o potencial natural que se estabelece quando o corpo-de-prova é imerso na solução em questão e na ausência de qualquer fonte externa, como o potenciómetro. Aumentando-se mais ainda o potencial, têm início o fenômeno de dissolução anódica.

Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual ocorre a dissolução anódica (corrosão) do metal, com a formação de produtos solúveis ou insolúveis (películas na superfície, por exemplo). Na região anódica ativa a taxa de dissolução aumenta à medida que aumenta o potencial: pode aqui ocorrer ataque da microestrutura, contudo sem a formação de películas na superfície. Após atingir-se um valor máximo de corrente há, devido a formação de películas aderentes ou a estabilização de um determinado equilíbrio metal/ion, redução da densidade de corrente. Nesta região, denominada anódica passiva, a taxa de corrosão do metal é, normalmente, baixa, se ocorre a formação de películas aderentes (como as películas passivas encontradas no aços inoxidáveis).

A ocorrência de máximos de densidade de corrente anódica (quer aquele que marca o fim da região anódica ativa ou aqueles que ocorrem na região anódica passiva (na figura 4 indicado como segundo máximo de corrente anódica) está associada a um destes fatores:

- formação de novo equilíbrio metal/ion na solução, podendo refletir em corrosão generalizada;
- modificação nas propriedades das películas e/ou produtos de corrosão formados (por exemplo: modificações na espessura, composição química ou ainda estrutura das películas formadas);
- corrosão seletiva de uma fase particular;
- ocorrência de outras reações paralelas envolvendo íons presentes na solução ou modificação da superfície do corpo-de-prova (enriquecimento em algum elemento de liga devido à corrosão da matriz ou hidrogênio absorvido)<sup>(6)</sup>.

\* Vale aqui uma ressalva. Para potenciais abaixo do ponto 1 no esquema da figura 2 não ocorre ataque, já que não está presente a curva de dissolução anódica: ocorre apenas a reação catódica (no exemplo dado, evolução de  $H_2$ ). Entre o ponto 1 e o potencial de corrosão (equivalente à região catódica), o ataque pode ocorrer devido às pequenas correntes anódicas que se estabelecem. Outra explicação para o leve ataque citado é o tempo de imersão dos corpos-de-prova na solução, isto é, quando os corpos-de-prova são imersos na solução, não são imediatamente submetidos ao potencial catódico: por alguns instantes, estabelece-se o potencial de corrosão e, desta forma, ocorre leve ataque.

Na região transpassiva ocorre evolução de oxigênio para a curva em questão. Para potenciais baixos as bolhas de gás aderem à superfície do ânodo (corpo-de-prova), e ali se mantém por tempos relativamente longos - o que pode provocar a ocorrência de corrosão localizada (ou manchamento); com o aumento do potencial, a taxa de evolução de oxigênio cresce, e como consequência as bolhas mantêm-se na superfície por períodos mais curtos. Também na região transpassiva pode ocorrer ataque da microestrutura. Dependendo das características do eletrólito, pode ocorrer, mesmo na região transpassiva, a formação de películas, devido a reações com componentes do eletrólito (como no trabalho de Grützner e Schüeller<sup>(7)</sup>, onde era utilizada uma solução de acetato de chumbo e, no ataque a aços inoxidáveis em potenciais da região transpassiva ocorria a formação de películas de óxido de chumbo, que, por interferência, permitiam contraste das fases).

As curvas de polarização são normalmente obtidas pelo varrimento contínuo do potencial, iniciando-se ou na região catódica ou no potencial de corrosão; segundo Stansbury<sup>(3)</sup>, é costumeiro variar o potencial a uma velocidade aproximada de 1,67 mV/s (6V/h). Vários fatores, contudo, afetam o comportamento das curvas. Além da velocidade de varrimento, a composição do eletrólito, a condição superficial do corpo-de-prova, e inclusive a forma de aplicação do potencial (o corpo-de-prova pode ter seu potencial elevado até um determinado valor, ou ser submetido diretamente a este potencial - tal fato pode, por exemplo, modificar as características do produto de corrosão formado) influenciam a forma das curvas de polarização obtidas.

### Ataques potenciosstáticos

De modo semelhante aos ataques eletrolíticos, os ataques potenciosstáticos são conduzidos submetendo-se a superfície polida de um corpo-de-prova imerso num eletrólito a um potencial fixo; contudo, o potencial é controlado através de um eletrodo de referência e de um potenciosstato. Através deste controle apurado procura-se obter a corrosão seletiva de um ou mais microconstituintes, obtendo-se assim pronunciado contraste, o qual não é possível por outros métodos.

Para a realização dos ataques potenciosstáticos devem ser conhecidas as densidades de corrente em função do tempo de ataque em vários potenciais ao longo da curva de polarização. Predominantemente, ocorre ataque a contornos de grão e dissolução preferencial de fases e grãos nas região anódica ativa e em potenciais elevados da região transpassiva, nos quais não ocorre a formação de películas sobre a superfície do corpo-de-prova. Nestas condições a densidade de corrente é praticamente constante ao longo do tempo de ataque. A formação de películas sobre a superfície (resultado de ataques na região passiva, em materiais que permitem a formação destas), contudo, pode trazer resultados

metalográficos interessantes, se adotarmos técnicas de metalografia colorida convenientes, como luz polarizada<sup>(3)</sup>.

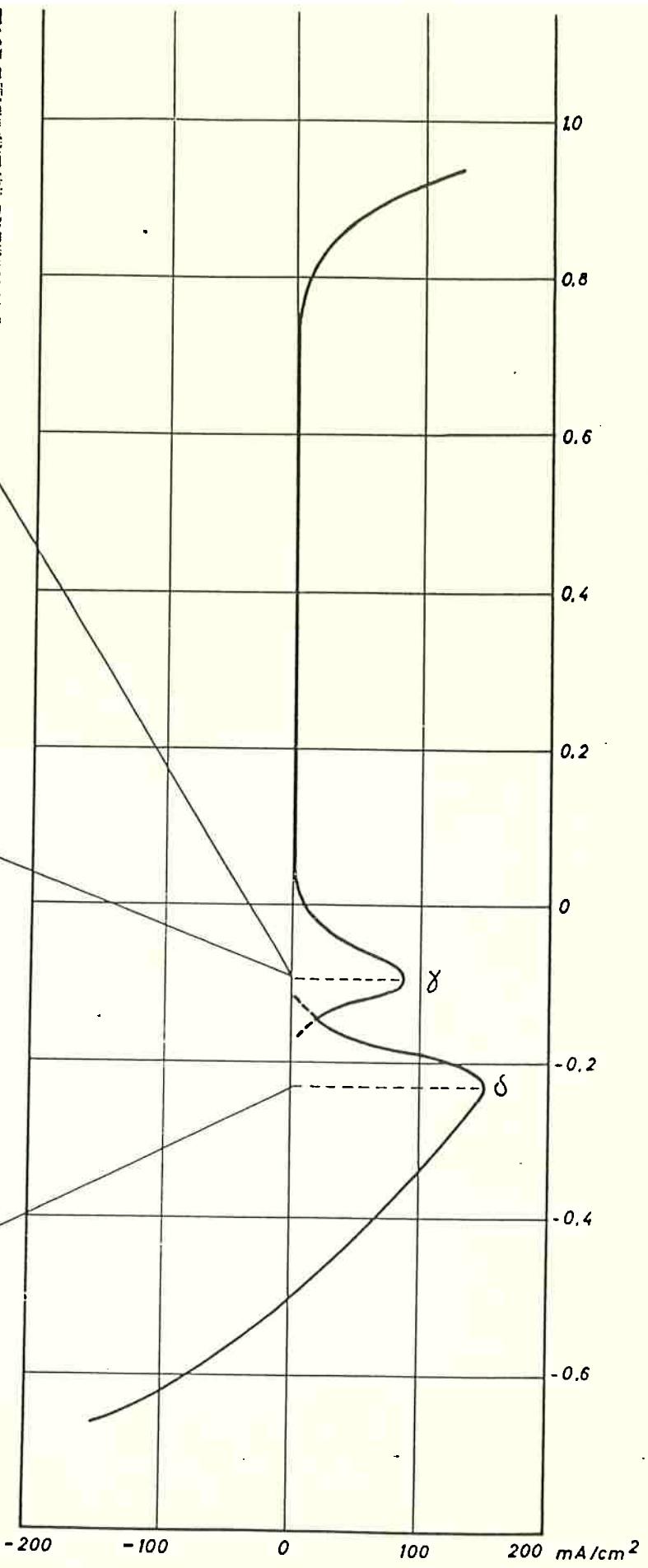
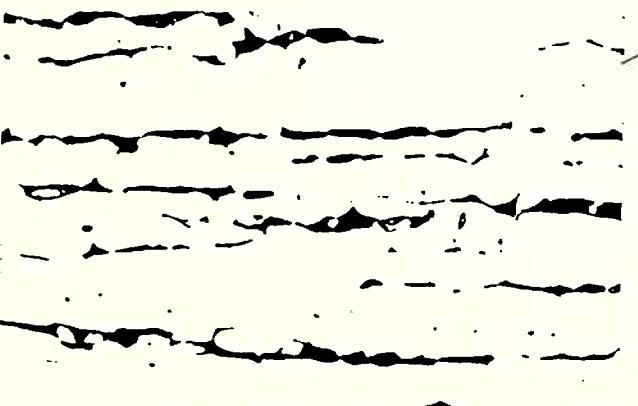
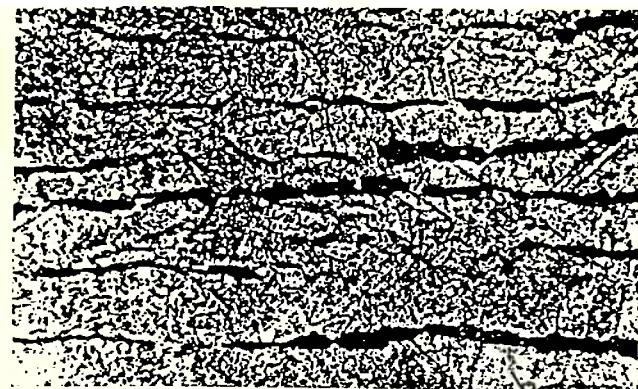
Muitas são as variáveis envolvidas num processo de ataque potenciológico: a seleção da solução de ataque e a determinação dos potenciais e dos tempos de ataque nesta solução figuram entre as principais. O tempo de ataque, por exemplo, deve ser tal de modo a produzir uma superfície que revele adequadamente a microestrutura. Já na seleção de soluções, as principais variáveis envolvidas são o pH, a natureza dos compostos e aditivos por ventura utilizados (em meios ácidos, por exemplo, adições de KCNS<sup>-</sup> acarretam aumento da densidade de corrente, que pode levar à redução dos tempos de ataque).

Basicamente existem três métodos de seleção dos potenciais para ataques potenciológicos\* :

1. Através da comparação de curvas de polarização de corpos-de-prova unifásicos podem ser identificados máximos de corrente anódica para cada uma das fases. Um exemplo pode ser encontrado na figura 5: ali, encontram-se sobrepostas a curva de polarização da austenita (obtida num corpo-de-prova de aço 18% Cr e 8% Ni) e de ferrita δ (obtida num corpo-de-prova de aço com aproximadamente 25% Cr), fases normalmente encontradas em aços inoxidáveis, numa solução 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo 0,1 g de NH<sub>4</sub>SCN por litro. Através desta comparação, foi possível a seleção de potenciais distantes entre si o suficiente para permitir o ataque seletivo de uma ou outra fase<sup>(8)</sup>.
2. Obtida a curva de polarização de uma determinada amostra, procede-se a estudo exploratório dos potenciais capazes de produzir ataque na amostra: máximos de densidade de corrente anódica, potenciais da região transpassiva e, no caso de materiais que formam películas aderentes como produtos de corrosão (aços inoxidáveis por excelência), potenciais da região passiva.
3. Levantar curvas de densidade de corrente vs. tempo de ataque em determinados potenciais, observando a resposta ao ataque através de observação metalográfica dos corpos-de-prova e associando-a à curva densidade de corrente vs. tempo correspondente.

Na literatura, encontramos inúmeros exemplos de utilização dos ataques potenciológicos, além do exemplo já citado na figura 5. Edeleanu<sup>(9)</sup> e Cihal e Prazak<sup>(10)</sup> trabalharam no estudo de ataques potenciológicos para aços inoxidáveis 18% Cr - 8% Ni. Na tabela 1 encontramos os potenciais e tempos de ataque determinados para cada fase por cada um dos autores. Cihal e Prazak<sup>(10)</sup>, para selecionar os potenciais de ataque, utilizaram a técnica descrita no item 1 da

\* Ao me referir aos métodos de seleção de potenciais de ataque neste trabalho, citarei o número correspondente às descrições que seguem.



página anterior ...

*figura 5: a curva de polarização aqui descrita é resultado de sobreposição da curva de polarização da austenita (obtida num corpo-de-prova de aço 18% Cr e 8% Ni) e de ferrita  $\delta$  (obtida num corpo-de-prova de aço com aproximadamente 25% Cr), numa solução 1 N de  $H_2SO_4$  contendo 0,1 g de  $NH_4CNS$  por litro. Nas micrografias, temos o resultado de ataque potencioscópico a um aço contendo 0,05% C, 22,1% Cr, 7,8% Ni e 7,1% Co (referência 8).*

*Micrografia 1: ataque a -0,23 V, por 30 segundos. Aqui, a ferrita  $\delta$  é "ativa", dissolvendo-se rapidamente e aparecendo aqui como a fase escura; o fundo claro é constituído por austenita, não atacada (referência 8).*

*Micrografia 2: após o ataque descrito na micrografia 1, procedeu-se ataque a -0,06 V, por 15 segundos. A matriz austenítica é, neste potencial, atacada. Surgem pites alinhados em relação à orientação do reticulado da austenita, provavelmente resultado de encruamento da superfície devido às operações de polimento (referência 8).*

*Micrografia 3: Mesmo procedimento de 2, porém por 30 segundos. Nota-se que o ataque aqui é muito mais intenso (referência 8).*

página 10 deste trabalho, ou seja, pela sobreposição de curvas de polarização de corpos-de-prova "unifásicos". Edeleanu<sup>(9)</sup> trabalhou num estudo exploratório, como o descrito no item 2 da mesma página. Ambos os autores conseguiram, através do ataque seletivo a uma determinada fase, ótimo contraste, obtendo diferenciação não atingida por outros métodos de ataque.

Já Grützner e Schüeller<sup>(7)</sup> trabalharam na pesquisa de potenciais para o ataque colorido de aços inoxidáveis. Utilizando o método 3 de seleção dos potenciais de ataque (descrito anteriormente neste trabalho), foram pesquisadas as respostas ao ataque fornecidas por três aços inoxidáveis (um ferrítico com 28% Cr, um austenítico com 18% Cr e 10% Ni, e um duplex ferrítico-austenítico com 17% Cr e 4% Ni). Foram estudadas soluções 10 N de hidróxido de sódio ( $pH=13,5$ ), 10% de acetato de chumbo ( $pH=6$ ) e 10% de sulfato de manganês (com adições de hidróxido de sódio para atingir um  $pH=6$ ). Obtendo um ataque generalizado da microestrutura, verificou-se que na solução de hidróxido de sódio, em potenciais elevados (+0,15 VECS), película passiva é formada com espessura suficiente para revelar a microestrutura por interferência de cores. Para a solução de acetato de chumbo verificou-se a formação de películas de óxido de chumbo a +1,15 VECS. Os microconstituintes podem ser identificados pela diferença de cores resultante da diferença de espessura das películas formadas.

ELETRÓLITO	20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>(9)</sup>		5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 g/l NH <sub>4</sub> SCN <sup>(10)</sup>		
Fase atacada	V <sub>ECS</sub>	Tempo de ataque	V <sub>ECS</sub>	Tempo de ataque	observações
ferrita δ	-0.45	1 h	-0.35 -0.40	60-250 s	atacado na região ativa
fase σ	—	—	-0.40 -0.45	60-150 s	atacado na região ativa
austenita	-0.35	1 h	-0.15 -0.20	20-120 s	atacado na região ativa
contornos de grão austeníticos	—	—	-0.10	1-3 min	atacado no início da região passiva
ferrita δ	+1.05	3-5 min	—	—	atacado no início da região transpassiva
fase σ	—	—	+1.30 +1.35	—	atacado na região transpassiva
martensita	-0.40 -0.50	—	—	—	atacado na região ativa

tabela 1: potenciais e tempos para ataque potencioscópico de determinadas fases presentes em aço inoxidável 18% Cr e 8 % Ni (referências 9 e 10).

Já nas soluções de sulfato de manganês, películas de MnO<sub>2</sub> formam-se nos corpos-de-prova devido a oxidação anódica. Nota-se que nas soluções de hidróxido de sódio, a taxa de crescimento das películas depende principalmente da composição química dos microconstituintes; já para as soluções de acetato de chumbo, esta taxa está relacionada com a energia associada ao reticulado cristalino das fases. Nota-se que o "ataque" é decorrência apenas da formação das películas: além desta, não há nenhuma outra alteração superficial nos corpos-de-prova, como corrosão de contornos de grão ou de alguma fase particular.

Neste mesmo trabalho<sup>(7)</sup>, os autores enumeram quatro propriedades que uma solução "candidata" a eletrólito de ataques potencioscópicos com formação de películas (ou revelação da microestrutura através de cores) deve apresentar:

1. a solução deve ser transparente, para permitir o controle do ataque;
2. deve apresentar alta solubilidade dos íons formadores de película nos valores mais baixos de valência, e baixa solubilidade destes nos valores mais altos, para permitir a formação das películas;
3. o corpo-de-prova não deve ser atacado pelo reagente, ou seja, não deve haver dissolução anódica preferencial de alguma fase;
4. apresentar o maior intervalo de polarização na região anódica passiva possível, pois assim a taxa de formação das películas pode ser regulada potencioscopicamente numa larga faixa.

No trabalho realizado por Lichtenegger et al<sup>(11)</sup>, a resposta de vários aços-ferramenta sob diferentes eletrólitos foi estudada, com o propósito de diferenciação entre martensita e bainita. Verificou-se contudo que, dentre os eletrólitos estudados - solução alcoólica 3% de ácido sulfúrico, solução 1% de persulfato de amônio, mistura de ácido nítrico e glicerina e solução 40% de hidróxido de sódio - esta última mostrou os melhores resultados, em potenciais de +700mV<sub>ECS</sub>, com tempos de ataque variando de 8 a 20 minutos. Verificou-se, a partir da comparação de curvas de polarização de dois corpos-de-prova - um praticamente 100% martensítico e outro quase totalmente bainítico - que a bainita é mais eletronegativa que a martensita: assim, por meio de ataques potenciosstáticos, pode-se atacar apenas a bainita num corpo-de-prova que continha tanto martensita quanto bainita; utilizando ataques químicos, neste caso, as duas fases são indistintamente atacadas.

Também um aço de trabalho a frio (X210 Cr 1 3 - 1,9 a 2,2% C, 11 a 12 % Cr) com adições de titânio e vanádio foi estudado neste trabalho<sup>(11)</sup>. A tentativa aqui era a de diferenciar os carbonetos  $M_7C_3$  (basicamente de cromo) dos MC (formados por titânio e vanádio). Os resultados encontram-se na tabela 2.

Tipo de carboneto	Eletrólito	Parâmetros de ataque	Resultados obtidos
TiC	10 N NaOH	+ 50 mV <sub>ECS</sub> 2 minutos	TiC apresentou-se atacado em diferentes cores; $M_7C_3$ permaneceu sem ataque.
VC	solução aquosa saturada de acetato de chumbo	+ 700 mV <sub>ECS</sub> 10 minutos	VC apresentou-se atacado em diferentes cores; $M_7C_3$ permaneceu sem ataque.

tabela 2: potenciais e tempos para ataque potenciosstático colorido de carbonetos TiC e VC (referência 11).

O estudo para obtenção de ataques potenciosstáticos para a identificação de carbonetos foi realizado por vários outros autores. Lichtenegger e Blöch<sup>(12)</sup> realizaram trabalho determinando parâmetros de ataque para a observação seletiva de carbonetos MC,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$ , e  $M_{23}C_6$ , obtendo sucesso. Os parâmetros e soluções determinados encontram-se na tabela 3.

Aço S-18-1-2-5 (equivalente a AISI T4)			
Tipo de carboneto	Eletrólito	Potencial (mV <sub>ECS</sub> )	Tempo de ataque (min)
M <sub>6</sub> C	solução 40% de hidróxido de sódio (enxágüe posterior com solução diluída de ácido clorídrico)	-400	2
MC	solução 10% de carbonato de amônio	+700	1
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	solução 10% de carbonato de sódio	+600	1
Liga ferrosa 2%C - 12% Cr - 8% Mo			
Tipo de carboneto	Eletrólito	Potencial (mV <sub>ECS</sub> )	Tempo de ataque
M <sub>6</sub> C	solução 40% de hidróxido de sódio (enxágüe posterior com solução diluída de ácido clorídrico)	-400	2 min
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	solução 10% de carbonato de sódio (enxágüe posterior com solução diluída de ácido clorídrico leva à diferenciação dos carbonetos M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	+1000	10 s
Liga ferrosa 4%C - 35% Cr			
Tipo de carboneto	Eletrólito	Potencial (mV <sub>ECS</sub> )	Tempo de ataque
M <sub>6</sub> C	solução 40% de hidróxido de sódio (enxágüe posterior com solução diluída de ácido clorídrico)	-400	2 min
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	solução 10% de carbonato de sódio	+1000	10 s

tabela 3: parâmetros de ataque potencioscópico seletivo de carbonetos (referências 12 e 13).

Num outro trabalho, *Lichtenegger e Blöch*<sup>(14)</sup> estudaram a resposta ao ataque de vários microconstituintes, em diferentes ligas e eletrólitos. Tais resultados encontram-se detalhados nas tabelas 4 e 5.

	Composição química do carboneto tipo MC (%)					
Cor apresentada	V	Cr	Fe	Mo	W	Parâmetros de ataque
azul	41	6	2	17	18.5	solução 10% acetato de amônio +700 mV <sub>ECS</sub> , 30 s
marron	45	4.5	1.5	8	25	
película uniforme	---			solução 10% carbonato de amônio +700 mV <sub>ECS</sub> , 30 s		

tabela 4: parâmetros para ataque potenciosstático seletivo de carbonetos do tipo MC em aço S-10-4-3-10 (equivalente a AISI M44), indicando as cores apresentadas por carbonetos de diferentes composições químicas (referência 14).

Material	Composição química do material (%)									Tratamento térmico	Microconstituinte atacado	Parâmetros de ataque <sup>②</sup>	
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W	Co				
56 NiCrMoV 7	0.54	0.3	0.7	1.1	0.5	1.7	0.1	-	-	•	•	solução A, +800 mV, 10°	
AISI T4	0.84	0.2	0.3	4.06	0.99	-	1.76	18.5	4.97	-	-	M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	
liga de fundição	4	**	**	35	-	-	-	-	-	**	recozimento	solução A, -400mV, 2° solução B, +700mV, 1° solução C, +600 mV, 1°	
liga de fundição	209	0.2	0.3	12.4	8.15	-	-	-	-	•	1100°C, 4 h, óleo	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	
liga de fundição	209	0.2	0.3	12.3	-	-	-	-	-	•	1100°C, 4 h, óleo	M <sub>6</sub> C M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	
X 40 CrNiCoNb 13 13	0.51	0.6	1.2	12.3	1.3	12.0	-	4.5	-	•	1100°C, 4 h, óleo	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	
X12 CrCoNi 21 10	0.12	0.5	1.4	21.0	3.0	19.8	-	12	9.7	3.14	•	700°C, 104000 h teste fatiga	NbC M <sub>6</sub> C M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
X 3 CrNiMo 27 5	0.03	0.76	0.88	27.0	15	5.3	-	2.6	19.3	1.0	0.1	860°C, 88 h/ ar	NbN M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
										•	1100°C, 1 h/ água/900°C, 280 h/ ar	ferrita + σ fase σ	
										•	solução A, +300mV, 15° solução E, +350 mV, 1°	solução E, +350 mV, 1°	

tabela 5: parâmetros para ataque potenciosático de diferentes materiais e microconstituintes (referência 14).

② eletrólito, potencial (com relação ao eletrodo de Calomelano saturado - ECS) e tempo de ataque.

Solução A: 40% de hidróxido de sódio; solução B: 10% de acetato de amônio; solução C: 10% de carbonato de sódio;  
procedimento D: enxágue em solução 10% de ácido clorídrico; solução E: 20% de ácido de sódio; solução F: 10% de hidróxido de sódio.  
\* balanço.

\*\* não especificado.

## AÇO EM ESTUDO

Foi selecionado para este estudo o aço VND, de fabricação da Aços Villares SA. Equivalente ao aço AISI O1 (a composição química nominal pode ser encontrada na tabela 6), é geralmente utilizado na confecção de ferramentas e matrizes para trabalho a frio.

aço	% C	% Si	% Mn	% Cr	% W	% V
VND	0.95	---	1.25	0.50	0.50	0.12
AISI O1	0.95	0.25	1.20	0.50	0.50	0.20*

tabela 6: composição química nominal do aço VND e de seu equivalente (AISI O1).

Essencialmente um aço alto carbono com pequenas adições de elementos de liga, apresenta baixas temperaturas de austenitzação, o que implica em baixas distorções nos tratamentos térmicos e torna este aço praticamente isento de trincas na têmpera de peças com seções intrincadas<sup>(15,16)</sup>. As pequenas adições de elementos de liga propiciam elevada temperabilidade e, devido ao elevado teor de carbono, é muito resistente à abrasão; em contrapartida, a resistência ao revenido (amolecimento a elevadas temperaturas) é baixa<sup>(17)</sup>.

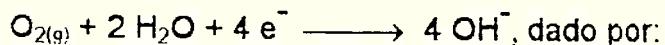
Recozido, este aço apresenta-se formado por ferrita e carbonetos (basicamente  $\text{Fe}_3\text{C}$ , mas com uma certa quantidade de carbonetos de elementos de liga - Cr, W e V - e alguns carbonetos primários). A temperaturas normais de austenitzação, boa parte dos carbonetos não são dissolvidos; elevando-se a temperatura de austenitzação promove-se, além do crescimento de grãos, aumento na dissolução de carbonetos secundários e elementos de liga. Na têmpera subsequente aumentam as chances de ocorrência de trincas, além de haver aumento na fração de austenita retida presente. Nota-se que nem mesmo tratamentos sub-zero subsequentes propiciam a total transformação desta austenita em martensita. Roberts e Cary<sup>(15)</sup> reportam que, mesmo nas temperaturas convencionais de austenitzação do aço AISI O1 ( $788^\circ\text{C}$ ), encontra-se, após têmpera em óleo ( $20^\circ\text{C}$ ), até 8,5% de austenita retida; após resfriamento em nitrogênio líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ), encontra-se até 5,5% desta fase presente na microestrutura.

\* elemento opcional.

## ELETROLITO EM ESTUDO

O eletrólito utilizado no presente estudo é uma solução aquosa 10 N de hidróxido de sódio, naturalmente aerada, que apresenta  $\text{pH} \approx 13,5$ . A escolha justifica-se pelos inúmeros trabalhos que utilizaram esta solução (ou soluções semelhantes, como 40% NaOH) na pesquisa de ataques potenciosistáticos<sup>(3,7,11,12,14,18,19,20,21)</sup>, inclusive no ataque a aços-ferramenta. A solução foi preparada utilizando água destilada e deionizada, para evitar contaminações que prejudiquem a obtenção e interpretação dos resultados.

Além das características já mencionadas, pode-se obter o potencial de equilíbrio da reação de redução do oxigênio,



$$E_{\text{O}/\text{OH}^-}^{\circ} = 1,23 + 0,015 \cdot \log P_{\text{O}_2} - 0,059 \cdot \text{pH}$$

Assumindo que o oxigênio está presente na forma de "bolhas", com  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ , tem-se:

$$E_{\text{O}/\text{OH}^-}^{\circ} = 1,23 - 0,059 \cdot 13,5$$

$$E_{\text{O}/\text{OH}^-} = +0,434 \text{ V}^{\circ} = +0,191 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS OBTIDOS

### Corpos-de-prova

Através de diferentes tratamentos térmicos, foram obtidos sete diferentes tipos de corpos-de-prova. Estes tiveram toda a superfície lixada até a condição de #600<sup>®</sup>, foram embutidos em resina de cura a frio, e então preparados metalograficamente até a condição superficial de 1  $\mu\text{m}$ , estando assim prontos para serem submetidos aos exames e ensaios. A verificação da obtenção das microestruturas desejadas é feita pela observação metalográfica dos corpos-de-prova após ataque com reativo de *Vilella* e *Nital* 10%. As micrografias estão identificadas de 1 a 7.

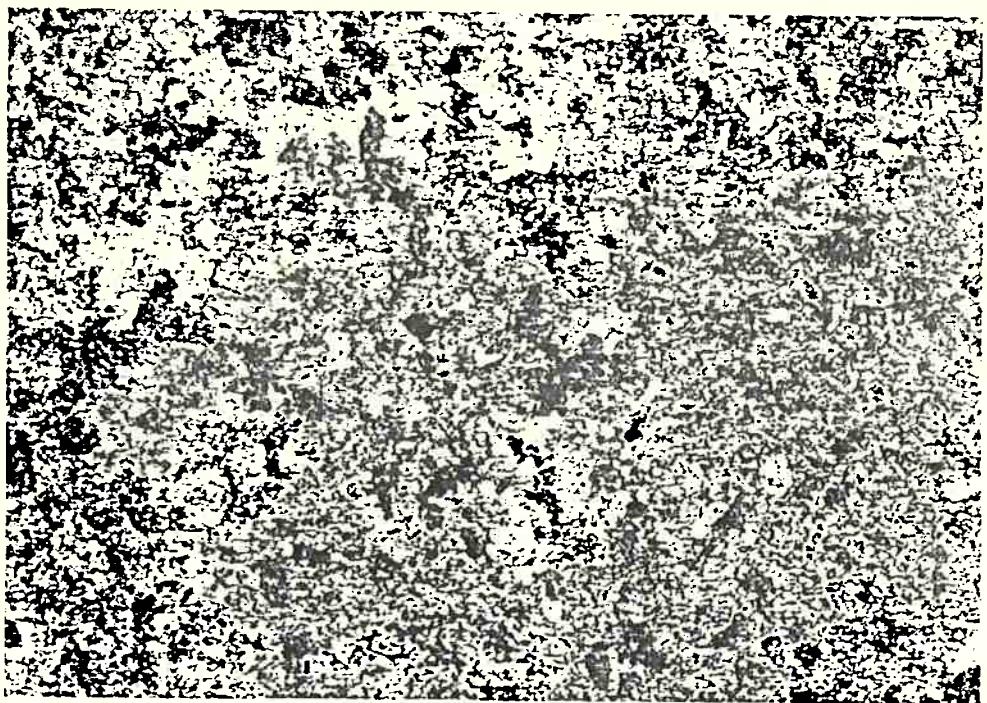
\* relativo ao eletrodo de hidrogênio.

® tal procedimento faz-se necessário para evitar a ocorrência de corrosão nas frestas que se estabeleceriam na superfície de contato do corpo-de-prova com a resina de embutimento. Tal ataque poderia alterar os resultados obtidos nas curvas de polarização e experimentos subsequentes.

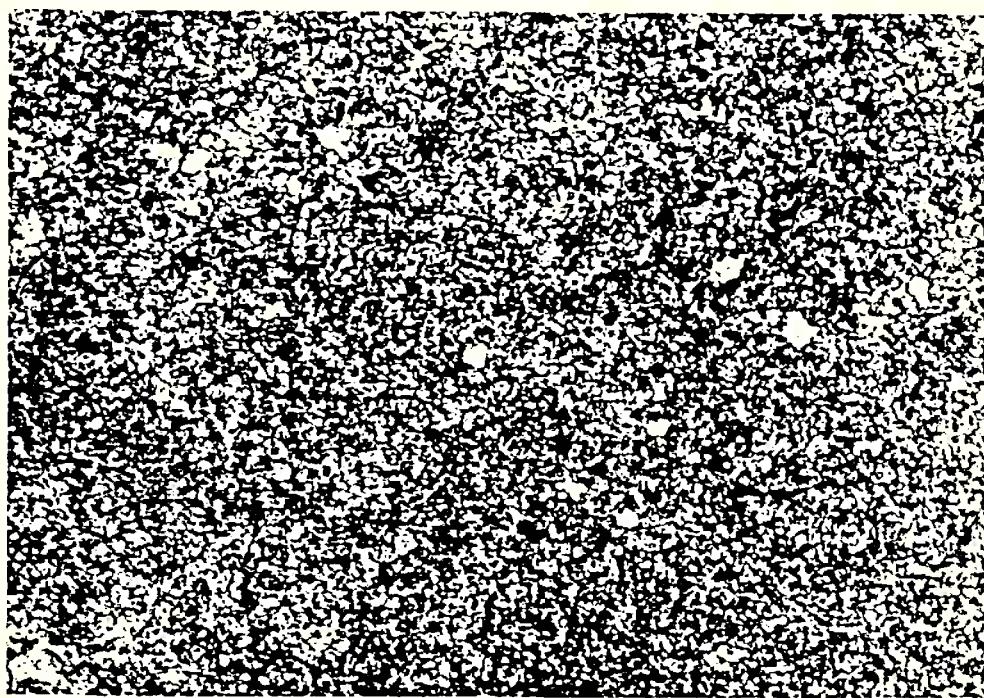
Na tabela 7 temos relacionados os sete tipos de corpos-de-prova, o tratamento térmico realizado e a microestrutura obtida.

IDENTIFICAÇÃO	TRATAMENTO TÉRMICO	MICROESTRUTURA
VND R	- amostra como recebida	- carbonetos primários e secundários em matriz ferrítica, 197 HB
VND 1	- austenitizado a 810°C por 1 h, témpera em óleo	- carbonetos primários e secundários em matriz martensítica, 67 HRc
VND 2	- austenitizado a 1025°C por 5 h, témpera em óleo	- martensita, austenita retida e carbonetos primários, 65 HRc
VND 3	- VND2 + témpera sub-zero em N <sub>2</sub> líquido	- martensita, austenita retida e carbonetos primários, 66 HRc
VND 4	- VND1 + revenido a 240°C por 2 h, resfr. em água	- carbonetos primários e secundários em matriz martensítica revenida, 64 HRc
VND 5	- VND2 + revenido a 240°C por 2 h, resfr. em água	- martensita revenida, austenita retida e carbonetos primários, 60 HRc
VND 6	- VND3 + revenido a 240°C por 2 h, resfr. em água	- martensita revenida, austenita retida e carbonetos primários, 63 HRc

tabela 7: identificação dos sete diferentes corpos-de-prova deste estudo, e descrição das microestruturas.

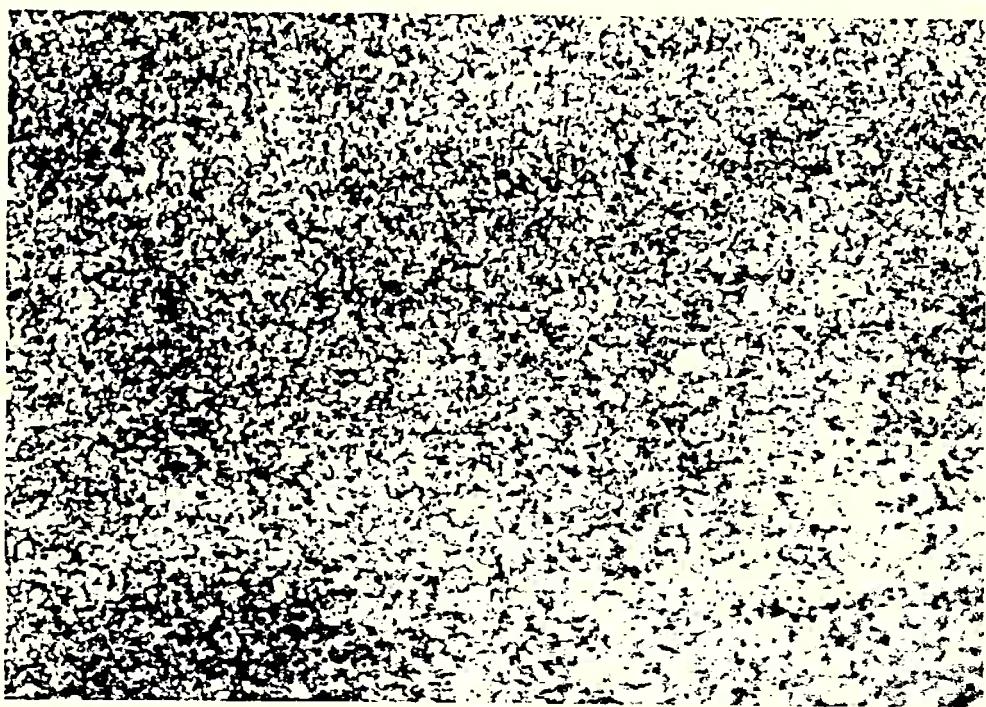


(a)

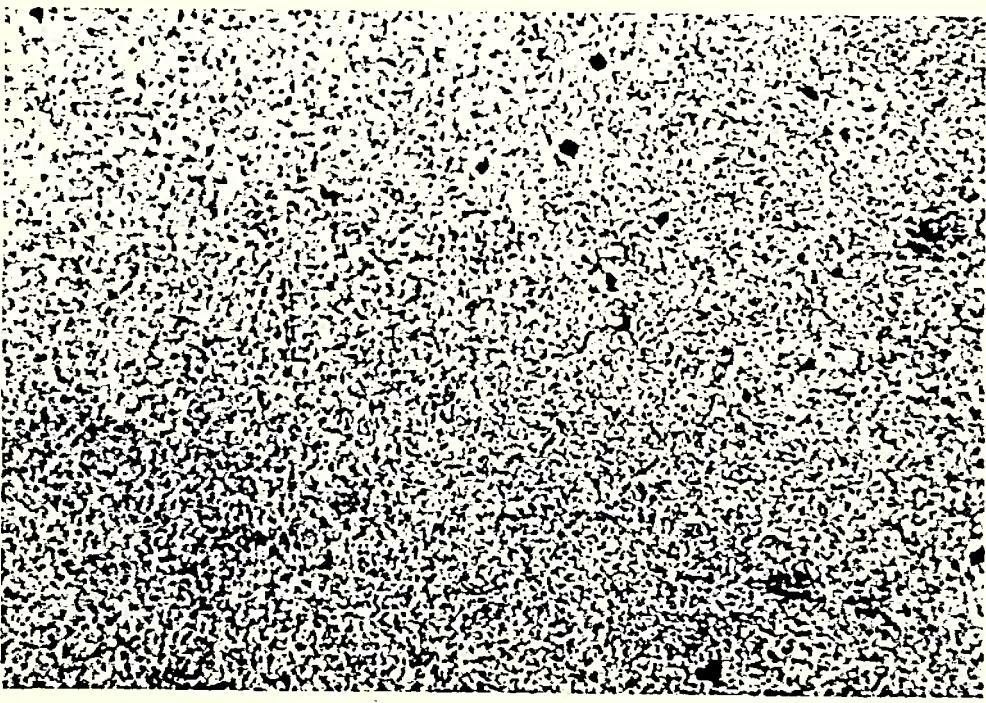


(b)

*micrografia 1: corpo-de-prova VNDR. Carbonetos primários e secundários em matriz ferrítica. Aumento: 360x. Ataques: (a) Vilella; (b) Nital 10%.*

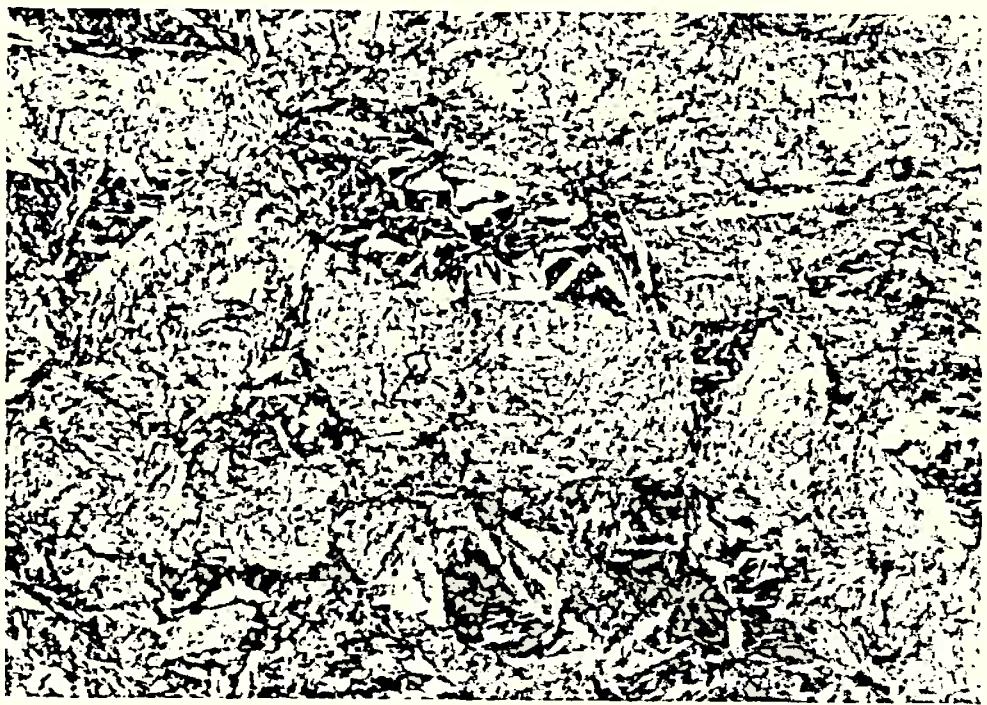


(a)

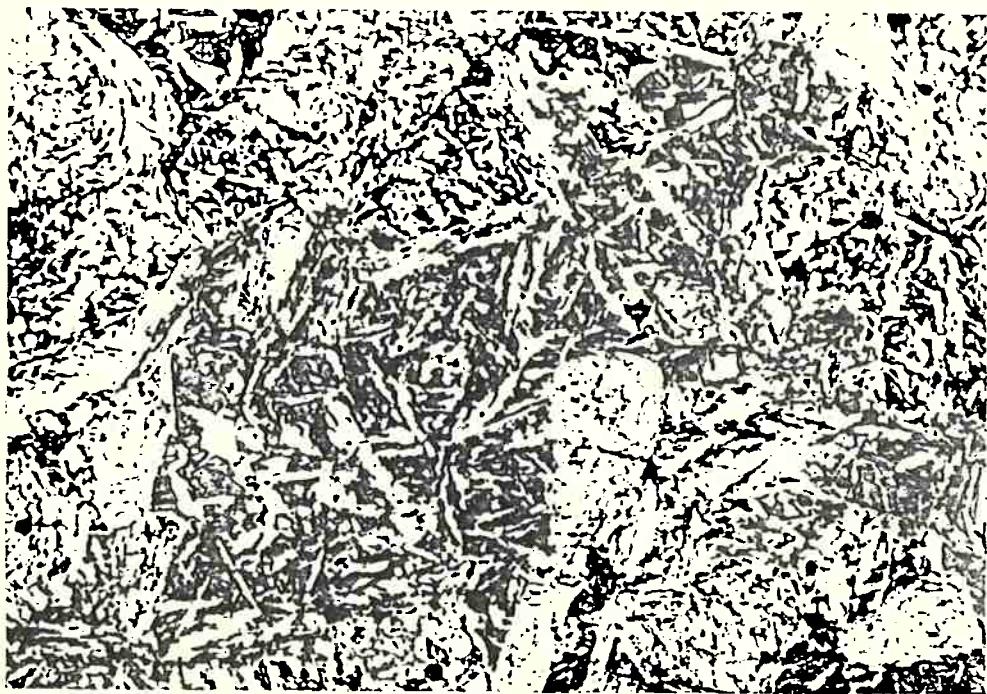


(b)

*micrografia 2: corpo-de-prova VND1. Carbonetos primários e secundários em matriz martensítica. Aumento: 360x. Ataques: (a) Vilella; (b) Nital 10%.*

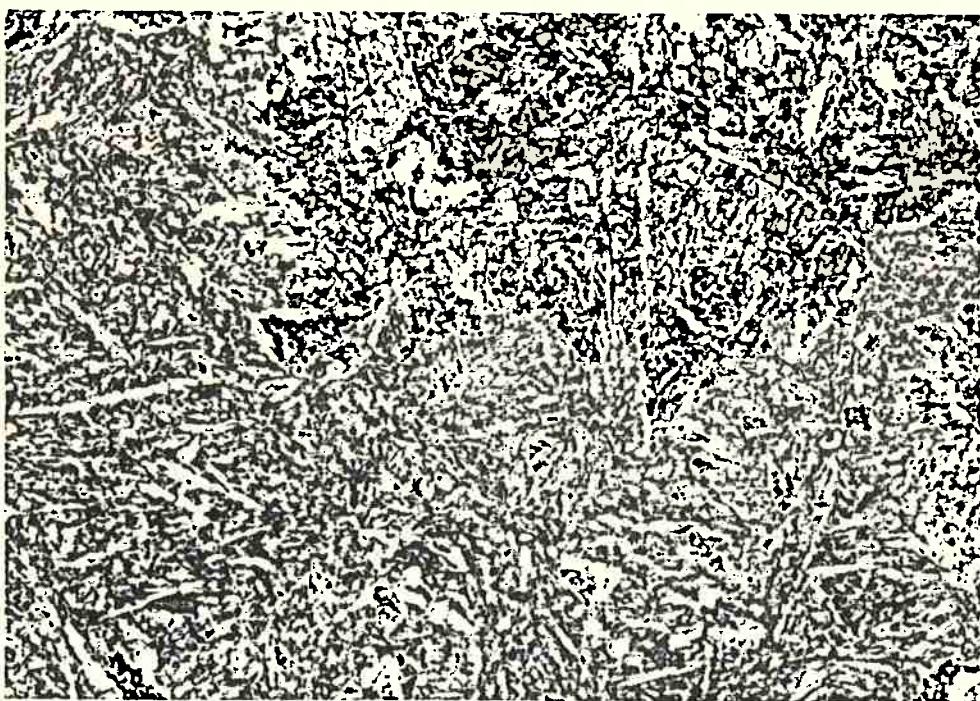


(a)

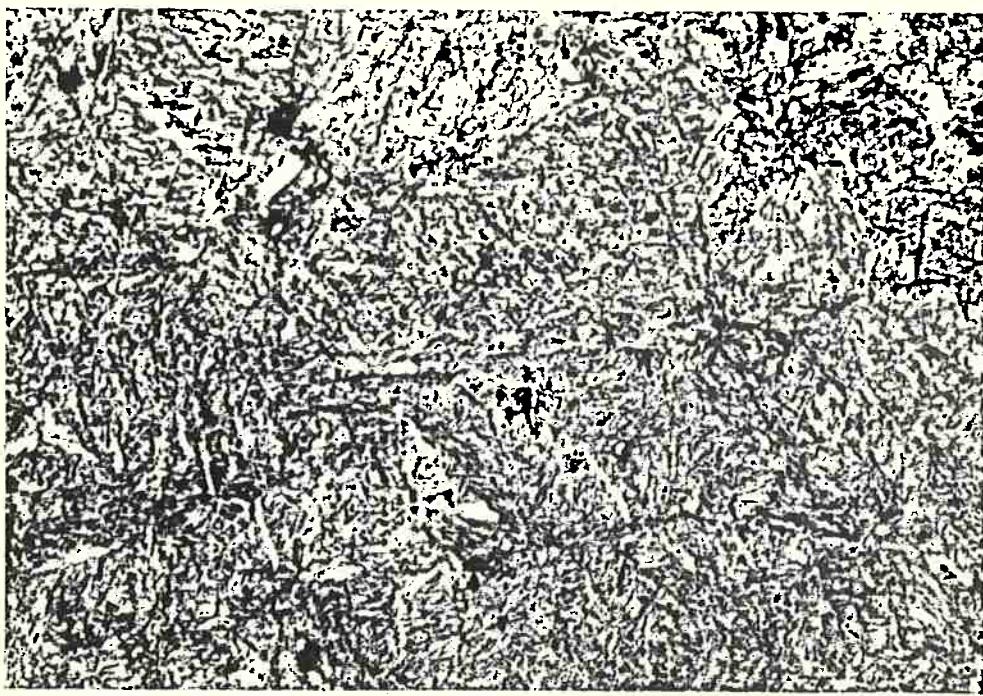


(b)

micrografia 3: corpo-de-prova VND2. Martensita, austenita retida e carbonetos primários. Aumento: 360x. Ataques: (a) Vilella; (b) Nital 10%.

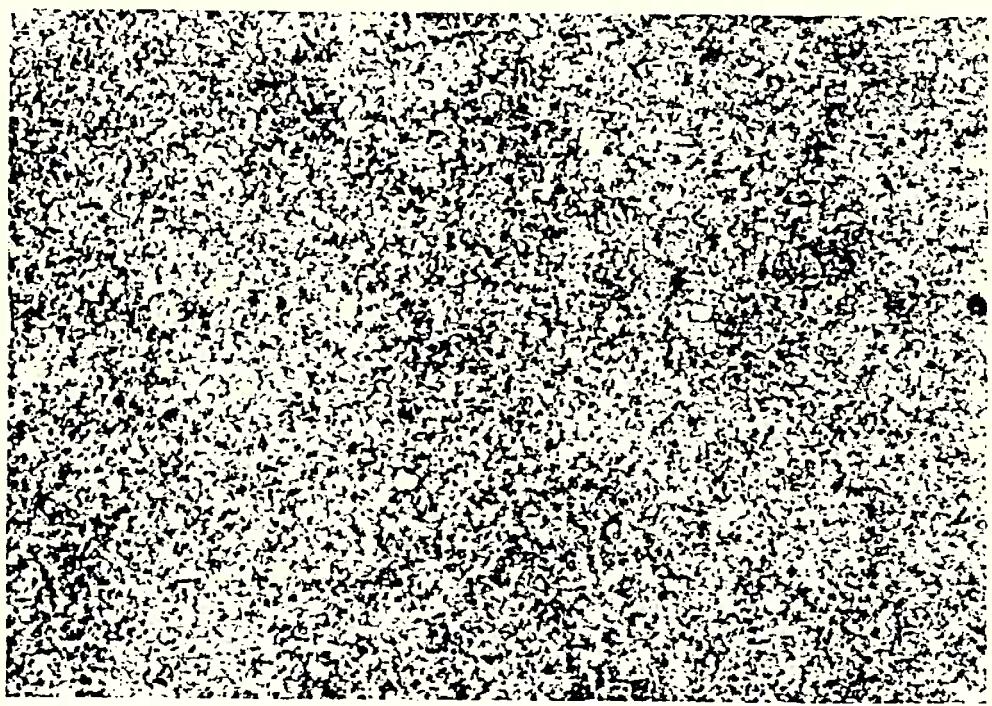


(a)

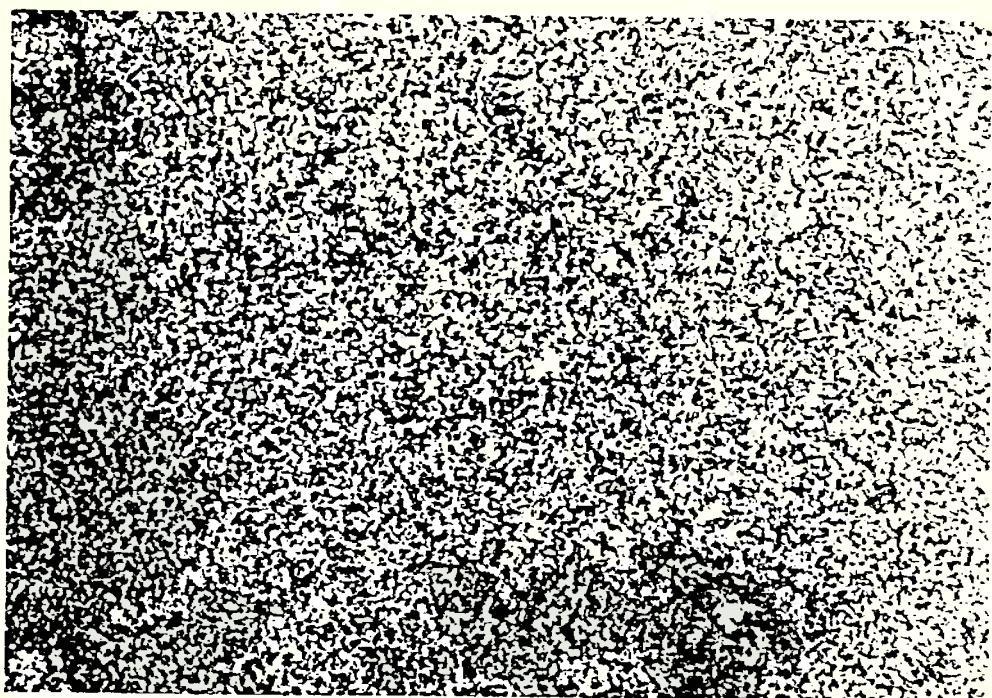


(b)

*micrografia 4: corpo-de-prova VND3. Martensita, austenita retida e carbonetos primários. Aumento: 360x. Ataques: (a) Vilella; (b) Nital 10%.*

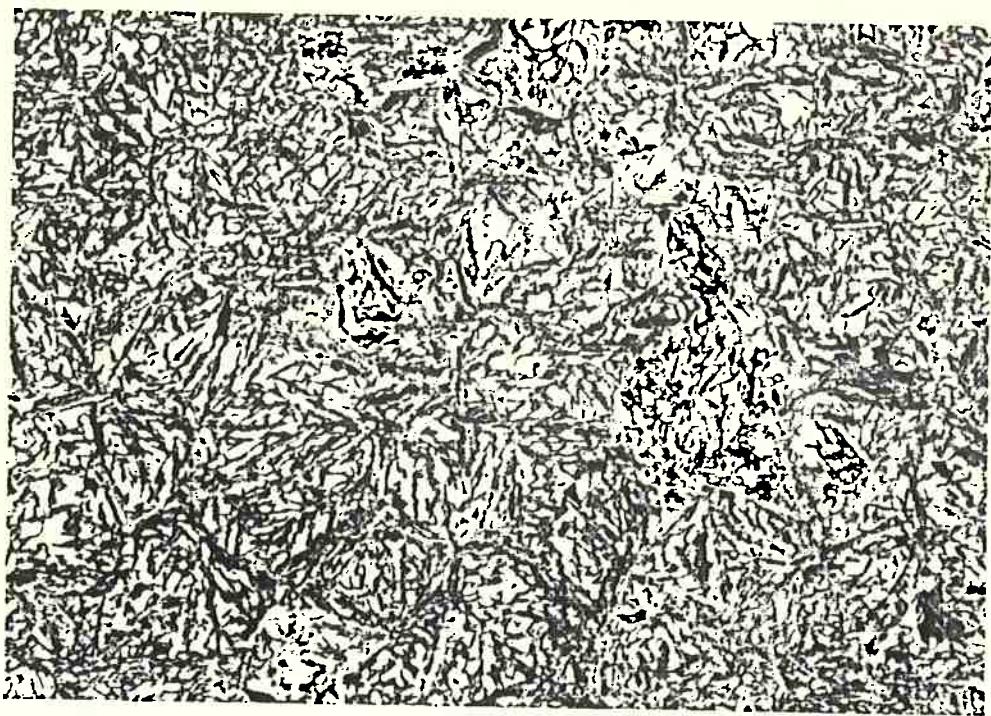


(a)

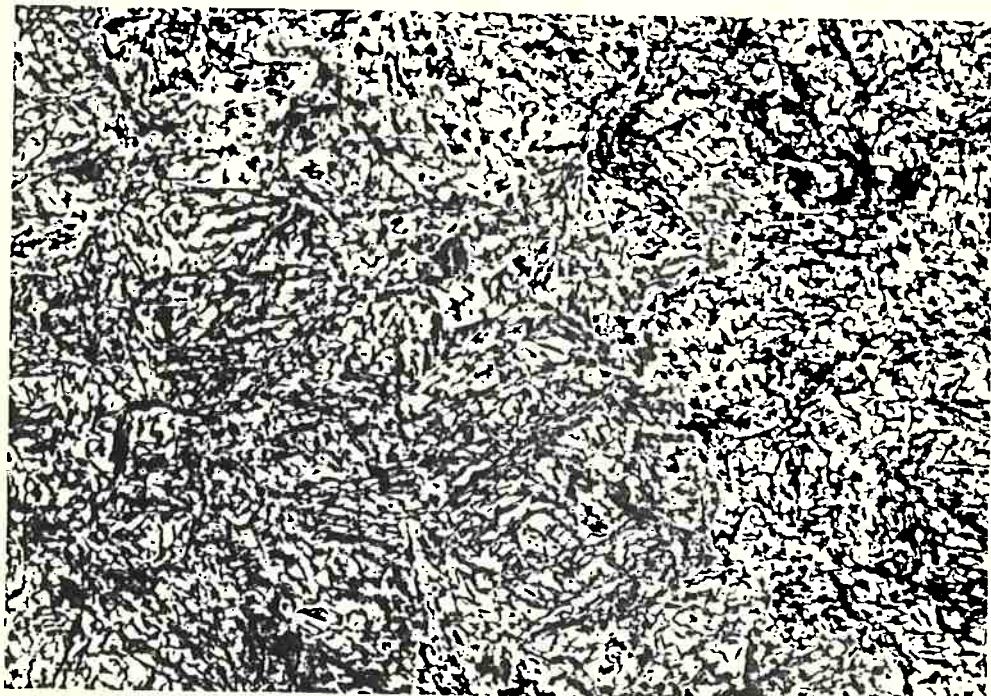


(b)

*micrografia 5: corpo-de-prova VND4. Carbonetos primários e secundários em matriz martensítica revenida. Aumento: 360x. Ataques: (a) Vilella; (b) Nital 10%.*

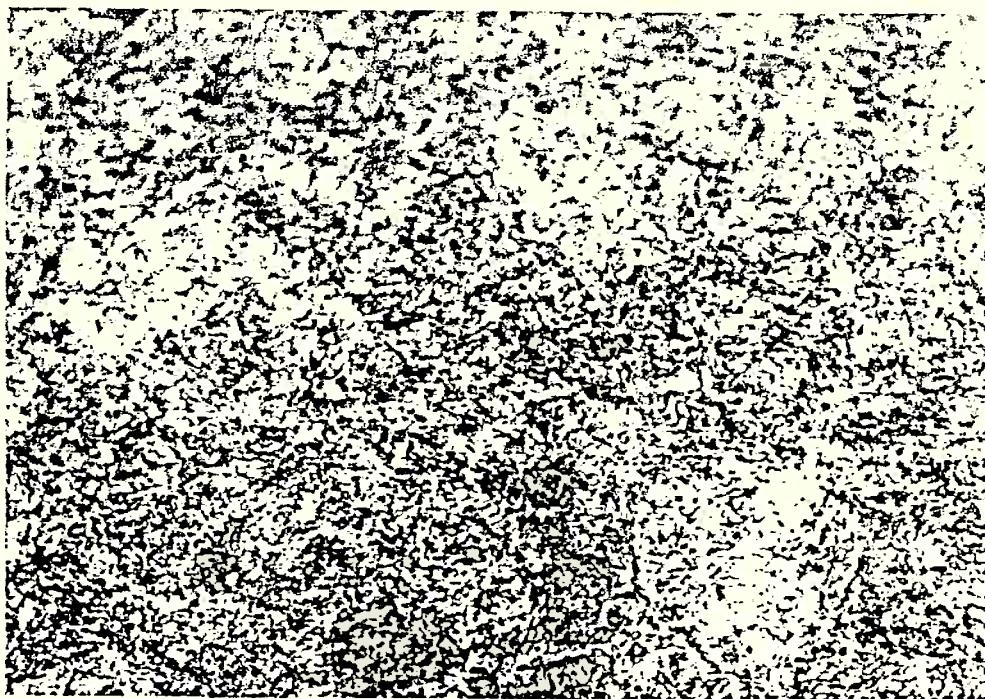


(a)

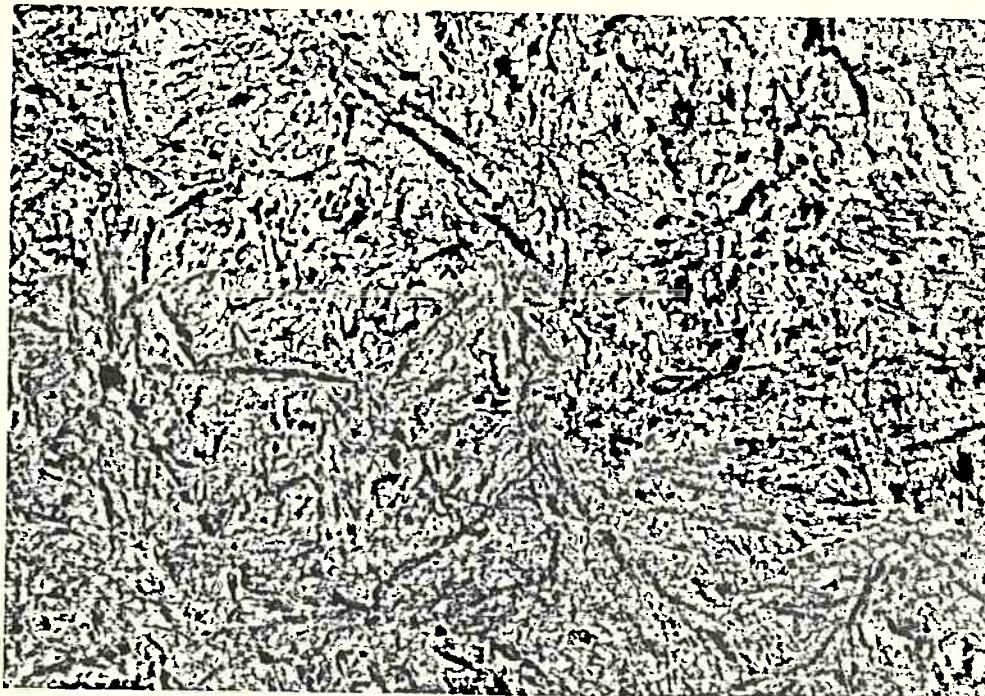


(b)

*micrografia 6: corpo-de-prova VND5. Martensita revenida, austenita retida e carbonetos primários. Aumento: 360x. Ataques: (a) Vilella; (b) Nital 10%.*



(a)



(b)

micrografia 7: corpo-de-prova VND6. Martensita revenida, austenita retida e carbonetos primários. Aumento: 360x. Ataques: (a) Vilella; (b) Nital 10%.

## Estudo potenciodinâmico

A existência de corpos-de-prova praticamente unifásicos (VND1 e VND4 - martensíticos e VNDR - ferrítico) levou ao estudo potenciodinâmico para a seleção de potenciais de ataque (método 1 já descrito anteriormente) na tentativa de se obter potenciais para ataque seletivo das fases, ou seja, potenciais diferentes, na região anódica, associados a máximos de corrente de dissolução anódica para cada uma das fases descritas. Do mesmo modo, pela comparação das curvas de polarização dos corpos-de-prova martensíticos e dos martensíticos com austenita retida (VND2, VND3, VND5 e VND6), tentou-se obter potenciais para o ataque da austenita retida presente. A existência de corpos-de-prova revenidos permite a comparação da resposta de ataque destes com os corpos-de-prova brutos de têmpera, bem como da resposta dos ataques em função do tratamento térmico e dos tempos de ataque.

Para tanto, foram levantadas as curvas de polarização para os sete corpos-de-prova. O potencial foi variado de -1250 mVECS até +1400 mVECS numa velocidade de varrimento constante de 1 mV / s\*. A temperatura da solução naturalmente aerada 10 N de hidróxido de sódio foi mantida entre 20 e 25°C. Na tentativa de evitar a ocorrência de alguma alteração superficial nos corpos-de-prova, estes foram polidos até a condição superficial de 1 µm e imediatamente submetidos ao procedimento de polarização. Foram levantadas cinco curvas de polarização para cada corpo-de-prova, para verificar a reprodutibilidade das mesmas. As curvas obtidas encontram-se nas figuras 6 a 12.

Foram também registradas as micrografias obtidas após a obtenção das curvas de polarização de cada corpo-de-prova; tais micrografias estão identificadas de 8 a 14.

Comparando as curvas de polarização, pode-se notar que não existem diferenças significativas nos máximos de corrente anódica que permitem a seleção de potenciais para o ataque seletivo dos microconstituintes encontrados nos corpos-de-prova. Na figura 13 nota-se a proximidade destes potenciais, inviabilizando-os como potenciais de ataque seletivo desta ou daquela fase.

---

\* esta velocidade de varrimento tem sido adotada em diversos trabalhos já realizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

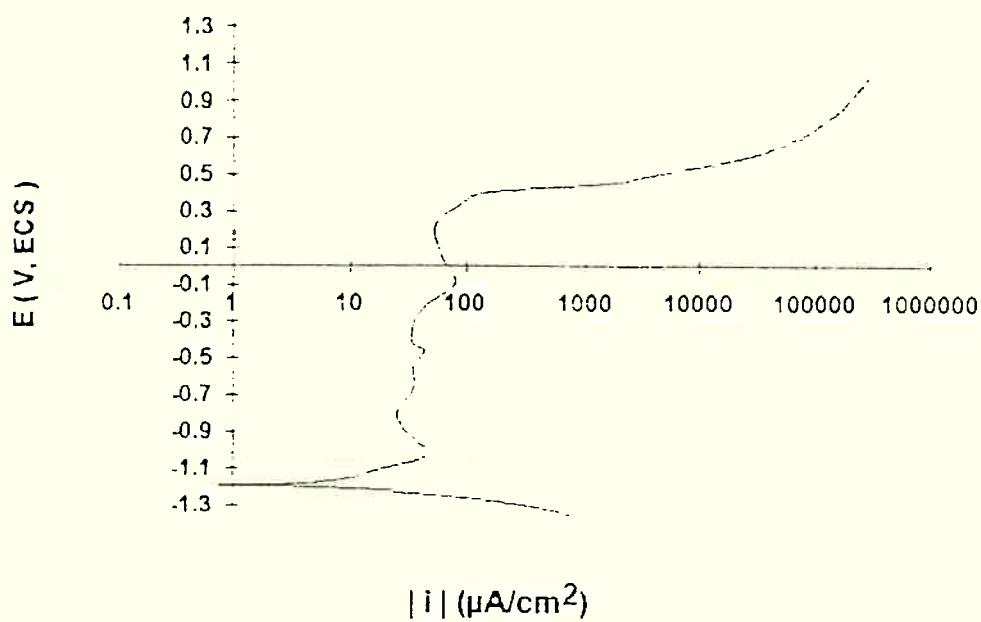
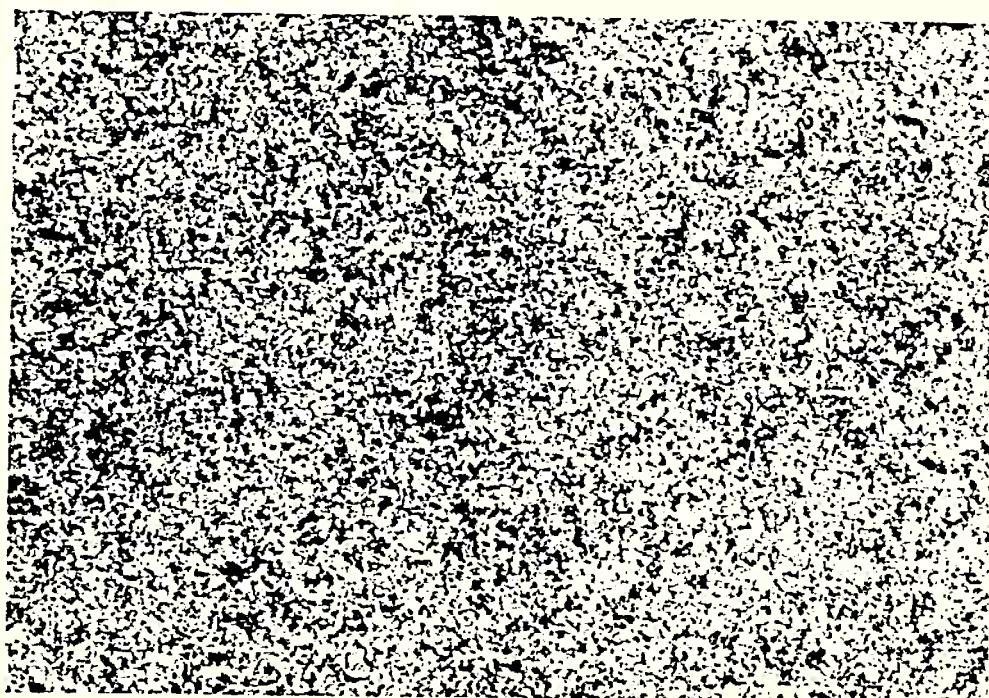


figura 6: curva de polarização para o corpo-de-prova VNDR, em solução 10 N de hidróxido de sódio.



micrografia 8: corpo-de-prova VNDR, após polarização como descrita na fig. 6.  
Aumento: 360x.

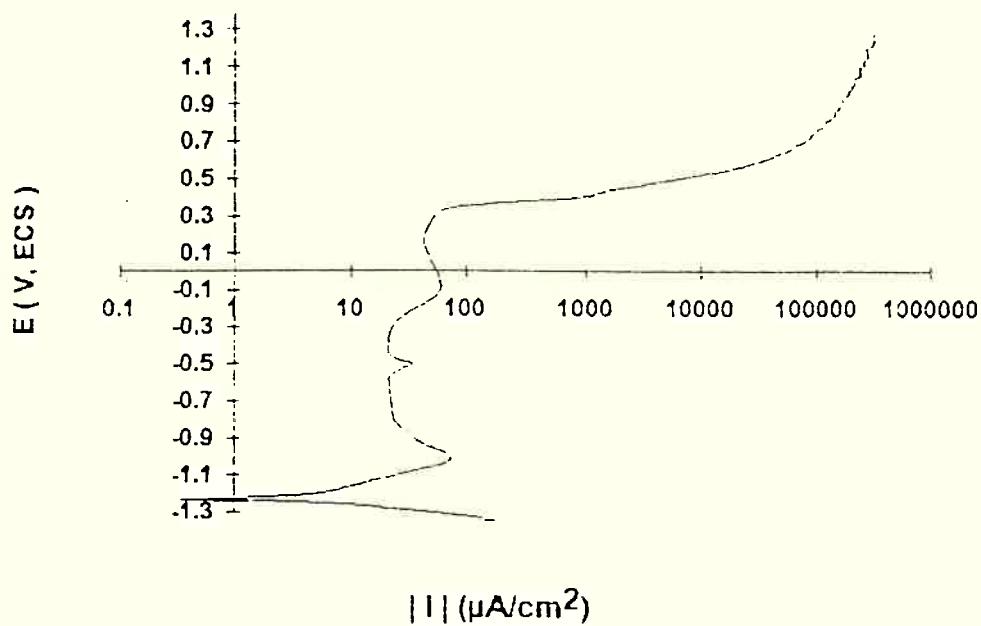
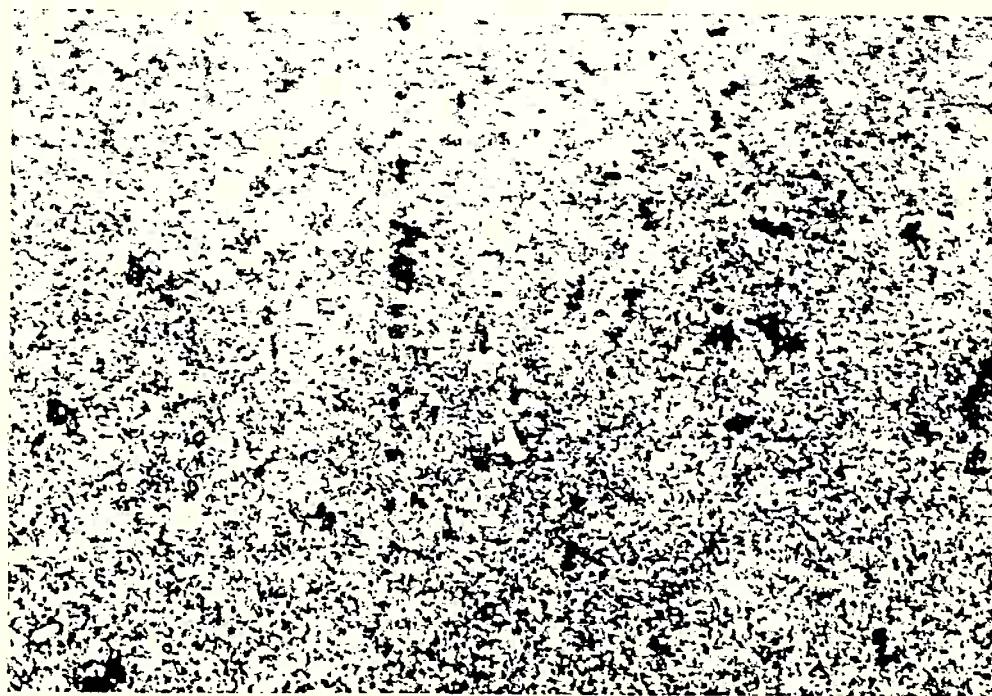
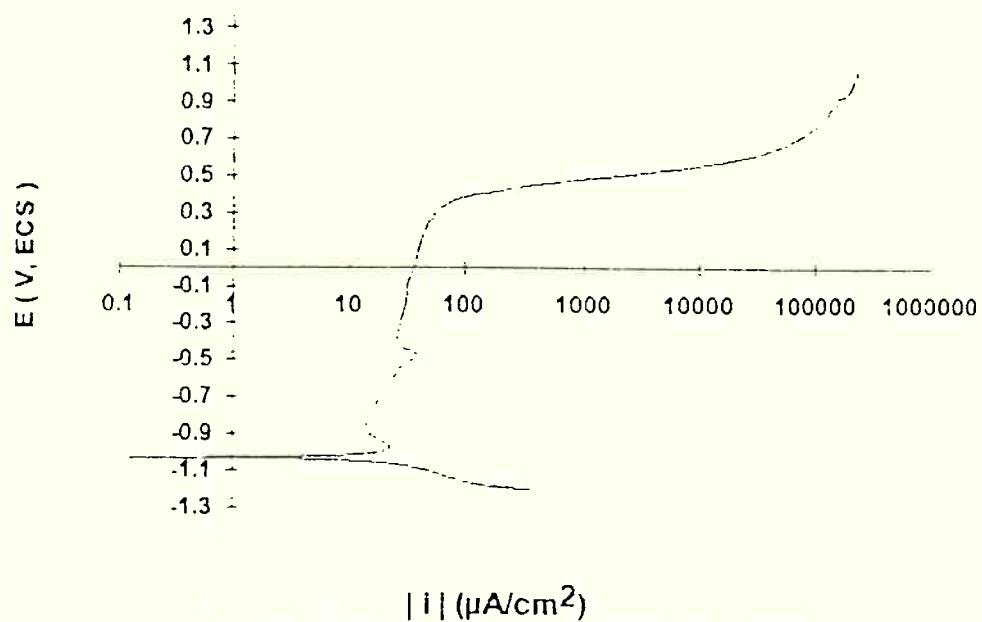


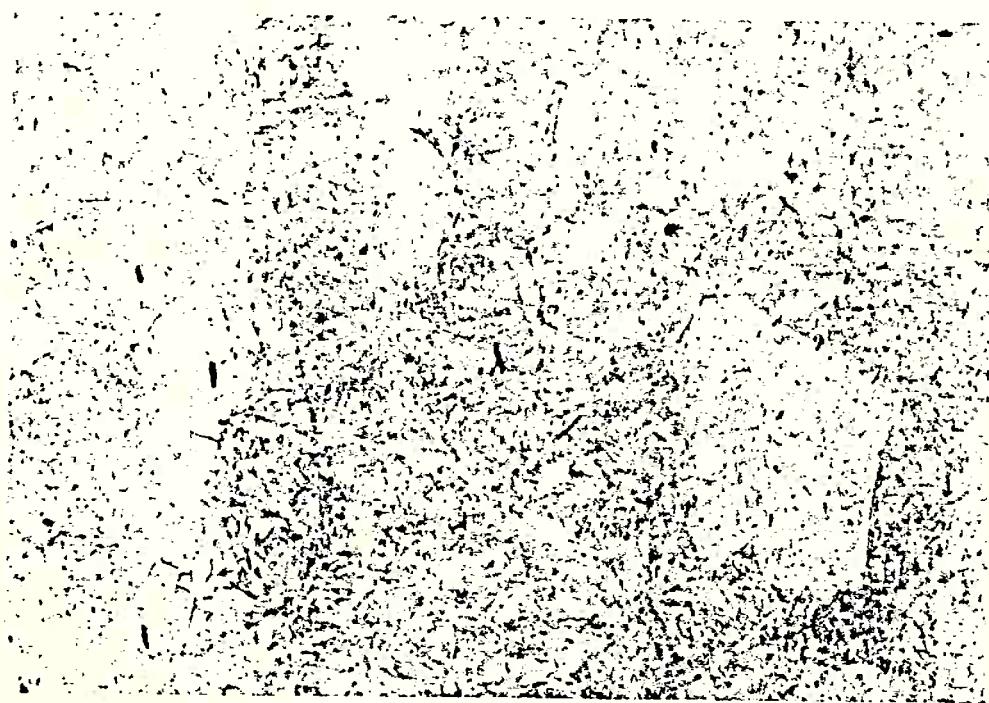
figura 7: curva de polarização para o corpo-de-prova VND1, em solução 10 N de hidróxido de sódio.



micrografia 9: corpo-de-prova VND1, após polarização como descrita na fig. 7.  
Aumento: 360x.



*figura 8: curva de polarização para o corpo-de-prova VND2, em solução 10 N de hidróxido de sódio.*



*micrografia 10: corpo-de-prova VND2, após polarização como descrita na fig. 8.  
Aumento: 360x.*

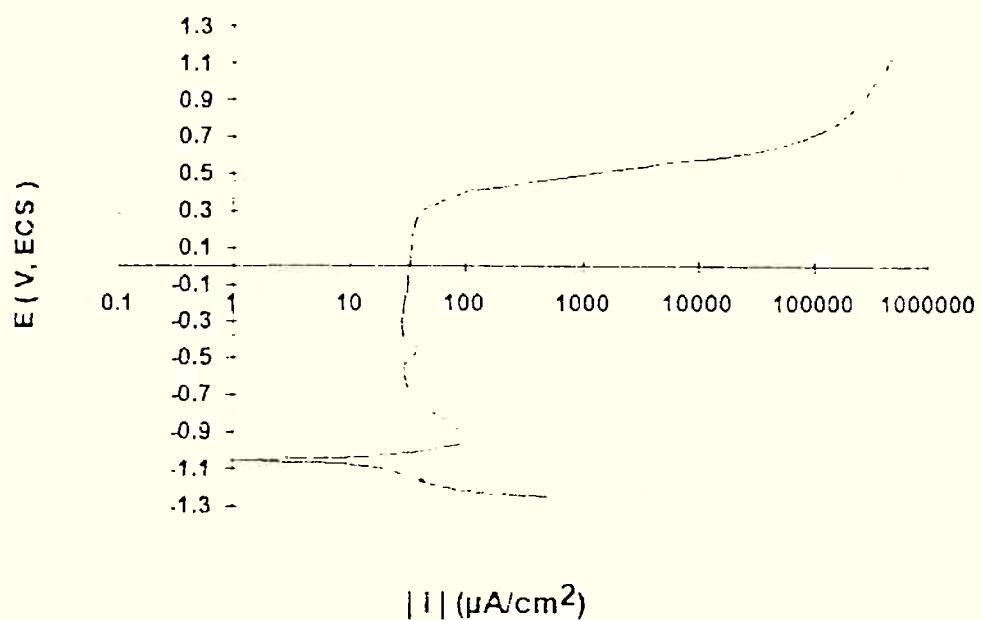


figura 9: curva de polarização para o corpo-de-prova VND3, em solução 10 N de hidróxido de sódio.



micrografia 11: corpo-de-prova VND3, após polarização como descrita na fig. 9.  
Aumento: 360x.

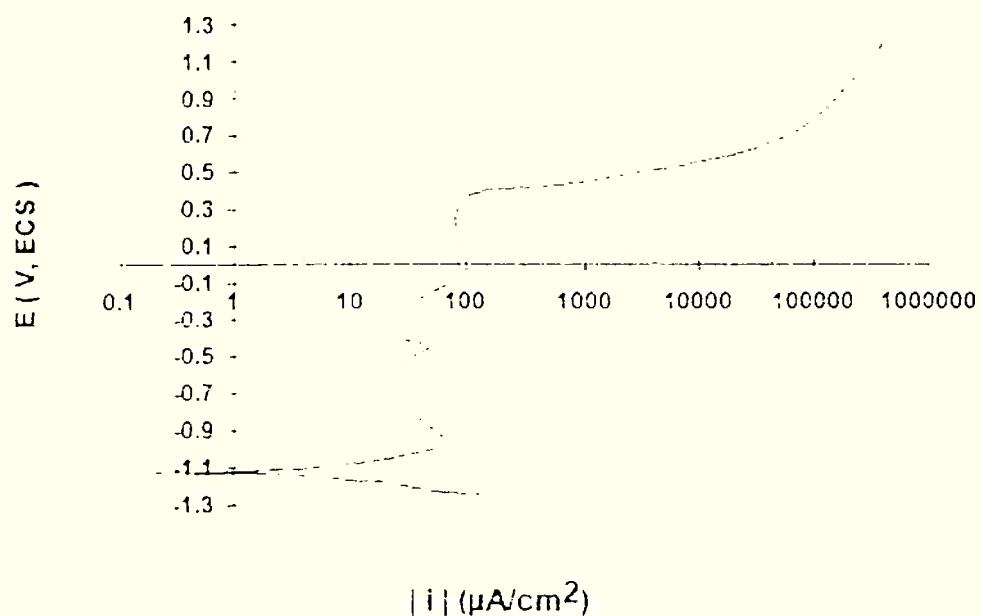
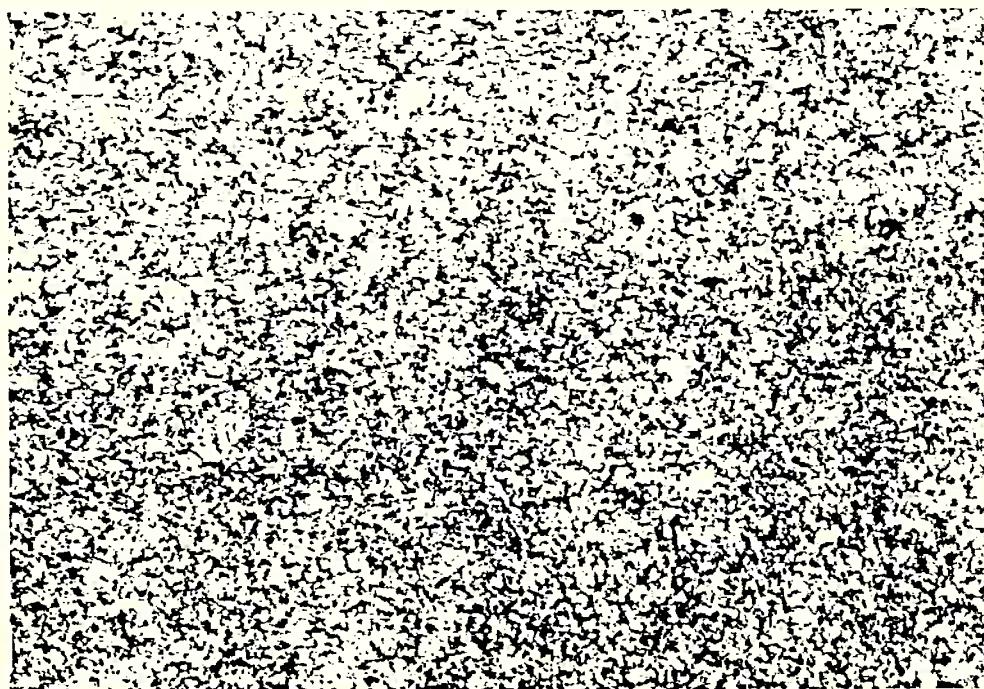


figura 10: curva de polarização para o corpo-de-prova VND4, em solução 10 N de hidróxido de sódio



micrografia 12: corpo-de-prova VND4, após polarização como descrita na fig 10.  
Aumento: 360x.

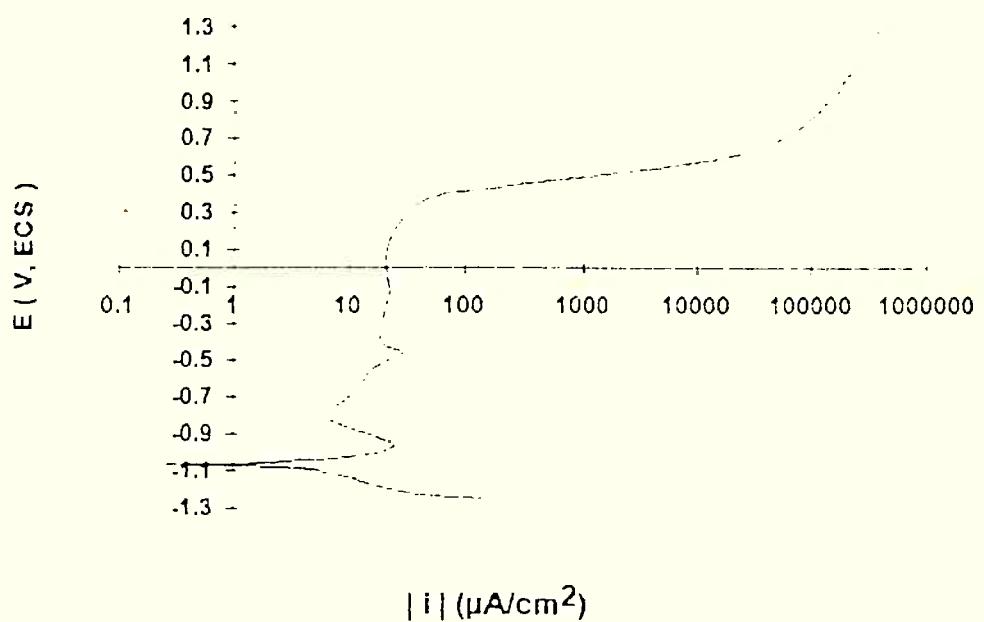
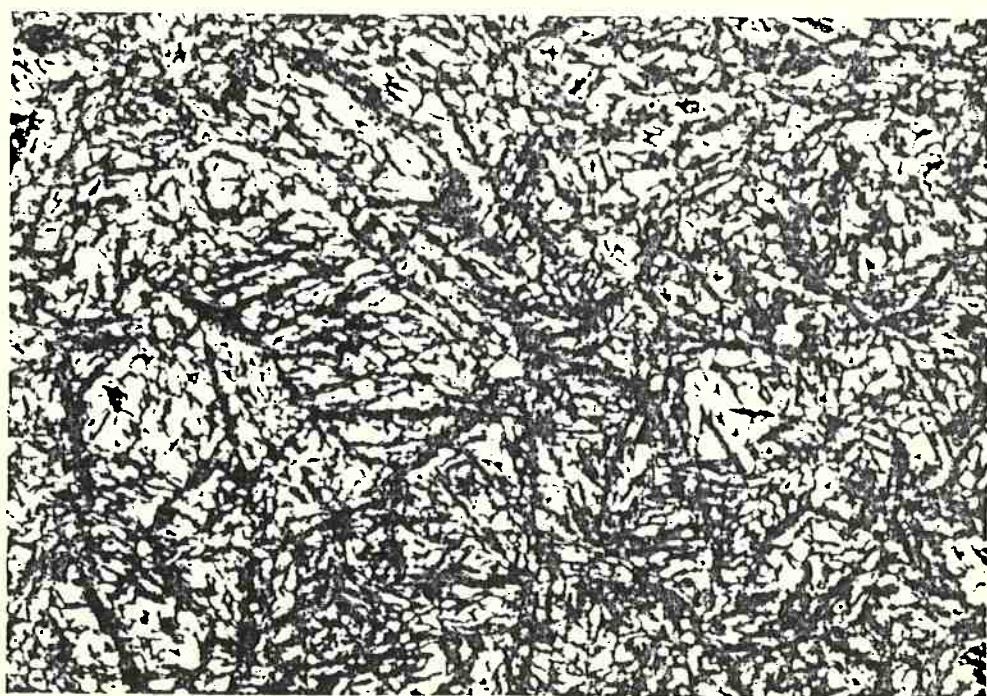


figura 11: curva de polarização para o corpo-de-prova VND5, em solução 10 N de hidróxido de sódio.



micrografia 13: corpo-de-prova VND5, após polarização como descrita na fig 11.  
Aumento: 360x.

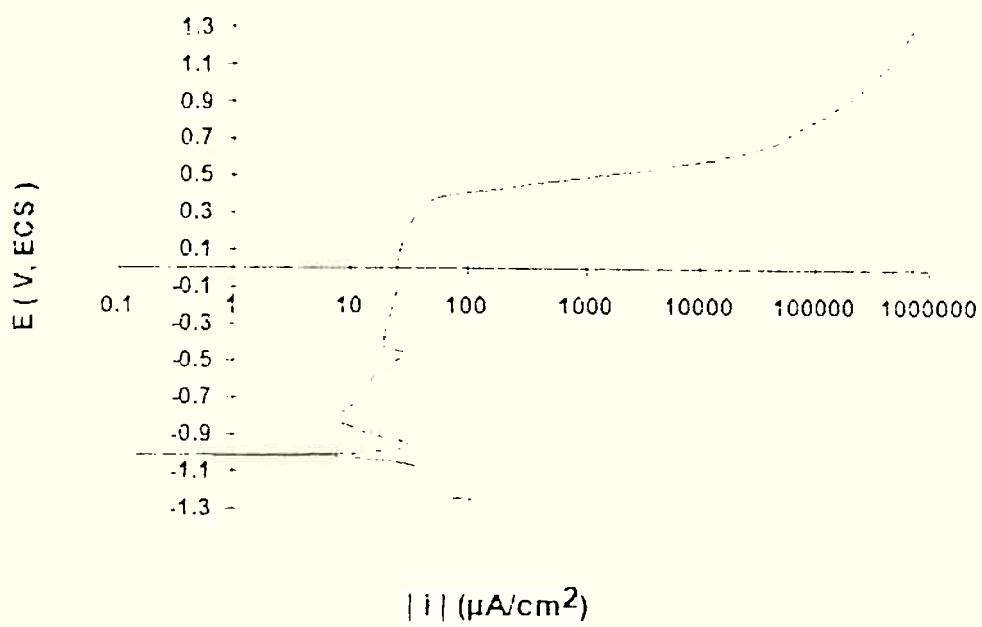
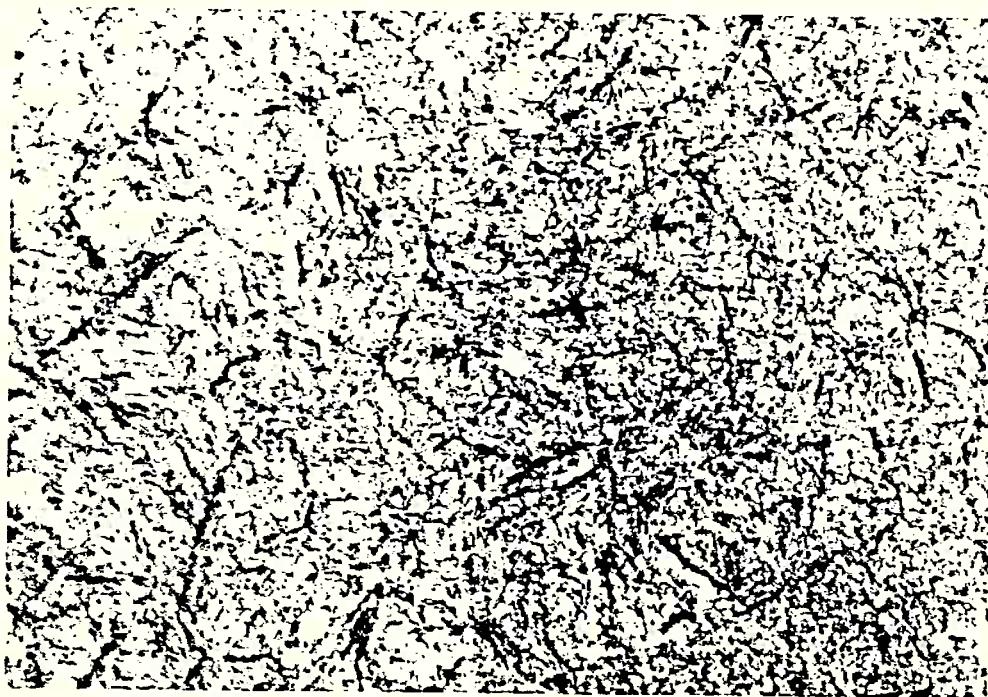


figura 12: curva de polarização para o corpo-de-prova VND6, em solução 10 N de hidróxido de sódio.



micrografia 14: corpo-de-prova VND6, após polarização como descrita na fig 12.  
Aumento: 360x.

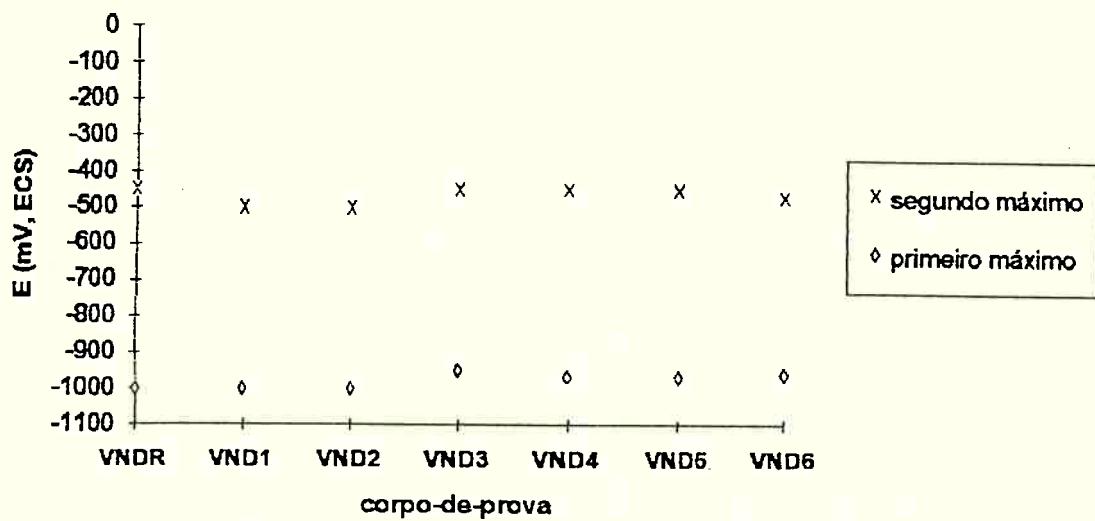


figura 13: comparação dos potenciais em que ocorrem os máximos de densidade de corrente anódica para cada um dos corpos-de-prova do presente estudo.

Nota-se, todavia, a presença de um terceiro máximo de corrente anódica nas curvas relacionadas aos corpos-de-prova VNDR, VND1 e VND4, em valores próximos de -100 mVECS. Contudo, ataques neste potencial, conduzidos por até uma hora em corpos-de-prova preparados superficialmente até a condição 1  $\mu\text{m}$ , não provocaram resposta: a superfície apresentou-se idêntica ao estado inicial (polida).

### Estudo exploratório

Como o estudo comparativo das curvas de polarização não trouxe evidências para a identificação de possíveis potenciais para ataque seletivo de alguma fase, procedeu-se a estudo exploratório nas faixas de potencial que poderiam fornecer resposta como potenciais de ataque.

O estudo na região anódica passiva foi, contudo, descartado, já que no sistema deste trabalho não foi observada a formação de películas passivas capazes de fornecer contraste por cores. A deposição de películas através de precipitação de componentes da solução (como no trabalho de Grützner e Schüeller<sup>7)</sup> já citado, onde película de  $\text{PbO}_2$  formava-se na superfície dos corpos-de-prova, resultado de reações eletroquímicas com a solução de acetato de chumbo) também não é possível devido à natureza da solução deste trabalho.

Assim, procurou-se realizar ataques no primeiro e segundo máximos de corrente anódica, mas não se obteve ataque da microestrutura: os corpos-de-prova, após receberem a preparação metalográfica já descrita, eram submetidos aos potenciais relacionados aos máximos de corrente (adotando-se valores de -1000 mVECS e -450 mVECS para o primeiro e segundo máximos, respectivamente). Na figura 14 tem-se um exemplo típico de como se comportou a densidade de corrente em função do tempo de ataque nestas condições. No ataque aos corpos-de-prova VNDR, VND1 e VND4 a -100mVECS, como já citado anteriormente, o comportamento da densidade de corrente em função do tempo de ataque também é equivalente ao esquematizado na figura 14.

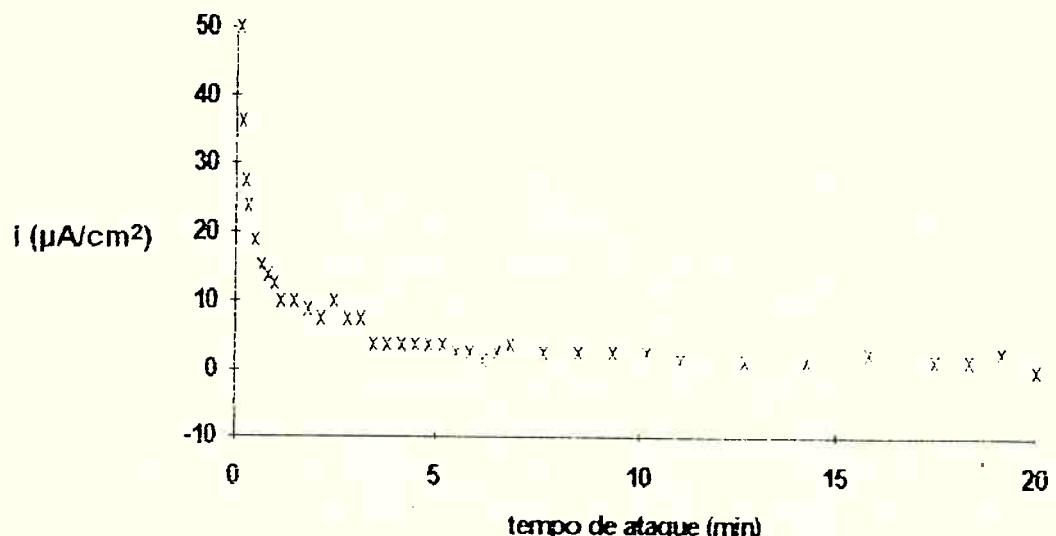
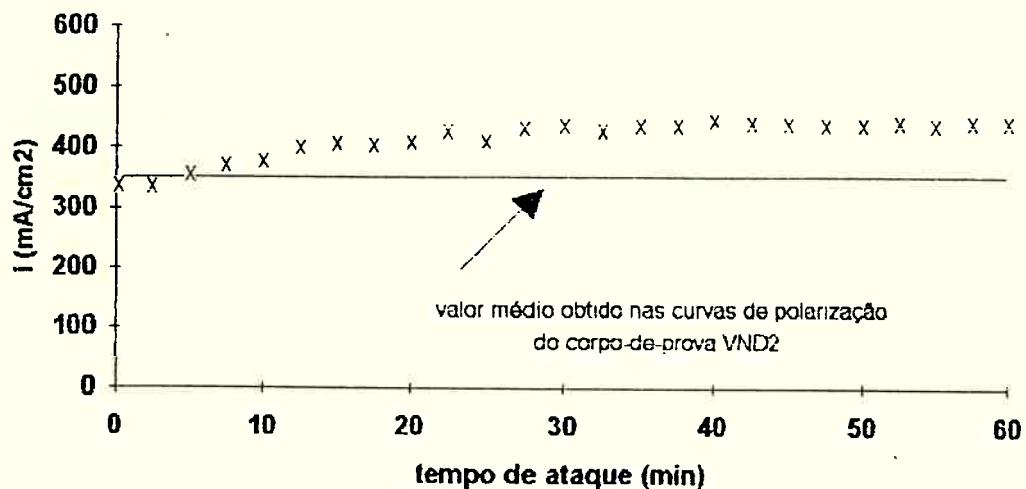


figura 14: curva densidade de corrente vs. tempo de ataque no ataque ao corpo-de-prova identificado como VND1, submetido a um potencial de -1000 mVECS.

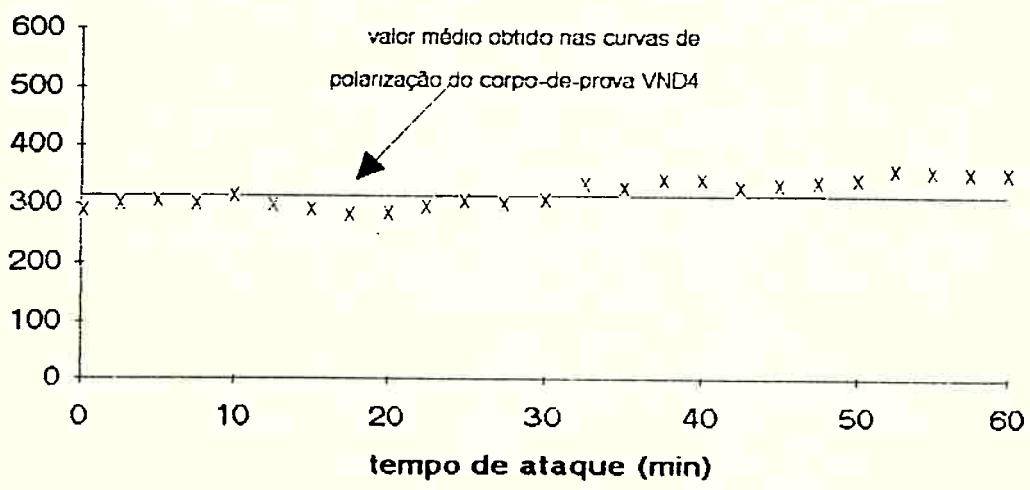
Iniciou-se, então, pesquisa nos potenciais da região transpassiva. Os corpos-de-prova foram submetidos a potenciais desta região (no intervalo de +700 mVECS a +1400 mVECS) distantes entre si 50 mV, por períodos de 10 minutos a uma hora.

As melhores respostas ao ataque foram obtidas no intervalo de potencial de +900 mVECS a +1100 mVECS; foram então realizados ataques de 10 minutos e de 1 hora para cada um dos corpos-de-prova, submetendo-os a +1000 mVECS na solução mantida entre 20 e 25 °C. Os corpos-de-prova exibiram ataque generalizado da microestrutura, a exceção dos identificados como VND2 e VND3: quando submetidos ao ataque de 10 minutos, não apresentaram ataque; em uma

hora, o ataque revelou os antigos contornos de grão austeníticos. Os resultados destes ataques encontram-se nas micrografias 15 a 21. Vale salientar que durante os ataques na região transpassiva a densidade de corrente anódica manteve-se praticamente constante, e dentro dos valores indicados pelas curvas de polarização (figura 15).

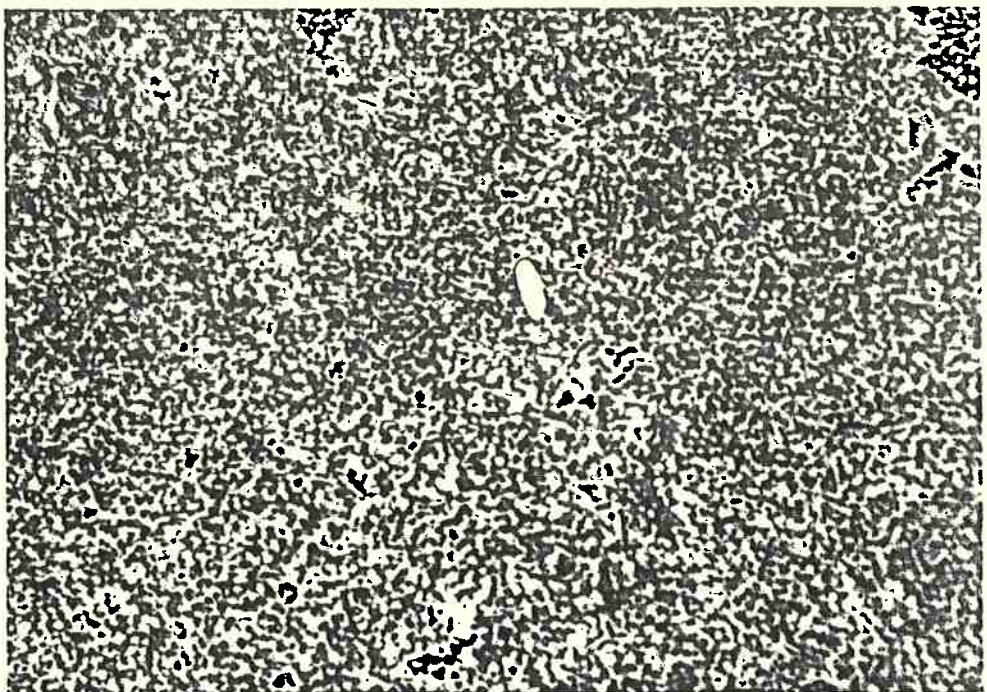


(a)

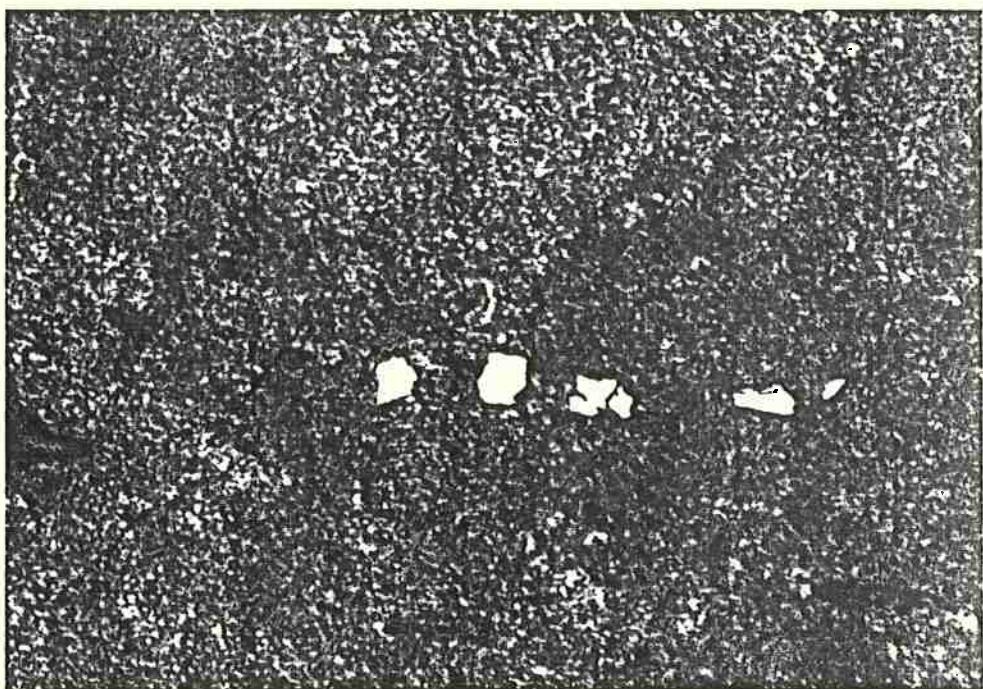


(b)

figura 15: curvas densidade de corrente vs. tempo de ataque ao corpo-de-prova:  
(a) VND2; (b) VND4, ambos submetidos a um potencial de +1000  
mV<sub>ECS</sub>.

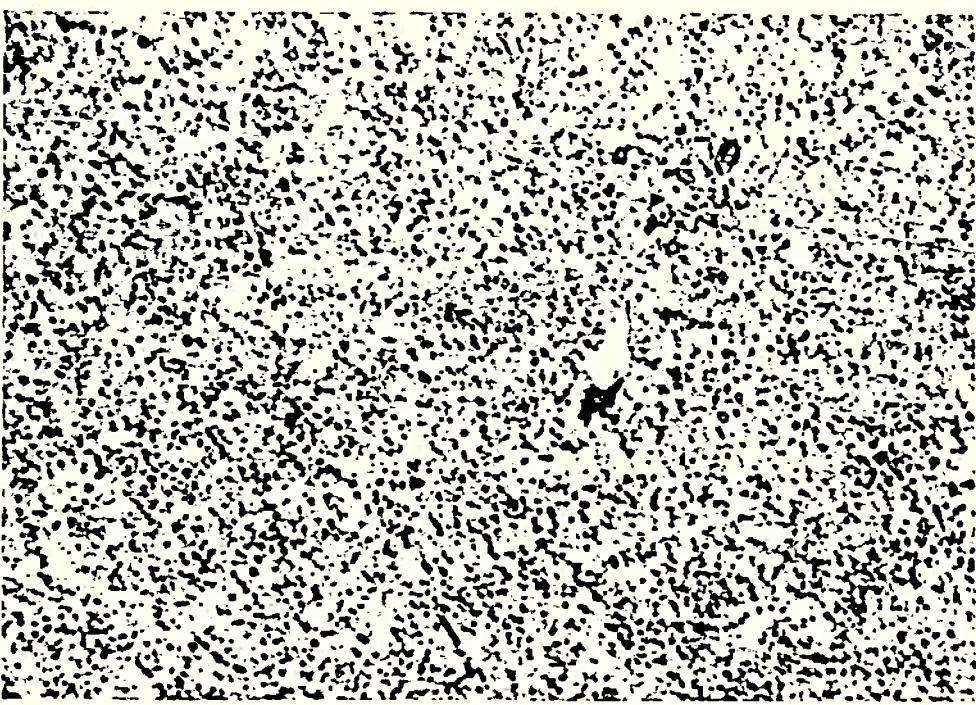


(a)

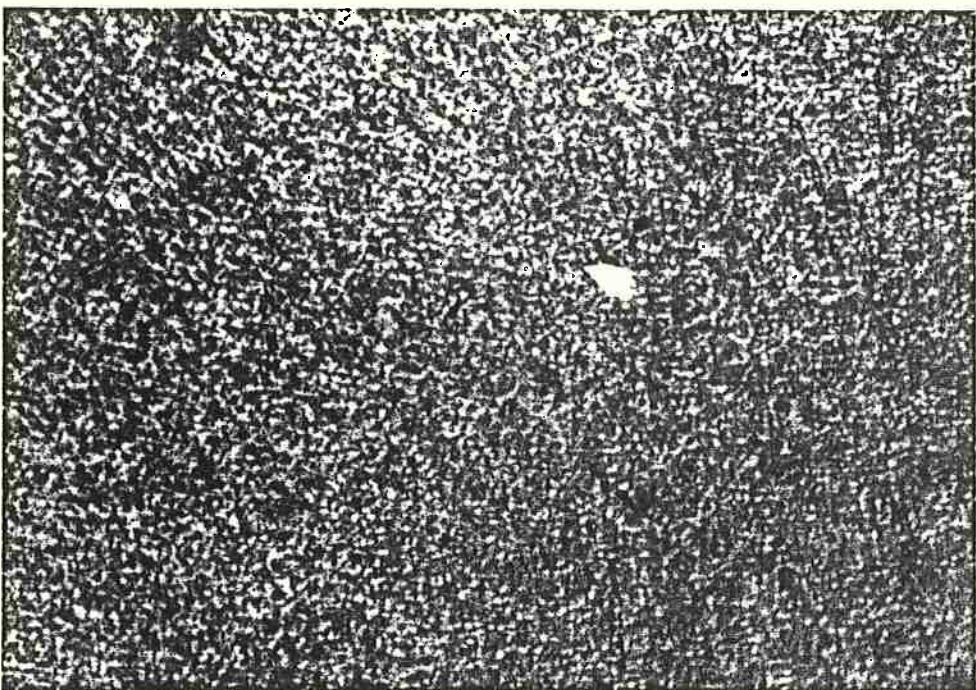


(b)

micrografia 15: corpo-de-prova VNDR, após ataque potenciosstático em +1000 mV<sub>ECS</sub> por: (a) 10 min., (b) 1 h. Aumento: 900x.

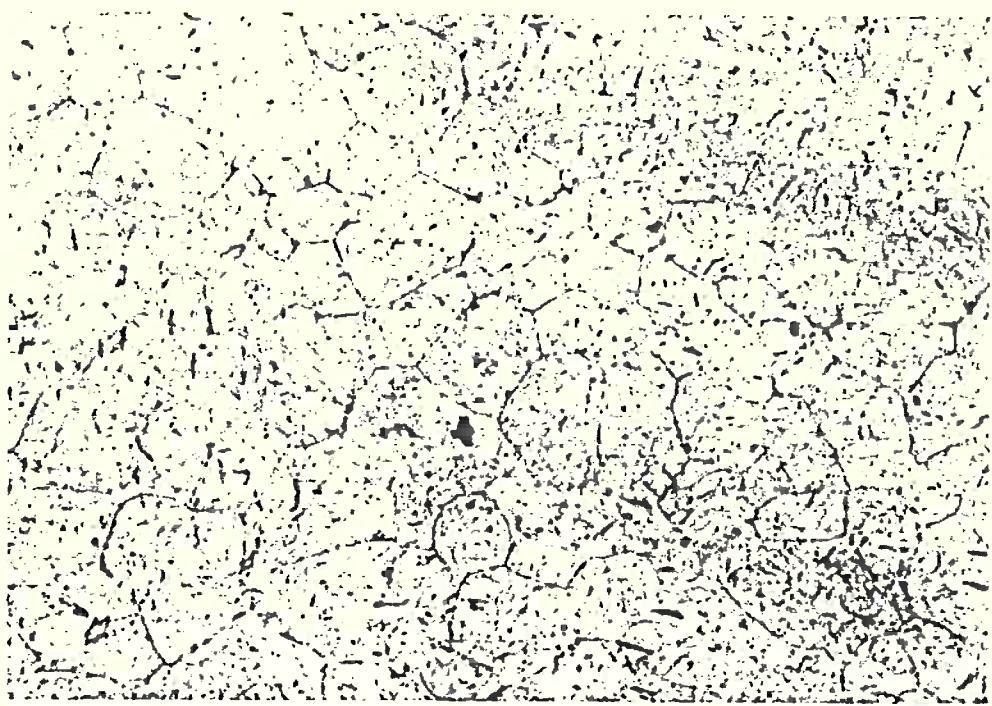


(a)



(b)

micrografia 16: corpo-de-prova VND1, após ataque potencioscópico em +1000 mVECS por: (a) 10 min., (b) 1 h. Aumento: 900x.

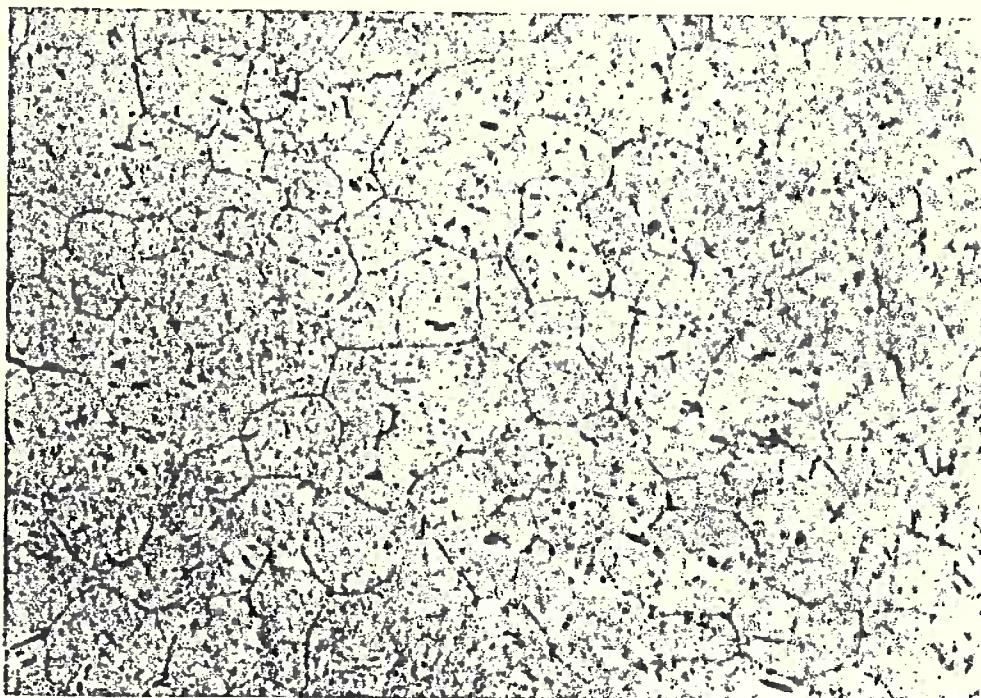


(a)

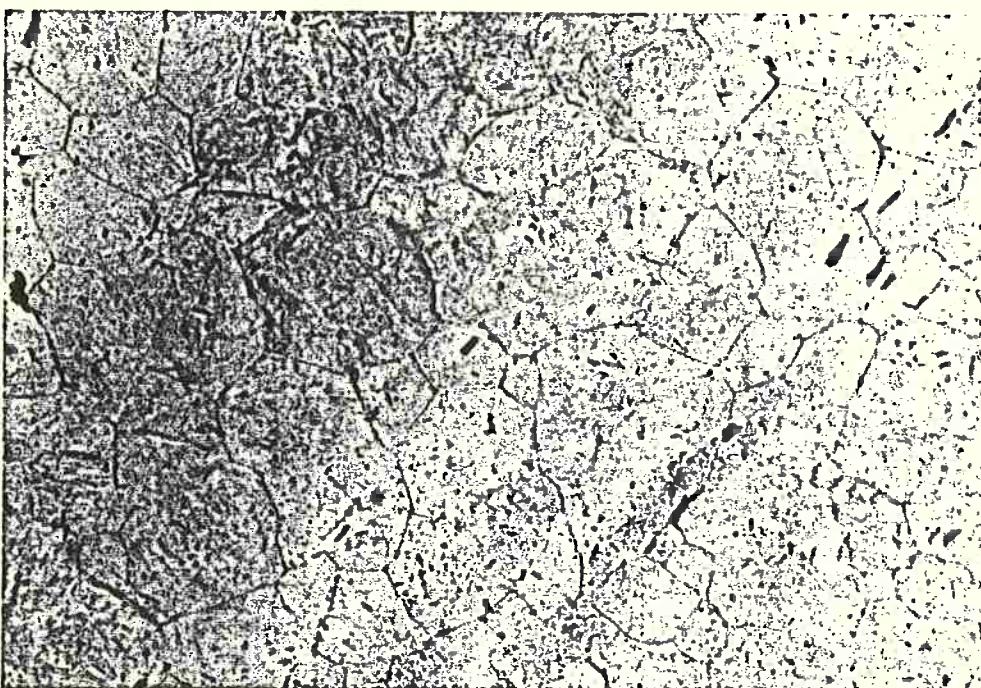


(b)

micrografia 17: (a) corpo-de-prova VND2, após ataque potencioscópico em +1000 mVECS por 1 h. (b) corpo-de-prova VND3, nas mesmas condições de (a). Aumento: 180x.

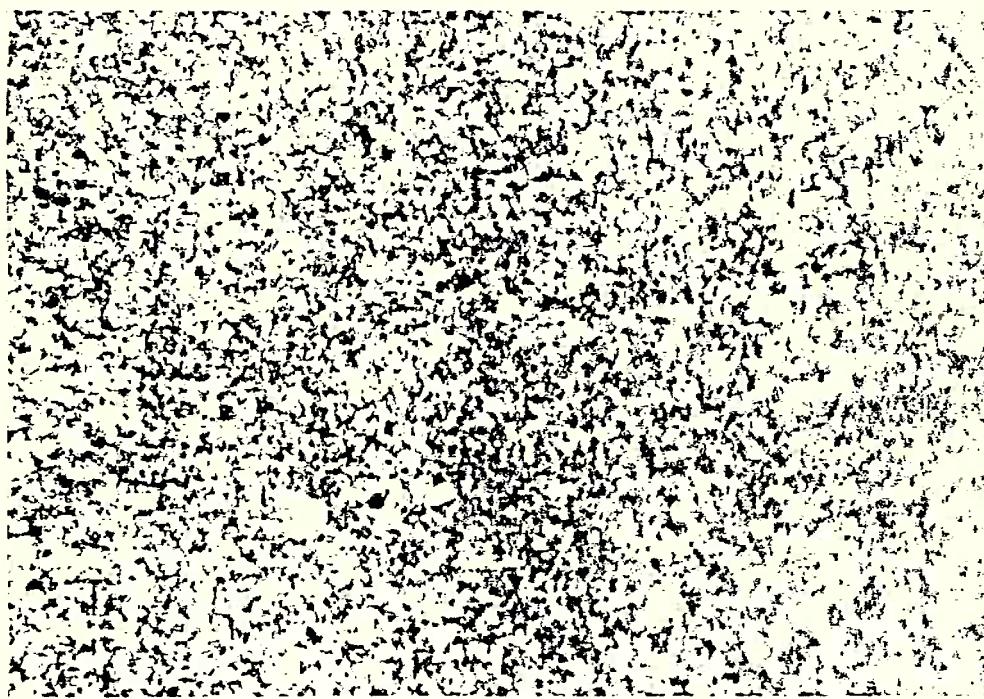


(a)

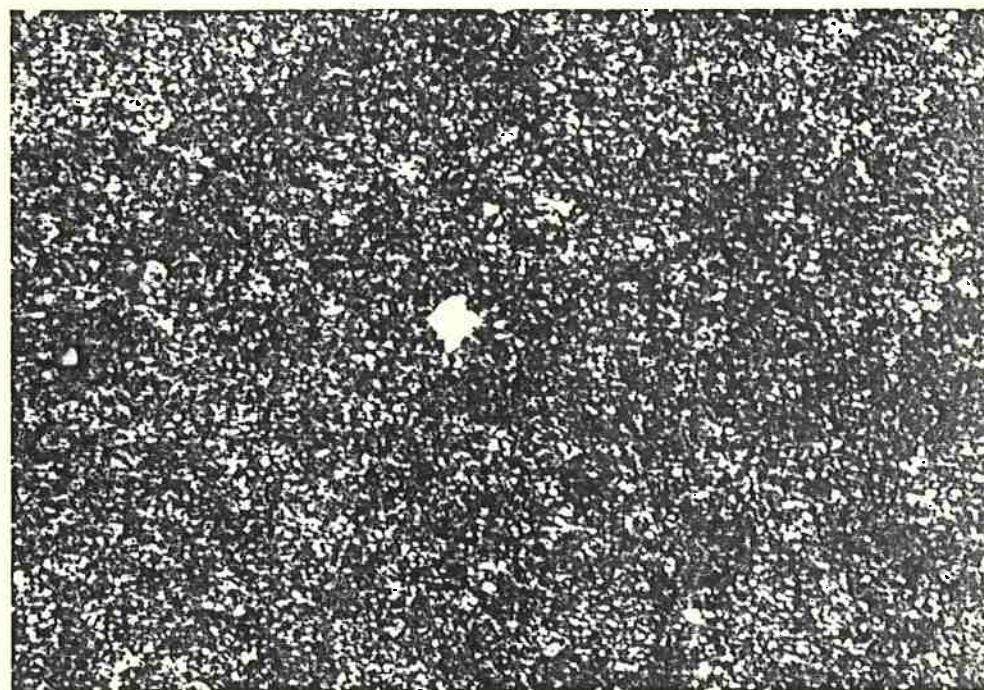


(b)

micrografia 18: corpo-de-prova VND3, após ataque potencioscótico por 1 h em  
(a) +900 mV<sub>ECS</sub> (b)+1100 mV<sub>ECS</sub>. Aumento: 180x.

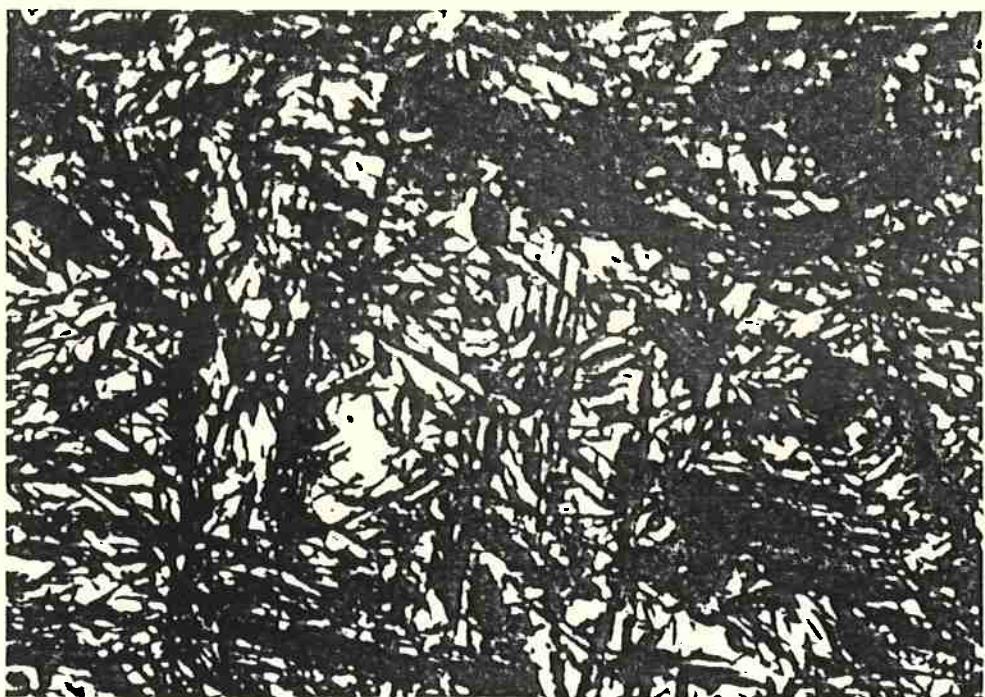


(a)

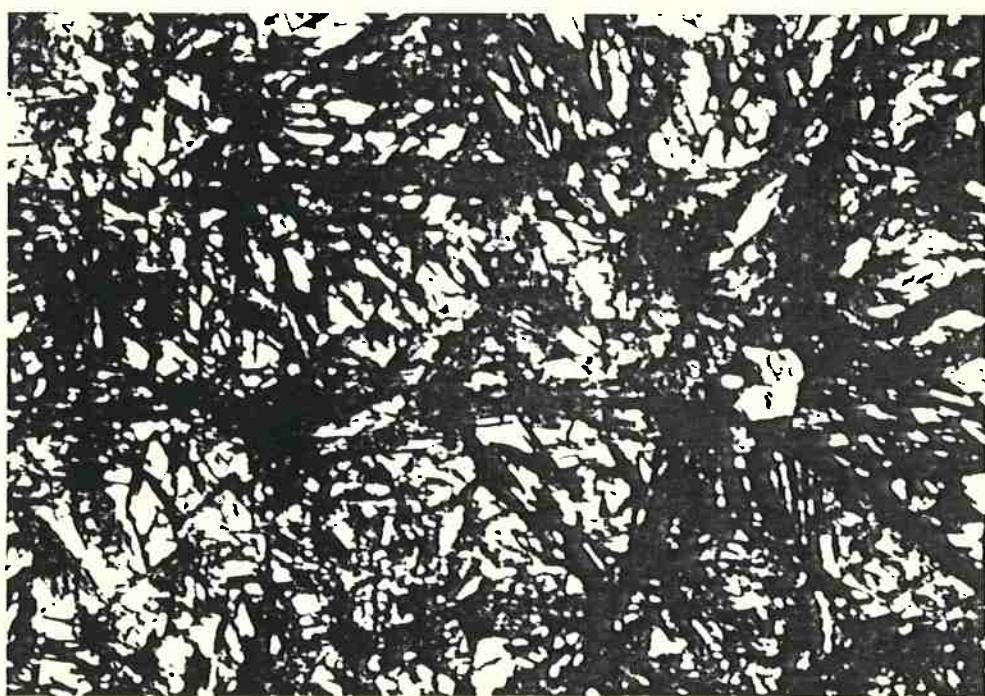


(b)

micrografia 19: corpo-de-prova VND4, após ataque potencioscótico em +1000 mVECS por: (a) 10 min., (b) 1 h. Aumento: 360x.

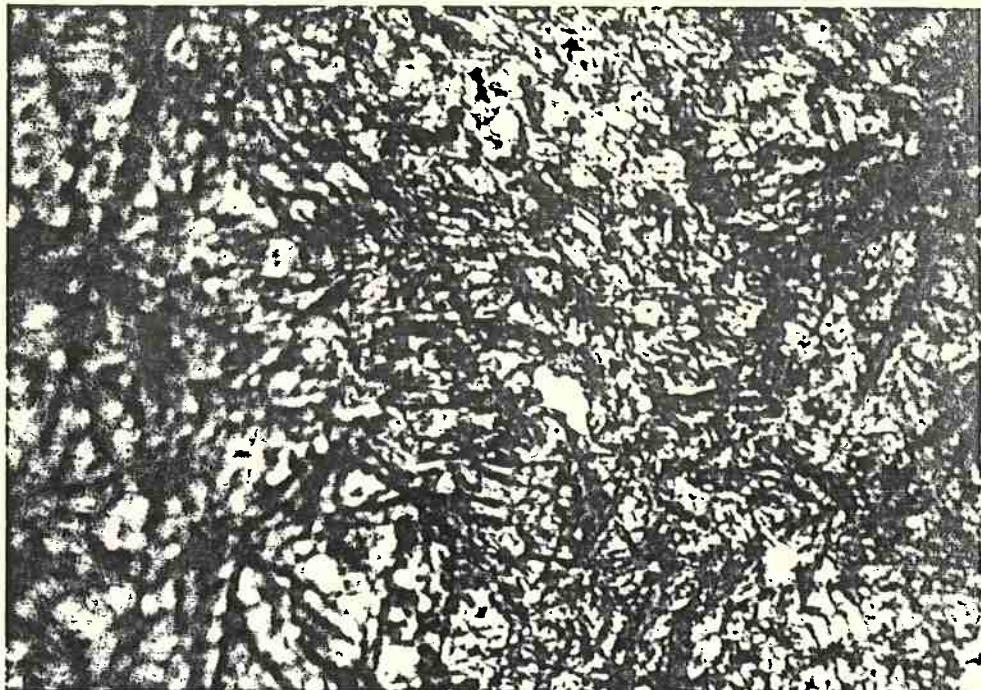


(a)

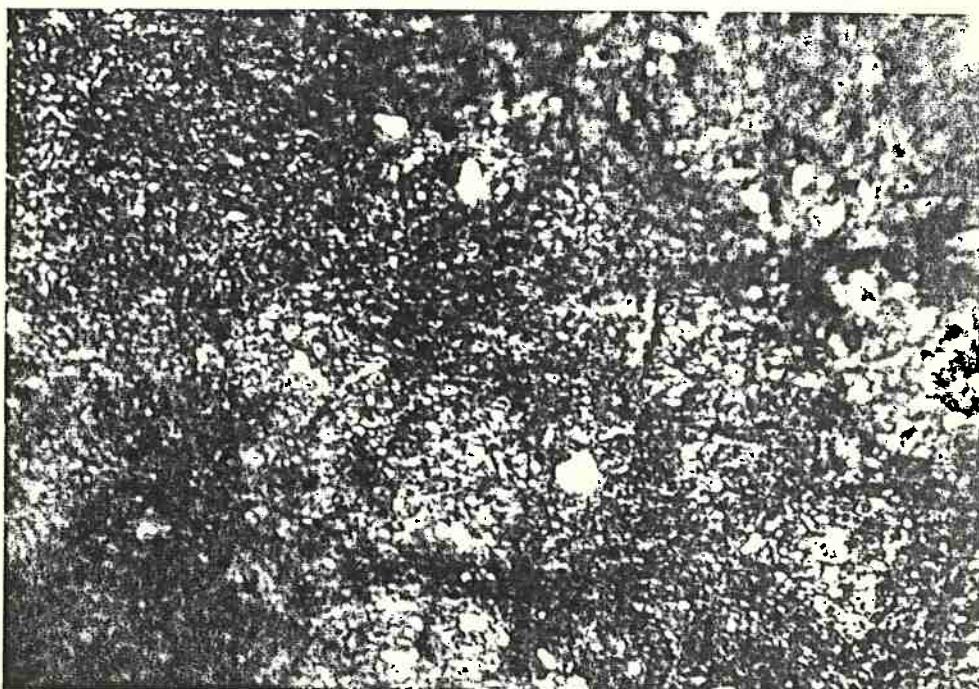


(b)

micrografia 20: corpo-de-prova VND5, após ataque potenciológico em +1000 mVECS por: (a) 10 min., (b) 1 h. Aumento: 900x.



(a)



(b)

micrografia 21: corpo-de-prova VND6, após ataque potencioscópico em +1000 mVECS por: (a) 10 min., (b) 1 h. Aumento: 900x.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que, com este eletrólito, não é possível a determinação de potenciais de ataque seletivo a algum microconstituente do aço AISI O1 através da comparação das curvas de polarização de corpos-de-prova diferentes, já que apenas um máximo de corrente (-100 mV, nos corpos-de-prova VNDR, VND1 e VND4) poderia ser candidato. Contudo, como já dito, tal potencial não forneceu ataque. Este máximo aqui ocorrido, todavia, pode estar relacionado à presença dos carbonetos esferoidizados do material como recebido (VNDR), os quais são apenas parcialmente dissolvidos no procedimento de austenitização para obtenção dos corpos-de-prova VND1 e VND4 (810°C, por 1 hora), como podemos notar nas micrografias 1, 2 e 5. Nas demais amostras, austenitizadas a 1025°C por 5 horas, a dissolução destes carbonetos é completa, e nestas amostras tal máximo não ocorre.

O estudo também mostrou que os máximos de densidade de corrente anódica neste caso não estão, aparentemente, relacionados à dissolução de algum microconstituente. Neste sistema, a forma das curvas de polarização aparentemente está associada apenas à composição química do aço e não à microestrutura, como ocorre no exemplo da figura 5.

É interessante, contudo, analisar o comportamento da densidade de corrente em função do tempo de ataque para os potenciais dos máximos de densidade de corrente. Neste estudo, a corrente cai a valores muito pequenos (alguns microampéres por centímetro quadrado) como vemos na figura 14. Tal fato pode advir da modificação da condição superficial do corpo-de-prova, a qual muda as características das reações eletrólito / superfície, como leve corrosão de inclusões ou fases (ou de seus contornos) ou ainda a formação de películas muito finas sobre a superfície ou sobre um determinado microconstituente, as quais não geram interferência (contraste); estas ocorrências alterariam as características químicas ou elétricas da superfície, cessando a dissolução anódica constatada nas curvas de polarização.

Se tivesse ocorrido o ataque a algum microconstituente nestes potenciais, o decréscimo de corrente poderia ser explicado pela redução da superfície exposta deste microconstituente: por exemplo, se num determinado potencial ocorresse o ataque a inclusões de sulfeto de manganês (dissolução anódica), a densidade de corrente tenderia a zero quando, na superfície de ataque, esta fase tivesse sido totalmente dissolvida.

Um outro fator que poderia ter contribuído para a não constância da densidade de corrente em função do tempo de ataque nos potenciais relacionados aos máximos de densidade de corrente é a incerteza do exato valor destes: na figura 13, nota-se leve desvio destes valores, e tal fato pode ter induzido ao erro

de proceder os ataques em potenciais onde a densidade de corrente não é a mesma da medida nos máximos, e onde outros equilíbrios eletroquímicos estão presentes. Não se deve esquecer também que o comportamento à polarização do corpo-de-prova diretamente a um dado potencial (ataque potenciotático) é diferente daquele quando o corpo-de-prova é polarizado variando-se o potencial desde potenciais catódicos até um determinado potencial anódico (levantamento da curva de polarização); esta pode ser uma segunda fonte de incerteza na determinação dos potenciais.

Já a resposta ao ataque na região transpassiva confirma muitas das proposições feitas na introdução: devido as características da solução de ataque, não há formação de películas na superfície atacada; a densidade de corrente permanece praticamente constante ao longo do tempo de ataque, e a resposta ao ataque das amostras revenidas é diferente das amostras brutas de têmpera: o ataque destas últimas é, aparentemente, mais intenso, e ainda, nas amostras austenitizadas a 1025°C, brutas de têmpera, os antigos contornos de grão austeníticos são atacados preferencialmente à martensita.

Porém, outro fato deve ser analisado: a não ocorrência do ataque aos contornos de grão nas amostras austenitizadas a 1025°C e revenidas, ou ainda nas amostras austenitizadas a 810°C, brutas de têmpera ou revenidas. Tal fato faz com que este ataque não seja reproduzível para qualquer amostra de aço AISI O1 martensítica. Numas, ocorrerá ataque generalizado da microestrutura; noutras, ataque aos contornos de grão. Nas amostras austenitizadas a 1025°C e revenidas, algum processo de difusão ocorrido durante o revenimento tornou a matriz mais eletronegativa que os contornos. No caso das amostras austenitizadas a 810°C, brutas de têmpera ou revenidas, dois fatos podem explicar o não ataque aos contornos:

1. a não dissolução total dos carbonetos não permitiu grande dissolução dos elementos de liga na matriz (notadamente cromo e tungstênio); deste modo, a matriz passou a ser mais eletronegativa que os contornos, sendo então preferencialmente atacada;
2. a presença de carbonetos, e os baixos tempo e temperatura de austenitização destas amostras (VND1 e VND4), permitiu a formação de grãos austeníticos muito finos; tal fato, associado à proposição (1), leva a corrosão (ataque) preferencial da matriz.

Alguns fatos devem ainda ser discutidos. As micrografias após a polarização dos corpos-de-prova (numeradas de 8 a 14) apresentam resultados metalográficos interessantes, comparáveis aos ataques químicos realizados com reagente de *Vilella* ou com *Nital 10%* (especialmente o do corpo-de-prova VND5, onde o contraste entre austenita retida e martensita é bastante intenso - o ataque potenciotático desta amostra a +1000 mVECS, mostrado na micrografia 20, também apresenta ótimo contraste). Tal fato, contudo, ainda não justifica a utilização, neste caso, de técnicas potenciotáticas para o ataque deste tipo de aço ferramenta.

Pode-se constatar neste estudo que são inúmeras as variáveis envolvidas no estudo dos ataques metalográficos por reações eletroquímicas, em particular dos ataques potencios estáticos. Dentre elas, pode-se ressaltar:

1. composição química do eletrólito;
2. interação entre microconstituintes e suas propriedades eletroquímicas;
3. reações eletroquímicas entre os constituintes do eletrólito e a superfície a ser atacada;
4. determinação precisa dos potenciais de ataque, em particular daqueles conduzidos na região anódica passiva.

## **SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS**

1. Verificar a influência da velocidade de varrimento de potencial na obtenção das curvas de polarização, no intuito de diminuir as incertezas na determinação dos potenciais de máximos de densidade de corrente anódica.
2. Na realização de ataques potencios estáticos, ao invés de submeter o corpo-de-prova diretamente ao potencial de ataque, proceder a polarização deste nas mesmas condições que no procedimento de levantamento das curvas de polarização, interrompendo este quando atingir o potencial almejado (o correspondente a um máximo de corrente anódica, por exemplo), e então proceder ao ataque potencios estático neste potencial de interrupção, verificando tanto a resposta ao ataque quanto o comportamento da densidade de corrente em função do tempo de ataque.
3. Minimizar as variáveis referentes ao material: iniciar o estudo com aços-carbono, hipoeutetóides; avançar o estudo com aços cada vez mais ricos em carbono para avaliar qual a contribuição de determinadas fases (no caso, cementita, ou matriz - martensita ou ferrita - mais rica em carbono).
4. Estudar o efeito da adição de alguns compostos no eletrólito. *Weidermann et al.<sup>22</sup>* obtiveram um reagente químico capaz de atacar os antigos contornos de grão austeníticos de várias amostras martensíticas de aços ligados; tal reagente é composto de 16 g de trióxido de cromo e 80 g de hidróxido de sódio dissolvidos em 145 ml de água destilada.

## BIBLIOGRAFIA

1. PETZOW, G. Metallographic etching. Metals Park : ASM, 1978 p. 24-35.
2. METALS handbook. 9. ed. Metals Park : ASM, 1985. v. 9: Metallography and microstructures.
3. STANSBURY, E. E. Potentiostatic Etching in: METALS Handbook 9. ed. Metals Park : ASM, 1990 v. 9: Metallography and microstructures. p. 143-147.
4. METALS handbook. 8. ed. Metals Park : ASM, 1972. v. 7: Atlas of microstructures of industrial alloys.
5. METALS handbook. 8. ed. Metals Park : ASM, 1973. v. 8: Metallography, structures and phase diagrams.
6. MAGRI, M. ; ALONSO, N. Interpretações para o surgimento do segundo máximo de corrente anódica durante a polarização do aço AISI 410. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 17. Rio de Janeiro, 1993. Anais ... Rio de Janeiro : ABRACO, 1993. v. 1, p. 129-39.
7. GRÜTZNER, G. SCHÜLLER, J. H. Pract. Metallogr. v. 6, 1969 p. 346-58.
8. HABRAKEN, L. ; DeBROUWER, J.-L. De ferri metallographia I. Centre National de Recherches Metallurgiques - CNRM Bruxelles : Presses Académiques Européennes, S. C., 1968 p. 111-4.
9. EDELEANU, C. The potentiostat as a metallographic tool. Journal of the Iron and Steel Institute v. 185, abr 1957 p. 482-7.
10. CIHAL, V. ; PRAZAK, M. Corrosion and metallographic study of stainless steels using potentiostat techniques. Journal of the Iron and Steel Institute v. 193, dez 1959 p. 360-7.
11. LICHTENEGGER, P. et all Pract. Metallogr. v. 6, 1969 p. 535-9.
12. LICHTENEGGER, P. BLÖCH, R. Arch. Eisenhüttenwes v. 42, nov 1971 p. 795-8.
13. LAMBERT, N. ; GREDAY, T. De ferri metallographia IV. Centre de Recherches Metallurgiques - CRM Düsseldorf : Verlag Stahleisen m.b.H., 1983 p. 116-20.
14. LICHTENEGGER, P. BLÖCH, R. Pract. Metallogr. v. 12, 1975 p. 186-93.
15. ROBERTS, G. A. ; CARY, R. A. Tool steels. 4. ed. Metals Park : ASM, 1980 p. 493-508.

16. WILSON, R. Metallurgy and heat treatment of tool steels. McGraw-Hill : Lodon, 1975 p. 116-27.
17. BAYER, A. M. ; WALTON, L. R. Wrought tool steels in: METALS Handbook 10. ed. Metals Park : ASM, 1990 v. 1:Properties and selection: Irons, Steels and High-performance alloys p. 757-79.
18. SCHAARWÄCHTER, W. ; LÜDERING, H. Arch. Eisenhüttenwess v. 31, jun 1960 p. 385-91.
19. LÜDERING, H. Arch. Eisenhüttenwess v. 35, fev 1964 p. 153-9.
20. NAUMANN, F. K. ; LANGENSCHEID, G. Arch. Eisenhüttenwess v. 38, jun 1967 p. 463-8.
21. GRÜTZNER, G. ; SCHÜLLER, J. H. Werkstoffe und korrosion v. 20, mar 1969 p. 183-94.
22. WIEDERMANN, J. et all Pract. Metallogr. v. 25, 1988 p. 449-55.
23. PHILLIPS, V. A. Modern metallographic techniques and their applications. Wiley-Interscience, 1971 p. 4-8.
24. NACE corrosion engineer's reference book. Houston : NACE, 1980. p. 57.
25. EDELEANU, C. A potentiostat technique for studying the acid resistance of alloy steels. Journal of the Iron and Steel Institute v. 186, fev 1958 p. 122-32.
26. CRNKOVIC, O. R. et all Delineação de contornos de grãos austeníticos originais em aços temperados e revenidos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 37. Rio de Janeiro, 1982. Anais... São Paulo : ABM, 1982. v. 1 p. 421-32.
27. CASTELETTI, L. C. ; CRNKOVIC, O. R. Avaliação de métodos para determinação de tamanho de grãos austeníticos originais em aços. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 38. São Paulo, 1983. Anais ... São Paulo : ABM, 1983. v. 3 p. 215-30.