

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

CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO  
DE AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS  
CONTENDO NITROGÊNIO

PMT 594 - Trabalho de Formatura  
Apresentado em 08 de dezembro de 1993

Aluno : Alberto Akikazu Ono  
n<sup>o</sup> USP 1877202

Orientador : Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Neusa Alonso

## SUMÁRIO

RESUMO.....	01
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	02
2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	11
2.1 Materiais	
2.2 Equipamentos	
3. ENSAIOS E METODOLOGIA.....	12
3.1 Preparação dos corpos-de-prova	
3.2 Ensaio Metalográficos	
3.3 Ensaio Eletroquímicos	
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	15
5. DISCUSSÃO.....	26
6. CONCLUSÕES.....	28
Sugestões.....	29
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

## RESUMO

Tem sido encontrado na literatura que a adição de nitrogênio nos aços inoxidáveis martensíticos melhora suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Neste trabalho, estes aços foram caracterizados quanto a resistência à corrosão generalizada e por pite, através de ensaios eletroquímicos em soluções 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,5% NaCl e 3,5% NaCl. Foram ensaiados dois aços contendo nitrogênio (0,13%C - 0,19%N - 15,8%Cr e 0,16%C - 0,16%N - 14,8%Cr) e um aço comercial AISI 420 para fins de comparação de desempenho, nas condições temperado e temperado e revenido. Os resultados indicaram que os aços contendo nitrogênio são mais resistentes à corrosão do que o aço AISI 420 comercial. A comparação entre os estados temperado e temperado e revenido mostrou que o primeiro estado possui melhor desempenho quanto a resistência à corrosão. Por fim, comparando-se os aços entre si, observa-se que o aço com nitrogênio na condição temperado e revenido é mais resistente à corrosão do que o aço AISI 420 comercial apenas temperado.

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas Fe-Cr-C que possuem<sup>(1)</sup>, na condição endurecida, estrutura cúbica de corpo centrado distorcida (martensita). São ferromagnéticas, endurecíveis por tratamento térmico e geralmente são resistentes à corrosão apenas em meios brandos. Os teores de cromo e de carbono são balanceados de forma a garantir estrutura martensítica após têmpera. O teor de cromo encontra-se na faixa de 10,5% a 18% e o de carbono pode exceder 1,2%. Na microestrutura, podem estar presentes carbonetos, para aumentar a resistência ao desgaste ou manter o gume, no caso de lâminas cortantes.

A adição de nitrogênio nos aços inoxidáveis martensíticos, segundo Berns & Lueg<sup>(2)</sup>, melhora a resistência à corrosão generalizada e por pite, sem que as propriedades mecânicas sejam seriamente prejudicadas. Mas segundo Truman<sup>(3)</sup>, o nitrogênio, para que possa ter tal influência, deve estar presente em teores maiores que os passíveis de serem obtidos pelos métodos convencionais.

Berns & Lueg<sup>(2)</sup> estudaram aços contendo de 15% a 16% de cromo, com teores de intersticiais (carbono + nitrogênio) de 0,4% a 0,7%, apresentados na tabela 01. Eles constataram que as ligas contendo nitrogênio possuem tanto densidade de corrente crítica quanto densidade de corrente passiva menores que as dos aços sem adição de nitrogênio, em até dez vezes. Os autores realizaram ensaios de polarização potenciodinâmica em solução 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 23°C,

para a condição temperado de 1050°C por 30 min e resfriado em óleo. O resultado obtido está apresentado na figura 01.

Tabela 01. Composição química (%) dos aços estudados por Berns & Lueg (ref.2).

Aço	C	N	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni
X35CrMo17	0,38	-	0,40	0,30	16,00	1,00	-	-
X45CrMoV15	0,47	-	0,42	0,43	14,75	0,50	0,15	-
65CrMo15	-	0,65	-	-	15,00	1,00	-	-
1230CrMo15	0,12	0,30	0,80	0,35	14,70	0,95	0,02	0,12
2032CrMo15	0,20	0,32	0,72	0,35	15,00	0,97	0,02	0,30
2048CrMo15	0,20	0,48	-	-	15,00	1,00	-	-

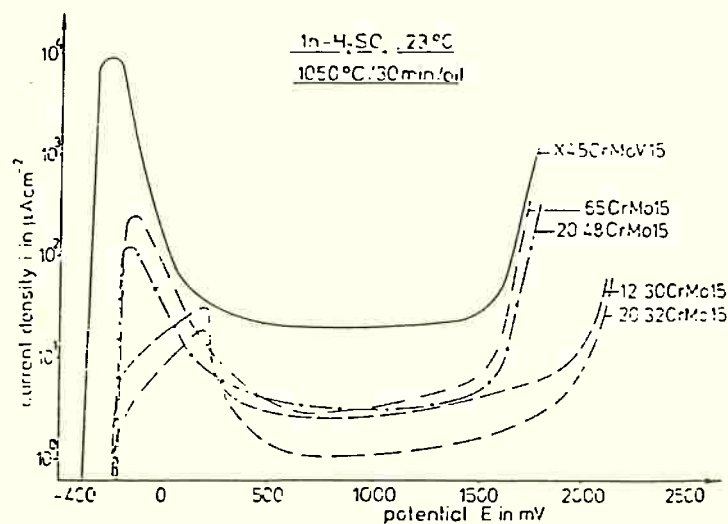


Figura 01 - Curvas de densidade de corrente pelo potencial, em solução de ácido sulfúrico, de corpos-de-prova temperados (ref.2).

Além da corrosão em  $H_2SO_4$  os autores estudaram a resistência à corrosão por pite destes aços, utilizando curvas de polarização potenciodinâmicas em solução 3% NaCl, a 23°C. Os resultados estão apresentados nas figuras 02, 03 e 04. Observa-se claramente o efeito do nitrogênio sobre o potencial de pite dos aços, tanto no estado temperado quanto no revenido (figuras 02 e 03). Na figura 04, observa-se a concordância entre o valor do potencial de pite obtido experimentalmente para a condição temperado e o valor calculado pela fórmula  $S_p = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N$ . A comparação das curvas das figuras 02 e 03 mostra que o revenimento diminui os valores de potencial de pite e, neste caso, não se aplica a relação de eficiência  $S_p$ .

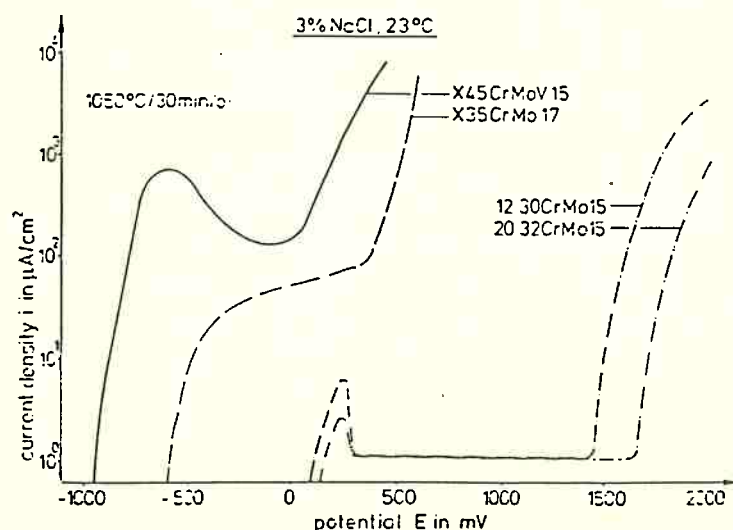


Figura 02 - Curvas de densidade de corrente pelo potencial, em solução de cloreto, de corpos-de-prova temperados (ref.2).

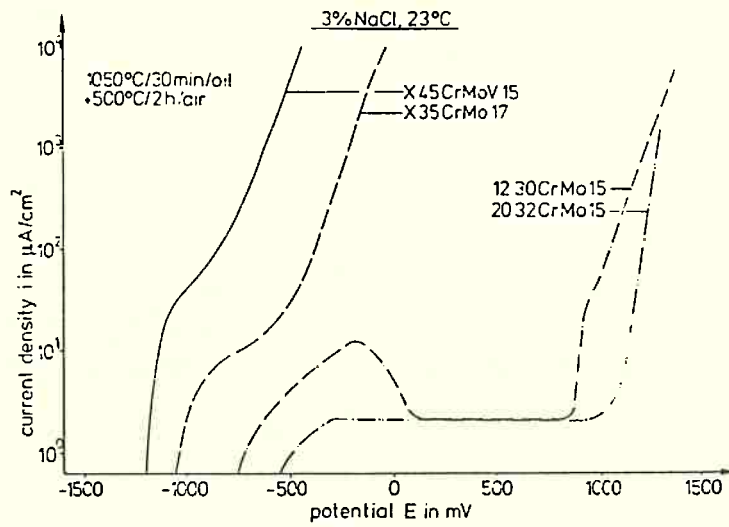


Figura 03 - Curvas de densidade de corrente pelo potencial, em solução de cloreto, de corpos-de-prova temperados e revenidos (ref.2).

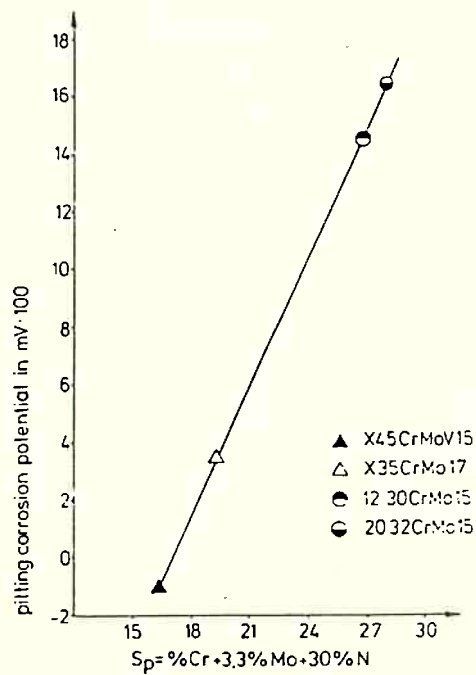


Figura 04 - Potencial de pite correspondente à relação de eficiência  $S_p = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N$  e valores experimentais obtidos para os aços temperados apenas(ref.2).

Gümpel & Ladwein<sup>(4)</sup> e Speidel<sup>(5)</sup> afirmam que a adição de nitrogênio , além de melhorar a resistência à corrosão (em solução 20% ácido acético), provoca um aumento da resistência a altas temperaturas, da resistência a fluência e da tenacidade nos aços inoxidáveis martensíticos (figuras 05, 06, 07). Esta superioridade das propriedades mecânicas está relacionada com o tipo de microestrutura obtido, pois o nitrogênio diminui a quantidade de ferrita delta presente e aumenta a resistência ao revenido. Os nitretos e carbono-nitretos existentes nas ligas com teor elevado de nitrogênio exibem uma estrutura mais fina e de maior estabilidade do que os de carbonetos puros, sendo isto de importância para o aumento na resistência à fluência. Por sua vez, a melhoria da resistência à corrosão (figura 06) pode igualmente estar relacionada com a microestrutura obtida e eventualmente com alterações das características da película passiva (os autores<sup>(4)</sup> não discutem este aspecto).

O efeito benéfico da adição de nitrogênio sobre a resistência à corrosão já foi evidenciado também no caso de tratamentos térmicos superficiais. A introdução do nitrogênio a partir do estado gasoso ou de sais fundidos leva a formação de nitretos, que possuem elevada resistência a degradação em vários meios. Truman<sup>(2)</sup> apresenta alguns resultados de ensaios de corrosão para um aço nitretado em amônia (tabela 02).

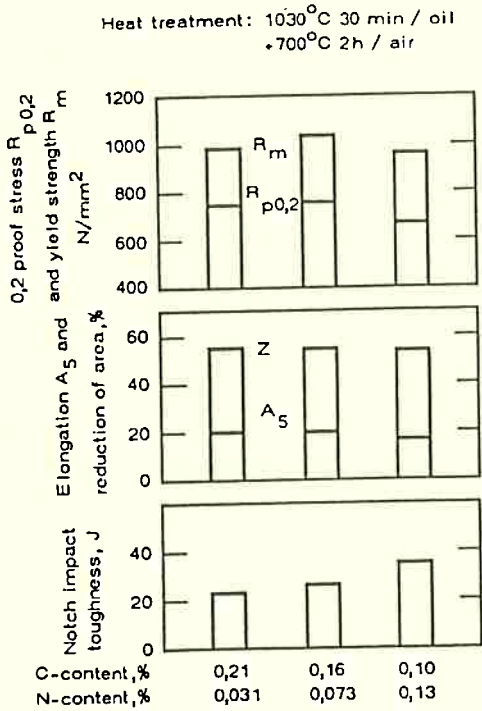


Figura 05 - Efeito da substituição parcial de C pelo N nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico 16%Cr 2%Ni (ref.4).

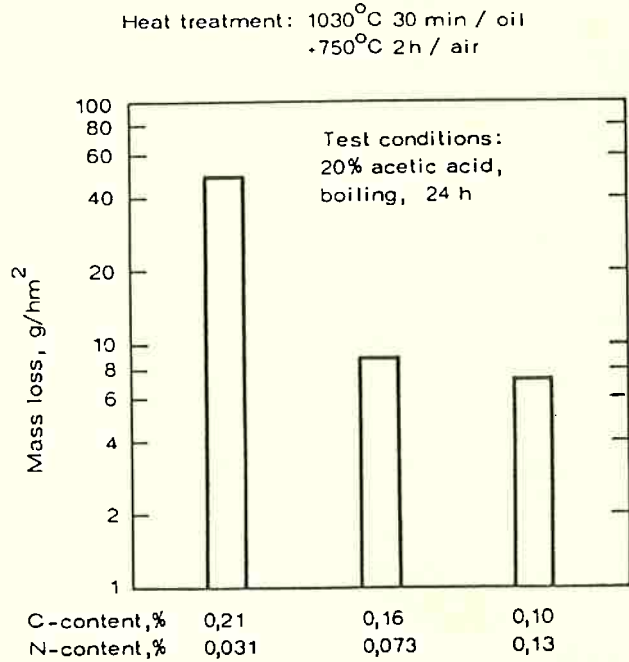


Figura 06 - Efeito da substituição parcial de C pelo N em um aço inoxidável martensítico 16%Cr 2%Ni na resistência à corrosão em ácido acético em ebulição (ref.4).

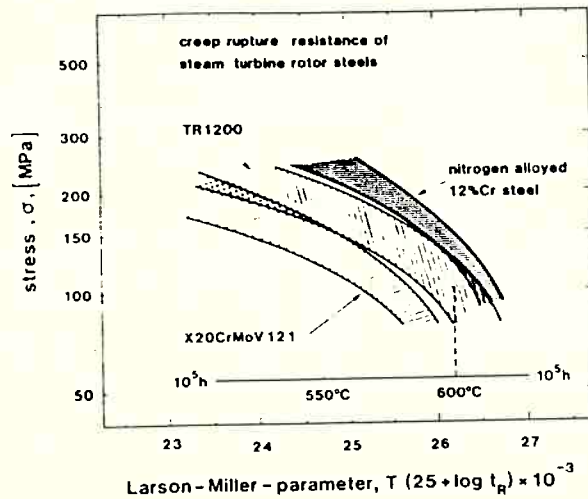


Figura 07 - Diagrama de ruptura por fluência indicando que aços com 9% a 12% Cr e alto nitrogênio possam atingir e exceder a resistência a fluência de 100MPa a 600°C por 10<sup>5</sup> horas (ref. 5).

Mecanismos que expliquem o efeito do nitrogênio no aumento da resistência à corrosão não são claramente conhecidos. Existem, no entanto, algumas propostas, como as de Clayton & Martin<sup>(6)</sup> e Newman et al<sup>(7)</sup> .

Tabela 02 - Resultados de ensaios de corrosão de um aço 0,3%C, 3%Cr, 0,5%Mo temperado e revenido, exposto por 3 meses; resultados de perda de massa em mg/cm<sup>2</sup> (limpos)-(ref.3).

Meio corrosivo	Temperado e revenido	Nitretado*
Atmosfera industrial (sem abrigo)	22,2	5,1
Água corrente potável	19,4	4,9
Solução de 3% NaCl (estática)	14,1	13,0

\* - nitretado a 500°C em amônia por 80 horas.

Clayton & Martin<sup>(6)</sup> estudaram a resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos com adição de nitrogênio, em diversos eletrólitos, chegando a conclusão de que o nitrogênio é segregado durante o processo anódico, isto é, a superfície torna-se enriquecida neste elemento. Os autores<sup>(6)</sup> sugerem que na presença de nitrogênio, a cinética da dissolução anódica do Fe e Ni são consideravelmente maiores que do Mo e Cr. Em um apropriado potencial, e pH da interface, esta superfície, agora rica em N, Cr e Mo, forma uma película passiva constituída de óxidos mistos de Cr e Mo. O controle do pH seria exercido pelos produtos NH<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, detectados como sendo produtos de dissolução do nitrogênio.

Newman et al<sup>(7)</sup> também estudaram aços inoxidáveis austeníticos com adição de nitrogênio. Os autores<sup>(7)</sup> analisaram a película passiva de dois aços inoxidáveis austeníticos : um com e outro sem nitrogênio, detectando um enriquecimento em nitrogênio da região interna da película passiva (interface interna película/metal). Os autores<sup>(7)</sup> sugerem que este enriquecimento tem um efeito secundário sobre a resistência à corrosão, o qual seria a exposição de uma superfície relativamente "inerte" ao meio quando ocorresse a ruptura da película pela ação de íons cloreto ou por fratura. No caso dos aços estudados pelos autores<sup>(7)</sup>, sugere-se que exista um "efeito cooperativo" entre o Mo e N durante o fenômeno de repassivação. Com a ruptura da camada passiva ocorreria uma dissolução seletiva que promoveria uma superfície rica em Mo e N. Estes elementos formariam uma barreira que inibiria fortemente qualquer dissolução posterior e permitiria a nucleação de uma nova película passiva. O nitrogênio permaneceria na interface liga/película enquanto o Mo passaria à solução, uma vez que a película é pobre em Mo.

Vanderschaeve et al<sup>(8)</sup> estudaram a microestrutura de um aço inoxidável martensítico com adição de nitrogênio, (com 10,2% Cr, 0,11% N, 0,086% C e outros elementos), em diversas condições de tratamentos térmicos. Verificou-se que após têmpera com resfriamento ao ar, o material apresentava martensita do tipo escorregada, em feixe de ripas, estando presente austenita retida, com cerca de 3% em volume, e quantidade significativa de precipitados de

nitretos de cromo, carbonitretos e cementita. Para revenidos até 500°C observou-se uma apreciável precipitação de carbonitretos finos.

O presente trabalho pretendeu caracterizar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos com adição de nitrogênio e compará-los com a resistência à corrosão de um aço inoxidável martensítico AISI 420 comercial, bem como com os dados encontrados na literatura<sup>(2,9,10)</sup>. Pretendeu-se realizar esta caracterização em diferentes condições de tratamentos térmicos (têmperas e revenidos), acompanhando-se os resultados dos ensaios de corrosão com análises em microscópio óptico.

## 2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

### 2.1. MATERIAIS

As composições dos aços inoxidáveis martensíticos que foram utilizados no presente trabalho estão apresentadas na tabela 03.

Tabela 03. Composição química (%) dos aços estudados.

Aço	C	Cr	N	Ni	Mn	Si	P	S
AISI 420	0,33	12,6	-	0,23	0,35	0,24	0,026	0,018
III	0,13	15,8	0,191	0,11	0,017	0,135	0,010	0,010
IV	0,16	14,8	0,16	0,11	0,017	0,079	0,020	0,010

Os aços foram estudados nas condições temperado e temperado e revenido. Para a primeira condição (A), os aços foram austenitizados a 1000°C por 1 hora, seguido de têmpera ao ar. Para a segunda condição (B), foram austenitizados a 1000°C por 1 hora, seguido de têmpera ao ar e revenidos a 500°C por 1 hora.

Os eletrólitos a serem utilizados nos ensaios de corrosão foram produzidos utilizando-se os seguintes reagentes :

- Ácido sulfúrico, grau P.A.;
- Cloreto de sódio, grau P.A.;
- Água destilada e deionizada;

Foram produzidas soluções de 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,5% NaCl e 3,5% NaCl.

## 2.2. EQUIPAMENTOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos :

- Potenciostato Princeton Applied Research modelo 273
- Microscópio Metalográfico

## 3. ENSAIOS E METODOLOGIA

### 3.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Após os tratamentos térmicos mencionados no item 2.1., foram usinados cubos de 10mm de aresta. Todas as faces destes cubos foram lixadas com lixas #180, #240, #320, #400 e #600, a fim de se obter superfícies que possibilitem boa adesão à resina de embutimento, evitando-se assim corrosão em frestas durante os ensaios de corrosão.

### 3.2. ENSAIOS METALOGRAFICOS

Antes da realização dos ensaios de corrosão, os corpos-de-prova obtidos foram submetidos a polimento metalográfico e ataque com reagente Vilella.

### 3.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Foram realizados ensaios eletroquímicos visando a caracterização da resistência à corrosão generalizada e por pite dos materiais ensaiados. Os ensaios eletroquímicos foram repetidos ao menos três vezes em cada condição de tratamento térmico para cada aço.

Ensaio 1 : Determinação da resistência à corrosão generalizada em solução 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas.

Para a realização deste ensaio foi utilizado o potenciostato/galvanostato da Princeton Applied Research, modelo 273.

Os corpos-de-prova foram adaptados à célula de corrosão.

As curvas potenciodinâmicas foram levantadas com velocidade de varrimento inicial de 1mV/s.

As condições gerais dos ensaios foram :

- 1- Antes do ensaio eletroquímico, a amostra embutida foi lixada até lixa #600;
- 2- A amostra foi imersa na célula de corrosão, com 700ml de solução 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 5 minutos antes do início da polarização;
- 3- A solução foi naturalmente aerada;
- 4- O ensaio foi realizado a temperatura (24±2)°C;

5- A polarização anódica teve início a -300mV do potencial de corrosão;

6- A velocidade de varrimento de potencial foi de 1mV/s;

7- Após o ensaio eletroquímico a amostra foi examinada em microscópio óptico;

Ensaio 2 : Determinação do potencial de pite em soluções 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,5% NaCl e 3,5% NaCl através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas.

Para a realização deste ensaio foi utilizado o potenciostato/galvanostato da Princeton Applied Research, modelo 273.

Os corpos-de-prova foram adaptados à célula de corrosão.

As curvas potenciodinâmicas foram levantadas com velocidade de varrimento inicial de 1mV/s.

As condições gerais dos ensaios foram :

1- Antes do ensaio eletroquímico, a amostra embutida foi lixada até lixa #600;

2- A amostra foi imersa na célula de corrosão, com 700ml de solução 0,5MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,5% NaCl ou 3,5% NaCl por 5 minutos antes do início da polarização;

3- A solução foi naturalmente aerada;

4- O ensaio foi realizado a temperatura de (24±2)°C;

5- A polarização anódica teve início no potencial de corrosão;

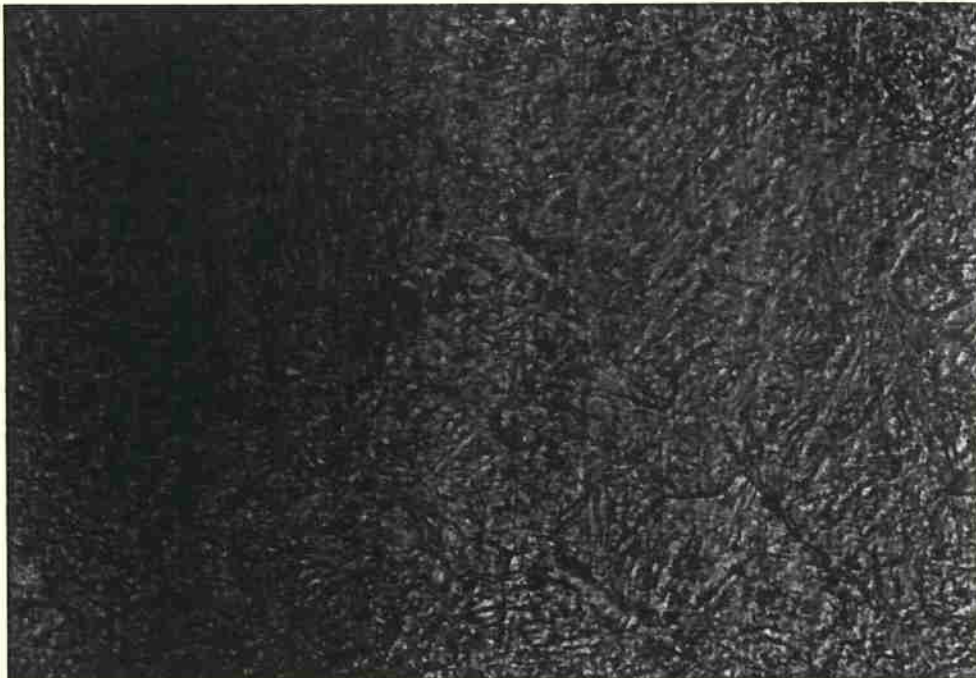
6- A velocidade de varrimento de potencial foi de 1mV/s;

7- Depois de atingido o potencial de pite, a polarização foi revertida, a fim de se obter o potencial de proteção;

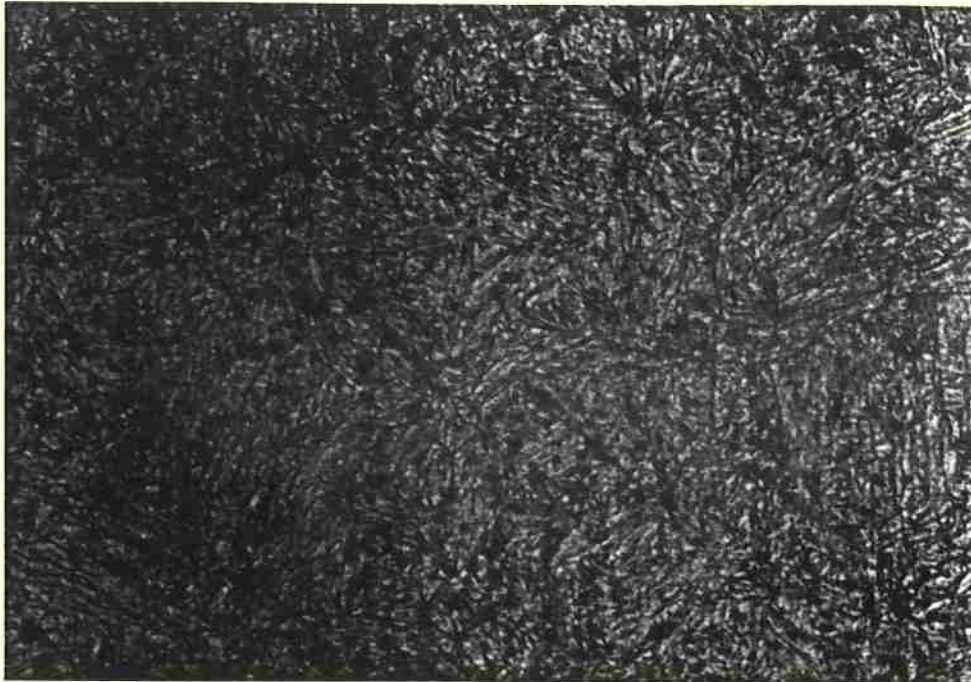
8- Após o ensaio eletroquímico a amostra foi examinada em microscópio óptico;

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

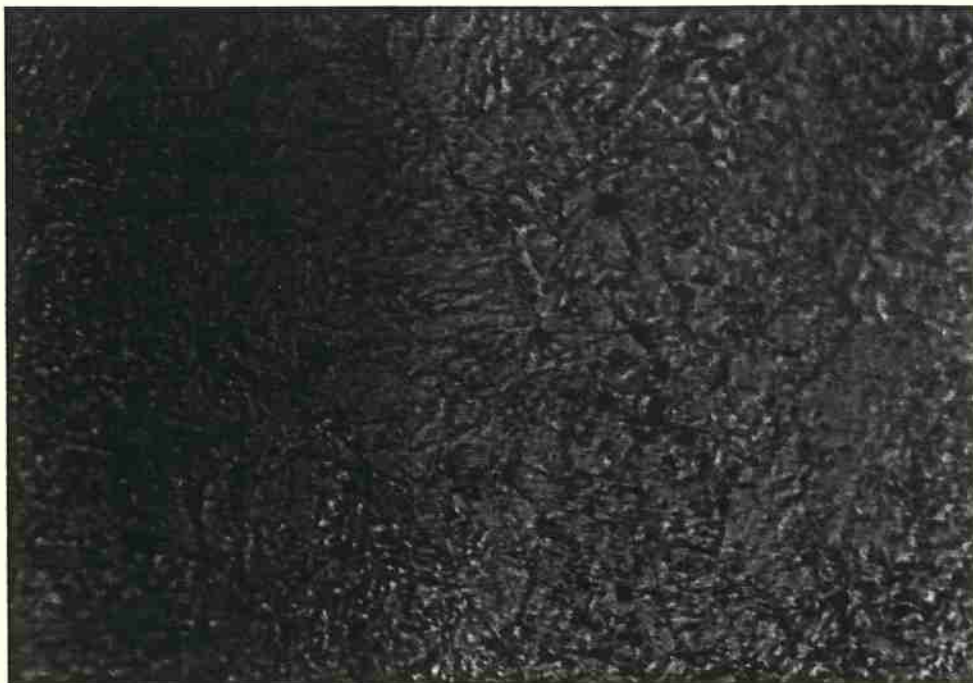
As microestruturas observadas no exame metalográfico estão apresentadas a seguir :



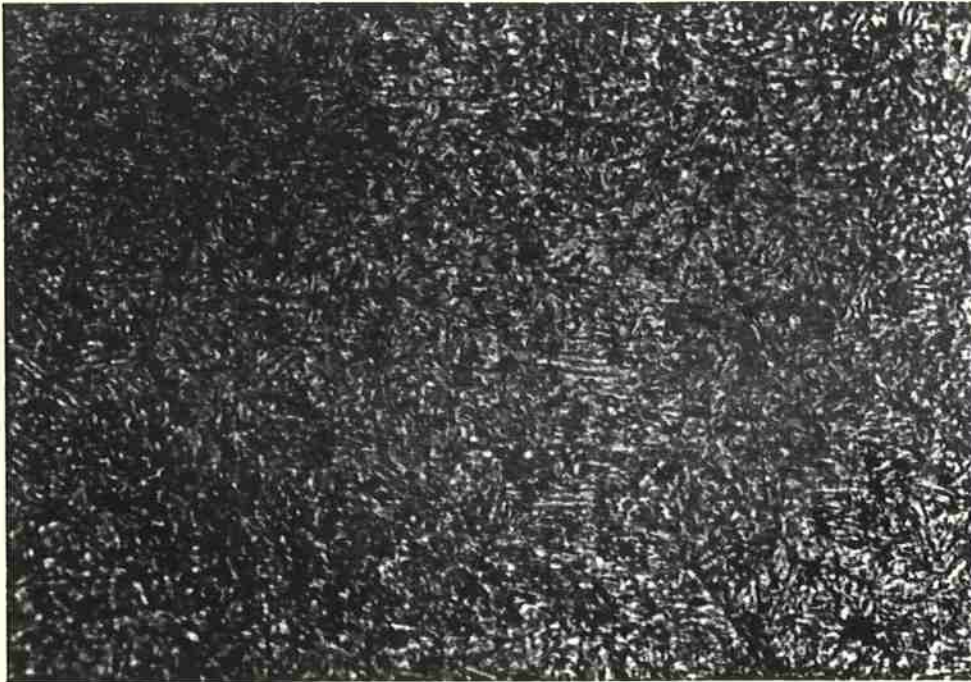
Micrografia n.º 01 - Microestrutura do aço III após têmpera de 1000°C. Observa-se martensita e carbonetos. Aumento : 900X. Ataque : Vilella.



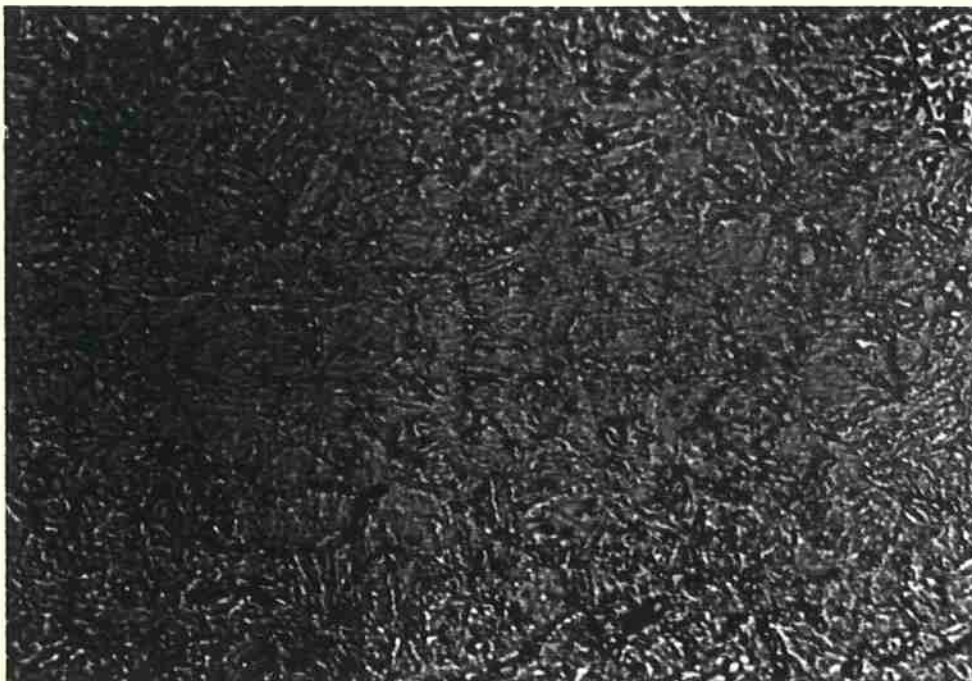
Micrografia n° 02 - Microestrutura do  
aço III após têmpera de 1000°C seguido  
de revenido de 500°C. Observa-se  
martensita revenida e carbonetos.  
Aumento : 900X. Ataque : Vilella.



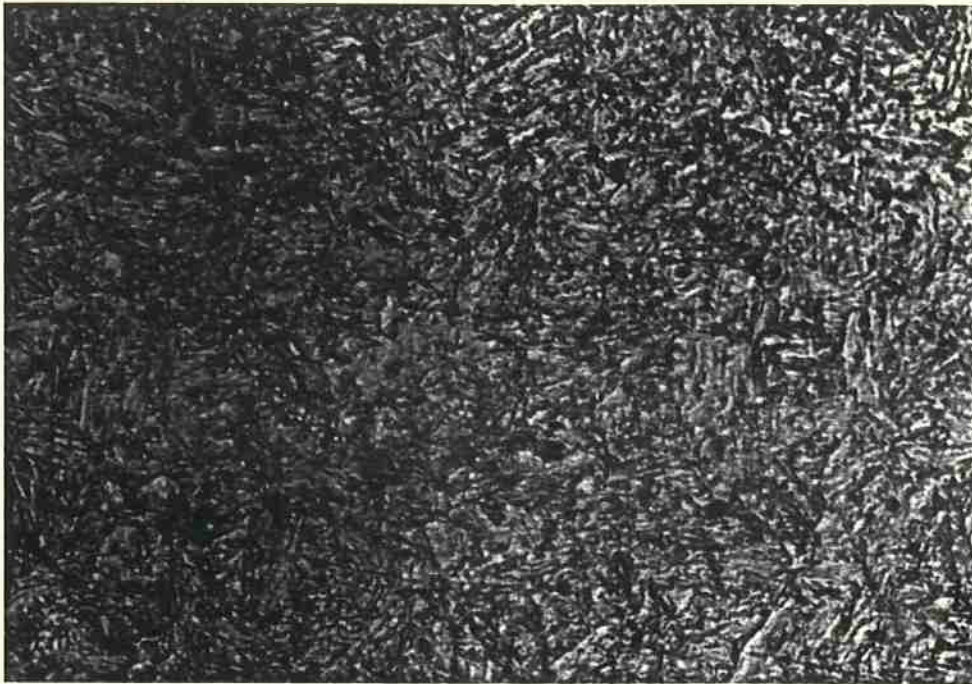
Micrografia n° 03 - Microestrutura do  
aço IV após têmpera de 1000°C. Observa-  
se martensita e carbonetos. Aumento :  
900X. Ataque : Vilella.



Micrografia n.º 04 - Microestrutura do  
aço IV após têmpera de 1000°C seguido  
de revenido de 500°C. Observa-se  
martensita revenida e carbonetos.  
Aumento : 900X. Ataque : Vilella.



Micrografia n.º 05 - Microestrutura do  
aço AISI 420 após têmpera de 1000°C.  
Observa-se martensita e carbonetos.  
Aumento : 900X. Ataque : Vilella.



Micrografia n° 06 - Microestrutura do aço AISI 420 após têmpera de 1000°C seguido de revenido de 500°C. Observa-se martensita revenida e carbonetos. Aumento : 900X. Ataque : Vilella.

A seguir são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas pelos ensaios efetuados - figuras 08 a 13.

Curvas de polarização em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na condição temperado de 1000°C.

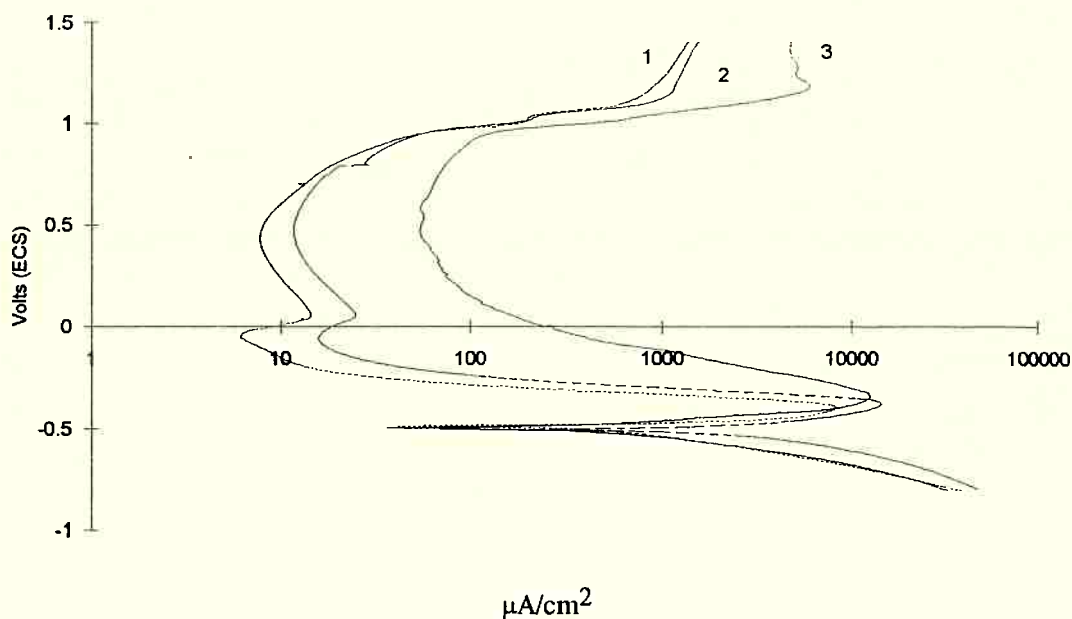


Figura 08 - (1)Aço III; (2)Aço IV; (3)Aço AISI 420

Curva de polarização em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na condição revenido em 500°C

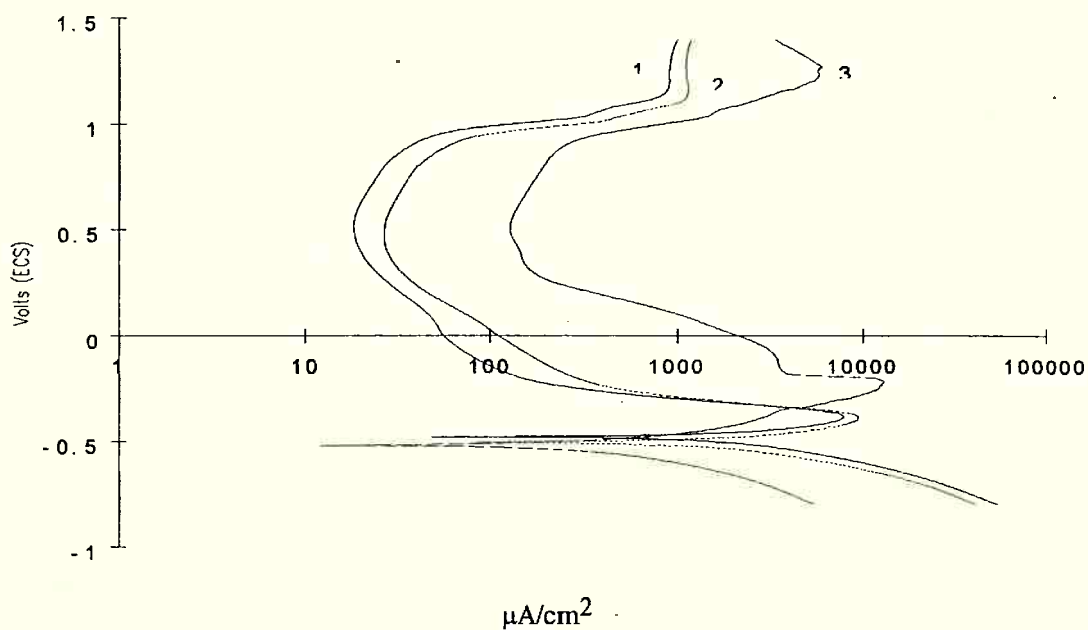


Figura 09 - (1)Aço III; (2)Aço IV; (3)Aço AISI 420

Curvas de polarização em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,5% NaCl na condição temperado de 1000°C.

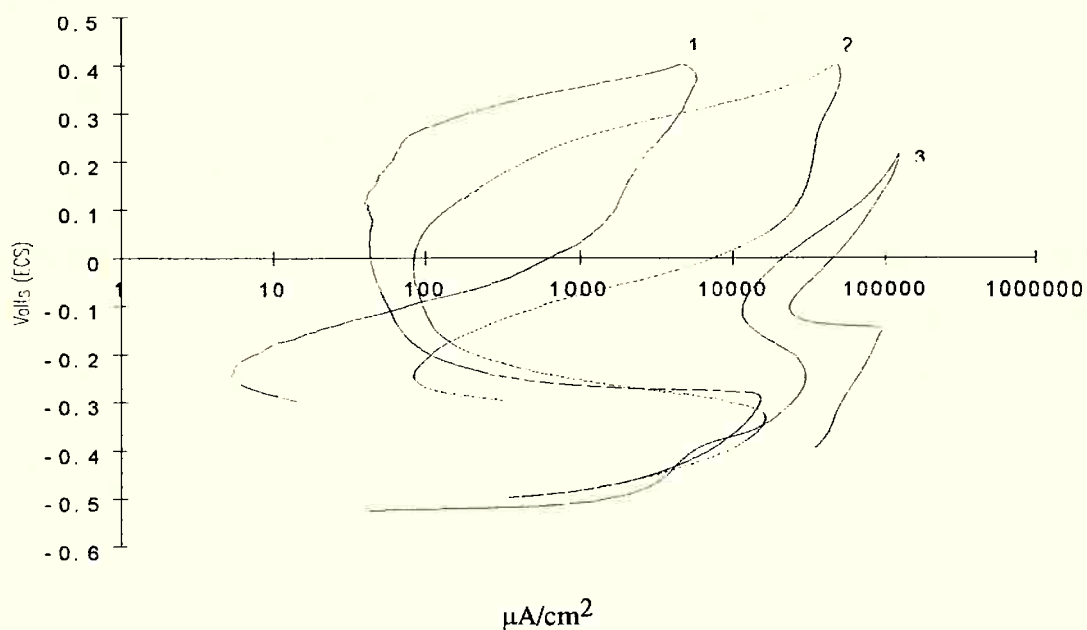


Figura 10 - (1)Aço III; (2)Aço IV; (3)Aço AISI 420

Curvas de polarização em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,5% NaCl na condição revenido a 500°C.

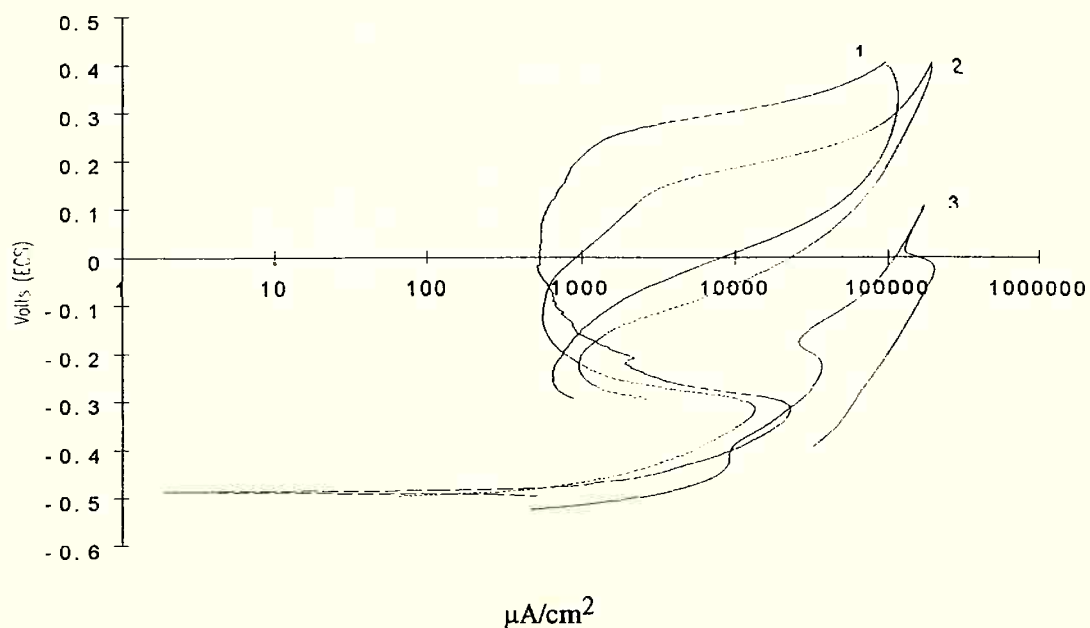


Figura 11 - (1)Aço III; (2)Aço IV; (3)Aço AISI 420

Curvas de polarização em 3,5% NaCl na condição  
temperado de 1000°C

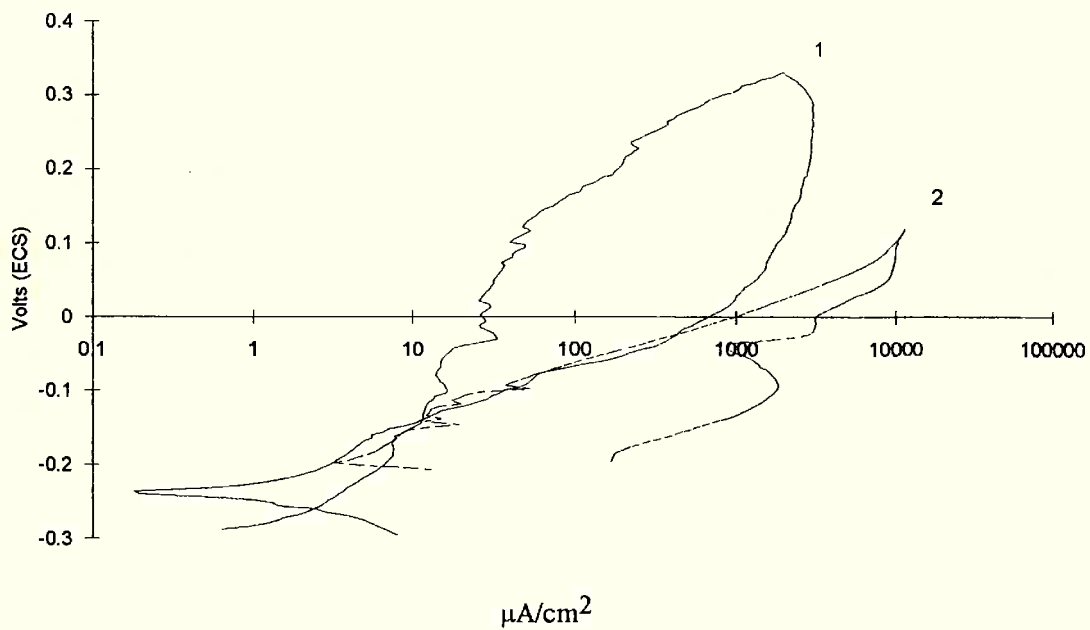


Figura 12 - (1)Aço III; (2)Aço AISI 420

Curvas de polarização em 3,5% NaCl na condição  
revenido a 500°C

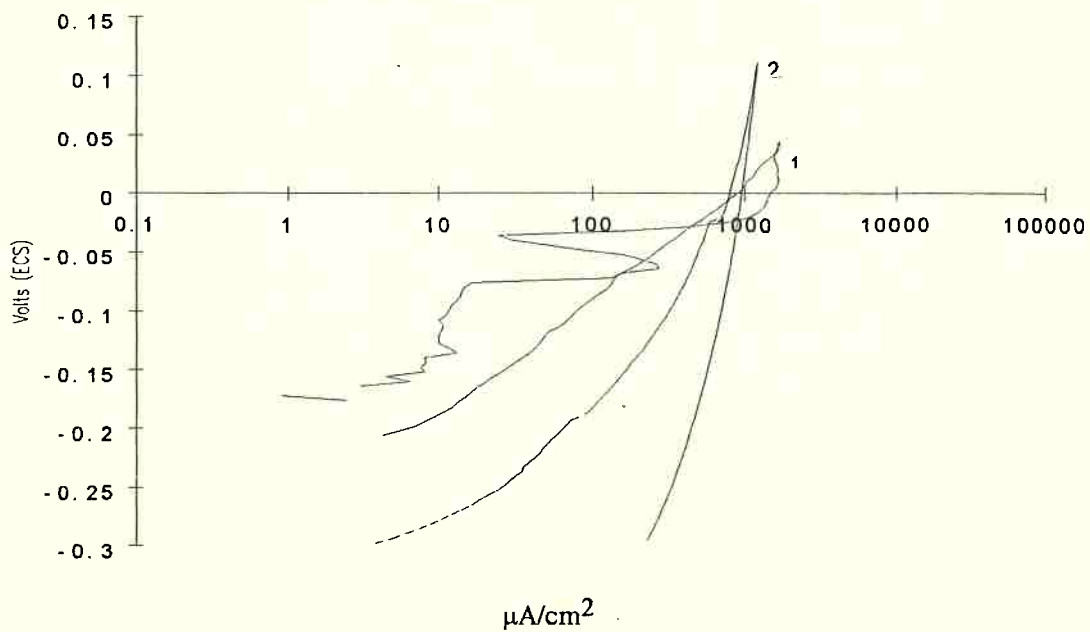


Figura 13 - (1)Aço III; (2)Aço AISI 420

Através da comparação das curvas de polarização dos corpos-de-prova ensaiados, pode-se notar a influência da composição química e do tratamento térmico na resistência à corrosão generalizada e à corrosão por pite.

Nos ensaios para avaliação da resistência à corrosão generalizada, pode-se notar (figura 14) que os aços com adição de nitrogênio apresentam densidade de corrente passiva menores que o aço AISI 420 em qualquer condição de tratamento térmico.

Comparação entre as curvas de polarização em 0,5M  $H_2SO_4$  nas duas condições de tratamento térmico

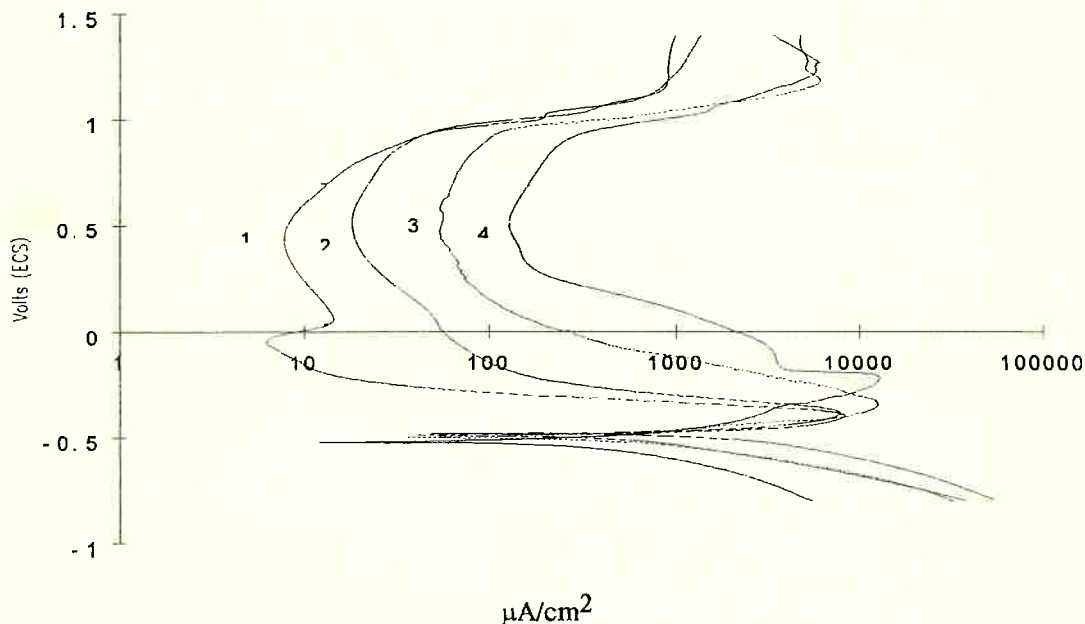


Figura 14 - (1)Aço III temperado; (2)Aço III revenido;  
(3)Aço AISI 420 temperado; (4)Aço AISI 420 revenido;

Nos ensaios para avaliação da resistência à corrosão por pite, o eletrólito que apresentou melhores

resultados foi o  $0,5\text{MH}_2\text{SO}_4 + 3,5\% \text{NaCl}$ , pois embora este meio não permitisse uma clara leitura do potencial de pite, possibilitou uma comparação entre os aços estudados. De uma maneira geral, os resultados dos ensaios em  $0,5\text{MH}_2\text{SO}_4 + 3,5\% \text{NaCl}$  mostraram que as curvas anódicas do aço AISI 420 apresentam apenas trecho ativo, sem sinais de passivação, enquanto que os aços com adição de nitrogênio apresentam curvas com os trechos ativo, passivo e transpassivo, evidenciando, portanto sua maior resistência à corrosão por pite, tanto no estado temperado quanto no estado revenido - figura 15.

Comparação entre as curvas de polarização em  $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 3,5\% \text{NaCl}$  nas duas condições de tratamento térmico

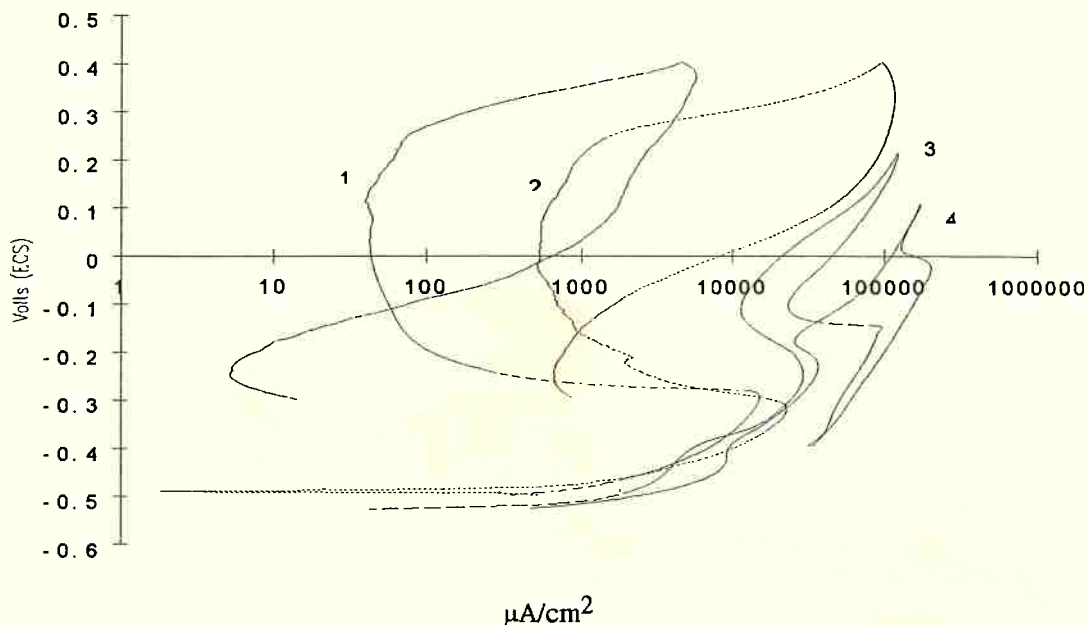


Figura 15 - (1)Aço III temperado; (2)Aço III revenido;  
(3)Aço AISI 420 temperado; (4)Aço AISI 420 revenido;

Os ensaios realizados em 3,5% NaCl se mostraram inadequados para a caracterização da resistência à corrosão por pite dos aços estudados, pois as curvas levantadas neste meio apresentaram apenas trecho ativo.

Comparando-se as curvas dos materiais ensaiados, quanto aos tratamentos térmicos realizados, pode-se constatar que o revenido destes aços provoca uma diminuição na resistência à corrosão generalizada, principalmente com um aumento na densidade de corrente passiva. A densidade de corrente crítica não apresenta variação considerável. O mesmo fato pode ser observado nos aços com adição de nitrogênio ensaiados em 0,5M $H_2SO_4$  + 3,5% NaCl.

O resultado dos exames visuais realizados após os ensaios eletroquímicos são apresentados na tabela 04. A análise desta tabela mostra que o estado da superfície após os ensaios confirma alguns dos resultados já apresentados através das curvas de polarização, isto é: o tratamento de revenido sempre acentua a corrosão, e os aços III e IV são mais resistentes à corrosão do que o aço AISI 420.

Tabela 04. Resultado dos exames visuais após ensaio eletroquímico

Material e Trat.Térm.	Solução 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Solução 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3,5% NaCl	Solução 3,5% NaCl
III-A	A superfície tornou-se fosca. Observa-se os riscos da lixa.	Pequenos pites esparsos. Observa-se os riscos da lixa.	Pequenos pites esparsos. Observa-se os riscos da lixa.
III-B	A superfície tornou-se fosca. Observa-se os riscos da lixa.	Grande número de pites pequenos. Evidência de corrosão generalizada	Pequenos pites esparsos. Observa-se os riscos da lixa.
IV-A	A superfície tornou-se fosca. Observa-se os riscos da lixa.	Pequenos pites esparsos. Observa-se os riscos da lixa.	-----
IV-B	A superfície tornou-se fosca. Observa-se os riscos da lixa.	Grande número de pites pequenos. Evidência de corrosão generalizada	-----
420-A	Formou-se produto de corrosão na superfície. Observa-se poucos riscos.	Pites visíveis a olho nú. Ocorrência de corrosão generalizada.	Pequenos pites esparsos. Observa-se os riscos da lixa.
420-B	Formou-se produto de corrosão na superfície. Observa-se poucos riscos.	Difícil observação de pites. Corrosão generalizada intensa.	Difícil observação de pites. Corrosão generalizada intensa.

## 5. DISCUSSÃO

A resistência à corrosão dos aços III e IV com adição de nitrogênio, estudados no presente trabalho foi superior ao do aço AISI 420 comercial em todas as condições de tratamento térmico, nos eletrólitos 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,5% NaCl. A seguir são discutidos o efeito da composição química e o efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão dos aços estudados.

### Efeito da composição química

Comparando-se a composição química dos aços estudados no presente trabalho, com os apresentados pela literatura<sup>(2,9)</sup>, pode-se observar que os teores de nitrogênio e molibdênio dos aços citados na literatura<sup>(2,9)</sup> podem chegar a 0,65% N e 1,0% Mo. Como está discutido a seguir, estes aços possuem resistência à corrosão generalizada e por pite maiores que os aços III e IV, que apresentam teores de nitrogênio mais baixos e não contém molibdênio. Portanto, pode-se supor que a adição de molibdênio e provavelmente de nitrogênio promovam uma melhoria nas características de resistência à corrosão.

A análise e comparação das curvas de polarização em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dos aços da literatura<sup>(2)</sup> em relação aos aços III e IV permitem as seguintes observações :

- os aços citados em literatura<sup>(2)</sup>, com teores de nitrogênio e molibdênio elevados, possuem densidade de corrente crítica inferiores aos aços III e IV em até 100 vezes;

- a densidade de corrente passiva dos aços da literatura<sup>(2)</sup> situam-se entre 1 e 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , para a condição temperada, enquanto os aços III e IV possuem valores médios de ensaio de 8,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e 12,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivamente;
- a região passiva, nos aços da literatura<sup>(2)</sup>, estende-se até o potencial de 1500mV<sub>ECS</sub> enquanto que nos aços III e IV a região passiva não ultrapassa os 1000mV<sub>ECS</sub>;

No estudo da resistência à corrosão por pite dos aços III e IV, não houve definição do potencial de pite para os dois eletrólitos utilizados, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,5% NaCl e 3,5% NaCl. Assim sendo, não foi possível verificar a validade da relação de potencial de pite  $S_p = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N$ , que segundo Bern & Lueg<sup>(2)</sup>, é aplicável aos aços inoxidáveis martensíticos com adição de nitrogênio, no eletrólito 3% NaCl, utilizado pelos autores<sup>(2)</sup>.

#### Efeito do tratamento térmico

A comparação entre os estados temperado e revenido e revenido mostra que o revenido dos aços estudados diminui sua resistência à corrosão, tanto a generalizada quanto a por pite. Isto faz supor que a hipótese de Truman<sup>(3)</sup>, de que o nitrogênio, assim como o carbono, diminua a resistência à corrosão, pela precipitação de carbo-nitretos durante o revenido, seja correta, embora não se tenha estudado com profundidade, no presente trabalho, a relação entre a microestrutura e a resistência à corrosão.

### Sugestão para trabalhos futuros

Para uma melhor compreensão do efeito do nitrogênio na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos, um estudo mais completo da relação entre a microestrutura e a resistência à corrosão se faz necessário. Para tal estudo são dadas as seguintes sugestões :

- análise das superfícies dos corpos-de-prova após a realização dos ensaios eletroquímicos através de microscopia eletrônica de varredura;
- análise dos produtos de corrosão;
- realização de ensaios eletroquímicos visando observar-se os estágios iniciais da corrosão por pite, com acompanhamento em microscópio eletrônico de varredura;
- realização de ensaios para verificação da variação da velocidade de corrosão em  $H_2SO_4$  em função do tempo;
- utilização, nos ensaios eletroquímicos, de outros eletrólitos, de concentração ou composição diversas dos utilizados, especialmente para determinação do potencial de pite;
- comparação com um aço inoxidável martensítico AISI 410, que possui teor de carbono próximo aos dos aços III e IV;

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WASKO, S.D., AGGEN, G. "Wrought Stainless Steels" - METALS HANDBOOK, vol.1, 10ª edição, 1990, p.841-842.
2. BERNIS, H. & LUEG, J.. "Corrosion behaviour and mechanical properties of martensitic steels containing nitrogen". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88". Lille, maio de 1988, p. 288-292.
3. TRUMAN, J.E.. "Effects of nitrogen alloying on corrosion behaviour of high alloy steels". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88". Lille, maio de 1988, p.225-239.
4. GÜMPEL, P., LADWEIN, T.. "Effect of nitrogen on mechanical-technological and corrosion properties of stainless steels". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88". Lille, maio de 1988, p.272-279.
5. SPEIDEL, M.O.. "Properties and applications of high nitrogen steels". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88". Lille, maio de 1988, p.92-96.
6. CLAYTON, C.R., MARTIN, K.G.. "Evidence of anodic segregation of nitrogen in high nitrogen stainless steels and its influence on passivity". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88". Lille, maio de 1988, p.256-260.
7. NEWMAN, R.C., LU, Y.C., BANDY, R., CLAYTON, C.R.. "Mechanism of passivation in stainless steels containing high concentrations of nitrogen". In: 9th INTERNATIONAL

CONGRESS ON METALLIC CORROSION. Toronto, 1984, p.394-399.

8. VANDERSCHAEVE, F., TAILLARD, R., FOCT, J.. "Effect of heat treatment on the microstructure of a high nitrogen 12% chromium martensitic steel". Steel Research v.64, n<sup>o</sup> 4, 1993, p.221-227.
9. BERNS, H. "Martensitic high-nitrogen steels". Steel Research v.63, n<sup>o</sup> 8, 1992, p.343-347.
10. BERNS, H. & WANG, G.. "High Nitrogen Hard Alloys by Powder Metallurgy". In: SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH NITROGEN STEELS "HNS 90". Verlag Stahleisen Düsseldorf, 1990, p.332-337.
11. PICKERING, F.B.. "Some beneficial effects of nitrogen in steels". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88". Lille, maio de 1988, p.10-20.
12. CHENG, L., STARK, I., KOREVAAR, B.B., MITTEMEIJER, E.J., SMITH, G.D.W.. "The initial stage of aging iron-nitrogen martensite". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88". Lille, maio de 1988, p.97-101.
13. FOCT, J., CORDIER-ROBERT, C., ROCHEGUDE, P. HENDRY, A.. "Nitrogen atom distribution and redistribution during aging of Fe-N martensite and austenite studied by Mossbauer spectroscopy and electron microscopy". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88". Lille, maio de 1988, p.102-107.

14.MANGIN et al. "Mise au point d'une méthode pour évaluer la résistance à la localisée d'aciers martensitiques à 12% de chrome". Mémoires et études scientifiques de la Revue de Métallurgie, v.86, n.7-8, p.427-437, juillet-août. 1989.