

**AUGUSTO CÉSAR NOGUEIRA E SILVA**

**AVALIAÇÃO DA CAUSA DO APARECIMENTO DE CORROSÃO  
DIFERENCIADA E DO EFEITO DE TRATAMENTOS  
TÉRMICOS NO AÇO AISI 420.**

**Trabalho de Formatura  
PMT - 594**

**DEDALUS - Acervo - EPMT**



**31800004100**

**Orientador: Stephan Wolyneć  
Co-Orientador: Isolda Costa**

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
São Paulo  
1994**

## ÍNDICE

<b>1. HISTÓRICO</b>	1
<b>2. OBJETIVOS</b>	1
<b>3. INTRODUÇÃO</b>	2
3.1. Tratamentos Térmicos e Microestrutura	3
3.2. Resistência à Corrosão	6
3.2.1. Corrosão por Pite	7
<b>4. EXPERIMENTAL</b>	8
4.1. Material	8
4.2. Preparação das Amostras	10
4.3. Ensaio Eletroquímico	10
4.4. Caracterização Microestrutural	11
<b>5. RESULTADOS</b>	11
<b>6. DISCUSSÃO</b>	23
6.1. Avaliação da Causa do Aparecimento de Corrosão Diferenciada no Aço AISI 420	23
6.2. Avaliação dos Efeitos dos Tratamentos Térmicos no Aço AISI 420	26
<b>7. CONCLUSÕES</b>	29
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	30

## **1. HISTÓRICO**

Este trabalho teve origem devido ao aparecimento prematuro de dois tipos bem distintos de corrosão em lâminas de aço inoxidável AISI 420 de mesma composição. Estas lâminas eram utilizadas em um maquinário para indústria alimentícia e após 30 dias de uso elas foram retiradas de operação devido ao aparecimento das duas formas de corrosão distintas. Em uma das lâminas constatou-se a presença de corrosão por pite na superfície do metal enquanto na outra lâmina a corrosão se apresentou com um formato aproximadamente circular e de grande diâmetro em relação à profundidade de ataque, o que a diferenciou da corrosão por pite.

Com o intuito de determinar o motivo para o aparecimento de corrosão prematura e em formas distintas, as lâminas foram analisadas por microscopia ótica e eletrônica e através de ensaios eletroquímicos.

Após a determinação do motivo para o aparecimento das formas diferenciadas de corrosão, foram executados tratamentos térmicos nas lâminas com o objetivo de avaliar o efeito destes tratamentos no comportamento de corrosão das lâminas.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho foram:

- 1) Determinar os fatores que originaram a corrosão diferenciada nas lâminas de aço AISI 420.
- 2) Avaliar os efeitos dos tratamentos térmicos nas lâminas de aço AISI 420 que apresentaram as formas de corrosão citadas.

### 3. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas que possuem uma boa resistência à corrosão associada à capacidade de endurecimento através de tratamentos térmicos. Estas propriedades são, principalmente, conseguidas através da adição de carbono em teores elevados ao sistema binário ferro-cromo. A tabela 1 apresenta a composição química de alguns aços inoxidáveis martensíticos.

Tabela 1 - Composição química de alguns aços inoxidáveis martensíticos <sup>(1)</sup>.

type	UNS number	C	Mn	Si	Composition, %(a) Cr	Ni(b)	P	S	Others
<b>Martensitic types</b>									
03	S40300.....	0.15	1.00	0.50	11.5-13.0	....	0.04	0.03	....
10	S41000.....	0.15	1.00	1.00	11.5-13.0	....	0.04	0.03	....
14	S41400.....	0.15	1.00	1.00	11.5-13.5	1.25-2.50	0.04	0.03	....
16	S41600.....	0.15	1.25	1.00	12.0-14.0	....	0.04	0.03	0.6 Mo(c)
16Se	S41623.....	0.15	1.25	1.00	12.0-14.0	....	0.06	0.06	0.15 min Se
20	S42000.....	0.15 min	1.00	1.00	12.0-14.0	....	0.04	0.03	....
20F	S42020.....	0.15 min	1.25	1.00	12.0-14.0	....	0.06	0.15 min	0.6 Mo(c)
22	S42200.....	0.20-0.25	1.00	0.75	11.0-13.0	0.5-1.0	0.025	0.025	0.75-1.25 Mo; 0.75-1.25 W; 0.15-0.3 V
31	S43100.....	0.20	1.00	1.00	15.0-17.0	1.25-2.50	0.04	0.03	....
40A	S44002.....	0.60-0.75	1.00	1.00	16.0-18.0	....	0.04	0.03	0.75 Mo
40B	S44003.....	0.75-0.95	1.00	1.00	16.0-18.0	....	0.04	0.03	0.75 Mo
40C	S44004.....	0.95-1.20	1.00	1.00	16.0-18.0	....	0.04	0.03	0.75 Mo

Os aços inoxidáveis martensíticos possuem um teor de cromo baixo em relação aos outros aços inoxidáveis, muito próximo do teor mínimo de 12% para o aço poder ser considerado inoxidável (formar a camada passiva). Teores de cromo elevados podem dificultar a transformação martensítica devido a não formação de 100% de austenita na operação de solubilização do aço. Isto ocorre pois o cromo é um elemento ferritizante nos aços<sup>(2)</sup>. Por esta razão, o máximo teor de cromo utilizado nestes aços é 14%. O teor de níquel nestes aços também é muito limitado. Na maioria das vezes o níquel nem é

utilizado, pois o níquel é um elemento de liga austenitizante<sup>(2)</sup> e poderia proporcionar o aparecimento da austenita retida.

Devido ao elevado teor de carbono e baixo teor de cromo que os aços inoxidáveis martensíticos possuem, sua resistência à corrosão não é tão elevada quando comparada à dos aços inoxidáveis ferríticos ou austeníticos, porém a sua dureza e resistência mecânica são mais elevadas. Estas características lhes conferem uma gama de aplicações em situações onde o meio não é extremamente agressivo e a solicitação mecânica é elevada<sup>(3,4)</sup>, tais como:

- artigos de cutelaria
- artigos para indústria alimentícia
- moldes para indústria de plásticos e vidros.
- instrumentos cirúrgicos e dentários
- eixos e peças para bombas hidráulicas
- componentes de turbinas à vapor (principalmente pás).

### 3.1. Tratamentos Térmicos e Microestrutura

Sabe-se que a microestrutura de um aço depende muito do tratamento térmico que é empregado, porém, existem fatores do tratamento térmico que influenciam a microestrutura de maneira mais significativa que outros. Para os aços inoxidáveis martensíticos, as principais variáveis a serem monitoradas no momento dos tratamentos de têmpera e revenimento são: atmosfera do forno, taxa de aquecimento e resfriamento, temperatura máxima de aquecimento e tempo de aquecimento (principalmente no revenimento).

7

A figura 1 mostra o efeito da temperatura de revenimento sobre as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos.

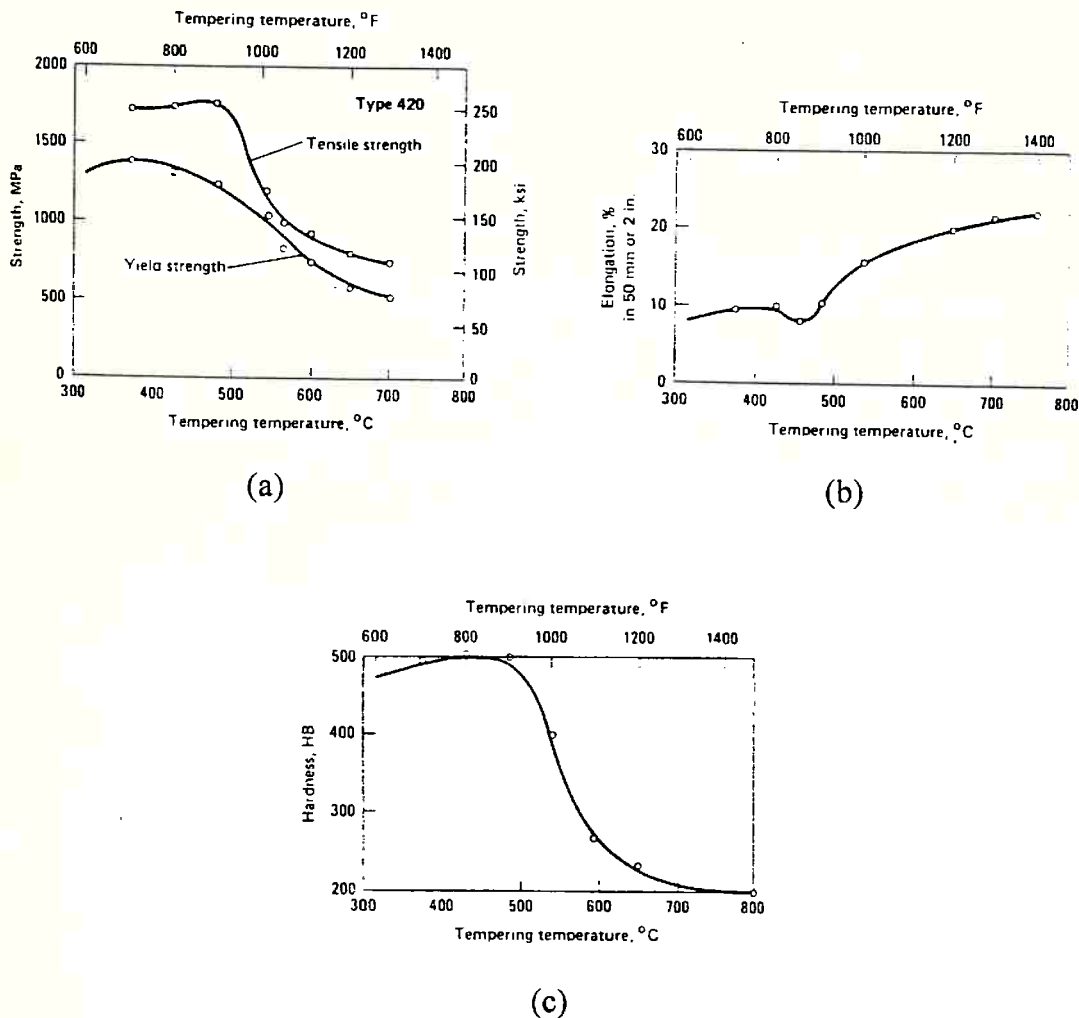
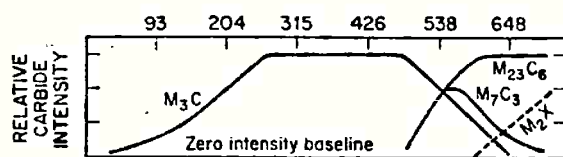


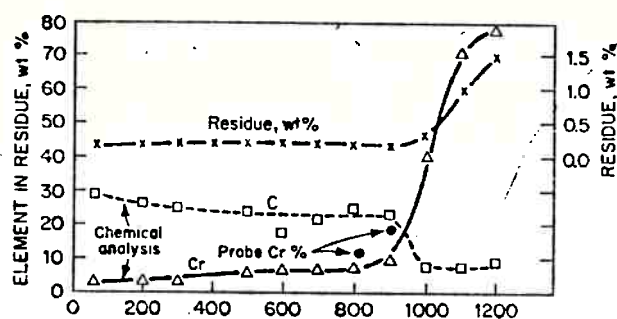
Figura 1 - Efeito da temperatura de revenimento sobre as propriedades mecânicas do aço AISI 420: (a) limite de resistência e limite de escoamento, (b) alongamento e (c) dureza<sup>(5)</sup>.

Além de alterar significativamente as propriedades mecânicas, a temperatura máxima de austenitização e revenimento também influencia significativamente a resistência à corrosão do aço através da precipitação de carbonetos na microestrutura. Estes carbonetos precipitam na forma de  $M_3C$ ,  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ <sup>(6)</sup>. A sequência de precipitação para estes carbonetos é mostrada na figura 2.



(a)

Revenimento por 2h, temperatura em °C.



(b)

Revenimento por 2h, temperatura em °F.

Figura 2 - Análise da precipitação de carbonetos em função da temperatura de revenimento: (a) tipo de carboneto, (b) composição dos carbonetos<sup>(6)</sup>.

Logo após a têmpera os carbonetos se apresentam na forma de  $M_3C$  finamente dispersos e vão crescendo de tamanho até que a temperatura de 300°C aproximadamente, seja atingida. Como se pode ver na figura 2b, o teor de cromo nesses carbonetos é muito pequeno e portanto as variações de composição nas adjacências destes carbonetos são quase insignificantes. Em temperaturas mais elevadas, próximas de 480°C, o  $M_7C_3$  torna-se mais estável. O teor de cromo desse carboneto é muito maior que o do  $M_3C$ , próximo de 50%, o que reduz significativamente o teor de cromo da matriz adjacente ao carboneto, reduzindo também a resistência à corrosão do aço. Quando o  $M_{23}C_6$  começa a precipitar

ocorre uma queda brusca na dureza do aço, como mostra a figura 3, e o aço torna-se inútil para as aplicações em engenharia.

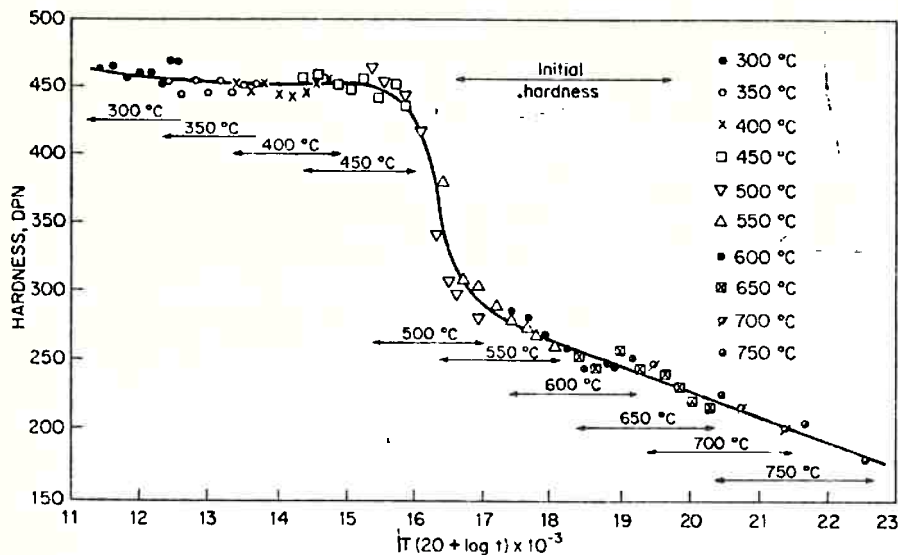


Figura 3 - Curva de revenimento para o aço 0,14 C - 12 Cr<sup>(7)</sup>.

### 3.2. Resistência à Corrosão

Como foi mencionado acima, as limitações em cromo e níquel nos aços inoxidáveis martensíticos resultam numa resistência à corrosão baixa em relação às outras classes de aços inoxidáveis. Além disto, para proporcionar um aumento de dureza, adiciona-se grande quantidade de carbono no aço o que diminui ainda mais a resistência à corrosão devido à formação de precipitados (carbonetos de ferro-cromo) ou mesmo pela presença do carbono intersticial. Alguns autores sugerem<sup>(8)</sup> que esta categoria de aços possui uma resistência à corrosão mais elevada na condição pós têmpera, porém, nestas



condições, o aço não é útil comercialmente. Para que o aço tenha uma aplicação prática ele precisa pelo menos passar por um tratamento de alívio de tensões.

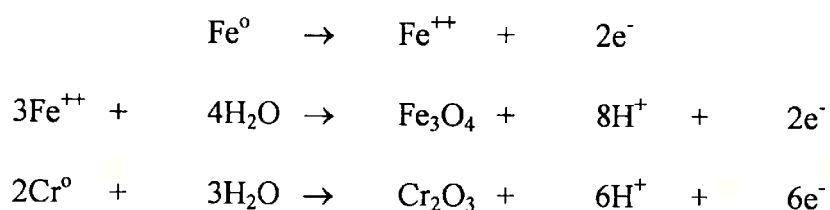
Como os demais aços inoxidáveis, os inoxidáveis martensíticos podem apresentar em algumas condições, principalmente em presença de íons cloreto, problemas de corrosão localizada tais como corrosão por pite, por fresta e intergranular.

### 3.2.1. Corrosão por Pite

Sabe-se através de inúmeros trabalhos<sup>(9-16)</sup> que a corrosão por pite ocorre em superfícies metálicas passivadas ou protegidas do meio agressivo tais como: superfícies cobertas por uma fina camada de óxido, superfícies cobertas por tinta, superfícies galvanizadas e outros tipos de proteção superficial que podem ser quebrados por um agente externo.

Os pites, que são pequenos buracos que se formam na superfície do metal, aparecem devido à presença de ânions no meio agressivo, principalmente íons cloreto, que favorecem o aparecimento de corrosão em determinados lugares. Este aparecimento de corrosão em pontos preferenciais do metal é chamado de corrosão localizada.

Sabe-se que dentro dos pites ocorre a formação de produtos de corrosão sólidos<sup>(17,18)</sup> e que a solução agressiva no seu interior é diferente da solução exterior<sup>(17)</sup> e invariavelmente ácida<sup>(19)</sup>. Isto, no caso de ligas ferrosas, se explica através das seguintes reações<sup>(17,18)</sup>:



Estas reações indicam o aparecimento de uma região anódica no interior do pite e, consequentemente, uma região catódica que seria o restante da superfície do metal<sup>(20)</sup>. A região catódica na superfície do metal também pode ser explicada devido à ocorrência das reações de redução do oxigênio (e/ou outros cátions do meio) e também pela evolução de hidrogênio nestas regiões<sup>(20)</sup>.

Com o aparecimento das regiões anódicas e catódicas, criam-se correntes que fluem do pite em direção à região protegida do metal criando uma diferenciação na taxa de corrosão entre o pite e a superfície passivada do metal <sup>(21-24 apud 20)</sup>.

Devido a taxa de corrosão no interior do pite ser maior que a do metal restante, a corrosão se intensifica no interior do pite pois a própria reação de oxidação do ferro aumenta a acidez local e torna o processo auto sustentável com a produção constante de íons  $H^+$ . Este processo auto sustentável no interior do pite faz com que a corrosão no pite ocorra de maneira rápida e inutilize a peça em um tempo muito inferior ao previsto.

## **4. EXPERIMENTAL**

### **4.1. Material**

As amostras de aço utilizadas neste trabalho foram obtidas das lâminas de aço AISI 420 que apresentaram as duas formas distintas de corrosão como foi citado anteriormente. A composição química destas lâminas é mostrada na tabela 2.

Para facilitar a identificação das amostras neste trabalho, as amostras que sofreram corrosão por pite aparecerão com a denominação “Pite” e as amostras que

apresentaram a corrosão com formato aproximadamente circular e de grande diâmetro receberão a denominação “Circular”.

Tabela 2 - Composição química das amostras de aço AISI 420 estudadas (% em peso).

Tipo de corrosão	C	Cr	Si	Mn	S	Ni	Mo
Pite	0,30	12,9	1,01	0,37	0,07	<0,1	<0,04
Circular	0,30	12,9	0,93	0,36	0,07	<0,1	<0,04

As amostras foram estudadas em três condições distintas:

1) Material como recebido (temperado e revenido para aplicações na indústria).

Não se teve acesso à história do tratamento térmico do material como recebido, entretanto a caracterização microestrutural forneceu informações importantes.

2) Austenitizado a 980°C por 30 minutos, temperado ao ar e revenido a 180°C por 2 horas.

3) Austenitizado a 1050°C por 30 minutos, temperado ao ar e revenido a 180°C por 2 horas.

A tabela 3 mostra as identificações adotadas para estas amostras.

Tabela 3 - Identificação das amostras.

Amostra	Pite	Circular
Material como recebido	I - 0	II - 0
Austenitizado a 980°C	I - A	II - A
Austenitizado a 1050°C	I - B	II - B

#### 4.2. Preparação das Amostras

As amostras utilizadas nos ensaios eletroquímicos foram cortadas de tal forma que tivessem uma área superficial de  $1 \text{ cm}^2$ . Estas amostras foram embutidas em resina de cura a frio tipo EPOFIX e preparadas na forma de eletrodos com a área exposta citada. A superfície das amostras foi polida mecanicamente em lixas de carbetto de silício até 1000 mesh, lavada com água destilada e secada com ar quente. Para análise por microscopia ótica e eletrônica de varredura executou-se ainda um polimento com pasta de diamante até  $1/4 \mu\text{m}$  seguido de um ataque com reagente Vilella.

#### 4.3. Ensaio Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos consistiram de medidas de polarização potenciodinâmica utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato EG&G PARC modelo 173 e um multímetro digital tipo 8050A marca ATP HI-TEK. A polarização potenciodinâmica foi executada a uma velocidade de varredura de  $2 \text{ mV/s}$ . O arranjo experimental consistiu de uma célula padrão de 3 eletrodos tendo-se grafita como contra-eletródo, calomelano saturado como eletródo de referência e a amostra como eletródo de trabalho. Para efeito de reprodutibilidade foram realizados 2 ensaios de polarização potenciodinâmica para cada condição estudada. Os meios utilizados nestes ensaios foram:

- Solução de cloreto quaternário de amônio (FLAB).
- Solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,5 M.
- Solução de ácido clorídrico (HCl) 1 M.

Estas soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água destilada.

A taxa de corrosão das amostras estudadas foi obtida através das curvas de polarização potenciodinâmica pelo método de extrapolação da reta de Tafel para o lado catódico.

#### 4.4. Caracterização Microestrutural

As amostras foram também caracterizadas microestruturalmente através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de energia dispersiva (EDS), fluorescência de raios-x e medidas de dureza Vickers.

Através de microscopia eletrônica de varredura realizou-se uma estimativa do número médio de precipitados presentes por unidade de área para cada uma das condições testadas. As contagens foram realizadas em três regiões distintas, escolhidas aleatoriamente em cada uma das amostras. Os valores obtidos através da estimativa do número de precipitados foram comparados com os valores obtidos por medidas de dureza com o intuito de se relacionar a dureza do material com a sua microestrutura e, conseqüentemente, com o tratamento térmico realizado.

### 5. RESULTADOS

Os dois tipos de corrosão observados são mostrados na figura 4 consistindo de: (a) corrosão por pite e (b) corrosão circular. Através da figura 4, nota-se que além das formas distintas, a corrosão circular também se diferenciava da corrosão por pite em tamanho. Enquanto os pites possuíam diâmetros da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , a corrosão circular atingia até 1000  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

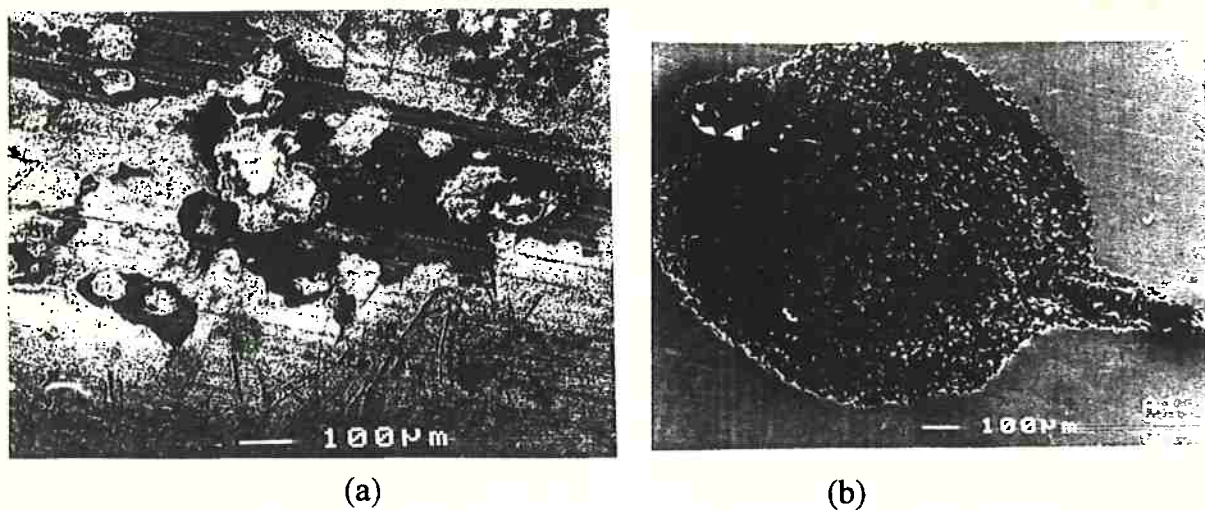


Figura 4 - Tipos de corrosão observados: (a) Pite (I - 0) e (b) Circular (II - 0).

Para se poder avaliar a influência do meio utilizado na indústria sobre o aço, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica em uma solução comercialmente conhecida como FLAB. Esta solução é utilizada industrialmente como bactericida e consiste de um cloreto quaternário de amônio. Durante os períodos de parada de operação do maquinário do qual as lâminas faziam parte, as lâminas eram mergulhadas no FLAB para evitar a proliferação de bactérias. A figura 5 mostra alguns resultados de polarização obtidos. Nesta figura, e nas outras semelhantes, foram utilizados marcadores para diferenciar uma curva da outra. Eles não representam pontos experimentais discretos, já que as curvas foram levantadas de forma contínua, por varredura de potencial.

Através das curvas de polarização foi possível estimar o valor do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) de cada amostra e compará-los com o valor do potencial de circuito aberto ( $E_o$ ) que foi medido antes de se iniciar a polarização. A partir destes valores, obteve-se um valor médio para cada lâmina como mostra a tabela 4.

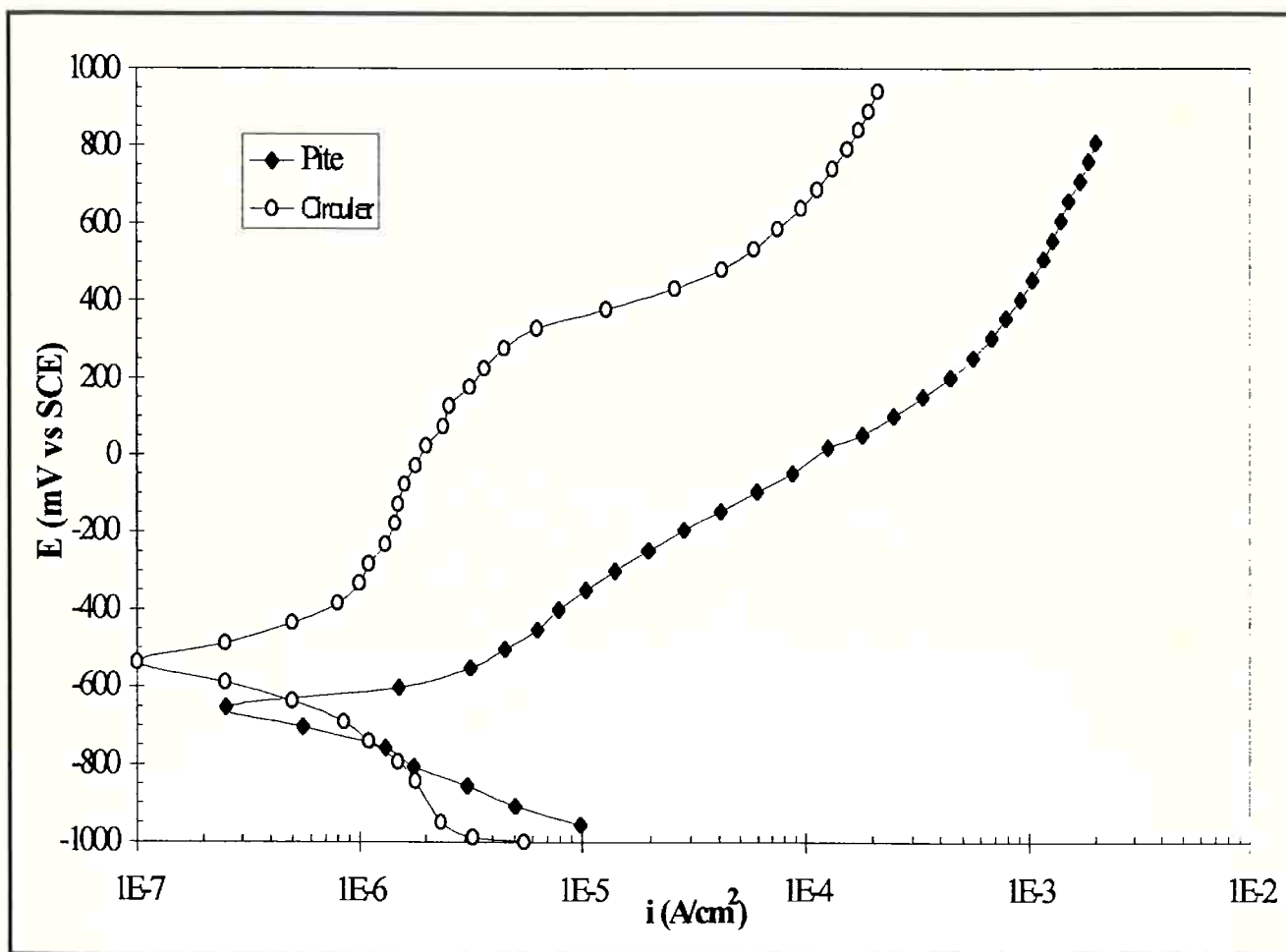


Figura 5 - Curva de polarização potenciodinâmica das amostras I - 0 e II - 0 em FLAB. Velocidade de varredura 5 mV/s.

Tabela 4 - Valores médios do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e do potencial de circuito aberto ( $E_o$ ), médios, em solução de cloreto quaternário de amônio (FLAB) dos materiais como recebidos.

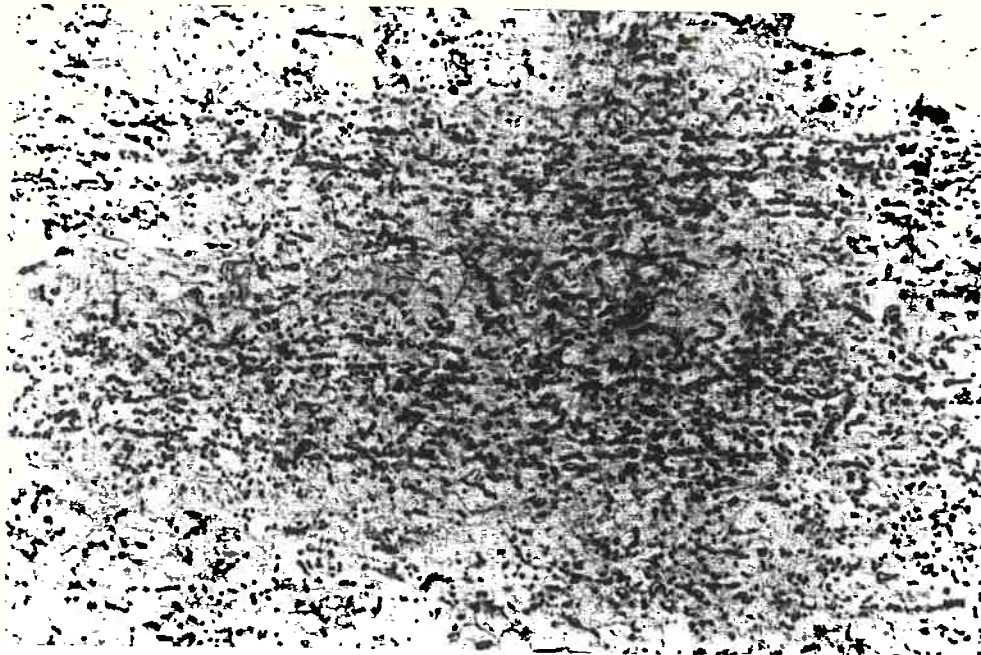
Tipo de Corrosão	$E_{corr}$ (mV vs SCE)	$E_o$ (mV vs SCE)
Pite (I - 0)	-707	-651
Circular (II - 0)	-511	-473

A etapa seguinte consistiu de avaliação da microestrutura através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva (EDS).

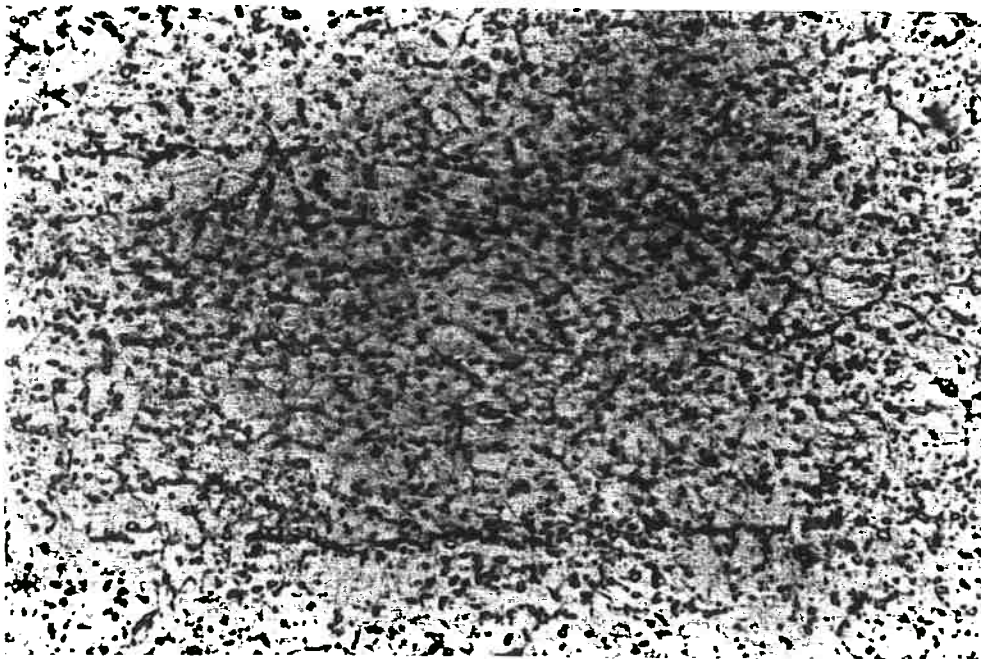


X

A microestrutura das lâminas obtida por microscopia ótica é mostrada na figura 6.



(a)



(b)

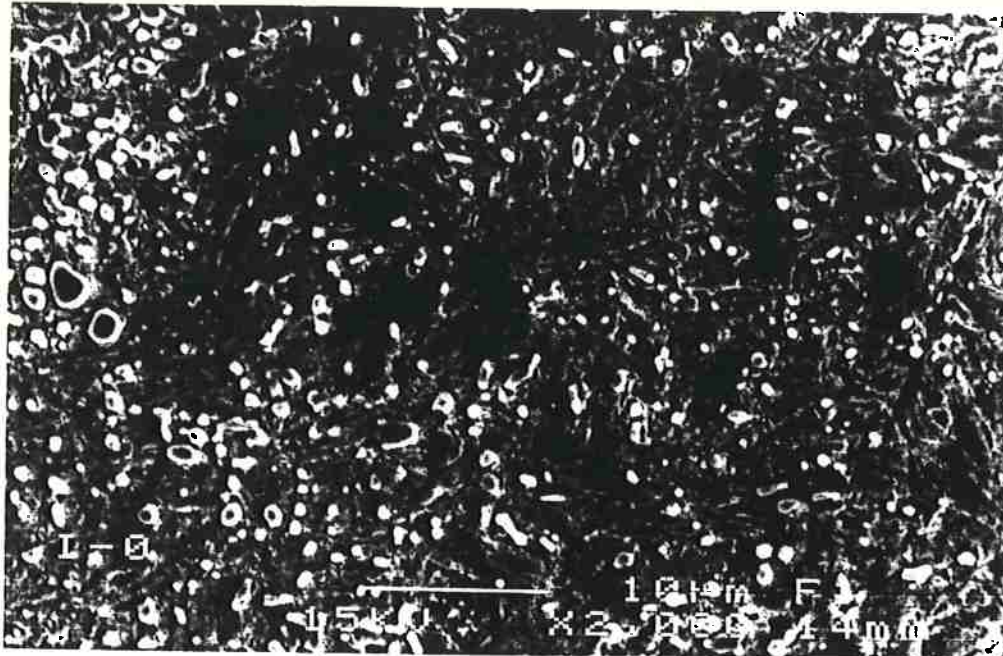
Figura 6 - Microestrutura das amostras que apresentaram a) corrosão por pite e b) corrosão circular, por microscopia ótica. Aumento 200x. Ataque: Vilella. Nota-se a presença de carbonetos precipitados numa matriz martensítica.



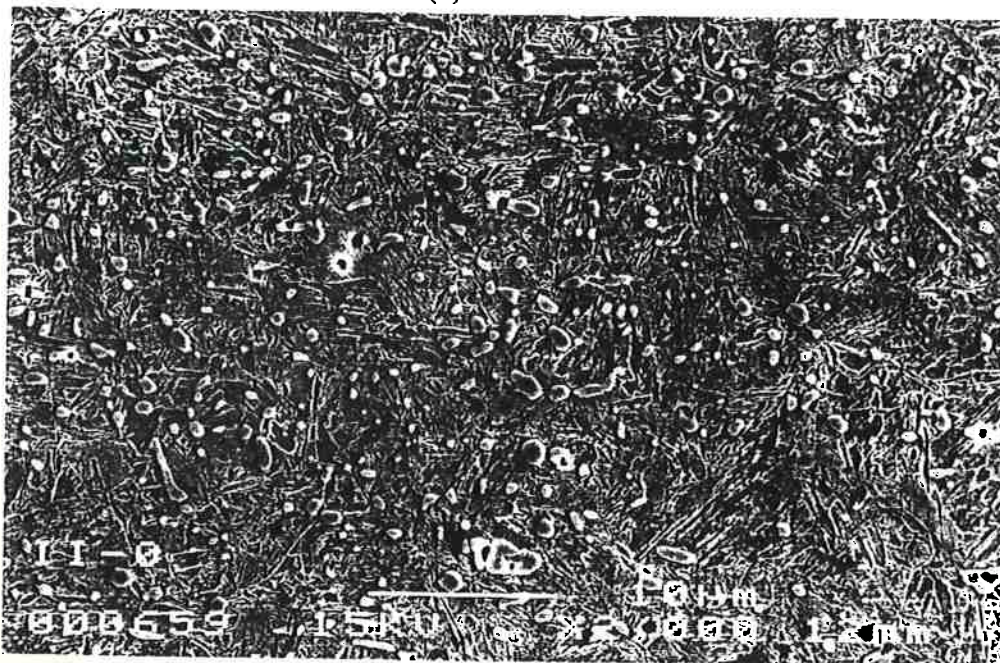
X

Através de microscopia ótica não foi possível perceber diferenças significativas na microestrutura das amostras.

Buscando-se obter uma melhor definição da microestrutura das lâminas, partiu-se para observações por MEV.



(a) I - 0



(b) II - 0

Figura 7 - Microestrutura das amostras que apresentaram (a) corrosão por pite e (b) corrosão circular, por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Aumento 2000x. Ataque: Vilella. Nota-se a presença de carbonetos precipitados numa matriz martensítica.

Pode-se notar na figura 7, correspondente ao material como recebido, uma diferença na quantidade e tamanho de precipitados. Para avaliar estas diferenças, foram feitas contagens de precipitados por unidade de área. O número médio de precipitados por unidade de área é indicado na tabela 5.

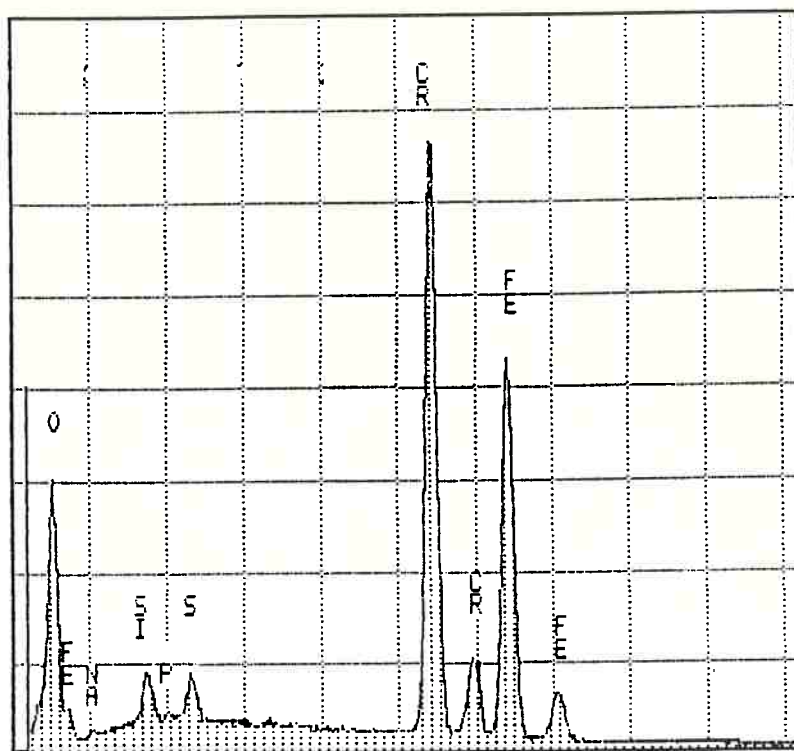
Tabela 5 - Número médio de precipitados por  $10^{-1} \text{ mm}^2$  para amostras dos materiais como recebidos.

Tipo de Corrosão	Nº Médio de Precipitados
Pite (I - 0)	$2747 \pm 885$
Circular (II - 0)	$1656 \pm 68$

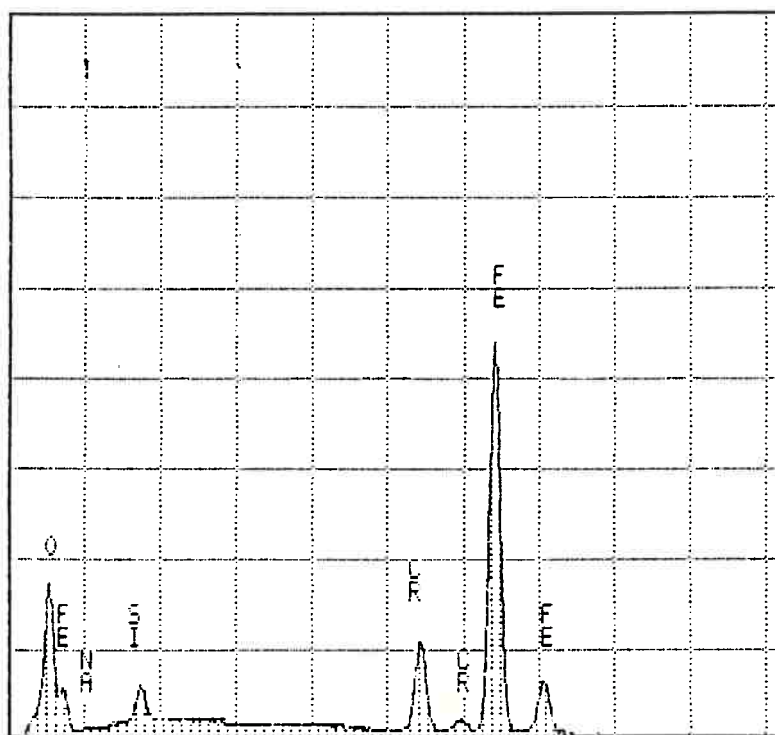
Os espectros de EDS nas amostras que apresentaram corrosão por pite são mostrados na figura 8.

Nota-se que na região do pite o teor de cromo predomina sobre o de ferro, enquanto na região vizinha ao pite tem-se o oposto.

Com o intuito de avaliar o comportamento das lâminas em outra solução, realizaram-se ensaios de polarização em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Estes ensaios comprovaram que as amostras provenientes de cada uma das lâminas apresentaram um comportamento diferente frente à corrosão conforme pode ser observado na figura 9 e na tabela 6.



(a)



(b)

Figura 8 - Espectros de EDS da lâmina que apresentou corrosão por pite.  
(a) região do pite e (b) região vizinha ao pite.

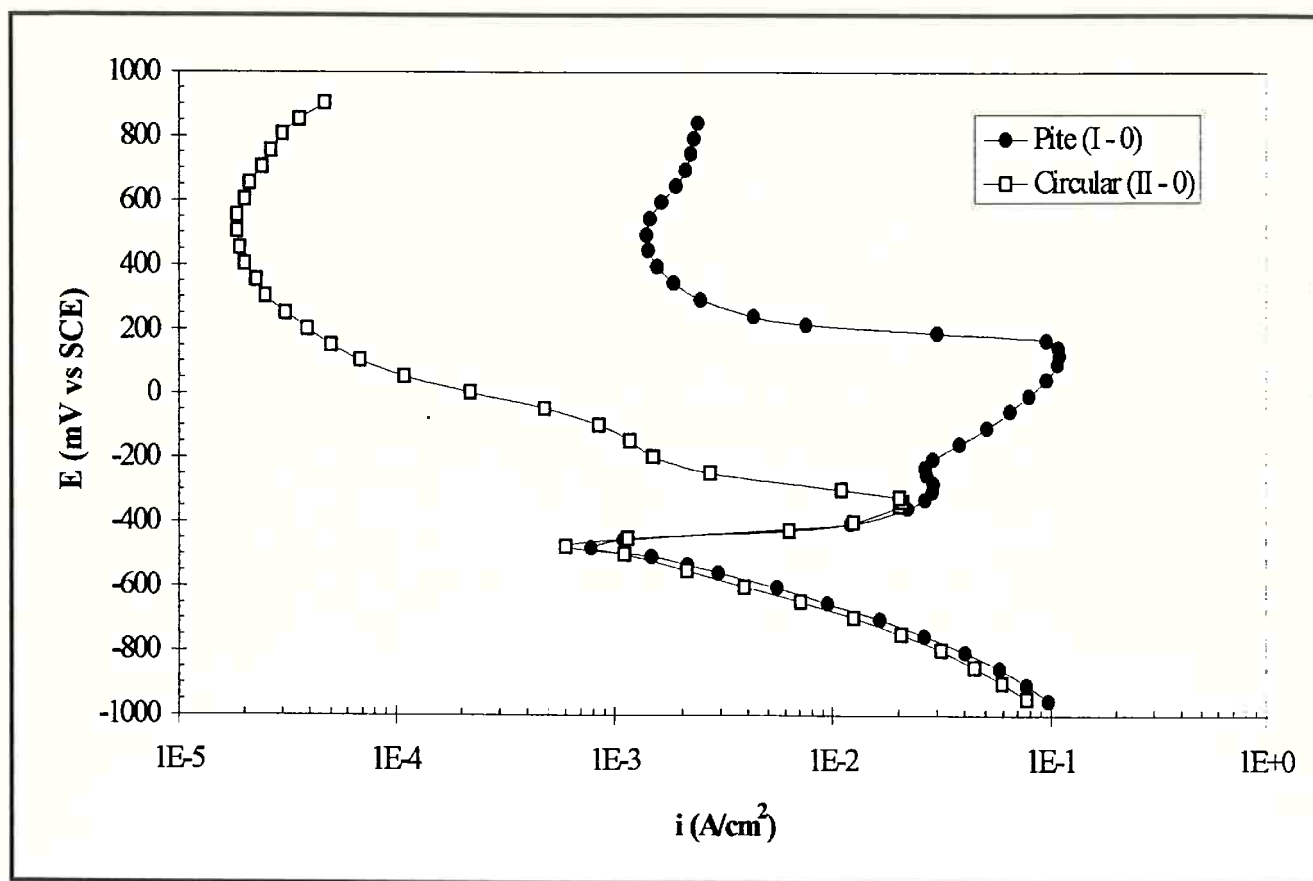


Figura 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de material como recebido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidade de varredura 2 mV/s.

Tabela 6 - Valores médios do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e da densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) dos materiais como recebidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

*	I - 0	II - 0
$E_{\text{corr}}$ (mV)	-476	-470
$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$1,2 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^{-4}$

Após a realização dos tratamentos térmicos a microestrutura foi analisada por MEV e medidas de dureza. Os resultados são indicados nas figuras 10 a 13 e na tabela 7.



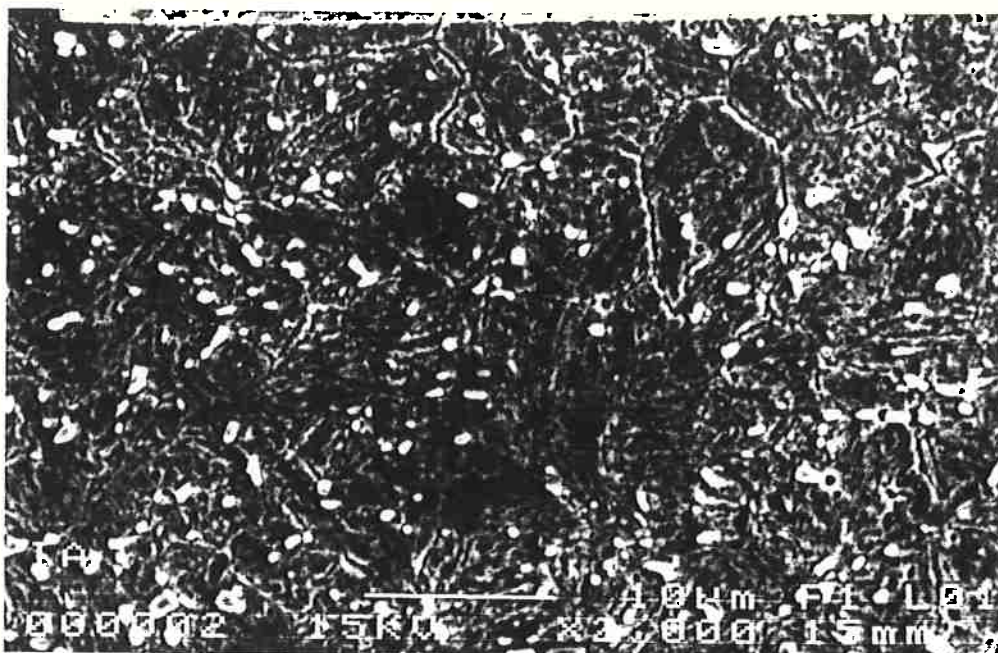


Figura 10 - Microestrutura da amostra I - A por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Aumento 2000x. Ataque: Vilella. Nota-se a presença de carbonetos precipitados numa matriz martensítica que mantém os antigos contornos de grão austeníticos.

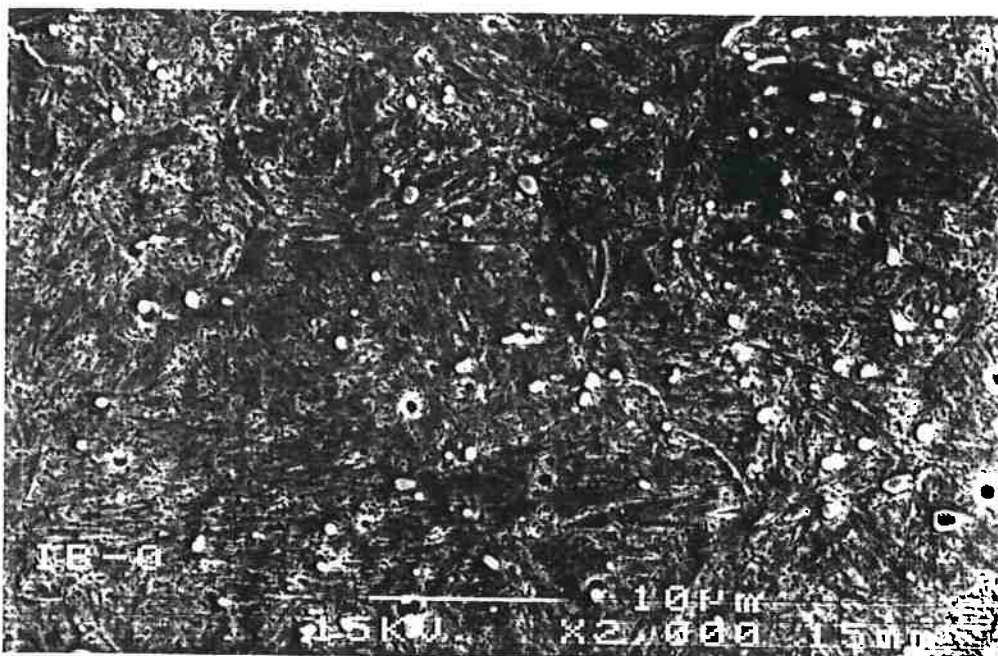


Figura 11 - Microestrutura da amostra I - B por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Aumento 2000x. Ataque: Vilella. Nota-se a presença de carbonetos, em menor quantidade que nas amostras anteriores, numa matriz martensítica.



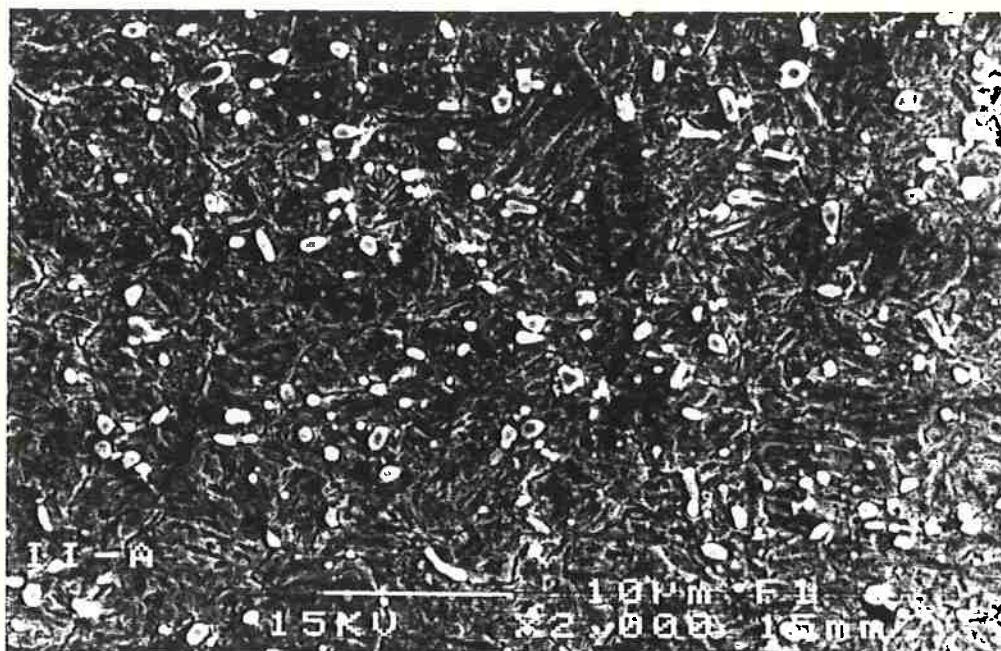


Figura 12 - Microestrutura da amostra II - A por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Aumento 2000x. Ataque: Vilella. Nota-se a presença de carbonetos precipitados numa matriz martensítica que mantém alguns dos antigos contornos de grão austeníticos.

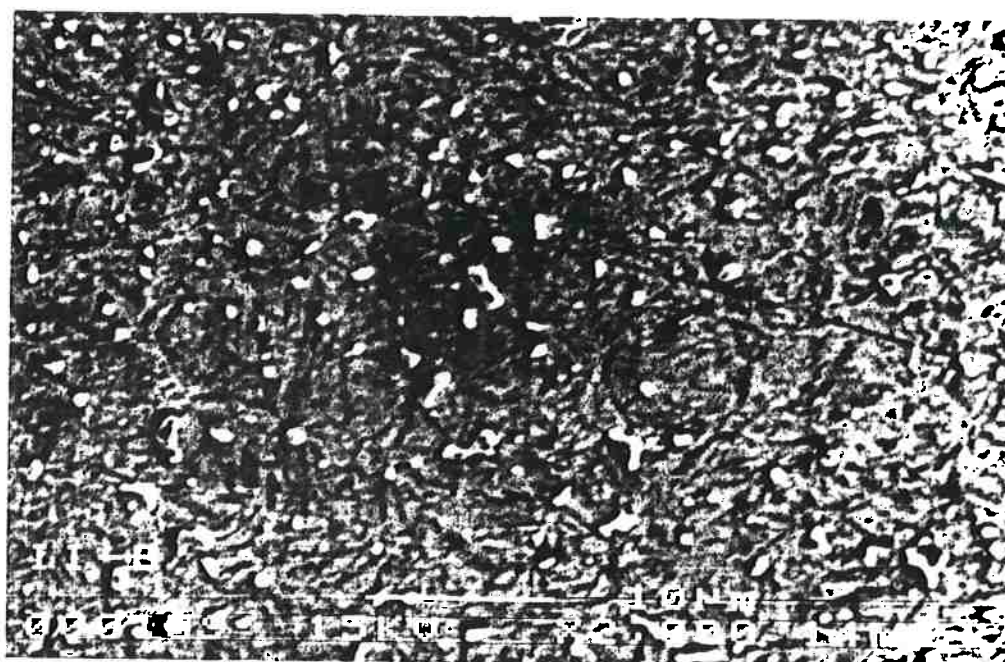


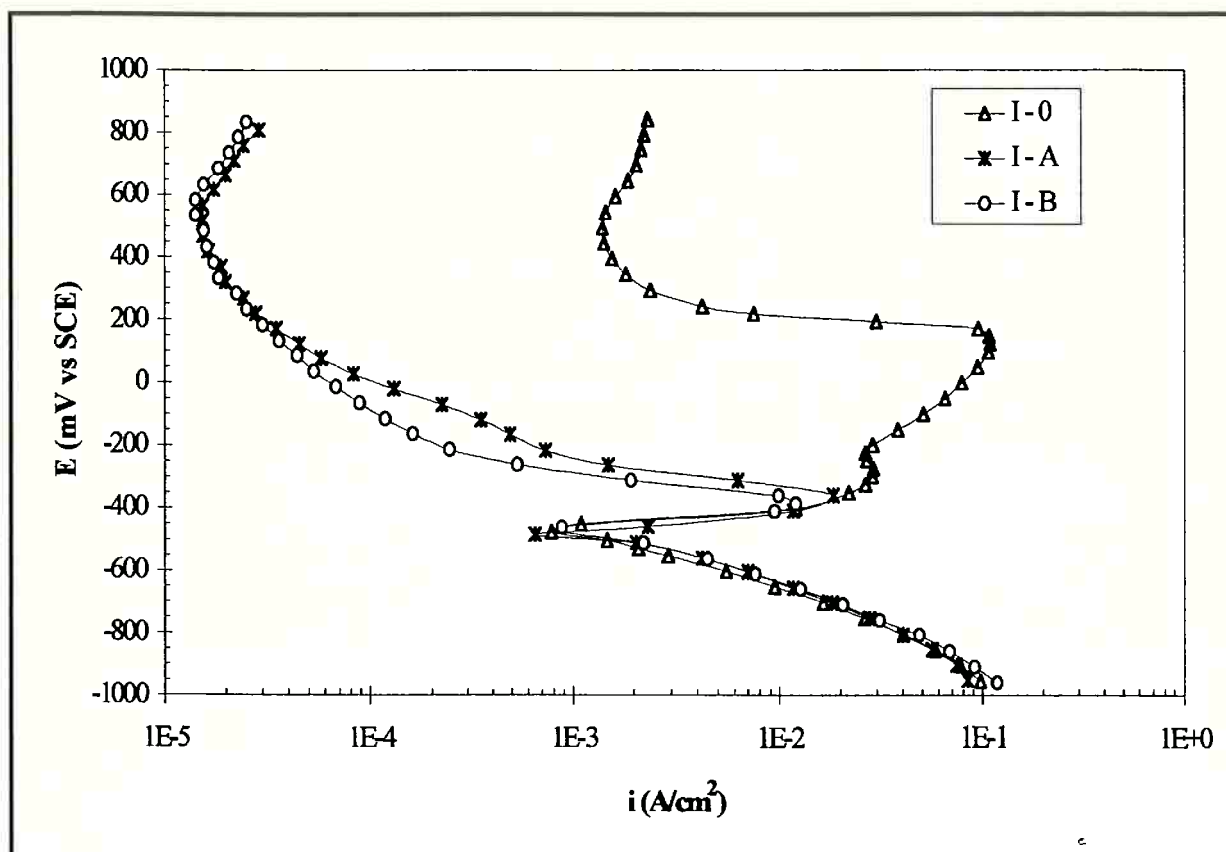
Figura 13 - Microestrutura da amostra II - B por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Aumento 2000x. Ataque: Vilella. Nota-se a presença de carbonetos, em menor quantidade que na amostra anterior (II - A), numa matriz martensítica.

Tabela 7 - Número médio de precipitados por  $10^{-1} \text{ mm}^2$  e dureza das amostras estudadas.

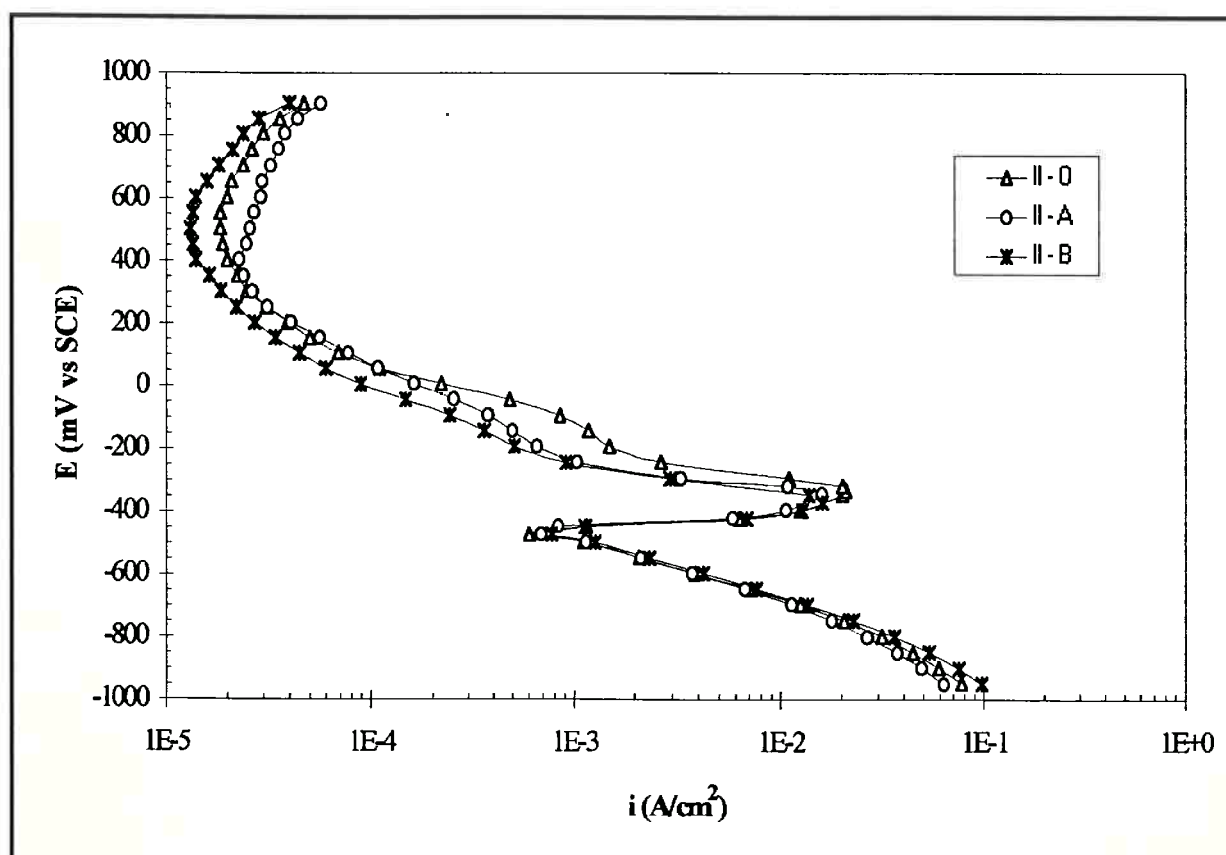
Amostra	Nº médio de precipitados	Dureza Vickers
I - 0	$2747 \pm 885$	443
I - A	$1847 \pm 135$	553
I - B	$642 \pm 109$	623
II - 0	$1656 \pm 68$	511
II - A	$1873 \pm 223$	558
II - B	$1035 \pm 57$	641

Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M das amostras tratadas termicamente são apresentados nas figuras 14 (a) e (b) nas quais estão incluídas também, para efeito de comparação, as curvas das amostras dos materiais tal como recebidos.

Foram realizados também ensaios de polarização em solução de HCl 1 M. Entretanto, não foi possível constatar diferenças significativas nas curvas de polarização de ambas as lâminas nesta solução como mostra a figura 15.



(a)



(b)

Figura 14 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras das séries I (a) e II (b) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidade de varredura 2 mV/s.



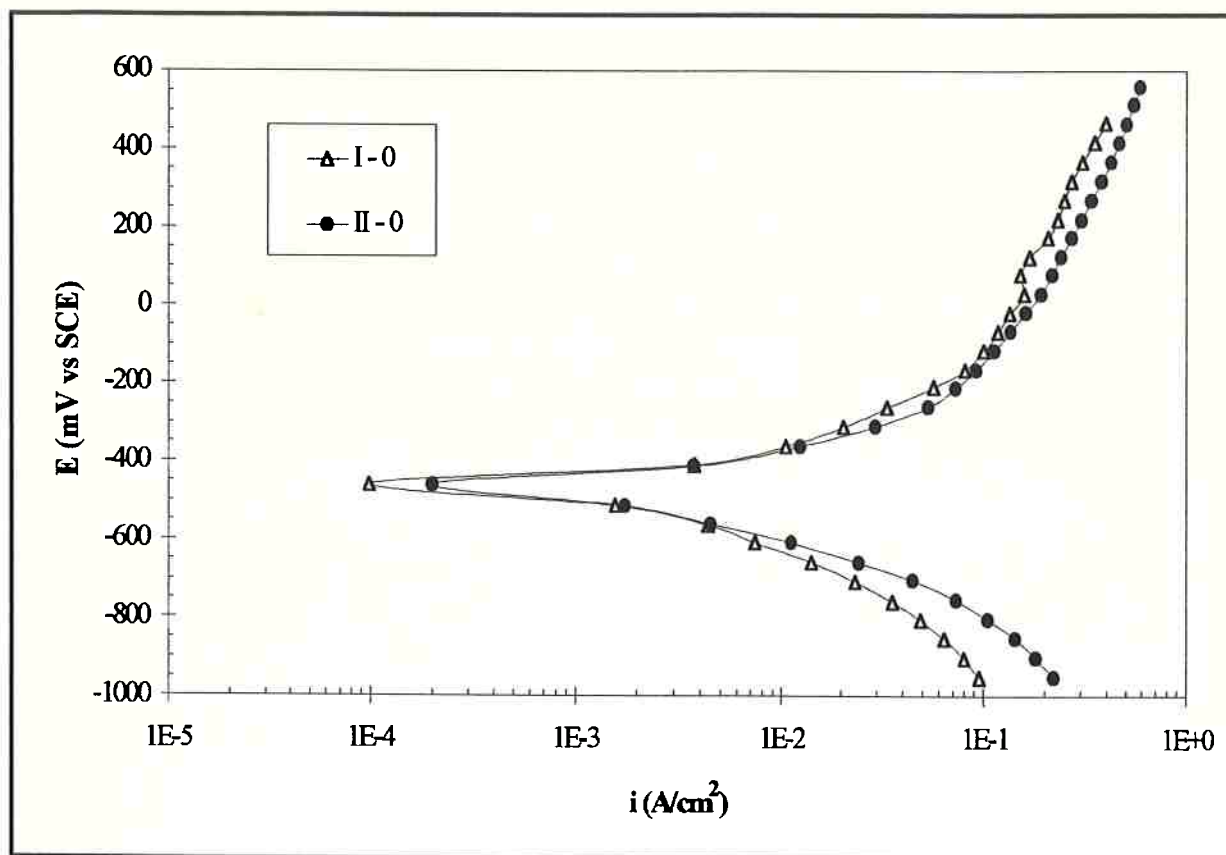


Figura 15 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras dos materiais como recebidos em HCl 1 M. Velocidade de varredura 2 mV/s.

## 6. DISCUSSÃO

### 6.1. Avaliação da Causa do Aparecimento de Corrosão Diferenciada no Aço AISI 420

De acordo com a tabela 4 e figura 5 pode-se perceber que as amostras da lâmina que apresentou corrosão por pite mostraram potenciais de corrosão menos nobres que as amostras que apresentaram corrosão circular. A figura mostra também uma tendência das amostras que apresentaram corrosão por pite de apresentarem densidades de correntes maiores em potenciais anódicos. Esta tendência fica mais evidenciada entre os potenciais

de -350 mV até 300 mV onde a amostra que apresentou corrosão circular parece indicar uma passivação.

Assim, a figura 5 sugere que o potencial de corrosão da amostra que apresentou corrosão por pite já se encontra no potencial de pite. Por outro lado, o potencial de pite da amostra que apresentou corrosão circular é provavelmente da ordem de +300 mV (SCE), valor este bem superior ao seu potencial de corrosão. Dessa forma, fica evidente que o material que apresentou corrosão por pite possui uma resistência à corrosão por pite bem inferior à do material que apresentou corrosão circular, o que explicaria a o aparecimento de corrosão por pite somente em uma das lâminas.

As curvas experimentais da figura 5 podem ser explicadas de forma esquemática através da figura 16, na qual  $E_{p1}$  e  $E_1$  são, respectivamente, o potencial de pite e o potencial de corrosão da amostra que sofreu corrosão circular,  $E_{p2}$  e  $E_2$  são, respectivamente, o potencial de pite e o potencial de corrosão da amostra que sofreu corrosão por pite e  $E_a$  e  $E_c$  são os potenciais de equilíbrio para a reação anódica e para a reação catódica respectivamente.

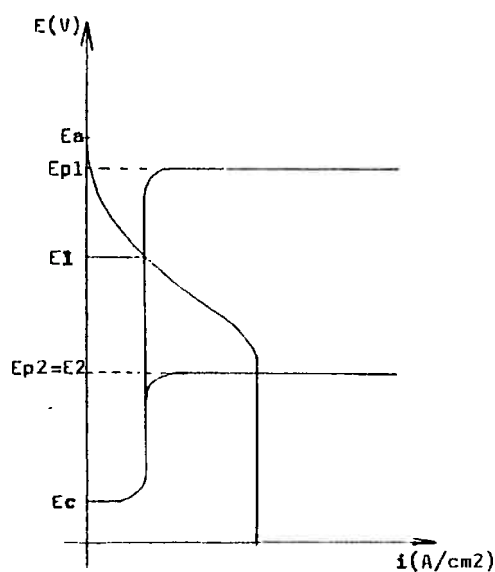


Figura 16 - Representação esquemática das curvas de polarização obtidas experimentalmente.

Nessa representação não se levou em conta a possível diferença entre os dois materiais quanto ao seu potencial de equilíbrio e o valor da densidade de corrente passiva. No entanto, esses fatores não devem afetar sensivelmente o modelo proposto.

Ao se realizar as análises microestruturais de ambas amostras foi possível verificar uma diferença no número de precipitados de ambas amostras. De acordo com a tabela 5, pode-se constatar que além da amostra que apresentou corrosão por pites ter um número médio de precipitados por unidade de área ( $10^{-1} \text{ mm}^2$ ) maior, estas amostras apresentavam regiões muito heterogêneas. Enquanto em algumas regiões o número de precipitados era próximo daquele encontrado para as amostras que apresentaram corrosão circular, em outras regiões, o número de precipitados dobrava.

Com a realização das análises de EDS, figura 8, verificou-se que nos locais onde ocorreu a formação de pites encontrou-se um teor de cromo muito elevado, maior até que o teor de ferro. Estas indicações estão de acordo com o proposto por alguns autores<sup>(18,25)</sup> que dizem que em soluções contendo cloretos, a região do pite (ou da trinca que se forma na corrosão-sob-tensão) torna-se rica em cromo.

Quando foram realizados os ensaios de polarização de ambas amostras em outro meio,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, ficou evidente o comportamento diferenciado que as lâminas possuíam frente à corrosão. A figura 9 mostra que nas amostras onde se observou corrosão por pite a passivação ocorreu em potenciais mais altos (+170 mV) do que na amostra que apresentou corrosão com formato circular (-330 mV). Verifica-se também uma grande diferença no valor da densidade de corrente passiva ( $i_{pp}$ ) para as amostras de cada uma das lâminas. A amostra que sofreu corrosão por pite possuía densidades de corrente passiva da ordem de  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$  enquanto a amostra que apresentou corrosão com formato circular, possuía densidades de corrente passiva da ordem de  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$ . Essa diferença mostra que a película passiva da amostra que apresentou corrosão por pite

(I - 0) é menos protetora do que a da amostra que apresentou corrosão circular (II - 0) o que pode explicar o baixo valor do potencial de pite da amostra I - 0.

Entretanto, não foram observadas diferenças significativas no comportamento das amostras em condições próximas ao potencial de corrosão, como mostram a figura 9 e a tabela 6.

Entretanto, não se tem uma explicação satisfatória para a ocorrência da corrosão circular. Uma possível explicação seria a ocorrência de corrosão em fresta provocada por eventuais partículas retidas na superfície após a remoção da lâmina da solução. Uma outra possibilidade seria a retenção de gotas da solução bactericida (FLAB) na superfície, cuja evaporação provocaria concentração de cloretos e, dessa forma, viabilizaria a ocorrência de corrosão com este formato.

## 6.2. Avaliação dos Efeitos dos Tratamentos Térmicos no Aço AISI 420

Pode-se notar através da tabela 7 e das figuras 10 a 13 uma diminuição do número de precipitados e um aumento da dureza nas amostras que sofreram austenitização em temperaturas mais elevadas, como era esperado.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram que as amostras com menor teor de precipitados, mais homogêneas, possuíam melhores propriedades de resistência à corrosão.

A figura 14 (a) evidencia que o desempenho inadequado da amostra que sofreu corrosão por pites se deveu a execução de um tratamento térmico desaconselhável. O grande número de precipitados na amostra I - 0 deve ter dificultado a formação da camada passiva protetora na superfície da amostra. Isto pode ser explicado pelo fato de, na precipitação dos carbonetos, ocorrer uma remoção de cromo da matriz, sabe-se que se

o teor de cromo da matriz for inferior a 12% a qualidade da película passiva fica comprometida<sup>(2)</sup>.

As figuras 14 (a) e (b) mostram também que as amostras com menor teor médio de precipitados apresentaram menores densidades de corrente na região passiva. Além disso, nota-se que as amostras com menor teor de precipitados passivaram em potenciais mais baixos, o que indica uma maior facilidade de passivação em relação às amostras que apresentaram um elevado teor de precipitados.

Os ensaios de polarização em solução de ácido clorídrico mostraram que o aço AISI 420 se comporta de maneira insatisfatória em meios contendo cloretos, como era esperado, devido ao fato de este meio ser muito agressivo e impedir a formação da camada passiva. Entretanto, não foi possível constatar diferenças significativas nas curvas de polarização neste meio devido a agressividade do meio. Pode-se constatar algumas variações nas curvas catódicas das amostras que podem ser devidas à diferenças microestruturais, já que é sabido que o valor da densidade de corrente de troca ( $i_0$ ) da reação de redução de hidrogênio é altamente sensível à microestrutura do material<sup>(26)</sup>.

Os resultados das curvas de polarização, principalmente para  $H_2SO_4$ , indicaram que os tratamentos térmicos realizados produziram uma diminuição no número médio de precipitados e conseqüentemente uma melhoria significativa no comportamento de corrosão. Tais resultados comprovaram o que era esperado uma vez que o empobrecimento da matriz em cromo causado pela precipitação de carbonetos dificulta a formação de uma camada passiva suficientemente resistente capaz de diminuir a corrosão no metal. Somando-se a isso, sabe-se que heterogeneidades na superfície do metal dificultam a formação da camada passiva e facilitam a nucleação de corrosão localizada<sup>(27-29)</sup>. Além disso, a presença de novas fases na microestrutura de um metal também podem influenciar no seu comportamento frente à corrosão<sup>(26)</sup>.

No caso da amostra que apresentou corrosão por pite, o empobrecimento da matriz em cromo somado a estes outros dois fatores devem ter criado uma situação crítica devido a presença de regiões onde o teor de carbonetos era muito elevado possibilitando que o teor de cromo atingisse teores menores até que 12%.

## **7. CONCLUSÕES**

1. A diferença de comportamento da duas lâminas utilizadas no maquinário para a indústria alimentícia se deve a uma diferença essencialmente microestrutural, já que as suas composições químicas eram praticamente idênticas. O material que sofreu corrosão por pite, por apresentar um número excessivo de precipitados de carboneto de cromo, deve ter tido a sua matriz empobrecida em cromo, o que levou a formação de uma película passiva pouco protetora e a um baixo potencial de pite.
2. A ocorrência da corrosão do tipo circular é anômala e pode ter sido provocada por um processo de corrosão em fresta e/ou um processo de concentração de cloretos por evaporação da solução bactericida utilizada nas lâminas.
3. Os tratamentos térmicos realizados confirmaram, através dos ensaios de polarização, o efeito da microestrutura sobre as características da camada passiva.

## **AGRADECIMENTOS**

O autor agradece a Isolda Costa pela ajuda constante durante todo o período de realização do trabalho e ao IPEN pela viabilização do mesmo.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) METALS Handbook: *American Society of Metals*, Ninth Edition, vol. 3, p. 6, 1980.
- (2) PECKNER, D ; BERSTEIN, I. M. ; *Handbook of Stainless Steels*, McGraw Hill, p. 15-6, 1977.
- (3) SEDRICKS, A. J. ; *Corrosion of Stainless Steels*, John Wiley, New York, 1979.
- (4) TRESEDER, R. S. ; SWANSON, T. M. , *Corrosion*, vol. 24, p. 31, 1968
- (5) METALS Handbook: *American Society of Metals*, Ninth Edition, vol. 3, p. 29, 1980.
- (6) HAUSER, J. J. et al. ; *Transactions ASM.*, vol. 54, p. 514, 1961.
- (7) IRVINE, K. J. ; CROWE, D. J. ; PICKERING, F. B. ; *J.I.S.I., London*, vol. 195, p. 386, 1960.
- (8) TSCHIPTSCHIN, A. ; ALONSO, N. ; *IV Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável*, p. 165, 1994.
- (9) UHLIG, H. H. ; *Corrosion Handbook*, John Wiley & Sons, London, p. 165, 1948.
- (10) HOAR, T. P. ; *Corrosion Science*, vol. 5, p. 279, 1965.
- (11) SATO, N. ; NAKAGAWA, K. ; KUDO, K. ; SAKASHITA, M. ; *U. R. Evans Conf. on Localized Corrosion*, vol. 3, p. 447, 1971.
- (12) AZIS, P. M. ; *J. Electrochem. Soc.*, vol. 101, p. 120, 1954.
- (13) WOOD, G. C. ; SUTTON, W. H. ; RICHARDSON, J. A. ; RILEY, T. N. K. ; MALHERBE, A. G. ; *U. R. Evans Conf. on Localized Corrosion*, vol. 3, p. 526, 1971.
- (14) PRYOR, J. M. ; *Corrosion*, vol. 9, p. 467, 1953.
- (15) SCHWENK, W. ; *Corrosion*, vol. 20, p. 129t, 1964.
- (16) HOAR, T. P. ; *Corrosion Science*, vol. 7, p. 341, 1967.
- (17) POURBAIX, M. ; *U. R. Evans Conf. on Localized Corrosion*, vol. 3, p. 12, 1971.
- (18) MAREK, M. ; HOCHMAN, R. F. ; *Corrosion*, vol. 27, p. 361, 1971.
- (19) EVANS, U. R. ; (a) *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Publ. Arnold, London, 1960.



- (20) VETTER, K. J. ; STREHBLOW, H. H. ; *U. R. Evans Conf. on Localized Corrosion*, vol. 3, p. 240, 1971.
- (21) ENGELL, H. J. ; STOLICA, N. D. ; *Z. Physic. Chem. NF*, vol. 20, p. 113, 1959.
- (22) KAESCHE, H. ; *Z. Physic. Chem. NF*, vol. 26, p. 138, 1960.
- (23) KAESCHE, H. ; *Z. Physic. Chem. NF*, vol. 34, p. 87, 1962.
- (24) ENGELL, H. J. ; STOLICA, N. D. ; *Arch. Eisenhüttenwesen*, vol. 30, p. 239, 1959.
- (25) POULSON, B. ; GARTSIDE, H. ; *British Corrosion Journal*, vol. 13, p. 71, 1978.
- (26) WEST, J. M. ; *Basic Corrosion and Oxidation*, 2<sup>nd</sup> Edition, Ellis Harwood Publishers, p. 138, 1986.
- (27) CASTLE, J. E. ; KE, R. ; *Corrosion Science*, vol. 30, p. 409, 1980.
- (28) WRANGLÉN, G. ; *U. R. Evans Conf. on Localized Corrosion*, vol. 3, p. 462, 1971.
- (29) WRANGLÉN, G. ; *Corrosion Science*, vol. 14, p. 331, 1974.