

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**LUCAS DALLAGO**

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM AÇOS FERRAMENTA**

**Alegrete**

**2019**

**LUCAS DALLAGO**

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM AÇOS FERRAMENTA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Dr.<sup>a</sup> Ana Claudia Costa de Oliveira.

Coorientadora: Eng.<sup>a</sup> Mec. Hortencia Noronha dos Santos.

**Alegrete**

**2019**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

D144a Dallago, Lucas  
ANÁLISE DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM AÇOS FERRAMENTA /  
Lucas Dallago.  
58 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade  
Federal do Pampa, ENGENHARIA MECÂNICA, 2019.

"Orientação: Ana Claudia Costa de Oliveira".

1. Corrosão. 2. Aços ferramenta. 3. Aços para molde. 4.  
Potenciostato. 5. Polarização. I. Título.

LUCAS DALLAGO

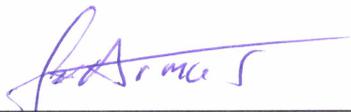
ANÁLISE DA RESISTENCIA A CORROSÃO EM AÇOS FERRAMENTA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

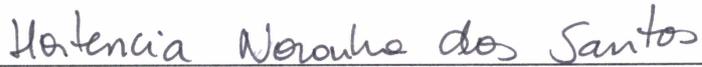
Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 08 de julho de 2019.

Banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr.<sup>a</sup> Ana Claudia Costa de Oliveira.  
Orientador  
UNIPAMPA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luis Enrique Gomez Armas  
UNIPAMPA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edgard Gonzaga Souza dos Santos  
UNIPAMPA

  
\_\_\_\_\_  
Eng.<sup>a</sup> Mec. Hortencia Noronha dos Santos  
Coorientadora

## RESUMO

Os aços ferramenta são de grande importância na indústria mecânica, variando suas aplicações desde matrizes, moldes e brocas até equipamentos mais complexos. Esses aços são empregados geralmente em situações e ambientes de extrema solicitação tais como, ferramentas de corte, necessitando alta resistência a deformação e temperatura. Duas amostras de aço ferramenta, sendo uma delas do tipo P20TS modificado, com reduzido teor de carbono resultando numa maior homogeneidade superficial, e outra um aço em desenvolvimento, ambos produzidos pela empresa Villares Metals de Sumaré/SP, com a nomenclatura de VP20TS e Hardmax 500 respectivamente, foram submetidas a ensaios de corrosão eletroquímica através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas, curvas de potencial com tempo e testes de dureza (antes e após corrosão), com a finalidade de comparar a resistência a corrosão entre elas. Para os ensaios em que foram levantadas as curvas, usando potenciostato, foi estipulado a duração de 1800 segundos, com uma velocidade de varredura de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , em meio corrosivo (eletrólito) de NaCl 3,5% aerado. A área submetida aos testes corrosivos e o eletrólito foram padronizados em  $0,283\text{ cm}^2$  (0,6cm de diâmetro) e 105ml. Os resultados obtidos mostram que o aço VP20TS possui melhor resistência a corrosão, com uma densidade de corrente menor em relação ao Hardmax 500, observadas pela corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) sendo  $6,67\mu\text{A}$  contra  $8,61\mu\text{A}$  respectivamente, com relação a afinidade dos aços a corroer, característica definida pelo potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), ambos apresentaram valores muito próximos indicando comportamento parecido neste quesito.

**Palavras chaves:** Corrosão, aço ferramenta, curva de polarização, aço para molde.

## ABSTRACT

Tool steels have great importance in the mechanical industry, varying their applications from matrices, molds and drills to more complex equipments. These steels are usually used in situations and environments of extreme solicitation such as cutting tools, requiring high resistance to deformation and temperature. Two samples of tool steel, one P20 modified and another steel in development, both produced by the company Villares Metals de Sumaré/SP, with the nomenclature of VP20TS and Hardmax 500 respectively, were subjected to eletrochemical corrosion tests according to potentiodynamic polarization curves, potential curves versus time and hardness tests (before and after corrosion), with the purpose of comparing the corrosion resistance between them. For the tests in which the curves were raised, using potentiostat, the duration of 1800 seconds was stipulated, with a scanning speed of  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , in corrosive environment (electrolyte) of NaCl 3,5%, aerated. The area subjected to the corrosive tests and the electrolyte were standardized in  $0.283\text{ cm}^2$  (6mm diameter) and 105ml. The results obtained show that the VP20TS Steel has better corrosion resistance, with a lower current density compared to the Hardmax 500, observed by the corrosion current ( $I_{\text{corr}}$ ) being  $6.67\text{ }\mu\text{A}$  against  $8.61\text{ }\mu\text{A}$  respectively, in relation to the susceptibility of steels to corrode, characteristic defined by the corrosion potential ( $I_{\text{Corr}}$ ), both showed very close values indicating similar behavior in this item.

**Key Words:** Corrosion, tool steel, polarization curve, mold alloy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Corrosão uniforme. ....	15
Figura 2 - Corrosão por placa em aço carbono de costado de tanque.....	16
Figura 3 - Corrosão Alveolar em aço carbono.....	17
Figura 4 - Corrosão puntiforme ou por pites.....	18
Figura 5 - Corrosão intergranular inoxidável. ....	19
Figura 6 - Esquema de configuração para ensaio eletroquímico com célula de 3 eletrodos.....	24
Figura 7 – Exemplo de curva de polarização. ....	26
Figura 8 - Determinação da inclinação de Tafel.....	27
Figura 9 - Curva ilustrativa de Tafel para demonstração dos coeficientes angulares e tangentes aplicadas. ....	28
Figura 10 - EC-Lab®, indicado pela seta estão as caixas de dados para entrada da área, densidade e peso atômico. ....	29
Figura 11 - Corpo de prova. ....	34
Figura 12 - Potenciostato PGSTAT 302N .....	35
Figura 13 - Software NOVA 1.1.....	35
Figura 14 - Célula protegida pela gaiola de Faraday.....	36
Figura 15 - A) Área padronizada para ensaio. B) Aumento para melhor visualização. ....	37
Figura 16 – A) Corpo de prova preparado, B) Adaptação com fio para ensaio preso pelo conector “jacaré”, circulado. ....	38
Figura 17 – Esquema ilustrativo das configurações dos eletrodos na célula. ....	38
Figura 18 - configuração final do experimento. ....	39
Figura 19 – Durometro. ....	40
Figura 20 - Estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) aço TS.....	43
Figura 21 - Estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) para o aço C.....	44
Figura 22 - Médias finais para estabilização do OCP.....	44
Figura 23 - Curvas de polarização potenciodinâmicas do primeiro ensaio para demonstração.....	46
Figura 24 – Curvas de polarização realizadas para diferentes regiões da superfície do aço TS.....	47

Figura 25 – Curvas de polarização para as 3 medidas realizadas em diferentes locais da superfície do aço C. ....	48
Figura 26 - Cálculo da extrapolação de Tafel através do software EC-Lab® para o aço TS.....	50
Figura 27 - Cálculo da extrapolação de Tafel através do software EC-Lab® para o aço C.....	50
Figura 28 - Processo corrosivo visível a olho nu.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial esperado por diferentes tipos de eletrodos de referência.....	22
Tabela 2 - Influência dos elementos no potencial de reação da liga. ....	33
Tabela 3 - Parâmetros utilizados no ensaio de corrosão eletroquímica. ....	40
Tabela 4 - Elementos químicos dos materiais.....	42
Tabela 5 - Corrente de corrosão de acordo com ensaios (**explicados no texto subsequente).....	46
Tabela 6 - Potenciais de corrosão $E_{corr}$ .....	48
Tabela 7 - Taxas de corrosão de acordo com a área. ....	49
Tabela 8 – Resultados de média e desvio padrão para dureza nos aços. ....	52

## LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
AISI – *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano de Ferros e Aços)  
Al – Alumínio  
ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Ensaios e Materiais)  
A/cm<sup>2</sup> – Ampère por centímetro quadrado (unidade de densidade de corrente)  
B – Boro  
C – Carbono  
Cl<sup>-</sup> - Cloreto  
Cl - Cloro  
CP – Corpo de Prova  
Cr – Cromo  
Cu – Cobre  
DDP – Diferença De Potencial  
DIN – *Deutsches Institut für Normung* (Instituto Alemão para Normatização)  
E<sub>corr</sub> – Potencial de corrosão  
ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado  
E<sub>pite</sub> – Potencial de pite  
E<sub>pass</sub> – Potencial de passivação  
H – Hidrogênio  
I<sub>corr</sub> – Corrente de corrosão  
UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa  
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
LAPEC – Laboratório de Pesquisa em Corrosão  
Fe – Ferro  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
Mo – Molibdênio  
Mn – Manganês  
mV – Milivolt – correspondente a 10<sup>-3</sup> volts  
mm – Milímetros – correspondente a 10<sup>-3</sup> metros  
mm/ano – Milímetros por ano (unidade de taxa de corrosão)  
NaCl – Cloreto de sódio

Ni – Níquel

O – Oxigênio

OCP – *Open Circuit Potential* (Potencial de Circuito Aberto)

P – Fósforo

pH – Potencial Hidrogeniônico

PIB – Produto Interno Bruto

Pt – Platina

Si – Silício

V – Volt

$\beta_a$  – Inclinação anódica de Tafel

$\beta_c$  – Inclinação catódica de Tafel

$\eta$  – Sobreensão ou Sobrepotencial

$\mu\text{A}$  – Microampère – correspondente a  $10^{-6}$  ampère

$\text{Fe}(\text{OH})_2$  – Hidróxido de ferro

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
1.1 Objetivos.....	13
1.2 Justificativa.....	13
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
2.1 Referencial teórico.....	14
2.1.1 Corrosão.....	14
2.1.2 Formas de corrosão.....	15
2.1.3 Caracterização da corrosão.....	19
2.1.4 Processo de corrosão eletroquímica.....	20
2.2 Aços Ferramenta.....	30
2.2.1 Conceitos e características.....	30
2.2.2 Corrosão nos aços ferramenta.....	31
2.2.3 Influência de elementos químicos em ligas de aço.....	32
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>33</b>
3.1 Preparo das amostras (eletrodo de trabalho).....	34
3.2 Ensaio de corrosão em célula eletroquímica.....	34
3.3 Ensaio de dureza.....	40
3.4 Composição química.....	41
<b>4 ANÁLISE DE RESULTADOS.....</b>	<b>42</b>
4.1 Análises referentes as curvas de potencial circuito aberto (OCP).....	42
4.2 Análises referentes as curvas de polarização.....	45
4.3 Propriedade mecânica.....	51
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>52</b>
5.1. Conclusões.....	52

**5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....53**

**REFERÊNCIAS..... 54**

## 1 INTRODUÇÃO

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material em um meio suficientemente agressivo. É uma reação espontânea que afeta, principalmente, materiais metálicos. As alterações químicas e físicas provocadas por um processo corrosivo podem desgastar um material e comprometer o desempenho de uma peça ou equipamento (GENTIL, 2007).

As perdas referentes a corrosão não afetam somente o desempenho de um componente, mas geram perdas econômicas significativas. Em 2015, foi realizado um levantamento pela *International Zinc Association*, que mostrou que, no Brasil, 4% do produto interno bruto (PIB), foi utilizado com perdas por ação da corrosão, valor este que gira em torno de R\$200 bilhões. Isso ocorre, ainda, em função de empresas se utilizarem de manutenção corretiva quando se refere a corrosão, não buscando mecanismos que retardem os efeitos e diminuam os gastos (AGÊNCIA FIEP, 2019).

Aços ferramenta são aços carbono ou aços liga que possuem elevada dureza, utilizados nas mais diversas aplicações. Podem ser utilizados em conformação, moldes, fabricação de ferramentas, podendo também sofrer tratamento térmico. Estes aços possuem alta tenacidade, resistência a abrasão e deformação. Essas propriedades especiais são obtidas através da adição de elementos de liga, como molibdênio, cromo, tungstênio, entre outros. Apesar disso, estes aços não estão livres da ação da corrosão metálica, pois estão em níveis energéticos superiores aos seus compostos encontrados na natureza. Logo, podem sofrer os efeitos da corrosão, quando expostos a meios que sejam agressivos a quaisquer elementos de liga e as características da microestrutura do material.

Os processos de corrosão são complexos, tendo assim a necessidade de se desenvolver vários métodos de ensaio. A padronização entre eles é fundamental, em virtude da possibilidade de repetição do ensaio, bem como garantir a confiabilidade. No laboratório, as condições de ensaio são artificiais e controladas, para se obter resultados mais rapidamente que condições reais. Assim, é possível obter a resposta de como dado material será degradado pela corrosão em anos em um menor intervalo de tempo.

Neste trabalho, será avaliada a resistência a corrosão de dois aços ferramenta distintos, da empresa Villares Metals, de Sumaré/SP. A empresa trabalha no desenvolvimento de aços rápidos, aços ferramenta, aços inoxidáveis, entre outros,

nas mais diversas aplicações. Destaca-se que um dos aços analisados ainda está em desenvolvimento e não se encontra disponível para comercialização, sendo fundamental a avaliação da resistência a corrosão para determinar a aplicação final.

### **1.1 Objetivos**

- Objetivo geral: Avaliar e comparar a resistência à corrosão entre aços ferramenta da marca VP20TS (AISI P20 modificado) e Hardmax 500 fornecidos pela Villares.
  
- Objetivos específicos:
  - Elaborar preparação das amostras;
  - Submeter às amostras a um ensaio de corrosão eletroquímica em eletrólito de concentração NaCl (3,5%);
  - Realizar ensaios de dureza, antes e depois dos ensaios de corrosão;
  - Comparar os resultados de corrosão (potencial de corrosão, corrente de corrosão e taxa de corrosão) e dureza entre os dois tipos de aço.

### **1.2 Justificativa**

Problemas de corrosão geram custos altíssimos em diversas áreas de tecnologia todos os anos. Com a finalidade de diminuir esses custos vários estudos nas mais diversas áreas de proteção a corrosão vêm sendo desenvolvidos. Os aços ferramenta, que são aços feitos para trabalhar sobre condições extremas, são alvos desses estudos a fim de prolongar a vida útil de equipamentos, tais como máquinas agrícolas, matrizes industriais, ferramentas ligadas a medicina dentre outros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Capítulo destinado a apresentação da parte teórica responsável pelo entendimento e desenvolvimento do estudo.

### 2.1 Referencial teórico

#### 2.1.1 Corrosão

A corrosão consiste na deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio, associada ou não a esforços mecânicos. Ocasionalmente pela interação físico-química entre o material e seu meio operacional concebe alterações prejudiciais e indesejáveis (ROSSI *et al.*, 2007; RAMALHO, 2018).

Corrosão pode ser definida, de modo simples, como sendo a tendência espontânea do metal produzido e conformado de reverter ao seu estado original, de mais baixa energia. É a deterioração de propriedades que ocorre quando um material reage com o ambiente. (PANNONI, 2004)

Os processos geradores a corrosão são comumente espontâneos e modificam, constantemente, as características físicas e químicas de materiais metálicos e não-metálicos, interferindo, conseqüentemente, em sua estrutura, durabilidade e desempenho. (ROSSI, *et al.*, 2007).

O conhecimento exato dos princípios básicos desses processos é imprescindível para que se estabeleçam considerações qualitativas e quantitativas sobre a cinética de corrosão. (ROSSI, *et al.*, 2007).

As perdas podem ser consideradas diretas e indiretas quando relacionadas aos custos de produção e manutenção, e possibilitam a implicação em uma porcentagem relativa do montante econômico da empresa. (GENTIL, 1996)

Em alguns outros setores, embora a corrosão não esteja ligada diretamente a custos, ela está atrelada a fatores não menos importantes, tais como segurança, comunicação e preservação. (GENTIL, 1996).

Segundo Souza (2012) os aços especiais sofrem efeito da passivação rapidamente, e a sua velocidade de corrosão é lenta quando comparado a outros aços, no entanto, como esses aços são submetidos a condições de trabalho extrema,

em ambientes propícios para que ocorra oxidação, o cuidado com proteções contra corrosão localizada se vê necessário.

### 2.1.2 Formas de corrosão

De acordo com Gentil (1996), a corrosão pode ser classificada pela morfologia. Tornando mais fácil a identificação do processo decorrente e o método mais adequado a ser utilizado em sua prevenção.

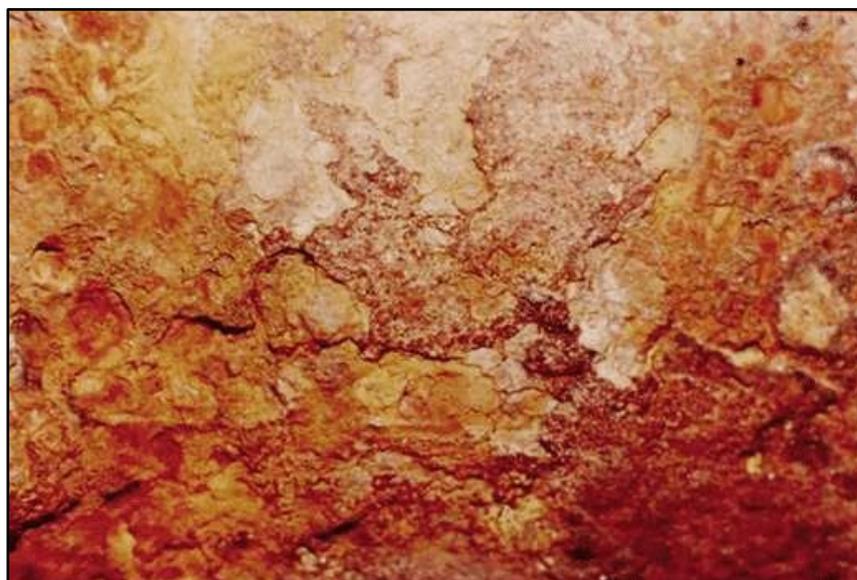
Dentre as principais estão:

- Uniforme;
- Por placas;
- Alveolar;
- Puntiforme;
- Intergranular;

**Uniforme** – Um dos principais tipos de corrosão advém majoritariamente em materiais homogêneos, como os aços carbonos, por exemplo.

Ocorre em toda a superfície do material conforme figura 1, acarretando perda e de espessura uniforme. Comumente encontrada em metais, principalmente dentre os que não possuem formação de película protetora em decorrência do processo de corrosão.

Figura 1 - Corrosão uniforme.



Fonte: Gentil (1996).

**Por placas** - Incide no formato de placas sobre a superfície atacada, figura 2, não sendo sobre toda a extensão. Ordinariamente ocorre em materiais que possuem, inicialmente, uma camada protetora. A espessura dessa camada aumenta consideravelmente fazendo com que a mesma se desprenda. Desta forma o material se torna susceptível a novos processos de corrosão.

Figura 2 - Corrosão por placa em aço carbono de costado de tanque.



Fonte: Gentil (1996).

**Alveolar** - Apresenta aspecto de crateras, ocorre de forma localizada, geralmente com a profundidade menor do que seu diâmetro, figura 3. Possui esse nome devido ao fundo arredondado assemelhando-se a alvéolos. Frequentemente encontrado em materiais que formam película protetora.

Figura 3 - Corrosão Alveolar em aço carbono.



Fonte: Gentil (1996).

**Puntiforme ou por pite** - Sucede em múltiplos pontos durante toda a extensão do material, ao contrário da alveolar, na puntiforme a profundidade é maior do que o diâmetro, além de ter um fundo angular e não arredondado (figura 4). É considerada uma das formas mais destrutivas de corrosão, pois ocorre embaixo da corrosão generalizada, e aparenta ser sempre muito mais amena do que realmente é.

Ao se analisar uma estrutura com aspectos de corrosão por pites, leva-se em consideração alguns parâmetros como o número de pites por unidade de área, a profundidade dos pites, e o seu diâmetro. É comum em aços inoxidáveis submetidos a meios que contenham cloreto ( $\text{Cl}^-$ ).

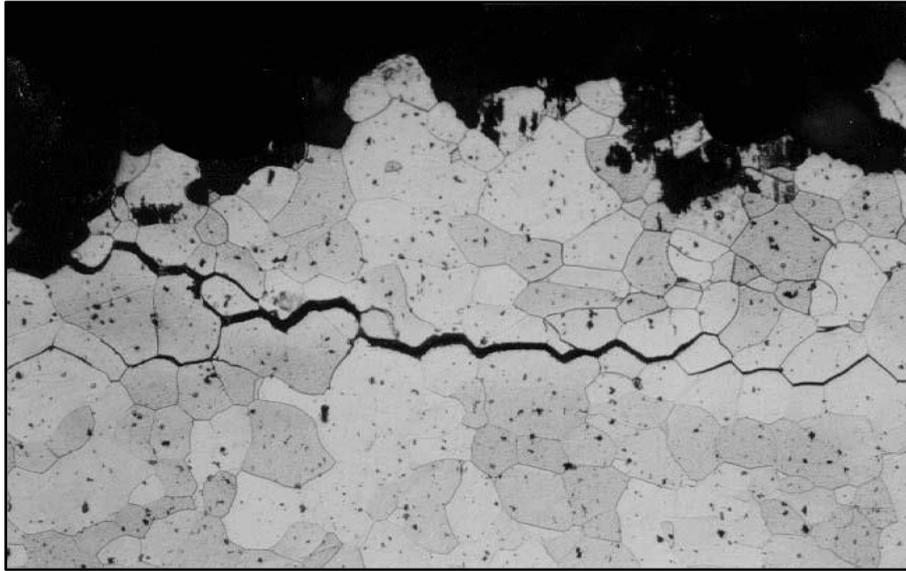
Figura 4 - Corrosão puntiforme ou por pites.



Fonte: Gentil (1996).

**Intergranular** – Ocorre em sua maior parte em aços inoxidáveis. O fenômeno corrosivo se manifesta no contorno do grão. Diferente das citadas anteriormente, essa forma de corrosão acontece em níveis microscópicos, conforme figura 5. O material perde eficiência em relação as suas propriedades mecânicas podendo chegar a fraturar. O principal fator de influência para ocorrência deste tipo de corrosão, é a presença de impurezas nas ligas metálicas. Esse tipo de corrosão é mais comum em elementos como alumínio e aços inoxidáveis, devido ao empobrecimento de cromo nos contornos de grão.

Figura 5 - Corrosão intergranular inoxidável.



Fonte: Haleck (2018).

### 2.1.3 Caracterização da corrosão

Os processos de corrosão são complexos e ocorrem em condições bem diferentes, o que leva ao desenvolvimento de grande número de métodos de ensaios. (TREVISOL, 2016)

Os ensaios de corrosão só devem ser efetuados depois de consideradas as suas exatas possibilidades e o desenvolvimento do processo corrosivo, uma vez que a reprodutibilidade de resultados requer a satisfação de exigências (GOMES, 2013).

Com base nas análises expressas por Gentil (2007), os ensaios podem ser realizados em laboratórios ou em campo. No primeiro é possível obter maior controle e precisão, alterando a velocidade a fim de compreender o fenômeno de forma rápida. No segundo, por sua vez, ao mesmo tempo em que representa a possível realidade, obtém-se menor controle e demanda mais tempo.

Ainda segundo o autor, é possível tornar mais claro as seguintes características do processo quando se trata de ensaios em laboratório:

- Estudar o mecanismo do processo corrosivo;
- Indicar o material metálico adequado, de acordo com o meio corrosivo;
- Determinar os efeitos que os materiais metálicos podem ocasionar nas características de um determinado meio (aquoso, com variação ou não

de pH e aeração) corrosivo, como por exemplo, contaminação por produtos de corrosão em processamento, transporte e armazenamento;

- Determinar o efeito do processo de fabricação, das impurezas ou elementos de liga, do tratamento térmico e mecânico e do estado da superfície sobre o comportamento do material metálico em determinado meio corrosivo.

Para os ensaios realizado em campo, Gentil (2007) destaca as seguintes utilidades:

- Estudar a eficiência de medidas de proteção anticorrosiva;
- Selecionar o material mais adequado de acordo com o meio corrosivo e estimar a durabilidade provável nesse meio.

Em pesquisas, Ferreira (2014), relata que os principais ensaios de corrosão são:

- Ensaio de imersão planejado
- Ensaio eletroquímicos – ASTM G 102-89 / ASTM G 3-89
- Ensaio de Névoa Salina – ASTM B-117 / DIN 50021 / NBR 8094
- Ensaio de Câmara de Vapor Condensado – ASTM D-2247
- Ensaio de Kesternich (SO<sub>2</sub>) – DIN 50018

Sendo entre eles, os ensaios eletroquímicos, mais comuns e de fácil interpretação.

#### **2.1.4 Processo de corrosão eletroquímica**

Como cita Pannoni (2004), os metais são encontrados na natureza na forma de óxidos, e após inúmeros processos de industrialização é transformado no produto ao qual estamos habituados. Graças a esses processos os metais possuem um nível

energético superior ao de sua origem na forma de óxido (com exceção de materiais nobres<sup>1</sup>).

A corrosão eletroquímica ocorre na presença de uma solução aquosa chamada de eletrólito. Considerando dois materiais distintos, com níveis energéticos diferentes do seu estado natural, e que são submetidos ao contato gerando uma diferença de potencial (DDP), nota-se que eles tendem a entrar em equilíbrio, formando assim uma corrente elétrica.

Pode ser considerada eletroquímica, uma reação onde há passagem de corrente elétrica (movimento de partículas carregadas) (WOLYNEC, 2003).

Segundo Gentil (2007) a reação eletroquímica pode ocorrer de forma espontânea ou através da utilização de potenciais externos para “forçar” ou acelerar, o processo de corrosão. Apesar de essa ser uma situação buscada em ensaios e testes, ela também ocorre de maneira indesejada em locais como, proximidade de trilhos eletrizados (metro, trens elétricos, tubulações subterrâneas), locais com aterramento de descarga constante, dentre outros.

O processo de corrosão eletroquímica pode ser separado em três estágios basicamente, conforme DE Araujo (1999):

- (1) Processo anódico: onde os íons metálicos do ânodo passam para o eletrólito gerando uma densidade de corrente, pode-se dizer que durante esse processo ocorre a “dissolução” do metal;
- (2) Deslocamento de elétrons e íons: onde ocorre o deslocamento de elétrons das regiões anódicas para as catódicas, através do eletrólito (solução aquosa).;
- (3) Processo catódico: acontece no catodo do sistema, trata-se da absorção ou deposição dos elétrons na área catódica pelos íons ou moléculas da solução.

Da necessidade de se obter valores absolutos para essas diferenças de potencial, convencionou-se um eletrodo padrão de referência, o qual teria um potencial “zero” com relação a todas as medidas de potenciais comparadas. Este

---

<sup>1</sup> Metais nobres são metais que possuem resistência a corrosão e oxidação superior aos metais comuns, tais como ouro, cobre, platina, prata e mercúrio.

eletrodo é o eletrodo padrão de hidrogênio, que consiste em uma barra de platina platinizada, imersa em uma solução ácida com pH e temperatura controlados.

Como o eletrodo padrão de hidrogênio possui elevada complexidade para ser utilizado, alternativas são empregadas como eletrodos de referência, tais como:

- Eletrodo de calomelano saturado (+0,242 V em relação ao hidrogênio);
- Eletrodo de prata-cloreto de prata (+0,2225 V em relação ao hidrogênio);
- Eletrodo de cobre-sulfato de cobre (+0,316 V em relação ao hidrogênio).

Os valores de potencial de cada eletrodo de referência podem ainda ter uma pequena variação de acordo com a marca, alguns exemplos de potencial de eletrodos de referência são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Potencial esperado por diferentes tipos de eletrodos de referência.

<b>Eletrodo de referência</b>	<b>Potencial esperado</b>
Calomelano saturado	+430
Ag/AgCl (KCL 4 mol L <sup>-1</sup> )	+475
Ag/AgCl (KCL saturado)	+476
Eletrodo padrão de hidrogênio	+675

Fonte: ASTM D1498-14.

Para identificar qual eletrodo de referência está sendo utilizado, emprega-se abreviaturas ou subscritos (WOLYNEC, 2003).

Os potenciais em resultados também devem ser identificados, de acordo com a referência usada, alguns exemplos são apresentados a seguir:

- **E<sub>ecs</sub>** ou **E vs. ECS** – Potencial com referência em eletrodo de calomelano saturado;
- **E<sub>Ag/AgCl</sub>** ou **E vs. Ag/AgCl** – Potencial com referência em eletrodo de prata cloreto.

### 2.1.4.1 Caracterização do ensaio de corrosão eletroquímica

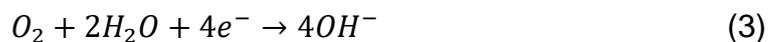
As regiões anódicas e catódicas na superfície de um material são determinadas por diversos fatores, tais como diferença de composição, microestrutura, concentração de reagentes, tensões residuais entre outros (PANONNI, 2011).

A reação anódica geral para os metais é apresentada pela seguinte forma:



Onde  $M$  representa o metal que passa pelo processo de oxidação e  $ne^{-}$  é o número de elétrons produzidos a partir da valência do íon (LEITE, 2018).

A reação catódica do processo de corrosão em metais pode ser representada de diversas maneiras de acordo com a solução empregada (ácida, básica ou neutra). As mais comuns podem ser representadas da seguinte maneira:



Onde (2) representa a redução do oxigênio em soluções ácidas, e (3) representa a redução do oxigênio em soluções neutras e básicas (FONTANA, 1986).

Este princípio de eletroquímica é utilizado para ensaios de corrosão em potenciostato, onde, uma célula de 3 eletrodos é ligada ao aparelho e um potencial é aplicado no sistema para que se possam ser medidas as reações do mesmo. O esquema físico do ensaio eletroquímico é ilustrado na figura 6.

O eletrodo de trabalho ou corpo de prova, nesses tipos de ensaio tendem a ser pequenos e com massa bem definida, para que quando em contato com o eletrólito que também tem seus parâmetros de volume e concentração controlados, possa oferecer resultados mais precisos. Quanto maior é a quantidade de fluido em relação a área do corpo exposta melhores são os resultados.

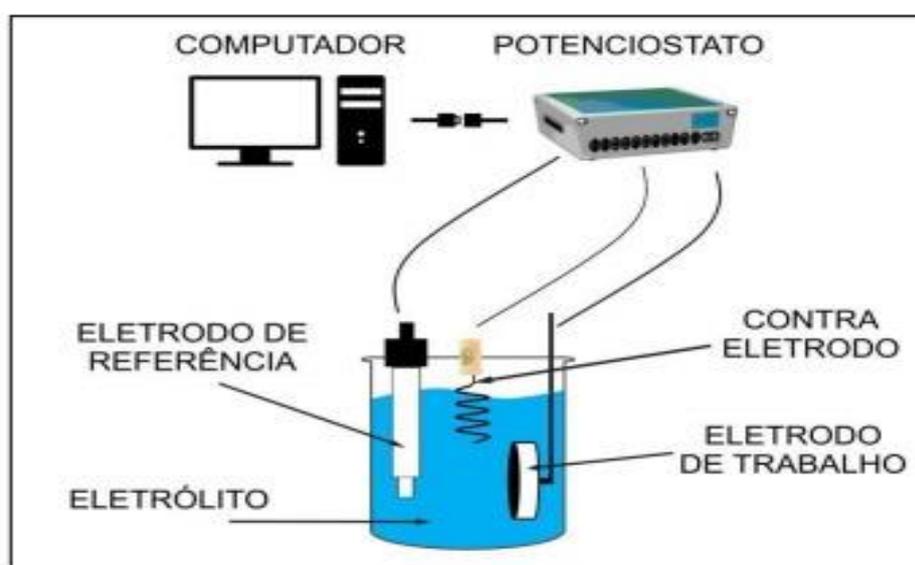
O contra eletrodo, normalmente platina ou grafite, fecham esquematicamente a célula (agindo como cátodo) gerando uma diferença de potencial.

O eletrodo de referência é usado para medir os potenciais em função do tempo e da corrente. Um dos eletrodos de referência mais simples de ser encontrado e utilizado é o eletrodo de calomelano saturado.

Ao montar a célula uma diferença de potencial entre o eletrólito e o copo de prova é gerada, sendo necessário a estabilização natural dessa energia medida através de um potencial de circuito aberto ou OCP.

Um computador ligado ao potenciostato controla um programa que gerencia todas essas funções e capta os dados necessários para que posteriormente sejam plotadas e analisadas as curvas de *potencial vs. tempo (OCP)* e as curvas de polarização *potencial vs. densidade de corrente*.

Figura 6 - Esquema de configuração para ensaio eletroquímico com célula de 3 eletrodos.



Fonte: Rezende, 2017.

Em resumo o ensaio consiste em medir o potencial do eletrodo de trabalho ou corpo de prova, através do eletrodo de referência após aplicar uma diferença de potencial regulada pelo potenciostato com auxílio de uma fonte de tensão variável. A partir daí, começará a circular pelo contra eletrodo uma corrente em direção ao eletrodo de trabalho. Se o eletrodo de trabalho sofrer alguma variação no seu potencial durante esse processo a diferença será detectada pelo sistema e estabilizada para manter os parâmetros desejados. O potencial é mantido nos valores adequados com ajuda de um amperímetro no sistema.

### 2.1.4.2 Polarização eletroquímica

A polarização é fundamental para o estudo da corrosão eletroquímica. Devido a esse princípio é possível, com ajuda de um potenciostato, coletar dados de potencial, corrente, e densidade de corrente em uma célula de eletrolise (GENTIL, 2007).

Quando uma diferença de potencial é aplicada a um eletrodo, gerando um novo potencial para ele, temos o que é chamado de sobrepotencial, ou polarização. A polarização pode ser representada pela equação (4), que nada mais é do que a diferença entre o potencial de equilíbrio e o novo potencial empregado pela fonte externa na célula eletroquímica (Wolyneec, 2003).

$$\eta = E' - E \quad (4)$$

Onde:

$\eta$  – Diferença de potencial (DDP) [V];

$E$  – Potencial após excitação por fonte externa [V];

$E'$  – Potencial de estabilidade do eletrodo [V].

Mittelstadt (1993) confirma, ao dizer que submeter um metal em solução eletroquímica, se estabelece uma diferença de potencial (DDP) entre o eletrólito e o corpo em questão com auxílio da aplicação de corrente pelo potenciostato.

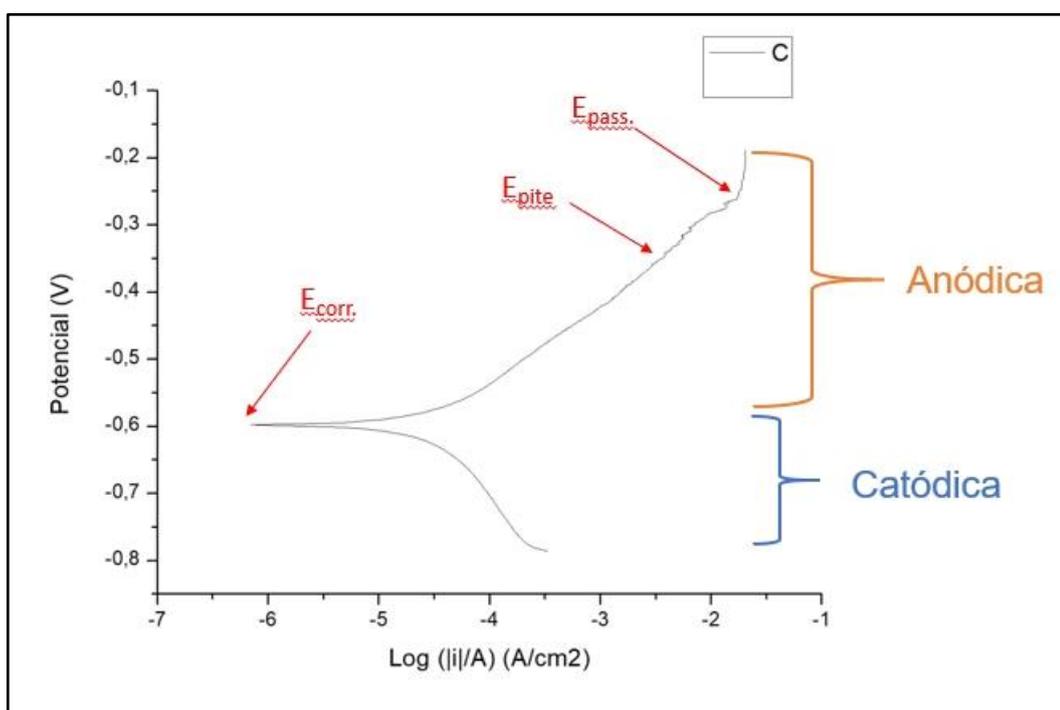
Através deste princípio são calculadas as retas de circuito aberto (OCP), no formato de *potencial (V) vs. Tempo (s)*, que permite adquirir uma previa de informações referentes ao potencial de corrosão e, mais importante, o tempo para que o potencial no eletrodo de trabalho (CP) se estabilize. É possível também através dessa curva avaliar o tempo para formação do filme de óxido decorrente do processo de corrosão. Esta estabilização ocorre entre o eletrólito e a superfície do eletrodo de trabalho (CP), e é importante para que a polarização ocorra de maneira adequada.

O filme de óxido formado pode agir de forma que ofereça resistência ao processo corrosivo, passivando a superfície da amostra (DE ARAUJO, 1999).

### 2.1.4.3 Método da extrapolação da reta de Tafel

Após a estabilização das curvas de OCP, são executados os testes potenciodinâmicos para que se possa determinar os parâmetros eletroquímicos referentes a densidade de corrente de corrosão, e analisá-los com auxílio de gráficos de polarização (figura 7) tais como:

Figura 7 – Exemplo de curva de polarização.



Fonte: Autor.

- Densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ): é a densidade de corrente que circula pelo eletrólito durante o processo de corrosão, essa taxa está ligada a velocidade com a qual o corpo de prova se corrói, sendo também diretamente proporcional a taxa de corrosão, quanto maior a densidade de corrosão maior a deterioração do material analisado.
- Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ): esse parâmetro determina a suscetibilidade do material em sofrer a corrosão, quanto mais anódico for esse valor, menor a tendência do material de ser susceptível a corrosão.

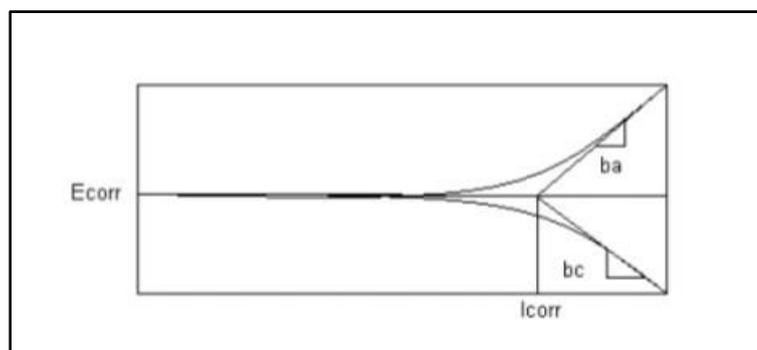
- Potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ): potencial onde ocorre a ruptura da camada de filme passivo, devido a ser um processo instável na superfície do material, observa-se uma instabilidade na densidade de corrente.
- Potencial de passivação ( $E_{\text{pass}}$ ): potencial onde ocorre a passivação na superfície do material, observa-se que não há variação na densidade de corrente enquanto o material age de forma passiva.

A passivação é o efeito onde o processo de corrosão se estabiliza, pela formação de um filme de oxido insolúvel, fazendo com que o material tenha comportamento parecido com o de materiais mais nobres, como a corrosão passa a não acontecer, é natural que a densidade de corrente deixe de variar.

Segundo De Araújo (1999) quando um metal ou liga é considerado passivo, significa que este possui uma alta resistência a corrosão em um ambiente onde teoricamente e energeticamente seria propício para que ele corroesse.

Os parâmetros acima citados, são calculados e analisados através do método da extrapolação das curvas de Tafel, que consiste em extrapolar a região mais linear possível das curvas, ou seja, que apresenta menor interferência eletroquímica, e calcular a intersecção da reta tangente com a do potencial de corrosão (reta paralela ao eixo de densidade de corrente) conforme demonstrado na figura 8 (DE OLIVEIRA, 2016).

Figura 8 - Determinação da inclinação de Tafel.



Fonte: Woly nec, 2003.

Com valor de densidade de corrente encontrado então pela intersecção da reta, juntamente com as angulações das tangentes (que pode ser da parte catódica ou anódica) é encontrado o valor da corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ).

As fórmulas que correlacionam os valores de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e com as angulações de Tafel ( $b_a$  e  $b_c$ ) são apresentadas como (ASTM G102-89, 2010):

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (5)$$

$$I_{corr} = \frac{B}{E_{corr}} \quad (6)$$

Onde:

$B$  – Constante de Tafel;

$b_a$  – Inclinação de Tafel anódica [V];

$b_c$  – Inclinação de Tafel catódica [V];

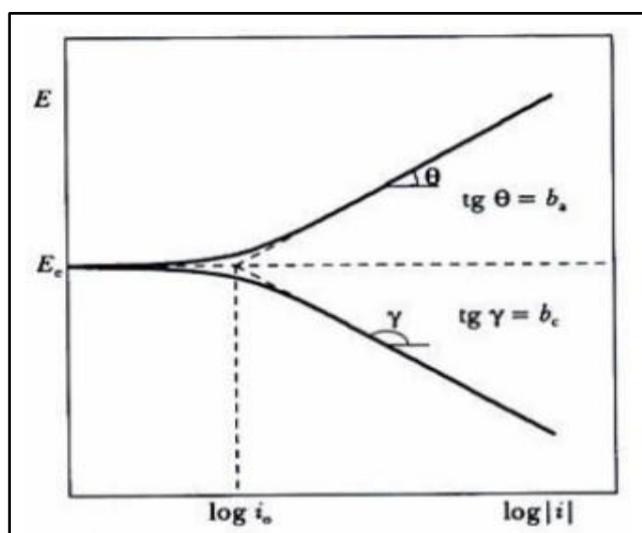
$E_{corr}$  – Potencial de corrosão [V];

$I_{corr}$  – Corrente de corrosão [A/cm<sup>2</sup>].

O valor 2,303 na fórmula é referente ao logaritmo natural de dez.

As curvas de polarização (figura 9), são iniciadas a partir do potencial de corrosão, estabilização do OCP, com uma variação a ser determinada de acordo com a necessidade do estudo em questão. A taxa de varredura também é um parâmetro pré-determinado (DE OLIVEIRA, 2016).

Figura 9 - Curva ilustrativa de Tafel para demonstração dos coeficientes angulares e tangentes aplicadas.



Fonte: Wolyneec, 2003.

Pode-se ainda calcular com os dados de  $I_{corr}$  a taxa de corrosão por unidade de tempo de acordo com a equação 4 (ASTM G102-89, 2010).

$$\text{Taxa de corrosão} \left( \frac{\text{mm}}{\text{ano}} \right) = 0,00327 \cdot \frac{I_{corr} \cdot W}{\rho} \quad (7)$$

Onde:

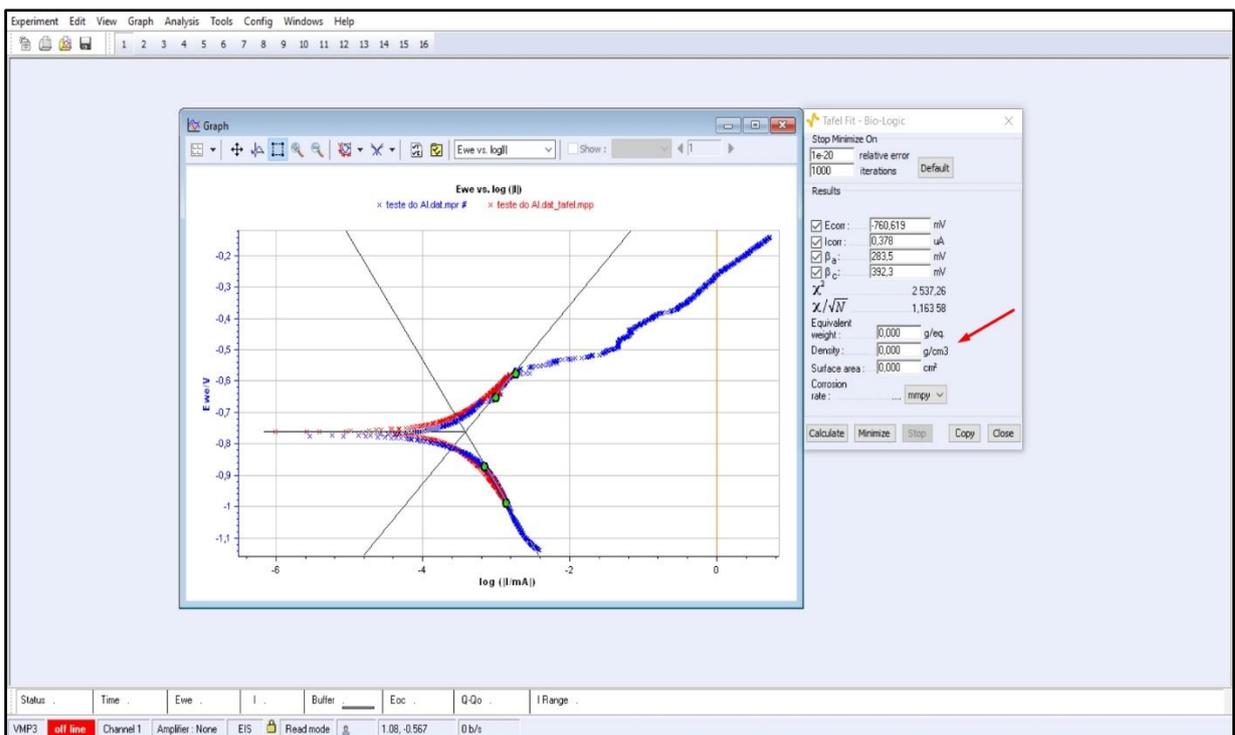
$W$  – Peso atômico [g];

$\rho$  – Densidade [g/cm<sup>3</sup>].

0,00327, é uma constante definida pela norma ASTM G102 para respostas referentes a milímetros por ano.

Esse valor de taxa de corrosão, é calculado com ajuda do software EC-Lab®, de acordo com a área submetida ao ensaio, para chegar a resultados mais próximos dos considerados reais. A interface de um dos softwares usados para esse tipo de cálculo é apresentada da figura 10, com dados ilustrativos, não referentes a este trabalho.

Figura 10 - EC-Lab®, indicado pela seta estão as caixas de dados para entrada da área, densidade e peso atômico.



Fonte: Autor.

## 2.2 Aços Ferramenta

### 2.2.1 Conceitos e características

Considerado um aço especial, tem como características principais sua elevada dureza, resistência a abrasão e boa tenacidade. Graças a sua grande variedade de ligas, outras características podem ser empregadas nesses tipos de aço, tais como a capacidade de manter suas propriedades mecânicas em altas temperaturas.

Para que se mantenha essas propriedades, os aços ferramentas demandam um alto grau de qualidade durante sua produção, principalmente quanto a seleção de matéria prima, e é em sua grande maioria produzido por meio de forjamento, podendo também ser fabricados por meio de fundição de precisão ou metalurgia do pó (RIO INOX, 2019).

As propriedades de resistência a corrosão ainda são pouco estudadas e difundidas nesse segmento de aços, quando comparadas com as de abrasão, conformação etc.

Os aços ferramenta são classificados de acordo com suas aplicações, denominadas famílias (DE DEUS, 2016):

- Aços rápidos, ao tungstênio (T), ao molibdênio (M);
- Aços para trabalho a quente, ao cromo (H1 – H19), ao tungstênio (H20 – H39), ao molibdênio (H40 – H59);
- Aços para deformação a frio, temperáveis em óleo (O), temperáveis ao ar (A);
- Aços resistentes a choques (S);
- Aços especiais, baixa liga (L), carbono-tungstênio (F), para moldes (P);
- Aços temperáveis em água (W).

A empregabilidade desses aços, ocorrem de acordo com o tipo e ambiente de trabalho ao qual serão submetidos, sendo esse também o fator para sua divisão e organização (ASTM A686-92, 2016).

### 2.2.2 Corrosão nos aços ferramenta

Aços ferramenta são ligas especiais de aço, pois possuem elementos de liga que procuram melhorar determinadas propriedades mecânicas de acordo com a necessidade. Neste sentido, estes aços chegam à passivação rapidamente, em função dos possíveis óxidos insolúveis que venham se formar da interação dos elementos químicos com o eletrólito. Portanto, a velocidade de corrosão para aços ferramenta é lenta, mas, deve-se considerar as condições extremas que estes materiais são solicitados em serviço (SOUZA, 2011).

Mendonça *et al* (2012), avaliou a resistência a corrosão em aço ferramenta D2, após realizar a cromização por pó, um tratamento termoquímico. A presença de cromo na superfície do material após tratamento exibiu resultados mais nobres em relação ao potencial de pite, em função da formação de óxido de cromo, produto de corrosão insolúvel que confere uma camada de proteção ao material, sendo identificado, através de curvas potencioestáticas, a passivação do material que possuía este tratamento, enquanto o material como recebido apresentava resultado inferior.

Souza (2011) avaliou a resistência a corrosão por pite em aços ferramenta H12 revestido com carbeto de vanádio e H13 nitretado sob plasma. Tanto o tratamento quanto o revestimento aplicado foram eficientes, pois, nos ensaios eletroquímicos, obtiveram melhores resultados quanto resistência a corrosão quando comparados a um aço ferramenta sem revestimento e tratamento posterior.

Yoo *et al* (2007) avaliou a resistência a corrosão em aço ferramenta H13 após passar pelo processo de deposição de revestimento duro de TiN, TiAlN e TiAlSiN. O refinamento da estrutura que ocorreu após a deposição do filme fez com que o material fosse mais resistente a corrosão, por ter menor densidade de corrente e menor porosidade. Para os três revestimentos estudados, todos obtiveram melhores resultados de potenciais de corrosão.

Os trabalhos que envolvem resistência a corrosão de aços ferramenta indicam que os elementos de liga, a homogeneidade e porosidade da superfície são fatores que afetam diretamente a propriedade. Souza (2011), ainda, diz que não há consenso na comunidade acadêmica sobre o efeito da microestrutura na resistência a corrosão de aços ferramenta, sendo necessário maior investigação.

### 2.2.3 Influência de elementos químicos em ligas de aço

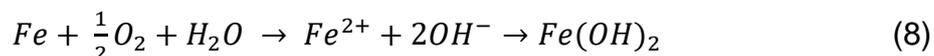
Quando se trata dos elementos de liga, os aços ferramenta, que possuem de médio a alto teor de carbono objetivam elevar suas características em relação a resistências, dureza e ductilidade.

Os principais elementos de liga empregados a esses aços, são cromo, molibdênio, vanádio e tungstênio, porém, vários outros elementos vêm sendo empregados à medida que novas pesquisas demonstram bons resultados (CALLISTER JR. 2012).

Algumas das propriedades que podem ser atribuídas aos aços por esses elementos são:

- Cromo: é empregado em sua grande parte, em relativamente altas concentrações, a aços que serão usados como matrizes, pois além de aumentar a resistência ao desgaste e a dureza melhora sua temperabilidade. Outra principal característica do cromo, é que quando adicionado a aços com médio teor de carbono, melhora sua resistência a corrosão consideravelmente devido a sua capacidade de aumentar a absorção e o aprisionamento de hidrogênio na interface do precipitado (BRAGA, 2014).
- Molibdênio: A ação do molibdênio é parecida com a do cromo, sua adição age diminuindo a temperatura de tempera, melhorando assim sua temperabilidade. Proporciona melhora na dureza e resistência ao desgaste quando submetido a altas temperaturas. Tem efeito importante quando relacionado a corrosão devido a sua capacidade de melhorar a estabilidade da liga, além de acelerar a formação do filme que age de forma passiva quando na presença de cloretos (GIRÃO, 2008).
- Vanádio: Segundo Braga (2014), o vanádio aumenta a formação de precipitados que atuam no contorno de grão elevando a capacidade de absorção de hidrogênio do aço, sem causar os efeitos de fragilização, esse efeito aumenta consideravelmente a resistência a corrosão, e a concentração do elemento já apresentam melhoras expressivas em pequenas quantidades.

Essas características relacionadas a capacidade de absorção ou estabilidade do hidrogênio pode facilmente ser compreendida quando associada as equações de oxidação do processo de corrosão em meios ácidos ou aquosos, como por exemplo o de formação de ferrugem na água (5) (CALLISTER JR., 2012).



Segundo Assumpção (2013), o próprio carbono presente nas ligas em altas ou medias quantidades diminuem sua resistência a corrosão.

Alguns elementos de liga agem melhorando o potencial negativo ou positivo dos aços quando considerado uma liga de três elementos Fe-C-X, sendo ferro e carbono elementos fixos, e “X” um terceiro elemento a ser adicionado. Esses elementos estão apresentados na tabela 1.

Tabela 2 - Influência dos elementos no potencial de reação da liga.

<b>Elementos diminuem a resistência a corrosão.</b>	<b>Elementos que aumentam a resistência a corrosão.</b>
Carbono (C)	Manganês (Mn)
Fósforo (P)	Cromo (Cr)
Alumínio (Al)	Molibdênio (Mo)
Silício (Si)	Vanádio (V)
Cobre (Cu)	-
Níquel (Ni)	-
Ferro (Fe)	-
Estanho (Sn)	-

Fonte: Adaptado de DAVIS, J. R.; MILLS, K. M.; LAMPMAN, S. R. Metals handbook. Vol. 1.

### 3 METODOLOGIA

Para se obter os parâmetros necessários para análise dos objetivos desde trabalho foram empregados os métodos de ensaios presentes nesse tópico.

### 3.1 Preparo das amostras (eletrodo de trabalho)

Para que fosse realizado o trabalho, as amostras, que foram recebidas em dimensões retangulares de 25x76 mm, com espessura de 10mm, conforme a figura 12, tiveram que ser devidamente limpas para que fossem aferidos resultados mais precisos.

Figura 11 - Corpo de prova.



Fonte: Autor.

Previamente ao processo de limpeza foi realizado lixamento dos corpos de prova para melhorar o acabamento da superfície e retirar possíveis oxidações já existentes. Foram usadas lixas d'água, com granulometria de 600, 900, 1200.

O processo de limpeza foi feito de acordo com o padrão, onde primeiramente as amostras são lavadas com água e sabão em abundância e após esse procedimento limpas com acetona, álcool e por último água destilada.

### 3.2 Ensaio de corrosão em célula eletroquímica

O ensaio de corrosão eletroquímica foi realizado no laboratório de pesquisa em corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), onde

através de técnicas eletroquímicas foram obtidos os potenciais, correntes e demais parâmetros para análise.

Foram realizados mais dois ensaios para cada corpo de prova no laboratório da UNIPAMPA a fim de comprovar os resultados obtidos.

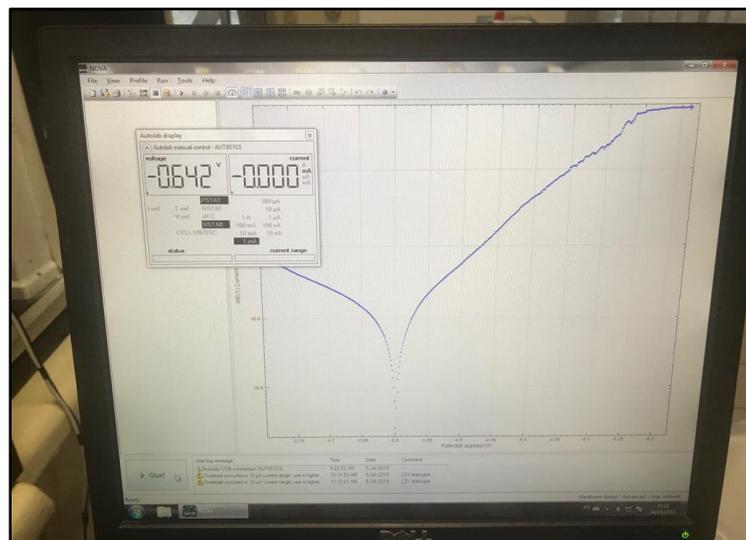
O equipamento utilizado em ambos os locais e ensaios foi o potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab PGSTAT 302N, gerenciado pelo software NOVA 1.1 conforme as figuras 13 e 14 respectivamente.

Figura 12 - Potenciostato PGSTAT 302N



Fonte: Autor.

Figura 13 - Software NOVA 1.1.



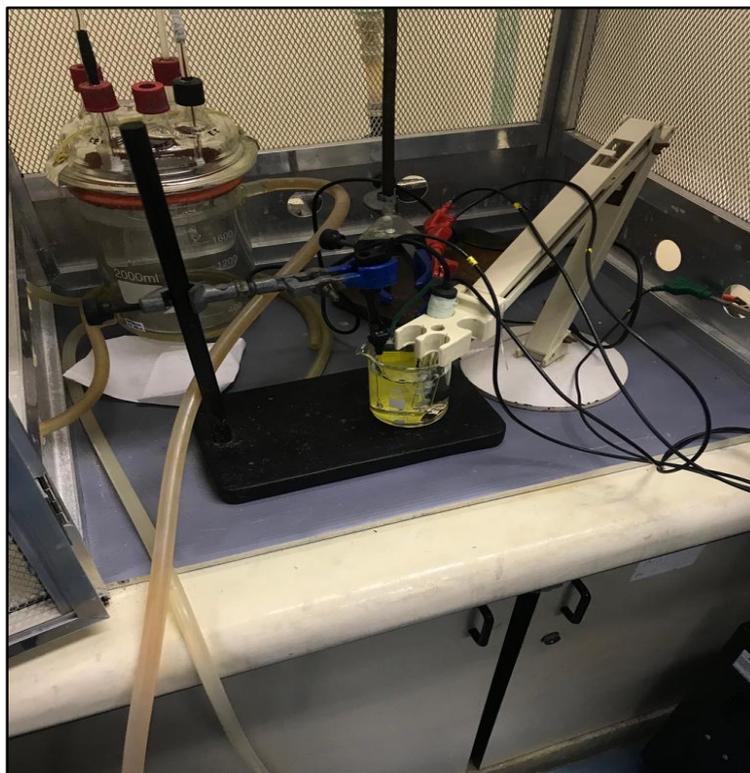
Fonte: Autor.

Antes de realizar os testes foram realizadas inspeções para verificar se havia atualizações disponíveis para o software que gerencia o potenciostato NOVA 1.1, para que os resultados mantivessem a confiabilidade esperada.

A célula com os eletrodos foi protegida por uma gaiola de Faraday<sup>2</sup>, devidamente aterrada, para evitar interferência nas medidas que envolvem trabalho com correntes.

Vale ressaltar a importância dessa proteção visto que o ensaio e equipamento possuem alta sensibilidade e o laboratório em questão possui vários equipamentos funcionando simultaneamente. A célula montada e protegida pela gaiola é apresentada na figura 15.

Figura 14 - Célula protegida pela gaiola de Faraday.



Fonte: Autor.

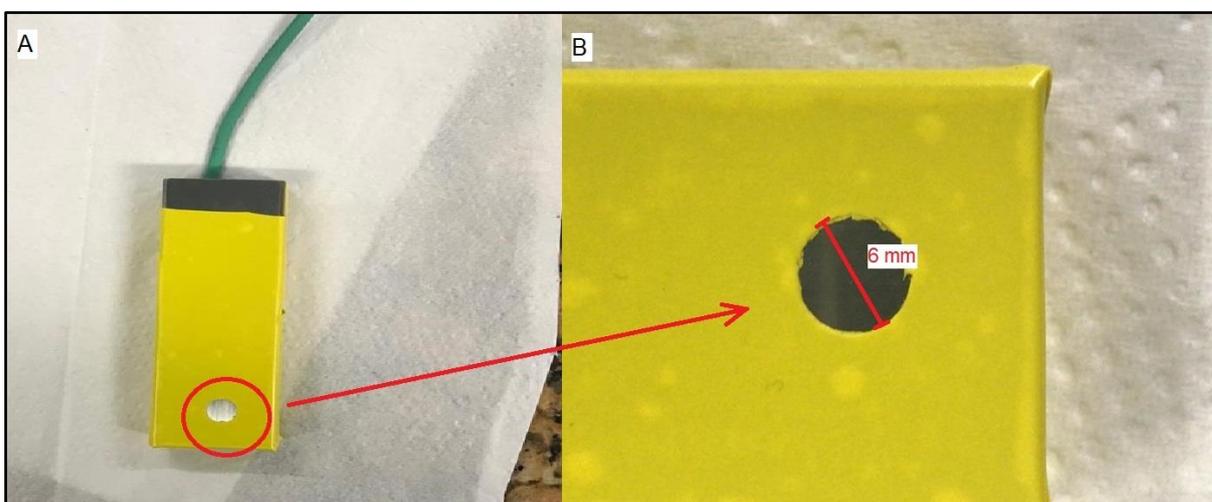
---

<sup>2</sup> Gaiola de Faraday, trata-se de uma blindagem elétrica, que envolve a região desejada com uma superfície condutora para impedir a entrada de perturbações produzidas por campos elétricos e eletromagnéticos externos (RANSAN, 2008).

O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado. Este eletrodo consiste em mercúrio coberto por uma pasta de cloreto mercurioso ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) imerso em solução saturada de cloreto de potássio (CASCUDO, 1997).

As amostras, já devidamente preparadas (ver item 3.1), foram isoladas com fita protetora para galvanoplastia da marca 3M, modelo 470, com a finalidade de padronizar e limitar a área de ação do ensaio, que foi definida em formato circular, conforme figura 15, com seis milímetros de diâmetro.

Figura 15 - A) Área padronizada para ensaio. B) Aumento para melhor visualização.

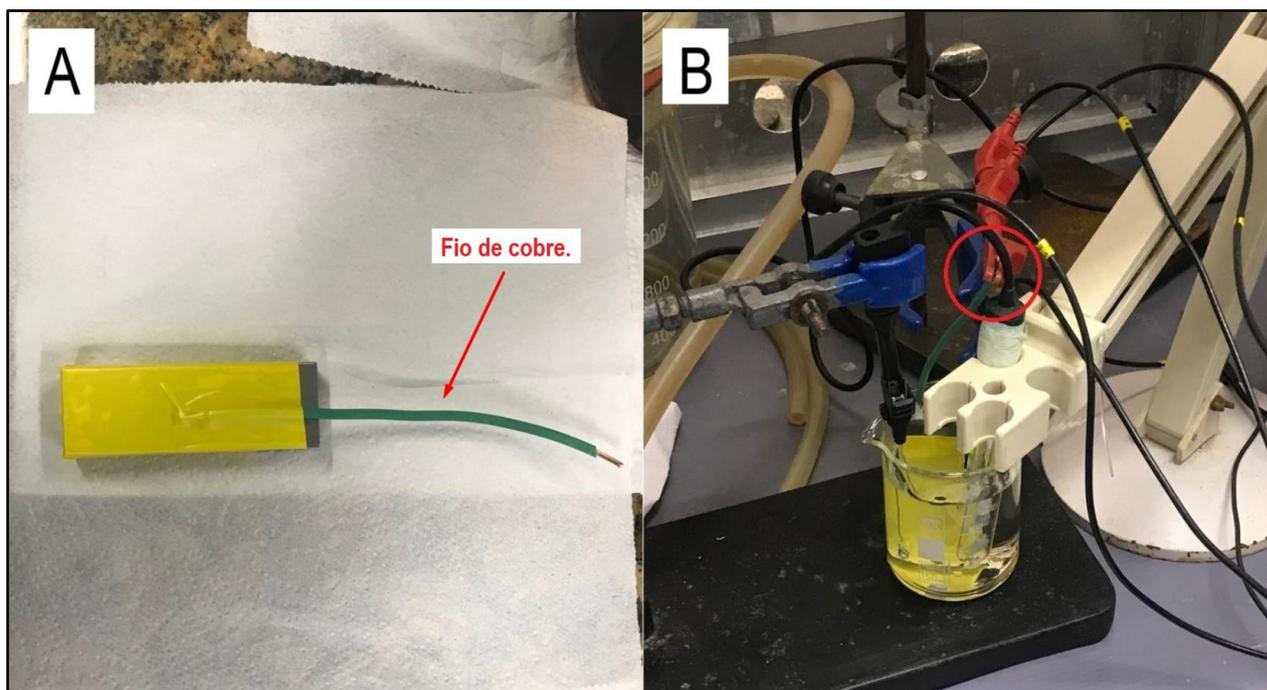


Fonte: Autor.

O eletrólito utilizado (NaCl 3,5%) foi preparado em uma pipeta graduada a fim de padronizar a quantidade de fluido para ambas as amostras, sendo a solução feita, adicionando trinta e cinco gramas de NaCl para cada litro de água a fim de obter a concentração desejada.

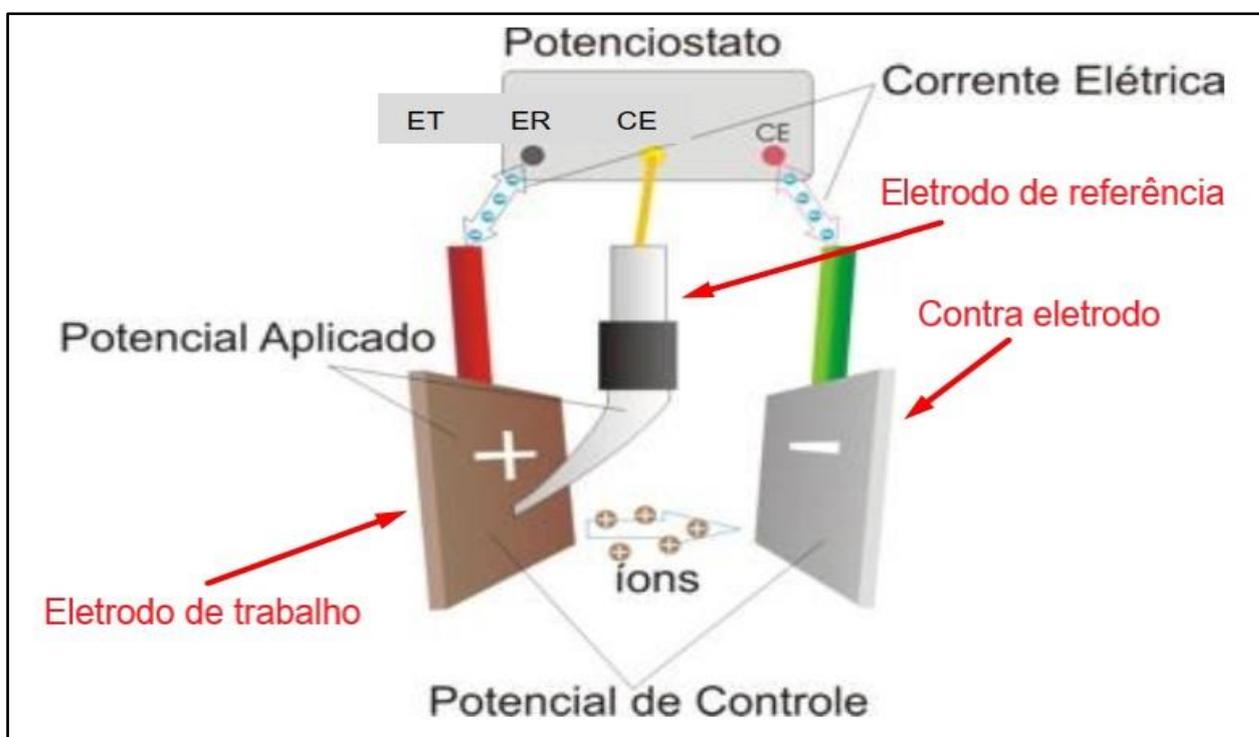
As conexões entre os corpos de prova e o equipamento foram feitas através de fio metálico acoplado ao equipamento com auxílio de “jacarés” conforme figura 16 e 17.

Figura 16 – A) Corpo de prova preparado, B) Adaptação com fio para ensaio preso pelo conector “jacaré”, circulado.



Fonte: Autor.

Figura 17 – Esquema ilustrativo das configurações dos eletrodos na célula.



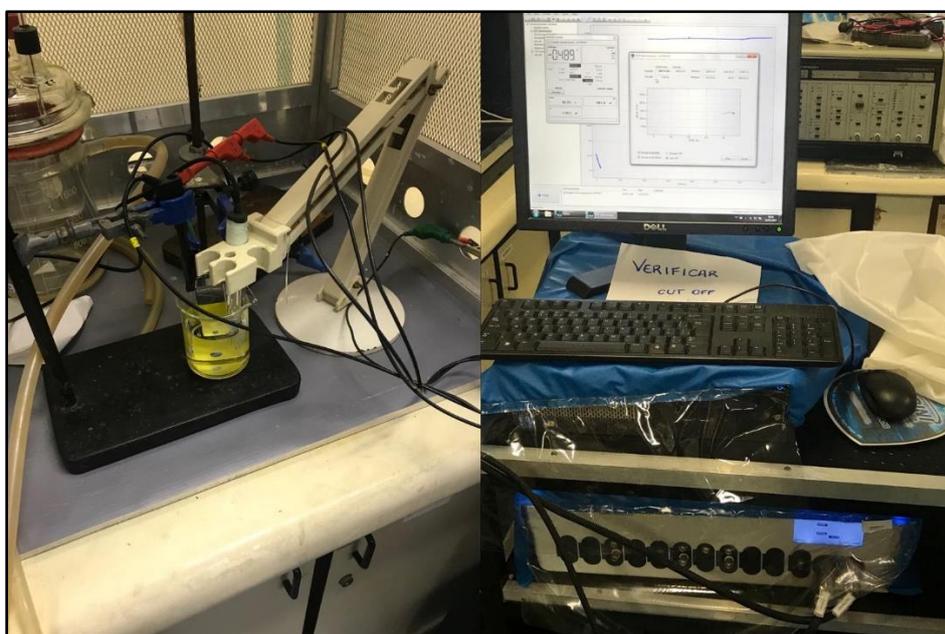
Fonte: LEITE, 2018.

Normalmente o equipamento é ligado diretamente ao eletrodo de trabalho (CP), porem, devido as dimensões e peso do corpo, foi necessário uso do fio metálico de cobre conforme figura 16. A conexão entre o fio e o corpo de prova foi verificada e confirmada com auxílio de um voltímetro padrão.

O contra eletrodo utilizado foi o fio de platina fixado também a célula com auxílio de “jacaré”.

A composição final e configuração da célula eletroquímica ligada ao potenciostato se dá conforme a figura 18.

Figura 18 - configuração final do experimento.



Fonte: Autor.

Os parâmetros finais referentes ao ensaio no potenciostato são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados no ensaio de corrosão eletroquímica.

<b>Eletrodo de referência</b>	Calomelano saturado (Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>Contra eletrodo</b>	Fio de platina (Pt)
<b>Área do corpo de prova exposta</b>	0,283 cm <sup>2</sup>
<b>Volume de eletrólito</b>	105 ml
<b>Faixa de potencial a partir do (OCP)</b>	-200 mV à +400 mV
<b>Concentração do eletrólito</b>	NaCl 3,5% - 0,6 Mol
<b>Velocidade de varredura</b>	1 mV/s
<b>Tempo de ensaio</b>	30 min.

Fonte: Autor.

Todos os parâmetros utilizados no ensaio foram compilados na tabela acima e repetidos para os 3 ensaios.

### 3.3 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza foi realizado no laboratório da UNIPAMPA, antes e após o ensaio de corrosão, com a finalidade de analisar possíveis conexões entre a dureza e os resultados de corrosão.

O durometro utilizado foi o Entex da marca Enila, apresentado na figura 19.

Figura 19 – Durometro.



Fonte: Autor.

Foram realizadas cinco medições nas amostras, devido as limitações de área, para cálculos de média aritmética e desvio padrão (5).

$$Dp = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (5)$$

Onde:

$Dp$  – desvio padrão;

$X_i$  – valor individual;

$\bar{X}$  – Média dos valores;

$N$  – Número de valores.

A escala utilizada foi a Rockwell C, que utiliza de um cone penetrador de diamante com carga inicial de 10kg passando a 150kg como valor de carga principal. A medida da dureza então é realizada pelo aparelho de acordo com a diferença de profundidade de penetração do penetrador, conforme a norma ASTM E18.

A equação utilizada (6) para obtenção dos valores de dureza é dada por:

$$Dureza\ Rockwell = 100 - \frac{h}{0,002} \quad (6)$$

Onde,  $h$  é a profundidade entre os pontos de carga inicial e principal, e os outros valores são dados pela norma.

### 3.4 Composição química

A composição química dos aços, tabelas 3 e 4, foi fornecida pela empresa Villares, juntamente com os corpos de prova. Os aços são conhecidos pela marca como VP20TS e Hardmax 500 na empresa, e serão tratados como aço TS e aço C respectivamente, para facilitar a compreensão nos ensaios.

Tabela 4 - Elementos químicos dos materiais.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Cu	Al	B
Aço-TS	0,15	0,28	1,60	0,012	0,0042	1,87	0,68	0,65	0,08	0,150	-	-
Aço- C	0,26	0,23	1,00	0,012	0,0010	0,85	0,03	0,06	0,01	0,100	0,059	0,0013

Fonte: Villares Metals, 2019.

A microestrutura também foi fornecida, sendo do tipo bainítica para o aço TS e martensítica para o aço C.

O aço TS (P20TS), é um aço ferramenta utilizado para moldes plásticos e tem como principais características a boa usinabilidade, excelente soldabilidade e a alta resposta a processos de texturização e polimento, processos esses muito importantes para a produção de moldes plásticos que possuem vários formatos diferentes e demanda um bom acabamento superficial. Essas características foram melhoradas pela empresa Villares Metals por meio da diminuição de carbono em sua composição química original (P20), melhorando a homogeneidade do material. Esse aço é fornecido pela empresa já beneficiado.

O aço C (Hardmax 500), é um aço de alta resistência a abrasão que pode ser dobrado ou soldado. É utilizado para aplicações onde existem uma alta exigência do material em relação ao desgaste. o aço possui também alta dureza e boa resistência a impactos. Este não é ainda comercializado pela empresa que vem estudando a melhor maneira de fazê-lo.

## 4 ANÁLISE DE RESULTADOS

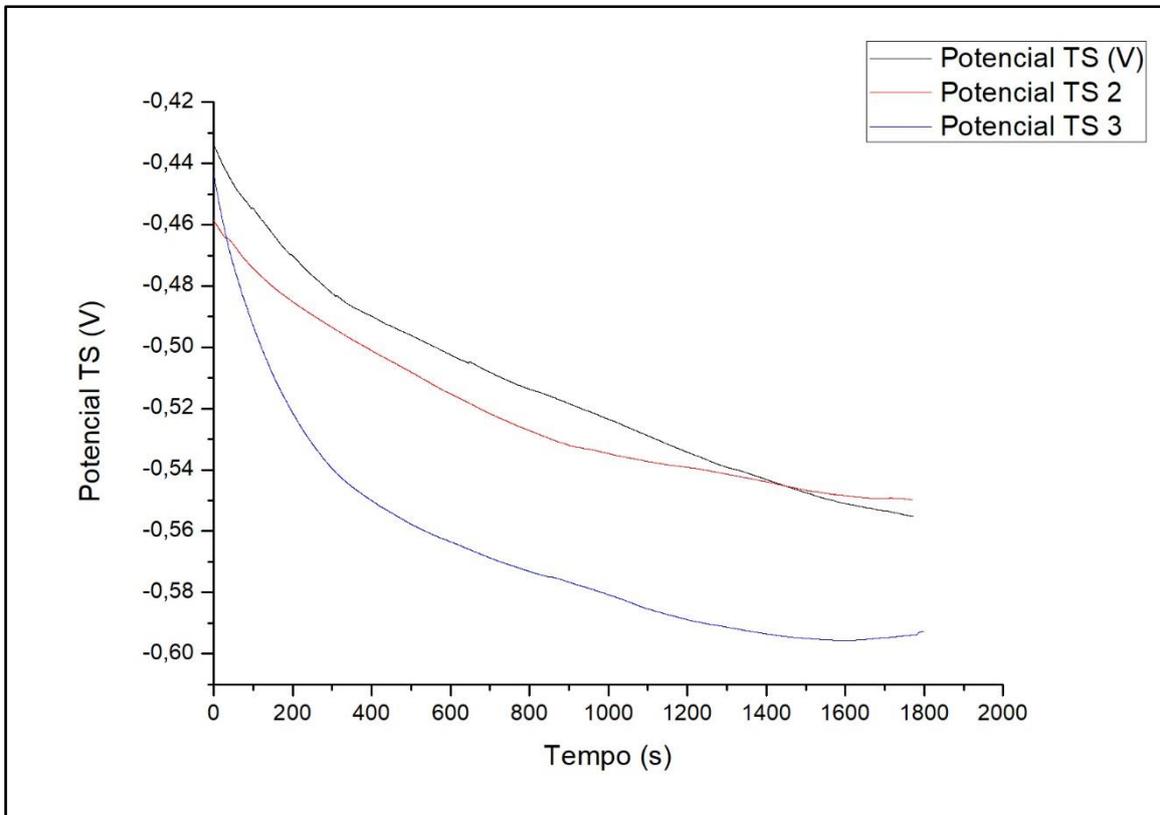
### 4.1 Análises referentes as curvas de potencial circuito aberto (OCP)

Para obtenção das curvas potenciodinâmicas, foi necessário estabilizar o potencial de circuito aberto (OCP), os ensaios foram realizados em triplicatas e então calculado as médias. As figuras 20 e 21 mostram a estabilização do potencial em função do tempo para o aço TS e C, respectivamente. Ao final da estabilização, foi obtido um valor de potencial de corrosão de -0,5664 V para o aço TS, não sendo observado oscilações na curva de OCP que indicariam a presença de pites. No caso do aço C, a estabilização ocorreu em -0,5670 V, notando-se oscilação típica de

formação de pite antes da estabilização. Logo, o aço TS possui menos áreas potencialmente ativas que podem levar a corrosão.

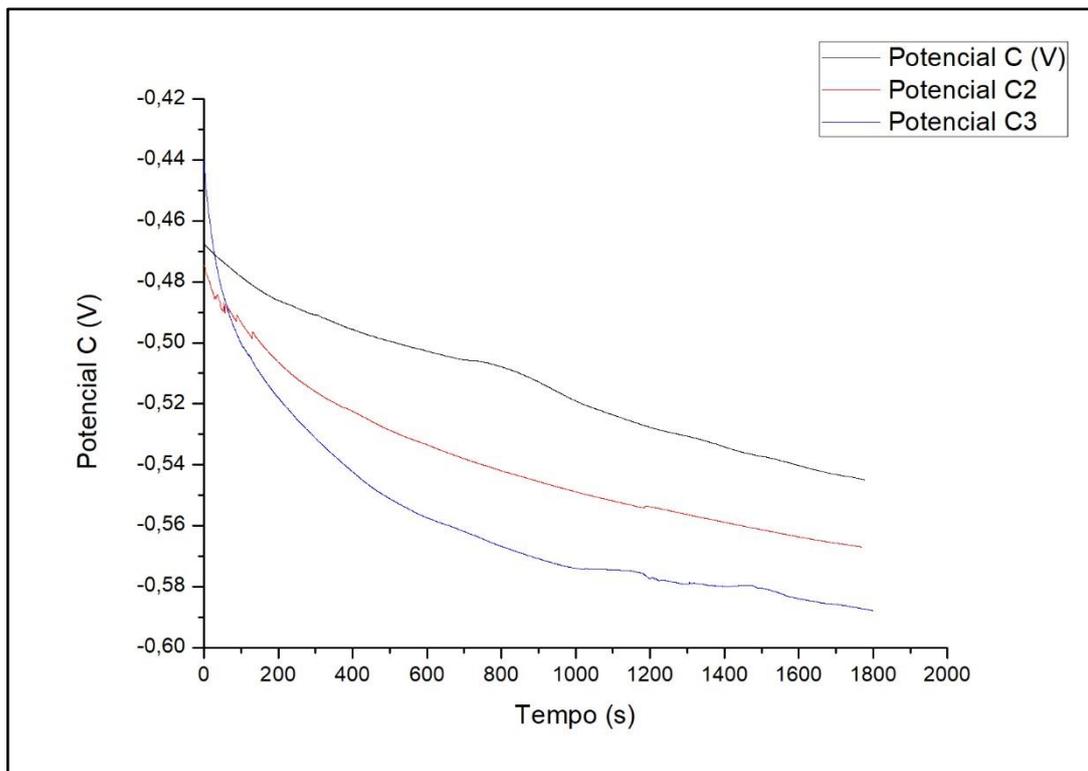
Ambas as curvas de estabilização do OCP tiveram comportamento catódico (figura 22) (saindo de um potencial estável para um mais negativo), concluindo que o comportamento (quando comparado apenas a polarização) corrosivo de ambas será parecido, os potenciais iniciais para o aço TS foram de -0,445 V, indo a -0,5664 V na estabilização; para o aço C esses valores foram de -0,460 V a -0,567V em estabilização.

Figura 20 - Estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) aço TS.



Fonte: Autor.

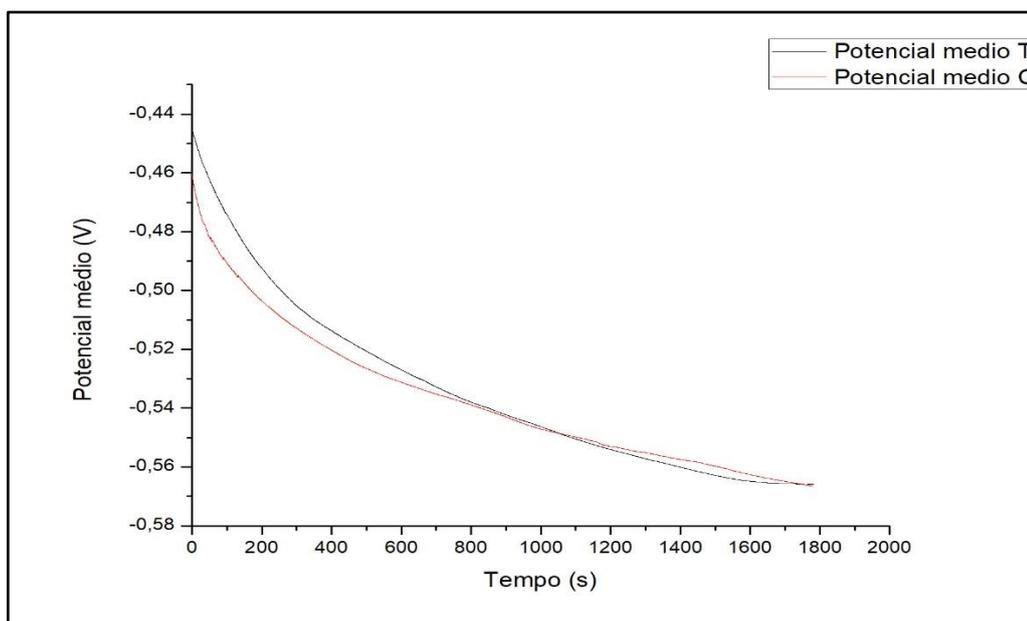
Figura 21 - Estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) para o aço C.



Fonte: Autor.

Pode ressaltar ainda que os valores encontrados para potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) foram parecidos com os referenciados em bibliografia por Leite, 2018. Sendo encontrados em eletrólito de NaCl 3,5% valores para potencial de corrosão no Aço Hardmax 500 de -0,560 V.

Figura 22 - Médias finais para estabilização do OCP.



Fonte: Autor.

## 4.2 Análises referentes as curvas de polarização

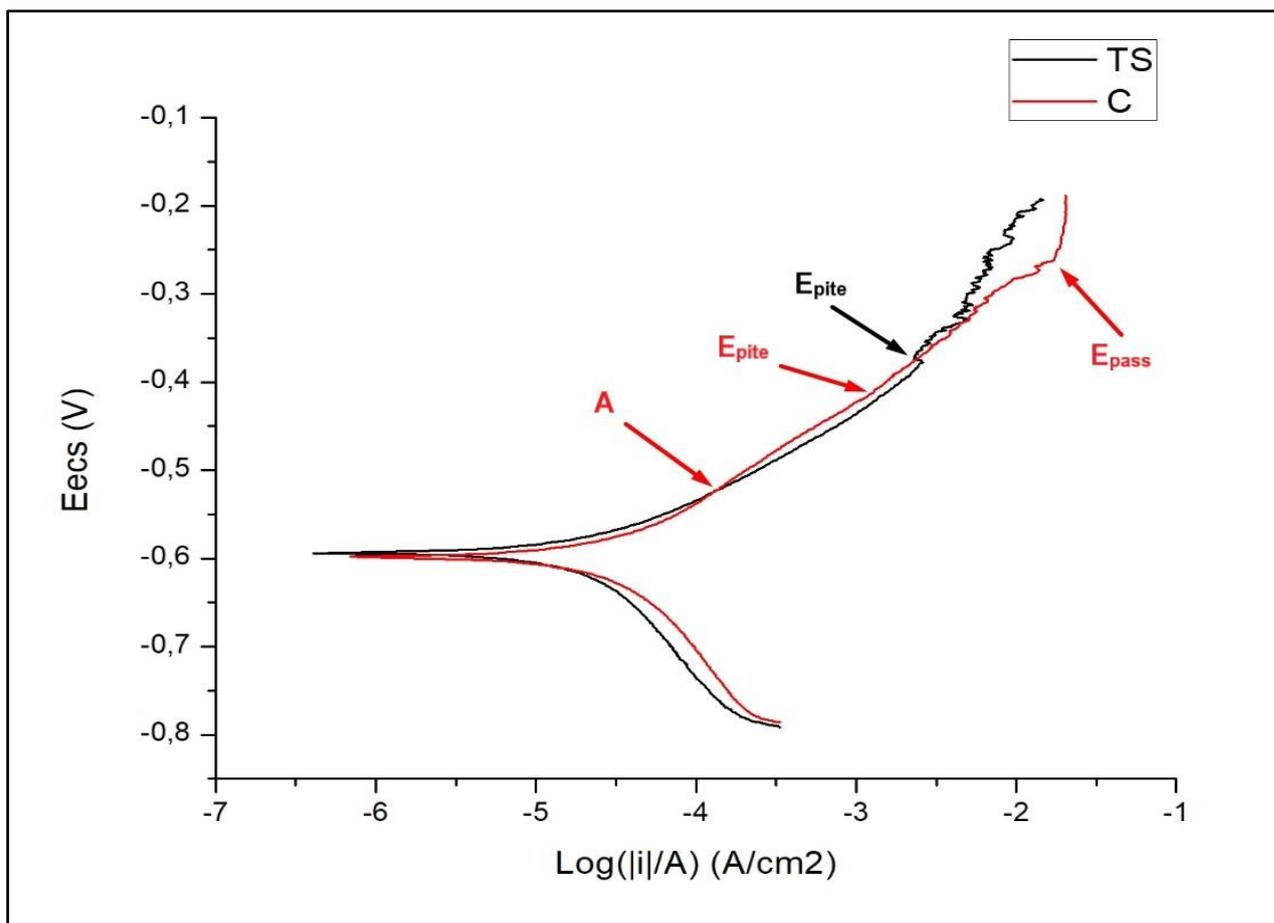
As curvas de polarização obtidas pelo tratamento dos resultados do ensaio de corrosão, são apresentadas na figura 23.

O procedimento para gerar as curvas deu-se através do uso do Excel<sup>®</sup> para tratamentos de dados básicos, tais como aplicação do logaritmo de base dez e a aplicação da área nos dados de corrente de corrosão a fim de obter a densidade de corrente. Após tratamento os dados foram exportados para o EC-Lab<sup>®</sup> que realiza o método da extrapolação de Tafel de acordo com a área mais linear obtida resultando na corrente de corrosão  $I_{corr}$  e angulações catódicas e anódicas.

Com a finalidade de se obter gráficos de melhor qualidade foi utilizado ainda o Origin 8 para a plotagem final.

O potencial de polarização é aplicado a partir do ponto de estabilização de corrosão ou potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), indo a mais 400V em direção a área anódica (+) e a menos 200V em direção a área catódica (-). Uma das curvas estudadas foi selecionada para exemplificar as análises feitas a seguir (figura 23). Logo de início já é possível notar uma instabilidade na curva do aço C (representado pela indicação A), esse acréscimo da angulação anódica faz com que a corrente de corrosão aumente consideravelmente, de acordo com o método da extrapolação de Tafel.

Figura 23 - Curvas de polarização potenciodinâmicas do primeiro ensaio para demonstração.



Fonte: Autor

Os potenciais (V) mais catódicos (negativos) indicam uma maior tendência à corrosão, por outro lado, os valores de densidade de corrente  $\log i$  (A.cm<sup>2</sup>) são os que determinam as velocidades de corrosão (OLIVEIRA, 2006).

A corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) do aço TS é menor que do aço C, indicando maior estabilidade para o aço TS, como estudado por Assis (2017), durante a estabilização do potencial de circuito aberto. Apesar de apresentarem potenciais de corrosão parecidos, a diferença entre as correntes de corrosão é significativa, sendo apresentadas na tabela 5.

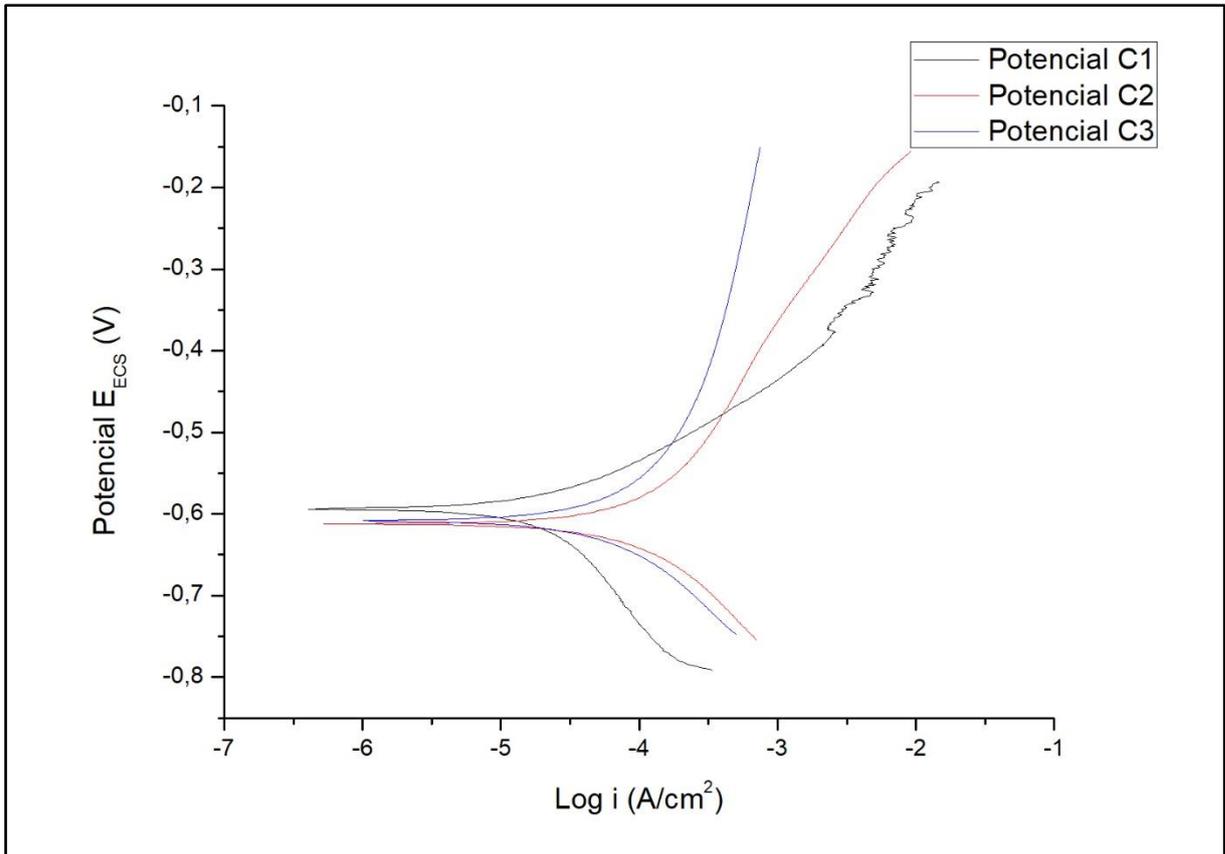
Tabela 5 - Corrente de corrosão de acordo com ensaios (\*\*explicados no texto subsequente).

$I_{corr}$	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	DP
TS	6,67 $\mu$ A	9,8 $\mu$ A	7,053 $\mu$ A	7,84 $\mu$ A	1,70
C	8,61 $\mu$ A	10,9 $\mu$ A	3,217** $\mu$ A	7,576** $\mu$ A	3,94**

Fonte: Autor.

Com relação ao aço TS pode-se verificar que, ele mantém uma velocidade de corrosão inferior à do aço C obtendo sempre (com exceção do ensaio com pite) valores menores.

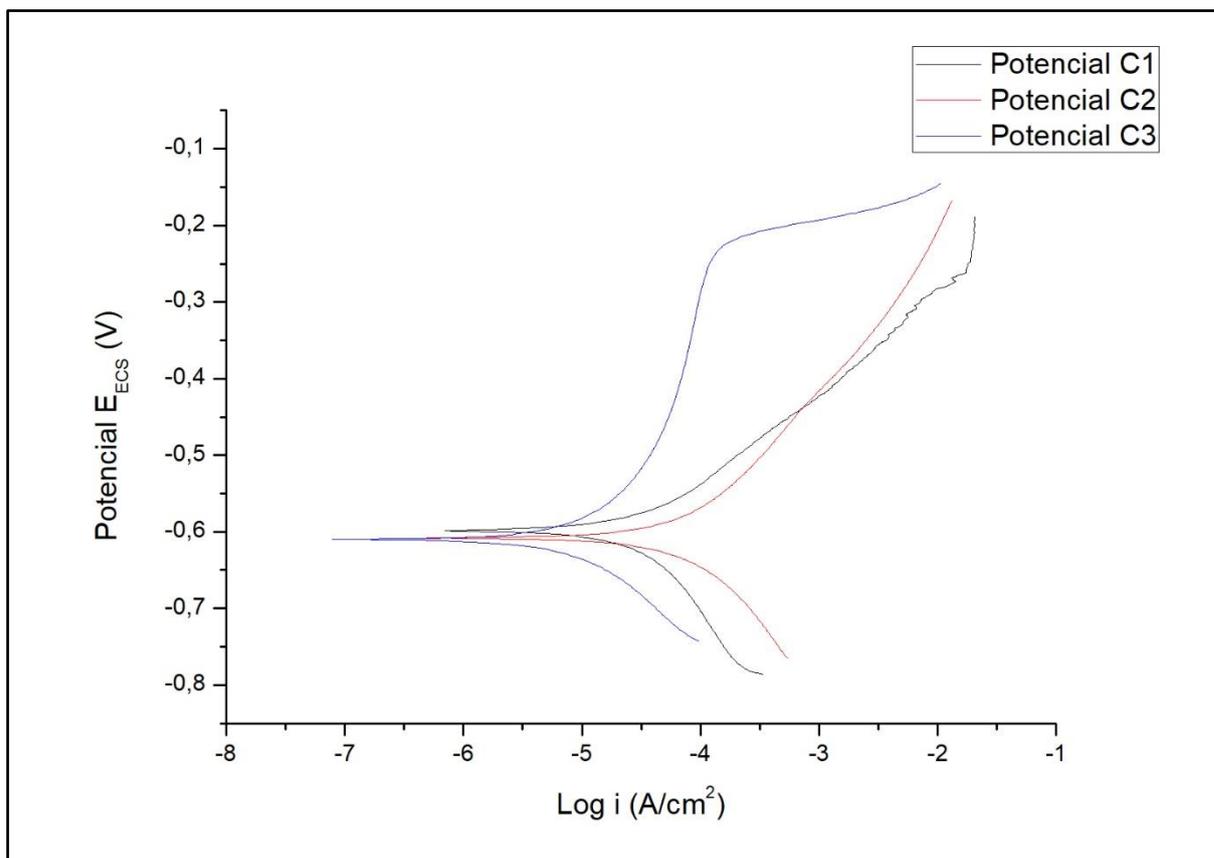
Figura 24 – Curvas de polarização realizadas para diferentes regiões da superfície do aço TS.



Fonte: Autor.

Como pode ser observado, com auxílio da figura 24 além da tabela apresentada, a medida 3 (representada no gráfico pela curva Potencial C3) foi comprometida pela formação de pites modificando o comportamento do aço para mais ativo e correndo mais rapidamente.

Figura 25 – Curvas de polarização para as 3 medidas realizadas em diferentes locais da superfície do aço C.



Fonte: Autor.

Como já era também esperado as curvas se comportaram de forma diferente devido à sua composição ser pouco focada na homogeneidade.

A densidade de corrente se relaciona com a velocidade de corrosão (Oliveira, 2006); já os potenciais negativos indicam tendência a corrosão de um dado material. Os valores de potencial de corrosão para o aço TS e C, são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Potenciais de corrosão  $E_{corr}$ .

$E_{corr}$	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	DP
TS	-0,594 V	-0,556 V	-0,5504 V	-0,5667 V	0,02
C	-0,597 V	-0,567 V	-0,545 V	-0,569 V	0,0006

Fonte: Autor.

Os valores de potencial de corrosão mantiveram um desvio padrão bem baixo indicando que os valores para as amostras foram muito parecidos.

Ambos os materiais irão corroer, sendo a densidade de corrente o fator indicativo que o aço C irá apresentar corrosão mais rapidamente.

Analisando a área anódica do gráfico (figura 23), nota-se que os aços TS e C iniciam o processo de formação de pites pela observação da oscilação da densidade de corrente no gráfico ( $E_{pite}$ ), indicado pela seta. Além disso, nota-se que houve início de passivação ( $E_{pass}$ ) do aço C, como visto também no gráfico da estabilização do potencial de circuito aberto.

Aços de alta resistência e alta dureza, com valor significativo de carbono em sua composição, indicam baixa resistência a corrosão. Além disso, a estrutura martensítica do aço C reduz a resistência deste material a corrosão (ASSUMPÇÃO, 2013).

Os resultados obtidos para taxa de corrosão, pelo EC-Lab<sup>®</sup>, são apresentados na tabela X, referentes a área de 0,283 cm<sup>2</sup>.

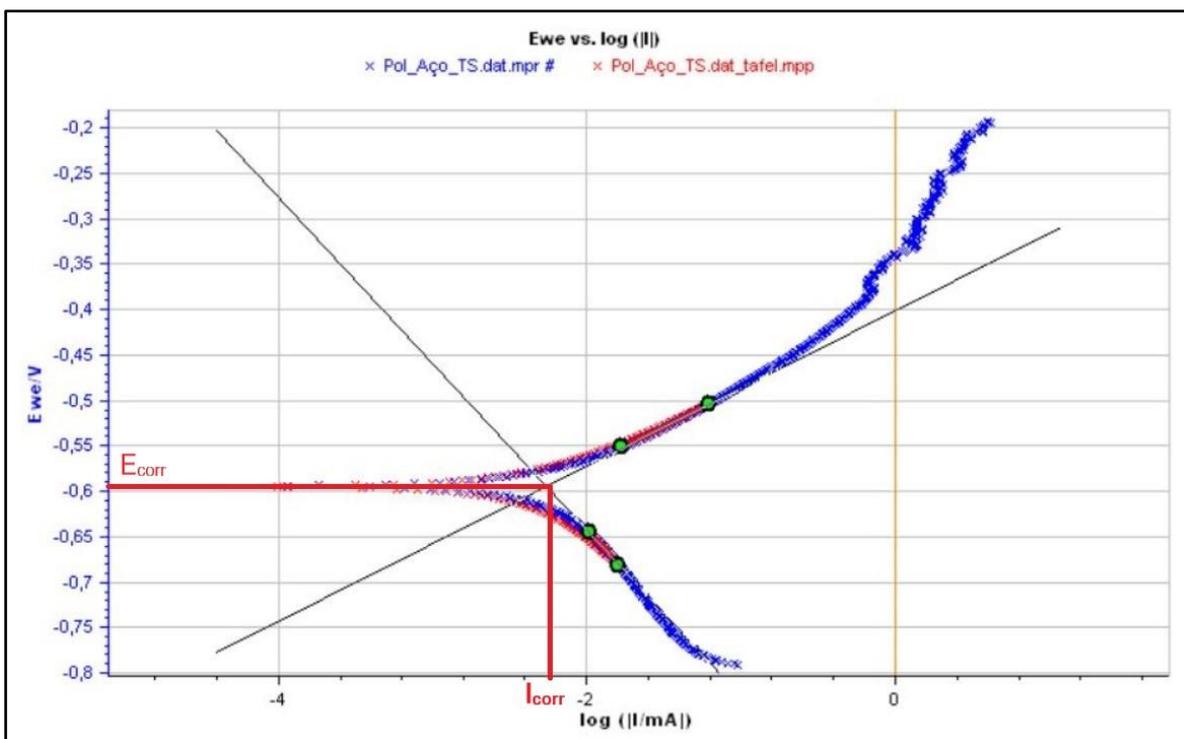
Tabela 7 - Taxas de corrosão de acordo com a área.

<b>Taxa Corr.</b>	<b>Medida 1</b>	<b>Medida 2</b>	<b>Medida 3</b>	<b>Média</b>	<b>DP</b>
TS	0,548 mm/ano	0,760 mm/ano	0,578 mm/ano	0,628 mm/ano	0,11
C	0,707 mm/ano	0,905 mm/ano	0,642 mm/ano	0,751 mm/ano	0,13

Fonte: Autor.

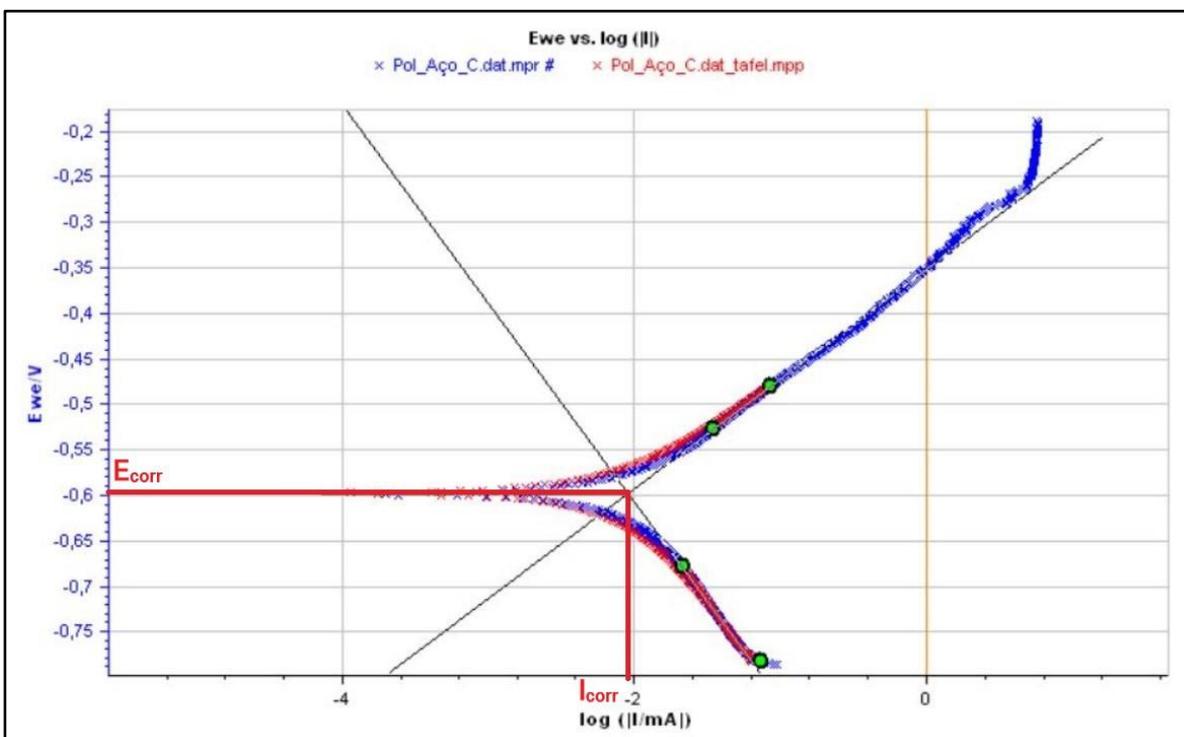
A taxa de corrosão indica que o aço TS terá menos perdas quando comparado ao aço C, e possível verificar que novamente os valores das perdas calculadas para os materiais são parecidos e próximos dos encontrados também por Leite, 2018. Alguns dos gráficos gerados pelo software são apresentados nas figuras 26 e 27 para exemplificar o método utilizado pelo software para realizar os cálculos, foram feitas essa análise para cada uma das medidas de forma independente.

Figura 26 - Cálculo da extrapolação de Tafel através do software EC-Lab® para o aço TS.



Fonte: Autor.

Figura 27 - Cálculo da extrapolação de Tafel através do software EC-Lab® para o aço C.



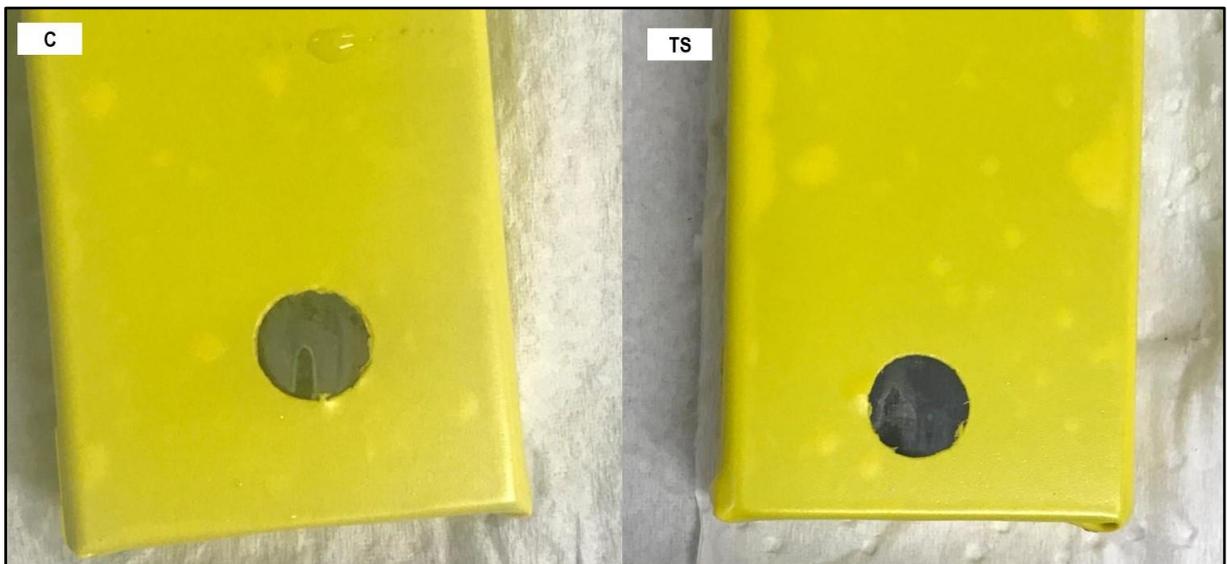
Fonte: Autor.

O software EC-Lab®, identifica a área mais linear da curva e então realiza a extrapolação traçando as tangentes conforme as figuras 26 e 27, a partir desse ponto encontra-se a corrente de corrosão correspondente ao valor do eixo X, e o potencial de corrosão correspondente ao valor do eixo Y.

Ao associar os resultados de corrosão com os elementos de liga de cada um dos aços pode-se observar também, que o aço TS que possui mais elementos que favorecem a resistência a corrosão, tais como cromo, molibdênio e vanádio, resistindo mais e possuindo uma velocidade de corrosão inferior à do aço C, resistência essa que também pode estar associada ao meio utilizado no processo (aquoso) onde a oxidação resultante de processos envolvendo hidrogênio é mais acentuada, sendo essa, a maneira que os elementos atuam na liga, retendo ou retardando a liberação de hidrogênio.

O resultado do processo de corrosão pode ser analisado de acordo com a figura 28, para os aços indicados.

Figura 28 - Processo corrosivo visível a olho nu.



Fonte: Autor.

### 4.3 Propriedade mecânica

Referente aos ensaios de dureza observou-se, que o aço TS não teve grande alteração nos seus valores, em comparação ao aço C, que apresentou resultados abaixo do que tinha apresentado anteriormente ao ensaio de corrosão. Os valores de

dureza média foram 42 HRc para o aço TS contra 51 HRc para o aço C antes do processo; passando a 41 HRc e 45 HRc, respectivamente após a corrosão (Tabela 6).

Esses resultados podem estar relacionados com o fato do aço TS ter um maior foco na homogeneidade da sua estrutura (Villares Metals, 2019), com a redução de carbono, estabilizando mais sua superfície. Pode também ser justificada essa alta redução de dureza no aço C, com elevado desvio padrão, pela maior formação de produtos (óxidos) provindos do processo de oxidação, e da perda de característica mecânica devido ao desgaste superficial.

Tabela 8 – Resultados de média e desvio padrão para dureza nos aços.

	<b>Média anterior</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Média posterior</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>Aço TS</b>	42 HRc	0,63	41 HRc	0,61
<b>Aço C</b>	51 HRc	0,22	45HRc	3,44

Fonte: Autor.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1. Conclusões

A proposta deste trabalho foi avaliar a resistência a corrosão entre dois diferentes tipos de aço ferramenta sendo o VP20TS e Hardmax 500 ambos produzidos e estudados pela Villares metals, quando submetidos a ensaios de corrosão eletroquímica realizados em laboratório com eletrólito de NaCl 3,5%. Com base nas referências, conceitos abordados na bibliografia e metodologia aplicada, junto aos parâmetros e resultados obtidos do ensaio de potenciostato conclui-se que:

1. Em relação a dureza, que foi realizada antes e após os o ensaio eletroquímico o aço TS demonstrou um comportamento mais estável, enquanto que o aço C teve um alto decréscimo em determinados pontos, característica que pode ter sido causada devido a formação de óxidos na camada superior do aço C ser superior em relação ao TS (que obteve valores de taxa de corrosão inferior). Pode-se ainda relacionar esses resultados com a homogeneidade da microestrutura, o foco da empresa ao produzir o aço TS é deixá-lo mais homogêneo a fim de melhorar suas

características, além de ser um aço já em produção a algum tempo, o que justifica a qualidade na produção;

2. Os potenciais de circuito aberto (OCP), indicaram que o aço C possui mais áreas ativas em relação ao aço TS, apresentando oscilações na curva antes de entrar na região estável, ambas as curvas apresentaram um comportamento catódico, evidenciando a susceptibilidade em comum dos aços de sofrer efeitos de corrosão;
3. Referente as curvas de polarização, ao se empregar o método da extrapolação de Tafel verificou-se que a densidade de corrente do aço C é maior do que a do aço TS, indicando uma velocidade de corrosão maior. Pode-se notar também que o aço C sofre processo de passivação podendo ser ocasionado pela formação de um óxido protetor;
4. A taxa de corrosão medida em milímetros por ano, foi também maior para o aço C, quando relacionado a mesma área (padronizada pela fita) do que o aço TS.

Conclui-se então de forma geral que o aço C apresenta uma menor resistência a corrosão em relação ao aço TS quando comparado com os parâmetros utilizados neste estudo, evidenciando a importância da concentração dos elementos de liga, sendo o cromo e o molibdênio os principais responsáveis por essa característica.

## **5.2. Sugestões para trabalhos futuros**

1. Realizar os experimentos com diferentes faixas de potencial aplicadas pelo potenciostato;
2. Realizar ensaios de voltmetria cíclica para verificar se houve repassivação após a formação de pites;
3. Realizar difração de raio X para verificar a composição dos óxidos formados após o processo de corrosão;
4. Realizar a metalografia para avaliar a microestrutura, após o processo de corrosão.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA FIEP. **Efeitos da corrosão afetam o PIB de um país, mas podem ser controlados.** Disponível em: <<http://agenciafiep.com.br/2019/03/18/efeitos-da-corrosao-afetam-o-pib-de-um-pais/>>. Acesso em 23/06/2019.
- ASTM, ASTM. ASTM E18-03: Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials. **Annual book of ASTM standards**, 2003.
- ASTM G102-89 (2010). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. **West Conshohocken, PA: ASTM International**, 2010.
- ASSIS, Camila Molena de. **Estudo do comportamento de corrosão de ligas de alumínio soldadas por fricção (FSW) utilizando técnicas eletroquímicas globais e locais.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ASSUMPÇÃO, Roberto Luís de. **Resistência a corrosão da camada martensítica formada na superfície do aço inoxidável ferrítico 409 tratado por SHTPN.** 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- BRITO, V.R.S.S. **Caracterização de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico.** Rio de Janeiro: sn, 2010.
- BRAGA, Rafael Utsch. **Influência das características microestruturais sobre a resistência a corrosão sob tensão de aço HSS em ambiente aquoso contendo H<sub>2</sub>S.** 2014.
- CASCUDO, Oswaldo. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas.** Pini, 1997.
- CASTELETTI, L.C. *et al.* **Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420 depositado por processos variados de aspersão térmica.** Rem: Revista Escola de Minas, v. 63, n. 1, p. 87-90, 2010.
- CALLISTER JR., William D.. **Ciência Engenharia de Materiais – Uma introdução.** 8 ed. São Paulo: LTC, 2012.
- CHIAVERINI, V. **Aços resistentes a corrosão e ao calor.** Revista Geologia e Metalurgia. São Paulo, v. 11, p 151-171, 1954.
- DAVIS, J. R.; MILLS, K. M.; LAMPMAN, S. R. Metals handbook. Vol. 1. Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys. **ASM International, Materials Park, Ohio 44073, USA, 1990. 1063**, 1990.

DE ARAUJO, Carlos Roberto. **Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3, 5% e FeCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O 6% p/v.** 1999.

DE OLIVEIRA, Mara Cristina Lopes et al. Investigação sobre o Efeito da taxa de Varredura do Ensaio de Polarização Potenciodinâmica e da Concentração de Íons Cloreto sobre o Comportamento de Corrosão do Aço Inoxidável AISI 304. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** 2016.

DEUS, Diandra Vielmo de. **Efeito dos tratamentos sub-zero e criogênico nas propriedades mecânicas e tribológicas do aço rápido ABNT M2.** 2016.

FERREIRA, J.Z. **CORROSÃO E PROTEÇÃO DE MATERIAIS.** 2014

GENTIL, V. **CORROSÃO.** 3ª edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois SA, 1996.

GENTIL, V. **CORROSÃO.** 5ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

GIRÃO, IZABELA FERREIRA. **CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO POR PITE DO AÇO UNS S31803 APÓS SOLDAGEM. Projeto de Pesquisa Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos–CDMatM Departamento Engenharia Mecânica, FEI, 2008.**

GOMES, E.A. **ANÁLISE COMPARATIVA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS CARBONO EM ENSAIOS DE CAMPO E TESTES ELETROQUÍMICOS.** 2013.

GUERRERO, G.E. *et al.* **INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DO BOCAL DA PISTOLA DE ASPERSÃO TÉRMICA POR ARCO ELÉTRICO NA MICROESTRUTURA DE REVESTIMENTOS DO AÇO AWS 309 L.** 2006.

HALECK, L. **CORROSÃO INTERGRANULAR (INTERCRISTALINA).** CONPLEQ Consultoria, 2018. Disponível em: < <http://www.conpleq.com.br/conpleq-consultoria-corrosao-intergranular-intercristalina/>>. Acesso em: 27 ago. 2018.

LEITE, Angélica Polacchine. **Análise da taxa de corrosão dos aços Hardox® 450 e Hardox® 500 em diferentes meios com temperaturas variadas.** 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MARIANO, C. **Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersione térmica para proteção à corrosão marinha.** 2008.

MENDONÇA, MTEML et al. Cromização por pó aplicada ao aço ferramenta AISI D2: Microestrutura e Corrosão. In: **22º CBECiMat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** Natal-RN. 2016. p. 6529-6537.

OLIVEIRA, M. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas.** Tese (Doutorado em

Engenharia dos Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006).

PANNONI, F.D. **PRINCÍPIOS DA PROTEÇÃO DE ESTRUTURAS METÁLICAS EM SITUAÇÃO DE CORROSÃO E INCÊNDIO**. Gerdau Açominas, 2004.

RANSAN, Davi José. Gaiola de Faraday. **Salão de Iniciação Científica (20.: 2008 out. 20-24: Porto Alegre, RS)**. Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS, 2008., 2008.

RAMALHO, Y.L. **METODOLOGIA PARA TESTES DE CORROSÃO FADIGA SOB ELEVADAS PRESSÕES UTILIZANDO CRACK GAUGE**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

RESENDE, Cristiane et al. Corrosion Inhibitor Efficiency Rating to Concrete in Environments Contaminated with CO<sub>2</sub> and Chloride Ions. **REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA**, v. 9, n. 2, p. 699-716, 2017.

SANCHES, L.P. **Estudo comparativo quanto à resistência à corrosão entre os aços inoxidáveis utilizados em trocador de calor**. Rio de Janeiro – RJ, 2009.

SOUZA, Fernando Sílvio de et al. **Tratamentos de superfície e resistência à corrosão por pites dos aços-ferramenta AISI H12 e H13**. 2012.

TERRES, C.J.F. **Avaliação de revestimentos de aços inoxidáveis depositados por aspersão térmica**. 2006.

TREVISOL, C. A. M. **ANÁLISE DO EFEITO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM COMPÓSITO CIMENTÍCIO REFORÇADO COM AÇO EMPREGANDO ENSAIOS ELETROQUÍMICOS**. 2016.

WEN, Dong-Cherng. Erosion–corrosion behavior of plastic mold steel in solid/aqueous slurry. **Journal of materials science**, v. 44, n. 23, p. 6363-6371, 2009.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. Edusp, 2003.

YOO, Yun Ha et al. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 11, p. 3544-3548, 2008.