

AVALIAÇÃO DA SENSITIZAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS ESTABILIZADOS E NÃO ESTABILIZADOS USANDO-SE A TÉCNICA REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIOCINÉTICA EM MEIO SULFÚRICO¹

Adriana Diniz Barbosa²

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis convencionais podem ser suscetíveis à corrosão intergranular após determinados tratamentos térmicos⁽¹⁾. Os aços inoxidáveis ferríticos não estabilizados apresentam um obstáculo considerável na sua utilização devido a suscetibilidade à corrosão intergranular⁽²⁾. Através de técnicas de EPR (Reativação Eletroquímica Potenciocinética), o grau de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos, estabilizados e não estabilizados, foram avaliados nesse trabalho. Este método tem sido pouco utilizado para aços ferríticos, existindo poucos dados sobre sua aplicação⁽³⁾. A necessidade de um estudo aprofundado sobre a utilização de materiais sensitizados, fenômeno que pode causar precipitação de carbonetos de cromo resultando em ataque intergranular, deu-se devido às exigências de mercado em determinados processos quando se tratando de aços inoxidáveis ferríticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras ensaiadas foram retiradas de chapas de aços inoxidáveis ferríticos, no estado de entrega. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram lixadas e desengraxadas. Os ensaios eletroquímicos foram feitos em um potenciostato PAR, modelo 273 A. O método DL-EPR foi realizado utilizando-se aproximadamente 300 ml de solução aquosa aerada, contendo 0,5 M H₂SO₄, preparada a partir de reagente padrão analítico e água destilada, à temperatura ambiente. Foi utilizada uma célula eletroquímica plana, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um contra-eletrodo de platina. As amostras foram lixadas e desengraxadas imediatamente antes de serem imersas no eletrólito, onde permaneceram por 5 minutos estabilizando o potencial de corrosão. O material foi polarizado anodicamente a partir do potencial de corrosão (E_{cor}) até 300 mV_{ecs} (zona de passivação), então fez-se a reversão até o potencial de corrosão do sistema aço/meio. Tanto na ativação quanto na reversão a velocidade de varredura empregada foi de 1,67 mV/s. A área ensaiada das amostras foi de 1 cm². Ao término dos ensaios foram obtidos os valores de densidade de corrente máxima I_a (processo de ativação), e a densidade de corrente máxima I_r (processo de reversão). O grau de sensitização (GS) foi obtido através do quociente entre os dois máximos de densidade de corrente, I_r/I_a . Essa técnica é abordada em maior profundidade por Wolyne⁽⁴⁾.

Os ensaios em ácido oxálico foram realizados segundo os procedimentos da Prática W (Norma ASTM A763-93)⁽⁵⁾. As amostras foram lixadas até lixa #600 e atacadas eletroliticamente em solução aquosa contendo 10% H₂C₂O₄.2H₂O (ácido oxálico), a uma densidade de corrente de 1 A/cm², durante aproximadamente 90s, e, então, realizou-se análise microestrutural com microscopia ótica.

1

¹ Dissertação de Mestrado REDEMAT/UFOP - Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ; e Congresso Latino Americano de Corrosão, 21 a 26 de Março de 2006, Fortaleza, Brasil

² Engenheira de Controle e Automação; Mestre em Engenharia de Materiais; Estudante de Doutorado em Eng. de Materiais – REDEMAT/UFOP

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram fotomicrografias dos aços P430 e AISI 430 submetidos a tratamento térmico a 900°C durante 10 min., após Prática W. As amostras resfriadas ao ar apresentaram resultados com diferentes intensidades de ataques.



Figura 1 - Microestrutura do aço P430 500X; aquecido a 900°C – 10 min.; resfriado ao ar; Prática W.

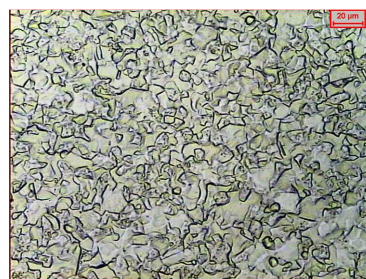


Figura 2 - Microestrutura de um aço AISI 430, 500X; aquecido a 900°C – 10 min.; resfriado ao ar; Prática W.

Na Figura 1, nota-se a existência de valas devido ao ataque intergranular em decorrência da precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, o que também ocorreu nas amostras resfriadas em água. Giraldo et al.⁽⁶⁾ também observou este comportamento em um aço UNS S43000, tratado termicamente a 1.200°C, durante 20 min.

O aço AISI 430, em ambos resfriamentos, ar e água, apresentou um ataque intenso, dificultando uma análise detalhada da microestrutura. Os aços AISI 439 e 444 não apresentaram sensitização.

Observou-se que as amostras, após Prática W, apresentaram intensidades de ataque diferenciadas, revelando presença, em diferentes quantidades, de carbonetos de cromo precipitados em contornos de grão, porém, devido ser este, um ensaio não quantitativo, o GS dos aços foi obtido através do método DL-EPR, onde, observou-se a ocorrência de um segundo máximo de densidade de corrente, que, segundo MAGRI⁽⁷⁾, seria outro parâmetro sugerido na literatura para se avaliar o GS de aços inoxidáveis ferríticos. Para PIRES et al.⁽⁸⁾, este segundo máximo ocorre em amostras que possuem regiões empobrecidas em cromo, que, portanto, não se passivam, ficando suscetíveis à corrosão. Esse comportamento, provavelmente, ocorreu em função da *instabilidade* do filme passivo. GIRALDO et al.⁽⁹⁾ também observaram esse comportamento, porém após tratamento a 600°C. A Tabela 1 mostra valores dos GS dos sistemas analisados.

A Figura 3 (a) mostra a sensitização no aço P430 (resfriado ao forno) devido a existência da densidade de corrente de reativação, I_r . Comportamento semelhante também foi observado em condições de resfriamento ao ar e óleo. O maior GS pôde ser constatado para amostras resfriadas ao forno (10 min.) e ao ar (20 min.).

¹ Dissertação de Mestrado REDEMAT/UFOP - Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ; e Congresso Latino Americano de Corrosão, 21 a 26 de Março de 2006, Fortaleza, Brasil

² Engenheira de Controle e Automação; Mestre em Engenharia de Materiais; Estudante de Doutorado em Eng. de Materiais – REDEMAT/UFOP adrianadinizbarbosa@gmail.com

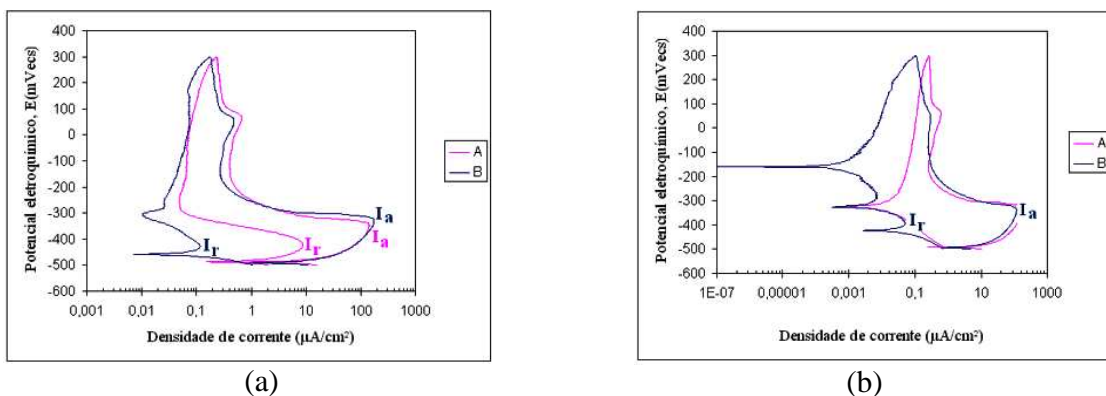


Figura 3 - Curvas de polarização cíclica, método DL-EPR. Aço P430 / 0,5M H₂SO₄; aquecido a 900°C durante: “A” 10 min.; “B” 20 min.; 1,67mV/s; temperatura ambiente; (a) resfriado ao forno; (b) resfriado em água.

Os aços AISI 430 resfriados ao ar, óleo, água, forno e nitrogênio líquido, tratados termicamente durante 10 e 20 min. (Fig. 4), apresentaram comportamentos semelhante em sensitização.

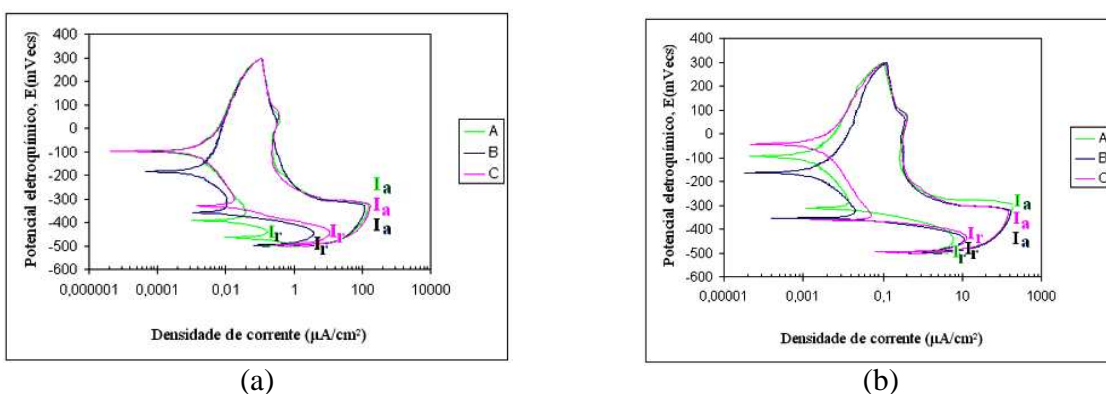


Figura 4 - Curvas de polarização cíclica, método DL-EPR. Aço AISI 430/0,5M H₂SO₄; (a) resfriado em “A” Água, “B” Óleo e “C” Nitrogênio líquido aquecido a 900°C durante 10 min.; (b) resfriado em “A” Água, “B” Nitrogênio líquido e “C” Forno; aquecido a 900°C durante 20 min. 1,67mV/s; temperatura ambiente.

Pode-se observar que o aço P430 apresentou sensitização em quase todas as condições de resfriamento e tempo. Destaca-se o alto grau de sensitização ($61,17 \times 10^{-3}$) para o resfriamento em forno, aquecido durante 10 min. No entanto, para a mesma condição, porém em 20 min. obteve-se um valor de GS menor ($0,68 \times 10^{-3}$), inclusive inferior a outros meios. Isso, provavelmente ocorreu devido a uma recuperação da resistência à corrosão intergranular do aço. Já o aço AISI

¹ Dissertação de Mestrado REDEMAT/UFOP - Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ; e Congresso Latino Americano de Corrosão, 21 a 26 de Março de 2006, Fortaleza, Brasil

² Engenheira de Controle e Automação; Mestre em Engenharia de Materiais; Estudante de Doutorado em Eng. de Materiais – REDEMAT/UFOP adrianadinizbarbosa@gmail.com

430, apresentou maior GS em praticamente todas as condições de resfriamento a que foi submetido após 20 min. de tratamento térmico e, valores em grande parte menores, para 10 min.

Os aços AISI 444 e AISI 439 após tratamento térmico a 950°C, para todos os resfriamentos (forno, ar, óleo, água e nitrogênio líquido) durante 10 e 20 min., não apresentaram a I_r . Esse fato pôde ser comprovado com emprego da Prática W. Portanto, estes aços não sofreram o fenômeno da sensitização.

Tabela 1 - Graus de sensitização dos aços empregando-se o método DL-EPR; tempos de permanência em forno: (a) 10 min.; (b) 20 min..

Tratamento térmico		Aços	Grau de sensitização (I_r / I_a)				
Tempo	Temperatura		Resfriamentos				
			FORNO	AR	ÓLEO	ÁGUA	N ₂
10 min.	900°C	P430	61,17x10 ⁻³	3,87x10 ⁻³	0,26x10 ⁻³	---	---
	950°C	AISI 444	---	---	---	---	---
	900°C	AISI 430	15,83x10 ⁻³	43,86x10 ⁻³	32,18x10 ⁻³	1,09x10 ⁻³	66,79x10 ⁻³
	950 °C	AISI 439	---	---	---	---	---

(a)

Tratamento térmico		Aços	Grau de sensitização (I_r / I_a)				
Tempo	Temperatura		Resfriamentos				
			FORNO	AR	ÓLEO	ÁGUA	N ₂
20 min.	900°C	P430	0,68x10 ⁻³	3,28x10 ⁻³	2,32x10 ⁻³	0,41x10 ⁻³	2,12x10 ⁻³
	950°C	AISI 444	---	---	---	---	---
	900°C	AISI 430	87,89x10 ⁻³	73,07x10 ⁻³	85,10x10 ⁻³	30,94x10 ⁻³	66,53x10 ⁻³
	950 °C	AISI 439	---	---	---	---	---

(b)

Giraldo et al.⁽¹⁰⁾ a partir de um aço inoxidável ferrítico do tipo UNS S43000 solubilizado a 1.200°C, resfriado em água, e tratado entre 500°C e 700°C em tempos variados, observaram que a condição solubilizada apresentou um valor de $GS = I_r/I_a = 0,0025 \pm 0,0026$.

Lopes⁽¹¹⁾ e Lopes et al.⁽¹²⁾ empregando as mesmas técnicas, porém, em um aço austeníticos, AISI 304 (ASTM A262-93, Prática A)⁽¹³⁾, também observaram uma maior sensibilidade do método DL-EPR para avaliar o GS do material.

O aço estabilizado ao Ti, geralmente forma nitreto de titânio (TiN) em altas temperaturas, o que permite a redifusão do Cr em solução sólida, garantindo a proteção do material como aço inoxidável.

¹ Dissertação de Mestrado REDEMAT/UFOP - Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ; e Congresso Latino Americano de Corrosão, 21 a 26 de Março de 2006, Fortaleza, Brasil

² Engenheira de Controle e Automação; Mestre em Engenharia de Materiais; Estudante de Doutorado em Eng. de Materiais – REDEMAT/UFOP adrianadinizbarbosa@gmail.com

CONCLUSÕES

- Observou-se que o aço P430 apresentou maior GS quando aquecido durante 10 min. e resfriado ao forno, o que não foi observado para o tempo de 20 min., provavelmente em função da redifusão do cromo, devido a presença de Ti e Nb;
- O aço AISI 430 apresentou comportamento pior que o P430 (com maiores valores no GS), também apresentou, em alguns resfriamentos, intenso ataque generalizado quando submetido ao ensaio por imersão *Prática W*;
- Os aços AISI 444 e AISI 439, em todos os meios de resfriamento, não apresentaram sensitização;
- O GS do aço P430 analisado variou em função do tempo e temperatura de tratamento térmico. O ataque com ácido oxálico e o método DL-EPR mostraram variações principalmente no que diz respeito à velocidade de resfriamento;
- Para avaliar o GS dos aços, o método DL-EPR mostrou-se mais sensível que a *Prática W*;
- No geral, os valores do GS dos aços AISI 430 e P430 diminuíram ou desapareceram com o aumento da velocidade de resfriamento das amostras durante os tratamentos térmicos.

REFERÊNCIAS

- 1 ASM INTERNATIONAL, *Stainless Steels*. 1ª ed., Editor Davis & Associates, 1994, 577p.
- 2 CHAWLA, S. L.; GUPTA, R.K. *Materials selection for corrosion control*. Editora ASM International, 1993, pp. 24-27, 65-73, 128-131.
- 3 SEDRIKS, A. J. *Corrosion of Stainless Steels: Intergranular Corrosion*. 2ª Edição, 1996, 437p.
- 4 WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. EDUSP, 2003, 165p.
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “*Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferric Stainless Steels*”: A763-93. (1999).
- 6 GIRALDO, C. A. S.; MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. *Avaliação da resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000 após tratamento térmico a 600°C*. In: 58º Congresso Anual da ABM, 2003, pp. 373-382.
- 7 MAGRI, M. *Métodos Eletroquímicos para Avaliação da Sensitização no Aço Inoxidáveis Martensítico AISI 410*. Dissertação de Mestrado, EPUSP - São Paulo, 1995.

¹ Dissertação de Mestrado REDEMAT/UFOP - Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ; e Congresso Latino Americano de Corrosão, 21 a 26 de Março de 2006, Fortaleza, Brasil

² Engenheira de Controle e Automação; Mestre em Engenharia de Materiais; Estudante de Doutorado em Eng. de Materiais – REDEMAT/UFOP adrianadinizbarbosa@gmail.com

- 8 PIRES, R. F.; FALLEIROS, N. A. *Avaliação da Corrosão Intergranular de Aço Inoxidável Ferrítico Através de Método de Reativação Eletroquímica*. 59º Congresso Anual da ABM – Internacional, São Paulo, julho de 2004.
- 9 GIRALDO, C. A. S.; ALONSO-FALLEIROS, N. *Efeito da temperatura na resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000*. In: 59º Congresso Anual da ABM, 2004, pp. 445-454.
- 10 GIRALDO, C. A. S.; ALONSO-FALLEIROS, N. *Avaliação da corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico através de método de reativação eletroquímica*. In: 59º Congresso Anual da ABM, 2004, pp. 482-491.
- 11 LOPES, J. A. M. *Avaliação de técnicas eletroquímicas para quantificação de graus de sensibilização de um aço AISI 304*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação da REDEMAT, 2004, 77p.
- 12 LOPES, J. A. M.; CÂNDIDO, L. C. *Measurement of sensitized structures obtained by brief time thermal treatment in austenitic stainless steel*. Proceedings of COBEM 2005, 18th International Congress of Mechanical Engineering by ABCM, Ouro Preto, MG, 2005, pp.1-5.
- 13 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “*Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*”: A262-1986.

¹ Dissertação de Mestrado REDEMAT/UFOP - Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ; e Congresso Latino Americano de Corrosão, 21 a 26 de Março de 2006, Fortaleza, Brasil

² Engenheira de Controle e Automação; Mestre em Engenharia de Materiais; Estudante de Doutorado em Eng. de Materiais – REDEMAT/UFOP adrianadinizbarbosa@gmail.com