



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

"Avaliação da Sensitização em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e Não Estabilizados Usando-se a Técnica Reativação Eletroquímica Potenciocinética Em Meio Sulfúrico"



Autora: Adriana Diniz Barbosa
Orientador: Prof. Luiz Cláudio Cândido
Co-orientador: José Antônio Nunes de Carvalho



Outubro de 2006



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Adriana Diniz Barbosa

“Avaliação da Sensitização em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e Não Estabilizados Usando-se a Técnica Reativação Eletroquímica Potenciocinética Em Meio Sulfúrico”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de Superfície

Orientador: Prof. Luiz Cláudio Cândido

Co-orientador: José Antônio Nunes de Carvalho

Ouro Preto, outubro de 2006

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos que deram todo seu apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida, e pelo carinho e dedicação a mim demonstrados...

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus por iluminar meu caminho e proporcionar sabedoria.

À minha família e amigos pela compreensão e força.

Ao Daniel, pelo carinho, apoio e paciência durante esta caminhada.

Ao professor Luiz Cláudio Cândido por sua dedicação e apoio como meu orientador durante a realização do mestrado.

Aos professores e funcionários da REDEMAT pela competência e amizade durante os momentos em que convivemos juntos.

Aos amigos e colegas da turma de 2004 da REDEMAT pela boa convivência e troca de experiências que tornou mais interessante o trabalho realizado.

À “empresa” ACESITA pelo apoio, confiança e infra-estrutura oferecidos.

Aos funcionários do DEMET, em especial, Ivete da microscopia ótica, Sidney da transformação mecânica e Graciliano do tratamento térmico pelo apoio e cooperação sem os quais este trabalho tornar-se-ia muito mais difícil.

À colega Fernanda, aluna de engenharia metalúrgica, pela dedicação e disponibilidade nos momentos de maior dificuldade.

A todos que contribuíram para realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 – Fundamentos de Corrosão	5
3.1.1 – Classificação dos processos de corrosão	7
3.2 – Aços Inoxidáveis	14
3.2.1 – Classificação dos aços inoxidáveis	16
3.2.2 – Passividade dos aços inoxidáveis	26
3.3 – Corrosão em Aços Inoxidáveis	32
3.4 – Sensitização e Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis	33
3.5 – Formas para Prevenção da Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis Ferríticos	38
3.6 – Ensaio Eletroquímico de Polarização	38
3.6.1 – Ensaio de polarização potenciodinâmica	38
3.6.2 – Ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética (EPR) ..	39
3.6.3 – Ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética por duplo <i>loop</i> (DL-EPR)	43
3.7 – Ensaio por Imersão	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 – Materiais	50
4.2 – Métodos	51
4.2.1 – Análises metalográficas	51
4.2.2 – Ensaio de polarização potenciodinâmica	53
4.2.3 – Ensaio por reativação eletroquímica	54
4.2.4 – Ensaio por imersão	55

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 – Ensaio por Imersão (Prática W – Norma ASTM A763-93)	57
5.2 – Ensaio de Polarização potenciodinâmica	60
5.3 – Ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciocinética (DL-EPR)	64
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
7. CONCLUSÕES	78
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
10. PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS COM O TRABALHO....	86
11. ANEXOS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática da espontaneidade da corrosão nos materiais metálicos.	6
Figura 3.2 – Sensitização em bloco fundido de aço inoxidável (ABRACO, 2006).	10
Figura 3.3 – Representação esquemática da morfologia dos pites, onde, (a) estreito e profundo; (b) elíptico; (c) largo e raso; (d) ocluso; (e) interno; (f) formas determinadas pela orientação microestrutural. Adaptação de ASM METALS HANDBOOK, 1992.	12
Figura 3.4 – (a) Representação esquemática da geometria da corrosão por fresta Adaptação de ASM Handbook, 1992; (b) Representação esquemática da corrosão por fresta em juntas dielétricas (CARBÓ, 2005).	13
Figura 3.5 – Esquema de distribuição de modalidades de falha de aço inoxidável em indústrias de processos químicos. Adaptação de ASM HANDBOOK, 2003.	14
Figura 3.6 – Sistema de composições e propriedades nas famílias de aços inoxidáveis. Adaptação de ASM Specialty Handbook; SEDRIKS, 1996	16
Figura 3.7 – Modelo esquemático da família dos aços inoxidáveis austeníticos. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CHAWLA, 1995	18
Figura 3.8 – Modelo esquemático da família dos aços inoxidáveis ferríticos padrão. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CHAWLA, 1995.	20

Figura 3.9 – Curvas de sensitização-temperatura-tempo com diferenças na posição, para aços ferrítico e austenítico com quantidade equivalente de cromo. Adaptação de SEDRIKS,1996; JONES, 1992.	21
Figura 3.10 – Modelo esquemático da família dos aços inoxidáveis martensíticos. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CHAWLA, 1995.	23
Figura 3.11 – Representação esquemática da presença do filme passivo em aço inoxidável.	27
Figura 3.12 – Representação esquemática de uma curva de polarização típica de um material não passivável. Adaptação de JONES, 1992. ..	28
Figura 3.13 – Representação esquemática de uma curva de polarização típica de materiais passivos em solução ácida. Adaptação de CHAWLA, 1995.	30
Figura 3.14 – Figura esquemática de variáveis metalúrgicas que afetam a passividade de aços inoxidáveis. Adaptação de SEDRIKS, 1996.	35
Figura 3.15 – Representação esquemática da precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão (a, b); microestrutura resultante do tratamento térmico à 675°C, durante 15 minutos, resfriamento ao ar, revelada pelo ataque ao ácido oxálico a 10% (peso), aumento de 400X (c), (GODEFROID et al., 2006; LOPES, 2004).	37

Figura 3.16 – (a) Curva esquemática do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo simples (SL-EPR) para um aço inoxidável AISI 304, (norma ASTM G 108, 1994), sensitizado e não sensitizado (WOLYNEC, 2003); (b) Representação esquemática de curvas de polarização simples para material sensitizado e não-sensitizado. Adaptação de SEDRIKS, 1996.	42
Figura 3.17 – Representação esquemática da técnica de EPR-DL (BATISTA, 2002).	43
Figura 3.18 – (a) Representação esquemática de um dispositivo de medida de curvas de polarização potenciostática ou galvanostática. Adaptação de TAIT, 1994; (GEMELLI, 2006); (b) Circuito de um potenciostato básico. Adaptação de SHEIR, 1994 ^b	44
Figura 3.19 – Representação esquemática de curva de reativação eletroquímica potenciocinética de duplo <i>loop</i> . Adaptação de SEDRIKS, 1996.	45
Figura 4.1 – Microestrutura de um aço P430; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.	52
Figura 4.2 – Microestrutura de um aço AISI 444; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.	52
Figura 4.3 – Microestrutura de um aço AISI 430; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.	52
Figura 4.4 – Microestrutura de um aço AISI 439; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.	53
Figura 4.5 – Sistema utilizado para ensaios eletroquímicos.	54

Figura 4.6 – Equipamento para ataque eletrolítico utilizado na Prática W (Norma ASTM A763-93), ataque com ácido oxálico.	56
Figura 5.1 – Microestrutura de um aço P430; 900 °C - 10 minutos; resfriado ao ar; após Prática W; 500X.	57
Figura 5.2 – Microestrutura de um aço AISI 430; 900 °C - 10 minutos; resfriado ao ar; após Prática W; 500X.	57
Figura 5.3 – Microestrutura de um aço P430; 900 °C - 10 minutos; resfriado em água; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.4 – Microestrutura de um aço AISI 430; 900 °C - 10 minutos; resfriado em água; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.5 – Microestrutura de um aço AISI 444; 950 °C - 20 minutos; resfriado em nitrogênio líquido; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.6 – Microestrutura de um aço AISI 439; 950 °C - 20 minutos; resfriado em nitrogênio líquido; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.7 – Microestrutura de um aço AISI 444; 950 °C - 20 minutos; resfriado em ar; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.8 – Microestrutura de um aço AISI 439; 950 °C - 20 minutos; resfriado em ar; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço AISI 444 0,5M H ₂ SO ₄	61
Figura 5.10 – Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço P430 0,5M H ₂ SO ₄	61

Figura 5.11 – Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço AISI 439 0,5M H ₂ SO ₄	62
Figura 5.12 – Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço AISI 430 0,5M H ₂ SO ₄	62
Figura 5.13 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento ao forno após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	65
Figura 5.14 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento ao ar após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	66
Figura 5.15 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento ao óleo após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	66
Figura 5.16 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento em água após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	67
Figura 5.17 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento em nitrogênio líquido após aquecimento 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	68

- Figura 5.18 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” Água, “B” Óleo e “C” Nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 10 minutos; 1,67mV/s.69
- Figura 5.19 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” Água, “B” Nitrogênio líquido e “C” Forno após aquecimento a 900°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.69
- Figura 5.20 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 444/0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” forno e “B” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante: (a)10 minutos; (b) 20 minutos; 1,67mV/s.70
- Figura 5.21 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 439 /0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” forno e “B” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante: (a)10 minutos; (b) 20 minutos; 1,67mV/s.71
- Figura 5.22 – Taxa de resfriamento x Grau de sensitização dos aços P430 e AISI 430 em função do tempo de permanência no forno de 10 minutos, a 900°C.74
- Figura 5.23 – Taxa de resfriamento x Grau de sensitização dos aços P430 e AISI 430 em função do tempo de permanência no forno de 20 minutos, a 900°C.75
- Figura 11.1 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 submetido a tratamento térmico à 950°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.87

Figura 11.2 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 submetido a tratamento térmico à 950°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	90
Figura 11.3 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	93
Figura 11.4 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	95
Figura 11.5 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	98
Figura 11.6 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	101
Figura 11.7 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico P430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	101
Figura 11.8 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico P430 submetido a tratamento térmico à 900°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	104

- Figura 11.9 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 10 minutos 1,67mV/s.107
- Figura 11.10 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.110
- Figura 11.11 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 10 minutos; 1,67mV/s.113
- Figura 11.12 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.115
- Figura 11.13 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 444 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante 10 minutos; 1,67mV/s.118
- Figura 11.14 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 444 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.121

Figura 11.15 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR.
Sistema: aço AISI 439 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo,
“B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” nitrogênio líquido após
aquecimento a 950°C durante 10 minutos;
1,67mV/s.124

Figura 11.16 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR.
Sistema: aço AISI 439 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo,
“B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” nitrogênio líquido após
aquecimento a 950°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.127

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição química dos aços (% peso).	49
Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas do aço AISI 430.	50
Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas do aço P430.	50
Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas do aço AISI 439.	50
Tabela 4.5 – Propriedades mecânicas do aço AISI 444.	50
Tabela 5.1 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica.	63
Tabela 5.2 – Graus de sensitização dos aços estudados em função do tempo de permanência no forno, 10 minutos, em 900° e 950°C.	72
Tabela 5.3 – Graus de sensitização dos aços estudados em função do tempo de permanência no forno, 20 minutos, em 900° e 950°C.	73

LISTA DE NOTAÇÕES

AIA	- aços inoxidáveis austeníticos
AIF	- aços inoxidáveis ferríticos
AISI	- American Iron and Steel Institute
ASTM	- American Society for Testing Materials
AT	- alongamento percentual
CSTF	- corrosão sob tensão fraturante
CP	- corpo-de-prova
DEMET	- Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais
E_a	- polarização anódica (mV)
E_{corr}	- potencial de corrosão (mV)
E_{ecs}	- potencial eletroquímico – eletrodo de referência de calomelano saturado (mV)
GS	- grau de sensitização
HR _B	- dureza Rockwell B
i	- densidade de corrente (A/cm ²)
i_{corr}	- densidade de corrente de corrosão (A/cm ²)
i_{pass}	- densidade de corrente de passivação completa (A/cm ²)
i_{crit}	- densidade de corrente crítica (A/cm ²)
I_a	- densidade de corrente anódica máxima
I_r	- densidade de corrente catódica máxima
LE _{0,2%}	- limite de escoamento (MPa)
LR	- limite de resistência (MPa)
R _{mm/ano}	- taxa de corrosão (milímetros por ano)
REDEMAT	- Rede Temática em Engenharia de Materiais
TG	- tamanho de grão
Ti	- titânio
UFOP	- Universidade Federal de Ouro Preto

RESUMO

A principal causa da corrosão intergranular de aços inoxidáveis ferríticos é a sensibilização que é causada por tratamentos térmicos inadequados onde ocorre a precipitação de fases ricas em cromo nos contornos de grão, gerando regiões empobrecidas deste elemento em suas vizinhanças. A resistência à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF) é normalmente avaliada por ensaios de imersão. Neste trabalho, avaliou-se o estado de sensibilização dos aços do tipo AISI 444, AISI 439 e AISI 430 e, P430 (AISI 430 modificado) que foram submetidos a aquecimentos, variando-se as condições de temperatura, 900°C e 950°C, e tempo de permanência em um forno, 10 e 20 minutos, sendo resfriados no próprio forno, ao ar, em água, óleo e nitrogênio líquido. Para caracterizar o grau de corrosão intergranular nos aços inoxidáveis ferríticos foi realizado o ensaio em ácido oxálico (Prática W) da norma ASTM A763-93. Os resultados obtidos foram correlacionados com o método da reativação eletroquímica potenciocinética na versão *Double Loop* (DL-EPR), técnica não destrutiva e quantitativa. O ensaio DL-EPR foi realizado em solução 0,5M H₂SO₄ a uma taxa de varredura de 1,67mV/s. Os resultados indicaram que o aço AISI 430 e P430 apresentaram diferentes graus de sensibilização. No entanto, esse comportamento não foi observado para os aços AISI 444 e AISI 439.

ABSTRACT

The main cause of the intergranular corrosion of ferritic stainless steel is the sensitization that is caused by inadequate heat treatments due precipitates phases rich in chromium in the grain boundary that generate depleted regions in this element of its neighborhoods. The resistance to the intergranular corrosion of the ferritic stainless steel normally is evaluated by immersion assays. In this work, the state of sensitization of ferritic stainless steel, AISI: 430; 439; 444 and P430 (AISI 430 modified) was evaluated. These steels were heated, varying the conditions of temperature, 900°C and 950°C, and holding time in an oven, 10 and 20 minutes, being cooled in the oven, in air, in water, oil and liquid nitrogen. To characterize the degree of intergranular corrosion in ferritic stainless steel, the test in acid oxalic (Practical W) of Norm ASTM A763-93 was carried through. The gotten results had been correlated with the method of the potentiocinetic electrochemical reactivation in the version Double Loop (DL-EPR), not destructive and quantitative technique. The DL-EPR test was carried out in solutions containing 0.5M H₂SO₄ and a scan rate was of 1.67mV/s. The results indicated that the AISI 430 and P430 steels presented different degrees of sensitization. However, sensitization was not observed for AISI 444 and 439 steels.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno de interface ou superfície que afeta metais e, principalmente, materiais inorgânicos. Manifesta-se através de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da dissolução de uma espécie química do meio no material. Devido ao uso em grande escala dos materiais metálicos, as perdas provocadas pela corrosão são elevadas mesmo se a velocidade de ataque é pequena (GEMELLI, 2006). A descoberta e o uso dos metais no fim da idade de pedra foram das mais importantes etapas no desenvolvimento da tecnologia moderna. A maioria de metais básicos é, infelizmente, instável. Em ambientes desfavoráveis podem ser atacados em taxas variáveis pela corrosão. O estudo de tais reações de corrosão e dos métodos pelos quais a corrosão de metais pode ser combatida, é uma tarefa de grande significado econômico (BAECKMANN et al., 1997).

Estima-se que a corrosão destrua 25% da produção mundial de aço por ano, o que corresponde a 5 a 7 toneladas por segundo. A corrosão, porém, não se limita ao aço; ela afeta também outros metais e ligas assim como polímeros e cerâmicas, mas estes em pequena proporção. O custo total da corrosão está avaliado em torno de 4% do Produto Interno Bruto - PIB (GEMELLI, 2006). As indústrias químicas e petroquímicas são altamente afetadas pela corrosão devido ao ambiente altamente agressivo em que se encontram. Muitas outras indústrias acabam recorrendo a análises específicas após a existência do problema (CHAWLA et al., 1995). Estima-se que o custo da corrosão nos Estados Unidos é de 170 bilhões de dólares por ano. Embora a corrosão seja somente um método de retornar um metal à sua forma de mais baixa de energia, é um inimigo incidente que destrói materiais metálicos em geral (ASM METALS HANDBOOK, 1992). Atualmente, o custo da corrosão chega a 276 bilhões de dólares por ano (NACE, 2006).

Em 1912, Harry Brearly, operário numa produtora de aço, requisitado a investigar uma liga metálica que apresentasse uma maior resistência ao desgaste, ao realizar ataque químico para revelar a microestrutura de aços

com altos teores de cromo (13% Cr), pôde constatar que, essas amostras de aço não foram atacadas ou manchadas, obtendo assim, uma liga metálica resistente à corrosão, que foi denominada "Stainless Steel", ou seja, "aço sem manchas". Desde então, diversas ligas de aços inoxidáveis foram desenvolvidas com a intenção de melhorar a atuação dos metais em suas aplicações nos ambientes de trabalho e reduzir os elevados gastos com a corrosão. São aços que se caracterizam por um teor mínimo de aproximadamente 11% de cromo em sua composição e que possuem uma maior resistência à corrosão em relação a outros aços. Esta resistência à corrosão se deve, fundamentalmente, à capacidade que possuem de formarem uma película protetora (filme passivo) sobre sua superfície em ambientes oxidantes (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996).

Os aços inoxidáveis ferríticos estão sujeitos à corrosão intergranular causada pela precipitação de compostos em contornos de grão formando carbonetos $M_{23}C_6$, geralmente, ricos em cromo. A região próxima ao contorno de grão fica mais pobre em cromo e torna-se susceptível à corrosão. Diz-se que esta região está sensibilizada (SEDRIKS, 1996).

A utilização de materiais sensibilizados, fenômeno que provoca o ataque intergranular, não é aceita em determinados processos, fato que leva à necessidade de um estudo aprofundado sobre este assunto, quando se tratando de aços inoxidáveis ferríticos.

O método de reativação eletroquímica potenciocinética já vem sendo aplicado com sucesso para avaliação da corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos e, recentemente, para os martensíticos, mas para os ferríticos, existem poucos dados sobre sua aplicação.

A susceptibilidade à corrosão intergranular é um grande obstáculo na utilização dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF) não estabilizados. Através de técnicas específicas de Reativação Eletroquímica Potenciocinética (EPR), o grau de sensibilização de aços inoxidáveis ferríticos, estabilizados, semi-estabilizados e não estabilizados, foi avaliado nesse trabalho.

Os métodos para avaliar a corrosão intergranular de aços inoxidáveis ferríticos encontram-se na Norma ASTM A763-93 e Norma ASTM G108-94. Neste trabalho foram utilizados ensaios eletroquímicos, que são relativamente rápidos, quantitativos e não destrutivos podendo ser empregados em campo e ainda, o método de reativação eletroquímica potenciocinética que, para os AIF utiliza solução de ácido sulfúrico menos concentrada que a versão original aplicada aos aços inoxidáveis austeníticos. Isto ocorre devido à necessidade de uma condição menos corrosiva para os aços ferríticos.

Os resultados do ensaio por imersão, em ácido oxálico (Prática W), foram correlacionados com os de reativação eletroquímica potenciocinética, versão duplo *loop*.

2. OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho foram:

- Avaliar o estado de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos, variando-se o tempo de permanência da amostra ao forno, durante o tratamento térmico, utilizando temperatura específica para cada aço (900°C para os aços AISI 430 e P430 e 950°C para os aços AISI 444 e 439), e, medir os resultados, empregando-se as técnicas de ensaios de corrosão intergranular (por imersão) e técnicas não destrutivas, quantitativas, de reativação eletroquímica potenciocinética, através da Norma ASTM G108-94, além de “duplo *loop*”;
- Relacionar a sensitização observada, com os diferentes tratamentos térmicos empregados, a composição química dos aços testados, a velocidade de resfriamento das amostras e a quantidade de precipitação gerada pelos tratamentos;
- Determinar as condições de tratamento térmico e resfriamento que causam a máxima sensitização para cada tipo de aço testado de acordo com as condições dos ensaios.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será apresentada uma sucinta revisão dos temas e, algumas técnicas utilizadas para um melhor entendimento do fenômeno de corrosão.

3.1 – Fundamentos de Corrosão

O fenômeno da corrosão constitui-se num dos mais importantes processos de degradação dos materiais e causa enormes problemas, tanto técnicos quanto econômicos, além de poder colocar em risco vidas, pela falta de prevenção e acompanhamento dos metais sujeitos a ela. A compreensão dos seus fundamentos é uma poderosa ferramenta para o combate e solução destes problemas.

Corrosão é o resultado destrutivo (deterioração) de um processo físico ou de reações químicas ou eletroquímicas entre um material, geralmente metálico, e um meio ambiente, associado ou não a esforços mecânicos. Os elementos metálicos estão presentes, geralmente, sob a forma de compostos químicos na natureza. As mesmas quantidades de energia necessárias para extrair metais de seus minerais (ou minérios) são emitidas durante as reações químicas que produzem a corrosão. A corrosão faz com que o metal retorne ao seu estado combinado em compostos químicos que são similares ou até idênticos aos minerais ou minérios dos quais os metais são extraídos (JONES, 1992; GENTIL, 2003).

Todos os metais na natureza, exceto ouro, platina, prata, mercúrio e cobre, existem apenas no estado combinado, ou seja, na forma de compostos, que é termodinamicamente a forma mais estável. A transformação de um minério para um metal é realizada por processos que envolvem a introdução de energia, usualmente na forma de calor. Esta energia é armazenada no metal, e é perdida ou liberada quando o mesmo é corroído. A quantidade de energia requerida para converter minérios em metais varia de metal para metal. Ela é relativamente alta para metais como magnésio e alumínio e baixa para metais

como ouro e prata. O potencial de um metal em uma solução está relacionado a esta energia liberada ou cedida quando o mesmo é corroído. Este potencial também é conhecido como “potencial de corrosão” (RAMANATHAN, 1996). A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática da espontaneidade da corrosão nos materiais metálicos.

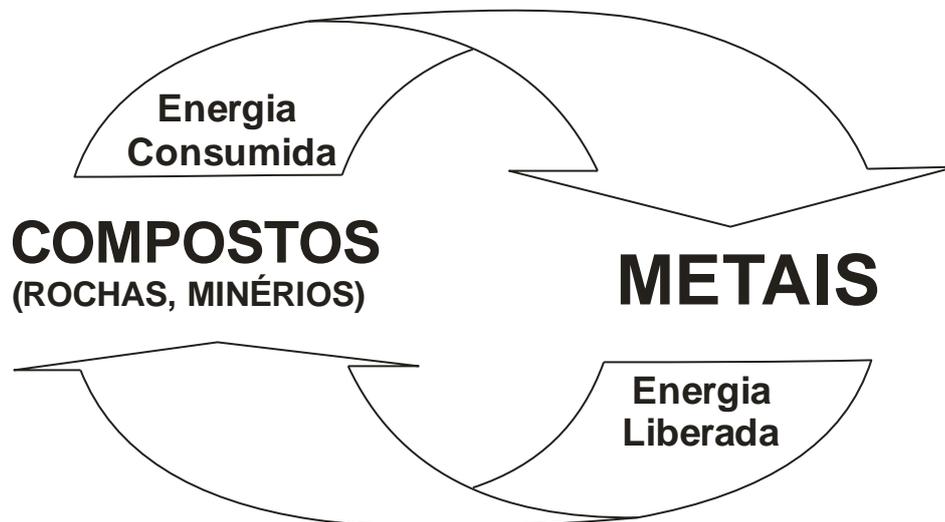


Figura 3.1 – Representação esquemática da espontaneidade da corrosão em materiais metálicos.

Quando eletroquímicas, são chamadas reações de oxidação e redução em que ocorre passagem de elétrons, modificando o material. Na corrosão química, a transferência de elétrons se faz diretamente entre as duas espécies químicas envolvidas. O doador e o receptor de elétrons situam-se no mesmo ponto da superfície do metal, são exemplos: corrosão por um gás na ausência de camada protetora, corrosão em soluções não-aquosas (alguns solventes orgânicos), corrosão de materiais não-metálicos (GEMELLI, 2006).

A corrosão pode também ser benéfica, por exemplo, no emprego de anodos de sacrifício para proteção de estruturas metálicas, ou em pilhas, e no caso específico dos aços inoxidáveis, cujo cromo é um dos elementos de liga, formando (em meios oxidantes) uma camada de óxido de cromo, aderente e protetora (FONTANA et al., 1987).

É de grande importância na prevenção da corrosão dos materiais o entendimento desses fundamentos.

3.1.1 – Classificação dos processos de corrosão

Durante anos, os cientistas e pesquisadores de corrosão reconheceram que a corrosão se manifesta em formas que têm determinadas similaridades e podem, conseqüentemente, ser categorizadas em grupos específicos. Entretanto, muitas destas formas não são originais, mas envolvem mecanismos que têm características comuns, podendo influenciar ou controlar a iniciação ou a propagação de um tipo específico de corrosão. Alguns autores evitam um formato de classificação e discutem simplesmente os tipos clássicos de corrosão, como se relacionam aos metais e às ligas específicas (ASM METALS HANDBOOK, 1992).

Os processos de corrosão podem ser classificados segundo o meio em que se desenvolvem ou segundo sua morfologia. Uma das possíveis formas de classificação da corrosão é mostrada a seguir.

– Classificação segundo o meio:

Os metais ativos expostos a soluções aquosas são vulneráveis à corrosão, mas esta pode ser retardada ou até mesmo impedida por condições idealizadas, natural ou artificialmente, no ambiente. Para seções espessas de aço, tais como trilho de estrada de ferro, uma proteção adicional pode não ser necessária. Em aplicações críticas usando seções mais finas, tais como caldeiras de produção de vapor, a proteção quase completa pode ser conseguida pela remoção completa de oxigênio dissolvido na água e por ser um meio um tanto alcalino, que induz a passividade na superfície normalmente ativa do ferro. Isto é um exemplo de proteção pelo ambiente condicionado (TALBOT et al., 1997).

Corrosão química

Esta denominação é dada a todos aqueles casos em que o metal reage com um meio não iônico. Exemplos de corrosão química: oxidação em ar a alta temperatura, reação com uma solução de iodo em tetracloreto de carbono, etc. (GEMELLI, 2006).

Corrosão eletroquímica

Considerando o ponto de vista da participação dos íons metálicos, todos os processos de corrosão são eletroquímicos. No entanto, é comum designar corrosão eletroquímica à que implica um transporte simultâneo de eletricidade através de um eletrólito. A este importante grupo pertencem corrosões em soluções salinas e água de mar, a corrosão atmosférica, corrosão em solos, etc. Pode ocorrer sempre que existir heterogeneidade no sistema material-meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas (GENTIL, 2003; EVANS, 1981).

– Classificação segundo a forma:

A classificação segundo o meio é útil quando se estudam os mecanismos de ataque; contudo, para avaliar os danos produzidos pela corrosão, é muito conveniente a classificação segundo a forma.

Corrosão uniforme

É a forma mais benigna de corrosão. O ataque se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica, e sua penetração média é praticamente igual em todos os pontos. Em um ataque deste tipo é possível calcular a vida útil dos materiais expostos a ele. É chamada por alguns de corrosão generalizada, mas essa terminologia não deve ser usada só para corrosão uniforme, pois, pode-se ter, também, corrosão por pites ou alveolar generalizadas, isto é, em toda a extensão da superfície corroída (GENTIL, 2003).

Segundo JONES (1992), a corrosão atmosférica é provavelmente o exemplo de corrosão uniforme que, aparentemente, mais prevalece. Outro exemplo frequentemente citado é a corrosão uniforme do aço em solução ácida, onde uma liga corretamente especificada deve corroer-se uniformemente a uma baixa taxa em serviço.

Corrosão-fadiga

Ocorre quando os processos de início e propagação de trinca em um material estão sob o efeito combinado do carregamento cíclico e ação de um meio corrosivo. Tem-se, dessa forma, um sistema de interação material-meio que, através de fatores metalúrgicos, mecânicos e eletroquímicos, influencia na vida em fadiga de um material (ASM INTERNATIONAL, 1994; SEDRIKS, 1996; SCULLY, 1990). A fratura por fadiga em um material é a progressão de uma trinca a partir da superfície até a ruptura, quando o material é submetido a solicitações mecânicas cíclicas e, são geralmente considerados os tipos mais drásticos de fratura nos materiais, pois elas geralmente ocorrem em condições normais de operação (CÂNDIDO et al., 2004).

Corrosão intergranular

A corrosão intergranular apresenta-se como uma estreita faixa de ataque que se propaga ao longo dos contornos de grão. Apesar da quantidade de metal oxidado ser pequena, é um tipo de corrosão particularmente perigoso, pois, as características mecânicas do material são alteradas pelas possíveis trincas produzidas em profundidade, podendo o ataque se estender até inutilizar o material. A corrosão intergranular não requer a presença simultânea de meio corrosivo e esforços de tração, como é o caso da corrosão sob tensão, para atacar o material (GEMELLI, 2006).

Observa-se na Figura 3.2, um bloco fundido de aço inoxidável que sofreu corrosão intergranular (sensitizado), realçada pelo ensaio de líquido penetrante.

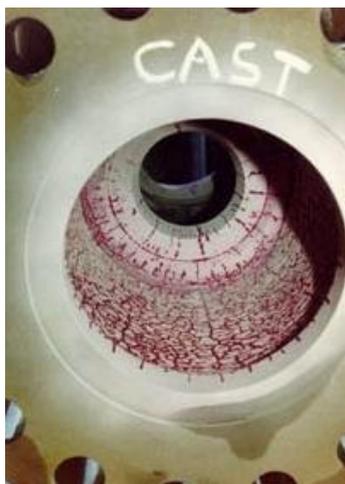


Figura 3.2 – Trincamento por corrosão intergranular decorrente do fenômeno de sensitização em um bloco fundido de aço inoxidável (ABRACO, 2006).

Corrosão sob tensão fraturante

É um trincamento provocado pela ação combinada de esforços trativos (aplicado ou residual), em material suscetível (geralmente ligas passiváveis) e em meio específico em um determinado período de tempo. Por ser localizada, a perda de massa é muito pequena. Entretanto, esse tipo de corrosão traz conseqüências práticas importantes, tendo em vista o grande número de materiais metálicos utilizados e por ser um fenômeno difícil de prever. As trincas podem ser transgranulares ou intergranulares (CHAWLA et al., 1995).

Segundo CÂNDIDO et al. (1996), a propagação de trinca por corrosão sob tensão é geralmente lenta, ou seja, as trincas se propagam a uma baixa taxa até atingirem o tamanho crítico para uma ruptura brusca.

Corrosão por placas

Abrange os casos intermediários entre corrosão uniforme e corrosão localizada. Neste caso o ataque se estende mais em algumas zonas, porém ainda se apresenta como ataque geral (GALVELE, 1979; GENTIL, 2003).

Corrosão por pite

O pite consiste em um ataque localizado em uma superfície de um material passivável. Pode ser profundo, raso ou hemisférico. Os aços inoxidáveis e ligas de níquel, de titânio, além das ligas de alumínio, dependem do filme passivo para resistência à corrosão e são especialmente suscetíveis ao pite pela ruptura localizada da película (JONES, 1992).

Este tipo de ataque, assim como o intergranular e a corrosão sob tensão são as formas mais perigosas em que pode apresentar-se a corrosão, pois a perda de massa é desprezível e muitas vezes de difícil identificação (SEDRIKS, 1996).

O ataque por pite se localiza em certos pontos das superfícies metálicas passivas, e se propaga para o interior do metal, formando espécies de túneis microscópios. Na prática pode apresentar como perfurações em tubulações ou tanques (SEDRIKS, 1996; WRANGLLEN 1985).

A composição química do meio corrosivo ou do material metálico pode influenciar bastante no ataque por pite. Assim, a presença de íons cloretos no meio corrosivo acelera a formação de pites em alguns aços inoxidáveis, e as inclusões de sulfeto são responsáveis pelo início do ataque por pite em aços carbono e inoxidáveis (SEDRIKS, 1996; WRANGLLEN 1985).

A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática das variações na forma da seção transversal de pites.

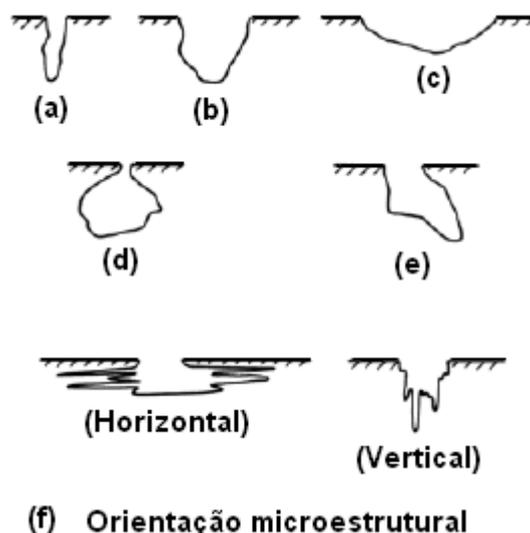


Figura 3.3 – Representação esquemática da morfologia de pites, onde, (a) estreito e profundo; (b) elíptico; (c) largo e raso; (d) ocluso; (e) interno; (f) formas determinadas pela orientação microestrutural. Adaptação de ASM METALS HANDBOOK, 1992; SEDRIKS, 1996.

Corrosão galvânica

Ocorre quando dois materiais metálicos, com diferentes potenciais, estão em contato em presença de um eletrólito (acoplamento de materiais metálicos dissimilares imersos em um eletrólito), ocorrendo uma diferença de potencial e a conseqüente transferência de elétrons de um para outro (FONTANA, 1987; GENTIL, 2003).

Corrosão por fresta

Intensa corrosão localizada ocorre freqüentemente dentro das frestas e outras áreas protegidas na superfície do metal exposto aos meios corrosivos. Este tipo de ataque é geralmente associado a pequenos volumes de solução estagnada em furos, superfícies de vedação, juntas sobrepostas, depósitos de superfície, e frestas sob as cabeças de parafusos e de rebites (FONTANA, 1987).

Uma representação esquemática da geometria da corrosão por fresta é observada na Figura 3.4 (a), onde, a separação média entre duas peças metálicas, é a abertura g . A corrosão por fresta também pode ser observada onde são utilizadas juntas dielétricas para separar dois materiais metálicos diferentes, o dielétrico cria condições que favorecem este tipo de corrosão, como mostra a representação esquemática da Figura 3.4 (b), especialmente se forem absorventes ou porosos.

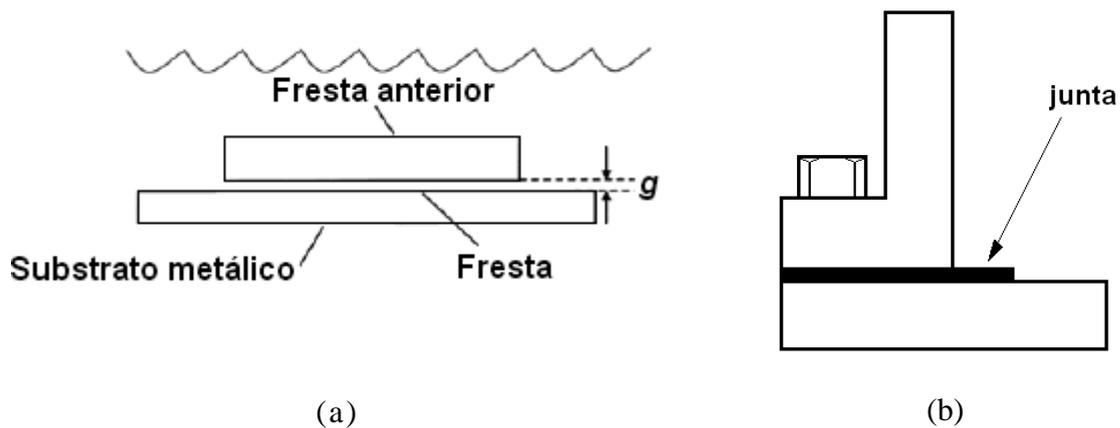


Figura 3.4 – (a) Representação esquemática da geometria da corrosão por fresta. Adaptação de ASM METALS HANDBOOK, 1992. (b) Representação esquemática da corrosão por fresta em juntas dielétricas (CARBÓ, 2005).

A Figura 3.5 mostra uma representação esquemática da distribuição de diferentes tipos de corrosão em aços inoxidáveis em indústrias de processos químicos.

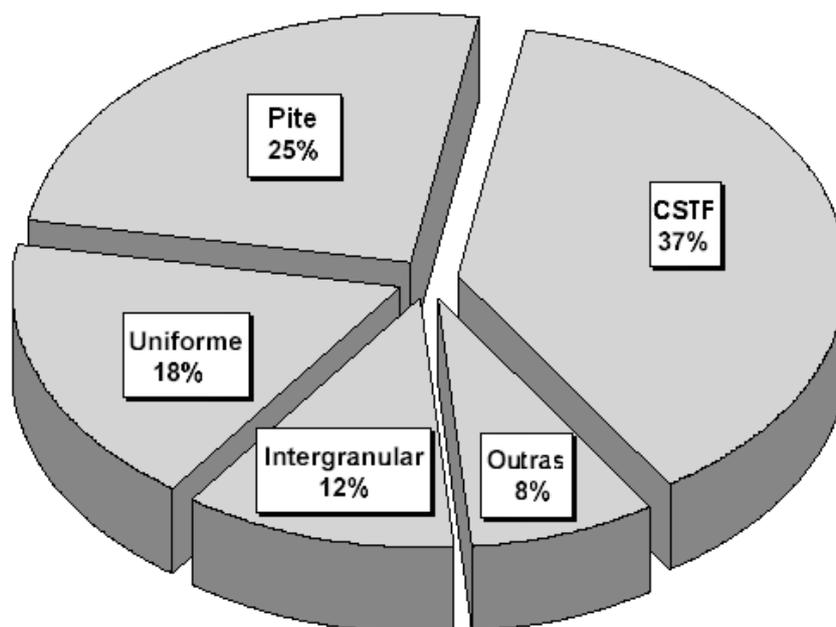


Figura 3.5 – Esquema de distribuição de tipos de corrosão em aços inoxidáveis em indústrias de processos químicos – CSTF: corrosão sob tensão fraturante. Adaptação de ASM HANDBOOK, 2003.

3.2 – Aços Inoxidáveis

O descobrimento dos aços inoxidáveis é atribuído ao inglês Harry Brearly, em 1912. Ao experimentar uma liga ferro-cromo com aproximadamente 13% de cromo, fez algumas observações metalográficas e constatou que a liga fabricada resistia à maior parte dos reagentes frequentemente usados em metalografia. A essa liga ele denominou "Stainless Steel", ou seja, "aço sem manchas". Brearly, na verdade, quis dizer que esse aço não era atacado ou "manchado" quando submetido aos ataques metalográficos da época (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996).

Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contêm um mínimo de aproximadamente 11% de cromo. Eles conseguem suas características inoxidáveis através da formação de uma película de óxido de cromo (Cr_2O_3) invisível e aderente. Estes óxidos se formam na presença de oxigênio e água. Outros elementos são adicionados para melhorar as características

particulares incluindo níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre, e selênio. O carbono normalmente está presente em variadas quantidades de menos que 0,03% até 1,0% em certas classes martensíticas (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CALLISTER, 2000).

O cromo e o níquel são dois elementos que se destacam na formação destes aços. O cromo sempre presente por seu importante papel na resistência à corrosão, e o níquel, por sua contribuição na melhoria das propriedades mecânicas (CARBÓ, 2005).

As características consideradas na seleção de um tipo próprio de aço inoxidável para uma aplicação específica, incluem:

- Resistência à corrosão;
- Resistência à oxidação em alta temperatura;
- Resistência mecânica e ductilidade nas temperaturas de serviço e ambiente;
- Tenacidade à fratura;
- Acabamento superficial;
- Rigidez;
- Resistência à abrasão, erosão e esfoliação;
- Propriedades físicas como: magnetismo e condutividade térmica;
- Adequação às técnicas de fabricação;
- Estabilidade das propriedades em serviço.

A Figura 3.6 apresenta um diagrama esquemático, simplificado, resumindo o sistema de composição e propriedades na família de ligas de aços inoxidáveis. É mostrado também o sistema da composição para as ligas de Fe-Cr-Ni tomando como base o aço do tipo AISI 304 (ASM SPECIALTY HANDBOOK; SEDRIKS, 1996).

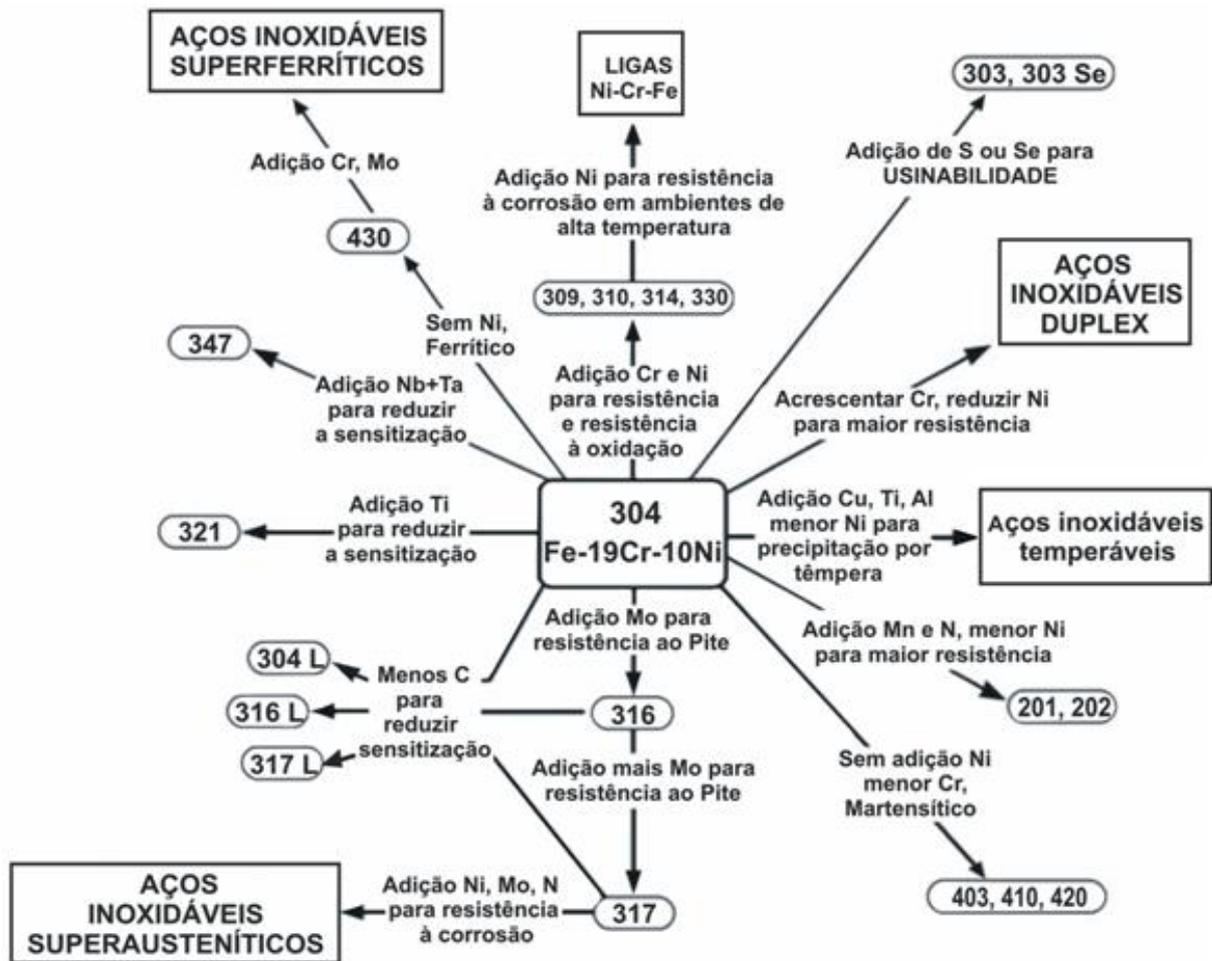


Figura 3.6 – Sistema de composições químicas e propriedades nas famílias de aços inoxidáveis. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK; SEDRIKS, 1996.

3.2.1 – Classificação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis possuem variações de composição química e passam por diferentes tipos de tratamentos mecânicos e termomecânicos, para conferir propriedades adequadas. De acordo com estas diferenças, são classificados como:

- AUSTENÍTICOS

São classificados na série 200, quando estabilizados com manganês e/ou nitrogênio, e na série 300, quando estabilizados com níquel. Os aços inoxidáveis austeníticos têm estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), não são magnéticos na condição recozida, não podem ser endurecidos por tratamento térmico. Apresentam excelente soldabilidade. Em geral, os austeníticos têm elevada resistência à corrosão, excelentes propriedades criogênicas, e boa resistência mecânica em altas temperaturas. São suscetíveis ao fenômeno da corrosão sob tensão fraturante (CHAWLA et al., 1995; SHREIR et al., 1994).

Segundo CARBÓ (2005), a resistência à corrosão das ligas (Fe-Cr-Ni-Mn) de aços da série 200, também utilizados em aplicações estruturais, é inferior a dos aços equivalentes da série 300.

O aço AISI 304, o mais popular dos aços inoxidáveis austeníticos, é um material com grandes possibilidades em suas aplicações, a tal ponto que o podemos encontrar em nossas casas (em um garfo ou em uma panela, por exemplo) e também na indústria, em aplicações de grande responsabilidade. Dependendo da concentração de cloretos no meio, da temperatura e do pH, três formas de corrosão podem ocorrer no aço AISI 304: por pites, em frestas e sob tensão. A adição de molibdênio (2% aproximadamente) transforma o aço AISI 304 no aço inoxidável AISI 316, um material muito mais resistente à corrosão por pites e em frestas (CARBÓ, 2005).

»» Austeníticos Estabilizados ao Manganês

Durante a segunda guerra mundial, quando o níquel estava em falta, os aços inoxidáveis austeníticos foram produzidos ao manganês que substituiu uma porcentagem substancial do níquel. Depois, o nitrogênio também foi adicionado. Estes aços inoxidáveis levam designação AISI série 200. Sua resistência mais elevada difere-se significativamente (em termos de suas propriedades gerais) daquelas da série 300 (CHAWLA et al., 1995).

Observa-se na Figura 3.7 um esquema da representação da família de aços inoxidáveis austeníticos.

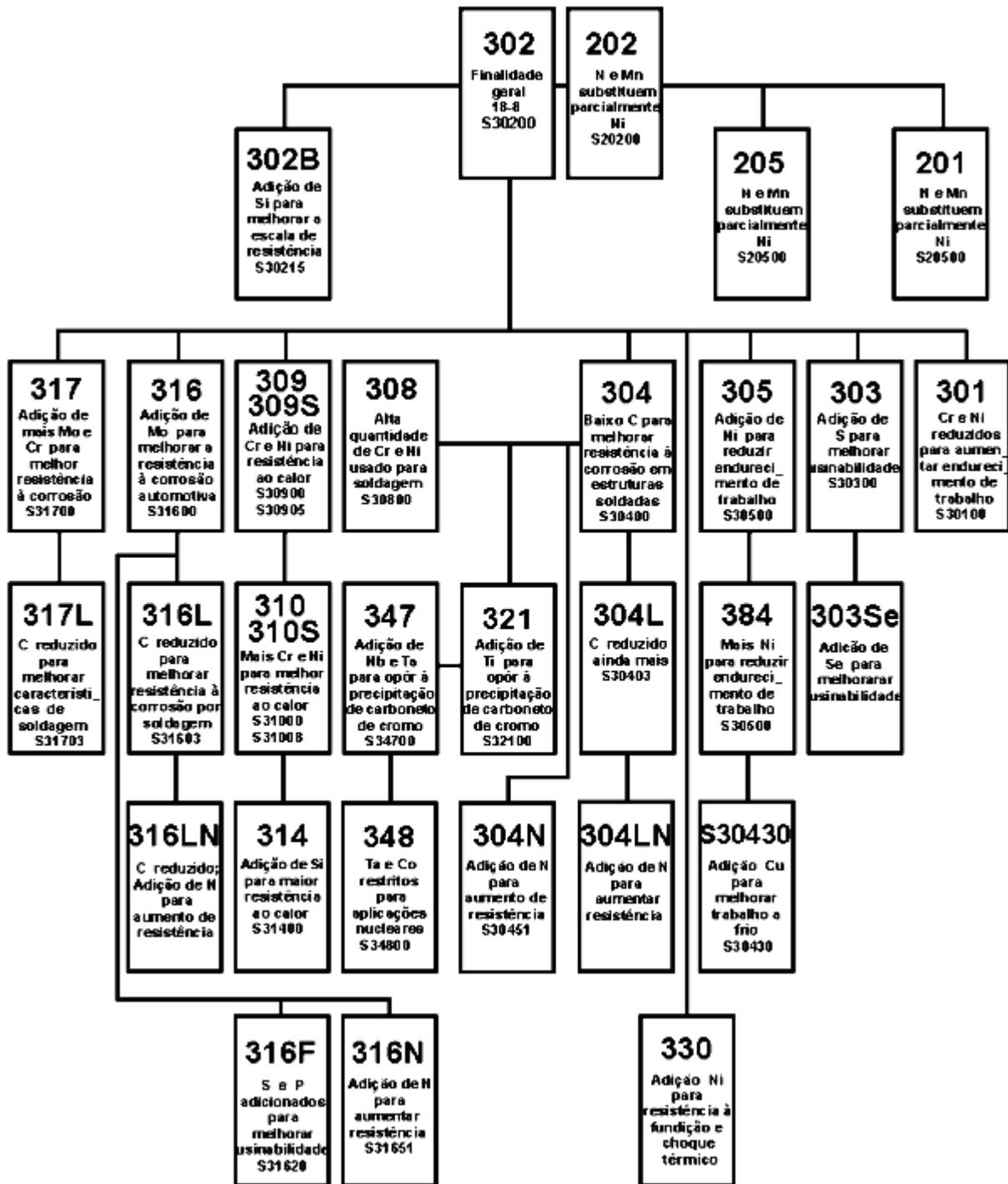


Figura 3.7 – Modelo esquemático da família dos aços inoxidáveis austeníticos. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CHAWLA et al., 1995.

- FERRÍTICOS

As classes destas ligas, relativamente de baixo-carbono e com base ferro-cromo, levam designação AISI série 400. Em geral sua resistência à corrosão é substancialmente menor que a dos austeníticos, mas superior à maioria dos aços inoxidáveis martensíticos. Os aços inoxidáveis ferríticos têm estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), são magnéticos, e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. Como sua estrutura cristalina não muda no aquecimento, estes aços devem ser endurecidos através de deformação plástica a frio. Eles têm boa ductilidade e, por conseguinte boa formabilidade, mas resistência mecânica relativamente baixa, em altas temperaturas, quando comparados às classes dos aços austeníticos, e tenacidade limitada em baixas temperaturas (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; SHREIR et al., 1994; CHAWLA et al., 1995).

São basicamente aços usados no estado recozido, com uma estrutura formada por uma matriz ferrítica. Apresentam melhor trabalhabilidade que os aços martensíticos. Possuem boas propriedades físicas e mecânicas, são resistentes à corrosão atmosférica e a certos meios agressivos, principalmente oxidantes. Sua capacidade de estampagem também é boa, mas, estampagens muito profundas não podem ser conseguidas com este tipo de aço (CARBÓ, 2005).

O mais popular dos aços inoxidáveis ferríticos é o AISI 430. Com cromo superior a 16% é um material com ótima resistência à corrosão.

A maior limitação para a utilização do aço AISI 430 é a soldabilidade do mesmo. As soldas neste aço são frágeis e de menor resistência à corrosão. Alguns aços inoxidáveis ferríticos podem ser soldados pelo fato de terem, adicionados às suas ligas, elementos estabilizadores como o titânio e o nióbio. Entre eles existem o AISI 439 (com aproximadamente 17% de cromo), o AISI 441 (semelhante ao cromo anterior, mas, com um excesso de nióbio), o AISI 409 (com 11% de cromo) e o AISI 444 (com 18% de cromo e aproximadamente 2% de molibdênio) CARBÓ (2005).

Pode-se observar na Figura 3.8, um esquema sucinto da representação da família de aços inoxidáveis ferríticos.

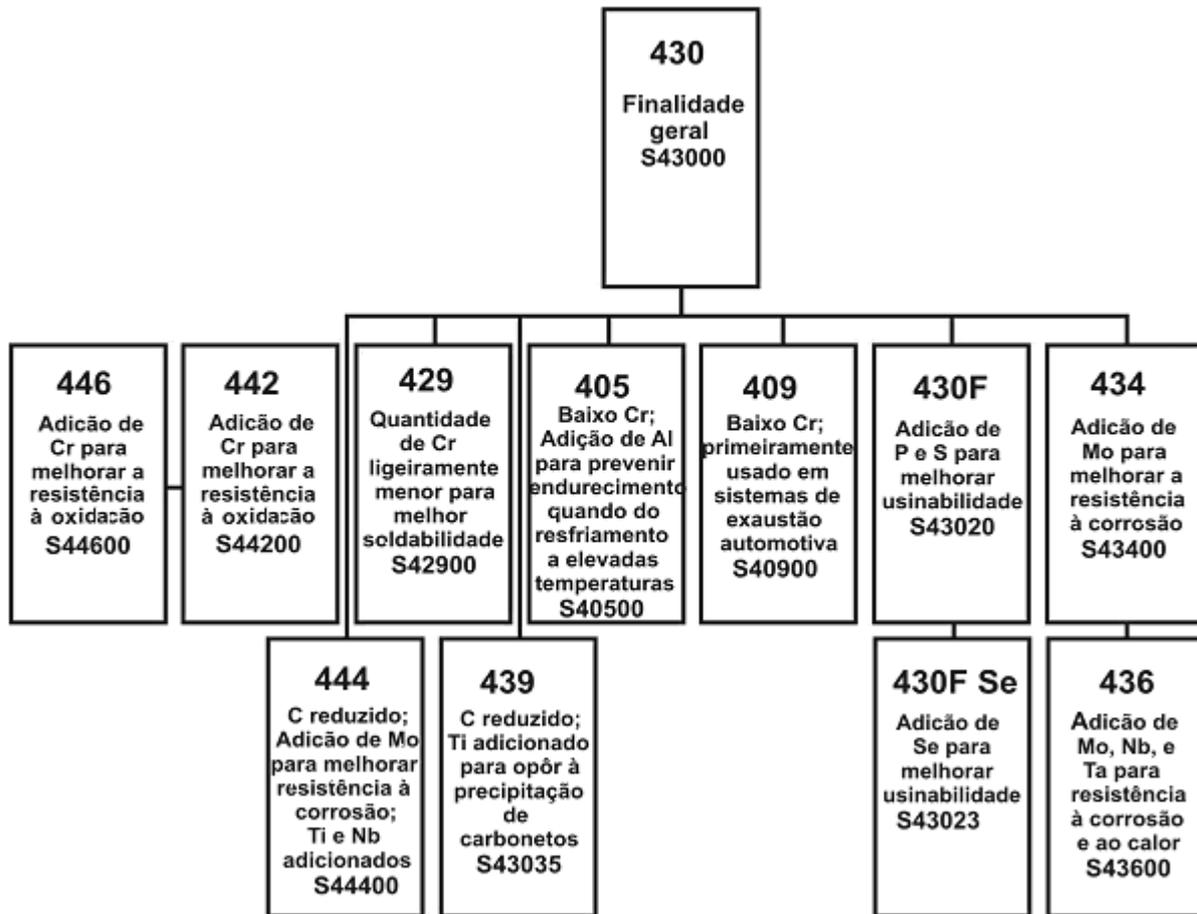


Figura 3.8 – Modelo esquemático da família dos aços inoxidáveis ferríticos padrão. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CHAWLA et al., 1995.

A exposição dos aços inoxidáveis a elevadas temperaturas por um longo período de tempo pode resultar na formação de diversos precipitados. A formação de cada precipitado geralmente é descrita na literatura pelo diagrama tempo-temperatura-sensitização. A precipitação de carbonetos pode causar o fenômeno chamado “sensitização”, que pode causar corrosão intergranular em certos ambientes (SEDRIKS, 1996).

A Figura 3.9 mostra uma diferença de comportamento entre aço inoxidável ferrítico e austenítico, em termos de cinética de precipitação de carbonetos em contornos de grão, mostrando que, no aço inoxidável ferrítico, o efeito do fenômeno de sensitização é mais rápido, pois, apresenta uma velocidade de difusão do cromo muito maior que o aço inoxidável austenítico. Porém, os limites críticos de temperatura podem variar, dependendo da composição química, especialmente de C, Cr e Ni, que pode ser observado nos resultados deste trabalho. O comportamento desta curva pode ser esclarecido também, pela velocidade de resfriamento a qual estes aços foram submetidos.

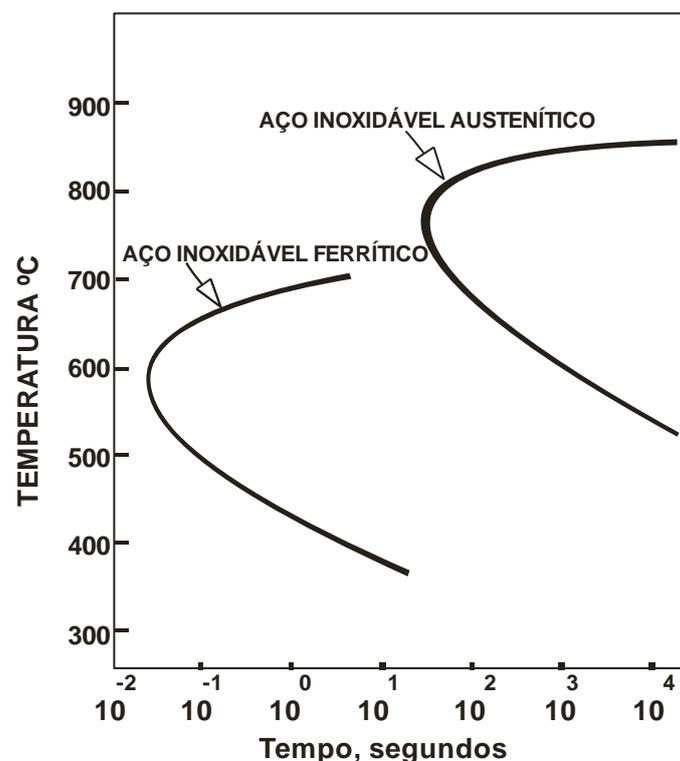


Figura 3.9 – Curvas esquemáticas tempo-temperatura-sensitização mostrando diferentes resultados para aços ferrítico e austenítico com quantidade equivalente de cromo. Adaptação de SEDRIKS, 1996; JONES, 1992.

Dentre as principais aplicações dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF) encontram-se: talheres, baixelas, fogões, pias, moedas, revestimentos, balcões frigoríficos, sistemas de exaustão de veículos, etc.

- MARTENSÍTICOS

Estas ligas também compartilham a designação AISI série 400 com os ferríticos. Geralmente os teores de carbono variam de 0,10% a aproximadamente 1,0%, com ou sem pequenas adições de outros elementos de liga que se encontram presentes em todos os aços, como o silício (Si), manganês (Mn), fósforo (P) e enxofre (S). Como os aços inoxidáveis ferríticos eles têm estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e são magnéticos. Eles têm resistência à corrosão inferior em relação aos aços austeníticos e ferríticos. Diferentes de outras classes de aços inoxidáveis, eles podem ser endurecidos por tratamento térmico da mesma maneira que aços carbono e de baixa liga. Dependendo do teor de carbono, apresentam alta dureza (após serem temperados), o que possibilita o emprego em condições de resistência ao desgaste. Exemplos, facas, bisturis, agulhas, rotores, etc. (SHREIR et al., 1994; CHAWLA et al., 1995).

Entre os aços inoxidáveis martensíticos o mais conhecido é o 420, com pouco mais de 12% de cromo e aproximadamente 0,35% de C. No estado recozido, o 420 não possui boa resistência à corrosão atmosférica. Isto se deve à operação de recozimento que é realizada a uma temperatura próxima aos 760°C, temperatura na qual o C e Cr presentes no aço se combinam para formar carboneto de cromo, Cr_{23}C_6 , que precipita, tornando a solução sólida com quantidade de Cr inferior a 10,5%. Quando estão temperados, o carbono forma parte da fase martensítica, não estando assim, disponível para ser precipitado como carboneto. Assim, o aço inoxidável 420 (e todos os martensíticos) tem que sofrer a operação da têmpera, que transforma a ferrita em austenita e a esta última em martensita durante o resfriamento (CARBÓ, 2005). Nestas condições é que apresenta a máxima resistência à corrosão.

Na Figura 3.10, pode-se observar um esquema da representação da família de aços inoxidáveis martensíticos.

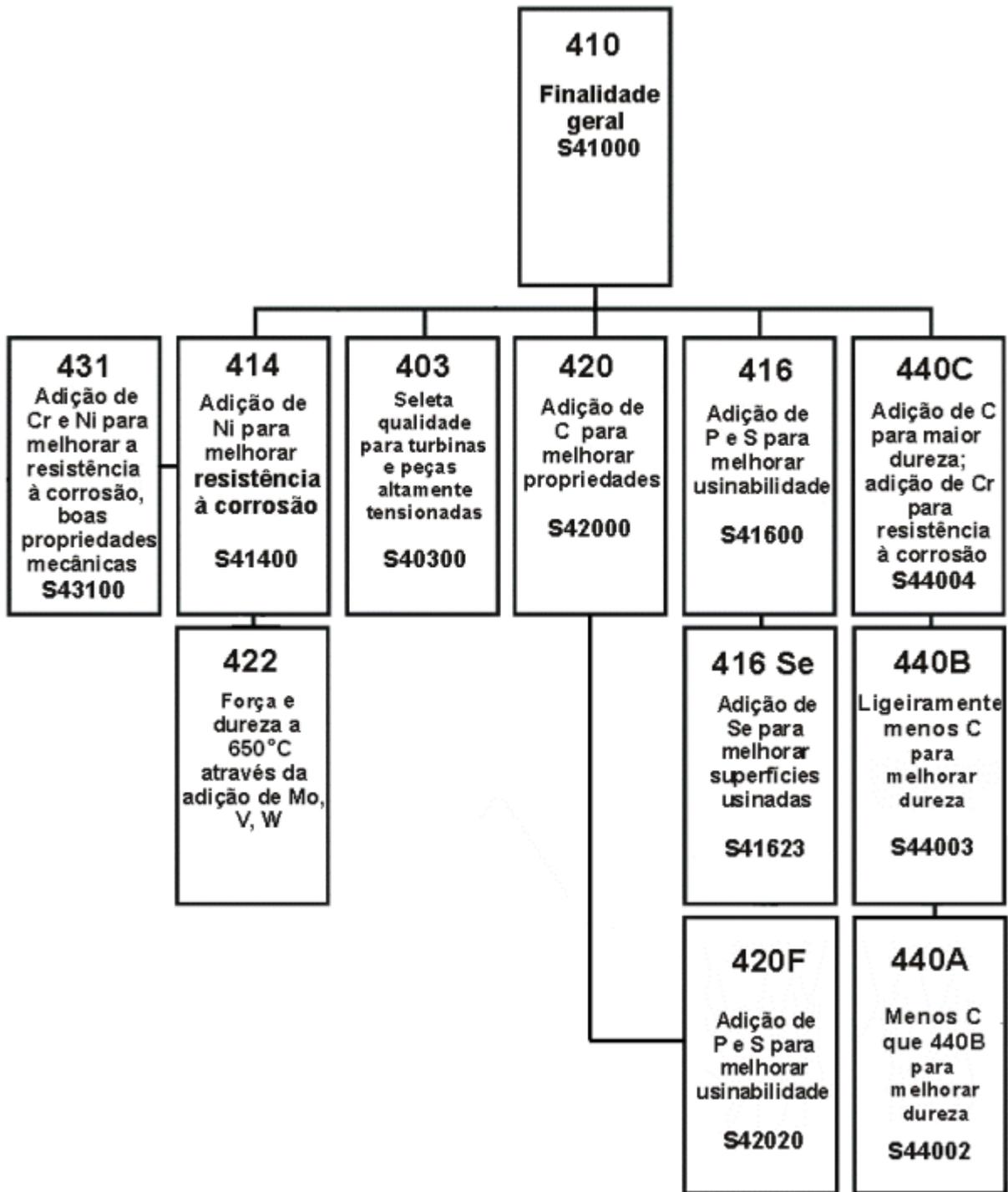


Figura 3.10 – Modelo esquemático da família dos aços inoxidáveis martensíticos. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CHAWLA et al., 1995.

A seguir são citadas algumas comparações dos aços inoxidáveis ferríticos com aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos:

- Em ambientes com cloretos, são imunes à corrosão sob tensão fraturante;
- Com baixos teores de C, podem tornar-se parcialmente austeníticos em alta temperatura, podendo gerar martensita em contornos de grão no resfriamento;
- Com maiores quantidades de Cr apresentam melhor resistência à corrosão, porém com perda de resistência ao impacto, apresentando transição de fratura dúctil/frágil.

- DUPLEX

São aços com composição química balanceada entre os elementos estabilizadores da ferrita e da austenita, mas podem ser diferentes em casos de necessidades de alguma propriedade específica (SHREIR et al., 1994). Eles têm características de ambos os grupos, com resistência à corrosão similar à dos aços austeníticos, mas com maior resistência à corrosão sob tensão e resistência à tração, e o limite de escoamento geralmente é o dobro em relação aos aços austeníticos, pois contêm nitrogênio em solução sólida. Pelo fato de terem menor teor em níquel, geralmente em torno de 5%, são mais baratos. Outro aspecto extremamente positivo destes aços é que os teores de carbono são inferiores a 0,03% (300ppm), portanto, quantidade insuficiente para precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão, o que implica em alta resistência à corrosão intergranular. Os valores da tenacidade e ductilidade estão entre os dos aços austeníticos e ferríticos (CHAWLA et al., 1995).

- ENDURECIDOS POR PRECIPITAÇÃO

De todos os aços inoxidáveis estas ligas são as que oferecem maior resistência ao calor. São aços da série 600 e endurecidos pela precipitação de compostos que contêm elementos de liga como alumínio, titânio ou cobre. Na condição de recozidos, suas propriedades (gerais) estão entre os aços austeníticos e martensíticos (CHAWLA et al., 1995).

- AÇOS TRIP

São ligas austeníticas quando produzidas, mas, quando deformadas na temperatura ambiente, passam por uma transformação martensítica. Assim o nome TRIP refere-se à transformação induzida por plasticidade. Seu grande mérito é a resistência à corrosão superior aos aços inoxidáveis austeníticos correspondentes, combinado com alta resistência e ductilidade (CHAWLA et al., 1995).

A escolha de um tipo de aço inoxidável, para atender a uma aplicação específica, deve ser criteriosa e obedecer aos seguintes parâmetros, em ordem de importância (CÂNDIDO, 2006; CARVALHO, 2006):

- 1 - Resistência à corrosão: É a razão fundamental para a especificação do aço inoxidável. O nível de resistência necessário, frente à corrosividade do ambiente, deve ser conhecido. Se a corrosão não é um problema, pode haver pouca necessidade de se usar inox;
- 2 - Propriedades Mecânicas: Em particular, ênfase deve ser dada ao limite de resistência. Junto à resistência à corrosão, este segundo parâmetro define a liga específica para uma dada aplicação;
- 3 - Operações de Fabricação: Refere-se a como o material será processado. Nesta fase deve ser incluída a capacidade da liga em ser usinada, soldada, conformada, etc;
- 4 - Relação custo - benefício: É a análise do valor global do aço inox, onde se deve incluir o preço inicial, o custo agregado e a expectativa de vida efetiva para o produto acabado;

- 5 - Disponibilidade do Produto: Refere-se a condições de fabricação do produto, operações de adequação ao uso, centros de serviços e depósitos disponíveis, assistência técnica, etc. A definição do fornecedor é a consideração final na escolha do aço inoxidável mais econômico e adequado.

3.2.2 – Passividade dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis, na realidade, são aços oxidáveis. Isto é, o cromo presente na liga oxida-se em contato com oxigênio e água, formando uma película, muito fina e estável, de óxido de cromo (Cr_2O_3) que se forma na superfície exposta ao meio. Ela é chamada de camada passiva e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos. Para isto, é necessário uma quantidade mínima de cromo, cerca de 11% em massa. Alguns metais formam filmes passivos e de uma maneira geral pode-se dizer que, quanto mais oxidável é um metal, tanto maior é a tendência do mesmo para formar tais filmes. O filme passivo separa o metal do eletrólito e a velocidade de corrosão ou de dissolução do metal (dissolução passiva) torna-se muito baixa. Contrariamente aos metais passivos, os metais ativos estão em parte ou totalmente em contato direto com a solução. A maioria dos metais e ligas resistentes à corrosão encontra-se em estado passivo: aços inoxidáveis, ligas à base de níquel e de cromo, alumínio, titânio, tântalo, etc. (GEMELLI, 2006).

Aparentemente, nos aços inoxidáveis, o filme passivo se forma pela reação entre a água e o metal base, e é constituído por um oxi-hidróxido dos metais Cr e Fe. Duas regiões poderiam ser consideradas dentro deste filme passivo: uma mais próxima ao metal (aço), onde predominam os óxidos, e outra, mais próxima do meio ambiente, onde predominam os hidróxidos. Este filme não seria estático: com a passagem do tempo, existiria uma tendência ao crescimento dos óxidos (não dos hidróxidos) e também um enriquecimento em Cr (CARVALHO, 2006).

O filme passivo dos aços inoxidáveis é muito fino e aderente (de 10 a 30Å) INOX (2000). Os filmes formados em meios oxidantes (como é o caso do ácido nítrico frequentemente utilizado em banhos de decapagem) são mais resistentes. Os aços inoxidáveis formam e conservam filmes passivos em uma grande variedade de meios, o que explica a elevada resistência à corrosão destes materiais e a grande quantidade de alternativas que existem para a utilização dos mesmos. Em geral os aços inoxidáveis apresentam uma boa resistência à corrosão em meios oxidantes (que facilitam a formação e a conservação dos filmes passivos). A resistência à corrosão destes materiais é baixa em meios redutores (que não possibilitam a formação destes filmes ou os destroem) CARBÓ (2005).

A Figura 3.11 mostra, esquematicamente, a presença do filme passivo em aço inoxidável. Este filme funciona como uma barreira entre o metal (liga) passivado e o meio que se encontra.



Figura 3.11 – Representação esquemática da presença do filme passivo em aço inoxidável.

A diferença de comportamento entre um aço inoxidável e outro material, que não tenha a capacidade de formar filmes passivos em um determinado meio, se manifesta com o traçado de curvas “velocidade da corrosão x concentração de oxidante no meio”; um exemplo destas curvas é apresentado na Figura 3.12, onde, segundo CARBÓ (2005), considerando-se um meio redutor, como ácido sulfúrico, por exemplo, com 50% de concentração e adicionando-se lentamente um oxidante, por exemplo, cátion férrico, Fe^{+3} , em um material

que não apresenta o fenômeno da passividade, à medida que aumenta-se a concentração de oxidante, maior é a velocidade de corrosão (pequenos aumentos na concentração de oxidante provocam grandes aumentos na velocidade de corrosão). Neste caso, pode-se dizer que o material polariza-se pouco.

A densidade de corrente dos metais ativos aumenta constantemente com o potencial eletroquímico, ao contrário dos metais passivos, que apresentam um patamar e geralmente potenciais mais nobres (GEMELLI, 2006). Esse comportamento (Figura 3.12) é observado em materiais que apresentam baixo grau de polarização em determinados meios.

Um metal imerso em uma solução atingirá um potencial eletroquímico misto (de repouso), E_{corr} , que depende da taxa com a qual os elétrons podem ser trocados pela reação catódica e anódica disponível. Se o potencial crescer do potencial E_{corr} ao potencial E (ou seja, se o eletrodo for polarizado anodicamente), a taxa de reação anódica ou a taxa de corrosão, geralmente aumenta, como mostrado na Figura 3.12. A polarização anódica é definida como $\epsilon_a = E - E_{corr}$. Sem a polarização, a menor força motriz produziria elevadas taxas de corrosão, e a linha na Figura 3.12 seria horizontal com inclinação zero (JONES, 1992).

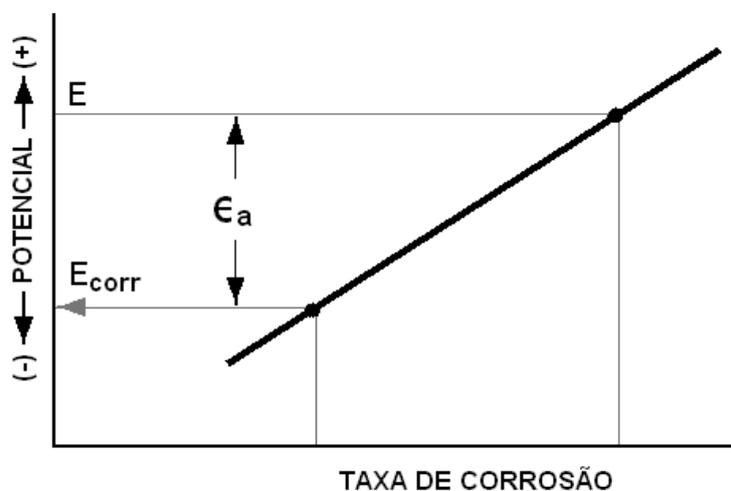


Figura 3.12 – Representação esquemática de uma curva de polarização típica de um material não passivável. Adaptação de JONES, 1992.

Em certos meios corrosivos, alguns metais e ligas ativos são capazes de se passivar em certo intervalo de potencial anódico. A partir de certo valor de potencial, a densidade de corrente anódica diminui bruscamente para alguns $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e se mantém praticamente constante. O patamar da densidade de corrente é chamado patamar de passivação, o qual somente deixa de existir para valores elevados do potencial imposto, chamado de potencial de transpassivação ou, quando o material sofrer corrosão localizada por pites e/ou corrosão sob tensão fraturante. A existência de uma região de passivação sugere um método de proteção de metais e ligas (proteção anódica). Consiste em manter-se a estrutura a ser protegida no potencial de passivação. Devido a presença do filme passivo, a dissolução passiva, que corresponde a certo potencial, é mais lenta que a dissolução ativa. Ela depende, entre outros fatores, das propriedades do filme, principalmente da sua solubilidade no eletrólito. Portanto, durante a passivação, ou seja, durante a transição do estado ativo para o estado passivo, a velocidade de dissolução diminui (GEMELLI, 2006; REVIE, 2000).

Um aço inoxidável submerso em 50% H_2SO_4 , no início também terá uma elevada velocidade de corrosão e com pequenos aumentos da concentração de oxidante, tem-se um comportamento semelhante ao de um metal não passivável. Após atingir uma determinada concentração de oxidante, o meio será suficientemente oxidante provocando a formação do filme passivo e a velocidade de corrosão cairá bruscamente não aumentando com novos aumentos da concentração de oxidante. Quando esta concentração é muito alta, novos aumentos na velocidade de corrosão poderão acontecer (CARBÓ, 2005). O potencial eletroquímico que promove a transição ativo-passivo é geralmente denominado Potencial de Flade.

A Figura 3.13 mostra esquematicamente o comportamento de um material que sofre oxidação (região de ativação), posteriormente apresenta passivação e, também, para altos valores de potenciais eletroquímicos o fenômeno de transpassivação.

Segundo ROBERGE (1999), a densidade de corrente requerida para deslocar o potencial no sentido anódico do potencial de corrosão E_{corr} , chamada de densidade de corrente crítica, pode ser diversas vezes maior que a corrente necessária para manter o potencial em um valor passivo.

Na prática, há um teor mínimo de passivação que possa manter as características auto-passivadas do metal. Abaixo desta concentração, o passivador comporta-se como um despolarizador ativo, causando a avaria local da película passiva, que conduz à corrosão localizada, como indicado na Figura 3.13. As concentrações abaixo do nível crítico conduzem a valores menores mais ativos de potencial de oxidação-redução, com a curva catódica da polarização cruzando a curva anódica na região ativa, onde a corrosão continua.

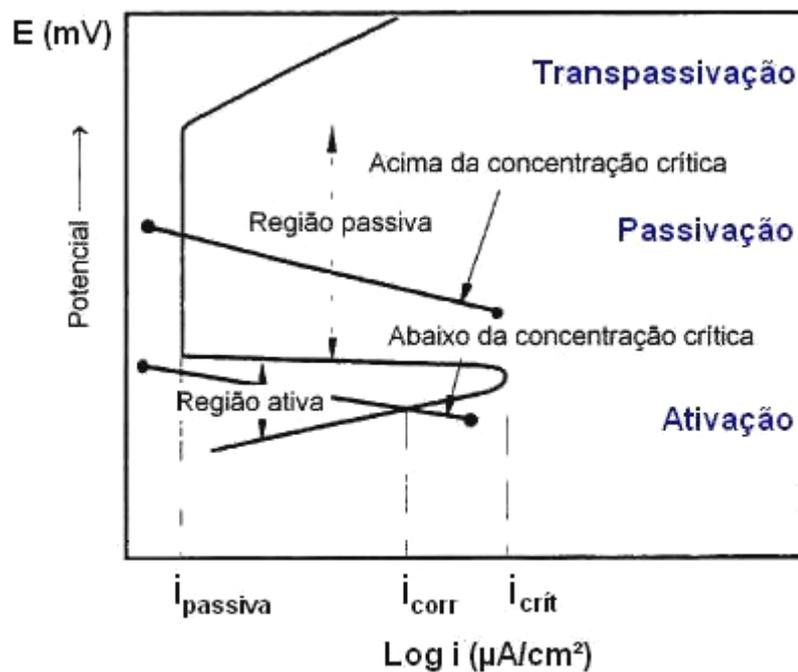


Figura 3.13 – Representação esquemática de uma curva de polarização típica de materiais passivos em solução ácida. Adaptação de CHAWLA et al., 1995; SEDRIKS, 1996.

Alguns parâmetros característicos podem ser obtidos a partir da Figura 3.13:

- i_{crit} - densidade de corrente crítica: este parâmetro mede a facilidade com que o material tende a se passivar, ou ainda, o quanto o material vai corroer antes de começar a se passivar. É interessante que a liga tenha a menor densidade de corrente crítica, pois assim, o metal sofrerá menor dissolução antes de ocorrer a passivação;
- i_{pass} - densidade de corrente de passivação completa: é desejável que o valor deste parâmetro seja mínimo, já que este fator está diretamente relacionado à taxa de corrosão no estado de passivação;
- i_{corr} - densidade de corrente de corrosão: a taxa de corrosão é diretamente proporcional à densidade de corrente de corrosão; assim, quanto menor o valor da densidade de corrente de corrosão, menor a taxa de corrosão com a qual o material irá deteriorar-se;
- E_{corr} - potencial de corrosão: quanto mais anódico, mais nobre será, portanto, menor a tendência do material ser susceptível à corrosão.

Para produzir a passivação, a densidade de corrente crítica (i_{crit}) deve ser excedida. O potencial anódico deve então ser mantido na região passiva sem permitir que volte à região ativa ou inicie na região transpassiva, onde a película protetora pode ser danificada e mesmo rompida completamente. Embora uma alta densidade de corrente possa ser requerida para causar a passivação (i_{crit}), somente uma pequena densidade de corrente é requerida para mantê-la, e, para a região passiva, a taxa de corrosão corresponde à densidade de corrente passiva (i_{pass}). Assim, a tendência relativa à passivação é fortemente dependente das interações entre um metal e seu ambiente (ROBERGE, 1999).

3.3 – Corrosão em Aços Inoxidáveis

No caso dos aços inoxidáveis austeníticos, por exemplo, aquecimentos na faixa de temperatura de 400°C a 850°C e posterior resfriamento lento, provocam a sensitização do material, que consiste na precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão, gerando assim, um empobrecimento em cromo na matriz adjacente ao carboneto precipitado. Esse empobrecimento em cromo não assegura uma passivação adequada e, como consequência, o aço fica suscetível à corrosão seletiva em contornos de grão (WOLYNEC, 2003).

A determinação da suscetibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis pode ser feita por meio da técnica de polarização cíclica conhecida como EPR (*Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*). Atualmente essa técnica possui três versões: a de ciclo simples (*single loop*), a de ciclo duplo (*double loop*) e a simplificada (WOLYNEC, 2003).

A forma de corrosão mais agressiva aos equipamentos é a corrosão localizada, destacando-se, por exemplo, o pite que é uma das formas de corrosão mais prejudiciais, pois apesar de afetar somente pequenas partes da superfície metálica, pode causar rápida perda de espessura do material metálico originando perfurações e pontos de concentração de tensões, ocasionando diminuição de resistência mecânica do material e conseqüente possibilidade de fratura. Também podemos citar a corrosão sob tensão fraturante, que produz um tipo de fratura frágil que se desenvolve sob tensões relativamente baixas quando uma liga é exposta em um determinado meio corrosivo e, a corrosão-fadiga onde, a fricção entre superfícies, ação de ambientes agressivos ou temperatura elevada juntamente com carregamento mecânico cíclico pode levar à fratura por fadiga (CÂNDIDO et al., 2004).

Outro tipo de corrosão muito comum é a corrosão por fresta, onde, podemos citar como exemplo, a falha de um abafador (escapamento) de um carro (com menos de 5000Km rodados) com catalisador, onde a capa interna é de aço inoxidável AISI 439 (INOX, 2000).

3.4 – Sensitização e Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis sofrem corrosão intergranular devido à formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo de contornos de grão, como consequência da precipitação, neste local, de carbonetos ou nitretos de cromo (Cr_{23}M_6). Átomos de cromo desta região, que encontravam-se em solução sólida no aço, difundem-se para os contornos de grão, formando carbonetos, diminuindo sua resistência à corrosão. A formação desta zona empobrecida em cromo chama-se *sensitização*, porque torna o material sensível à corrosão intergranular. A sensitização depende do teor de carbono do aço inoxidável e do tempo de exposição em certa temperatura (WOLYNEC, 2003).

A exposição de um aço inoxidável sensitizado ao meio corrosivo não leva necessariamente à ocorrência da corrosão intergranular, como é o caso, por exemplo, do ácido acético na temperatura ambiente, soluções alcalinas como carbonato de sódio, entre outras. No entanto, a corrosão intergranular é causada por diversos meios corrosivos, como: ácidos acéticos a quente, nítrico, sulfúrico, fosfórico, crômico, clorídrico, cítrico, fórmico, lático, oxálico, maleico e graxos; nitrato de amônia, sulfato de amônia, cloreto ferroso, sulfato de cobre e SO_2 (úmido) ASM METALS HANDBOOK (1992).

Segundo JONES (1992) na corrosão intergranular, impurezas reativas podem segregar, ou elementos passivadores, como cromo, podem estar empobrecidos (em baixa quantidade) nos contornos de grão. Como resultado, o contorno de grão ou/e regiões adjacentes ficam freqüentemente menos resistentes à corrosão, e a corrosão preferencial no contorno de grão pode ser severa o bastante para retirar grãos da superfície do material. Assim, corrosão intergranular, às vezes chamada ataque intergranular, é um problema comum em muitos sistemas de ligas. Para GENTIL (2003), ela se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, podendo-se ter então corrosão sob tensão fraturante (CSTF).

A corrosão intergranular ocorre devido a diferença de composição química entre o contorno de grão e o interior do mesmo (ASM METALS HANDBOOK, 1992).

Para os aços inoxidáveis austeníticos, aquecimentos na faixa de temperatura de 400°C a 850°C provocam a sensitização do material, onde o empobrecimento em cromo não assegura uma passivação adequada, conseqüentemente, o aço fica suscetível a sofrer corrosão seletiva em contornos de grão. Isto ocorre porque o tratamento térmico reduz o cromo nos contornos de grão através da reação metalúrgica que ocorre entre o cromo e o carbono (WOLYNEC, 2003; JONES, 1992).

Nos aços inoxidáveis produzidos comercialmente, o substrato metálico é na verdade bastante complexo, com fases Sigma ou Chi, ferrita Delta, Alfa Primário, MnS, nitretos, carbonetos, etc., como se pode ver na Figura 3.14, podendo afetar a passividade dos mesmos (SEDRIKS, 1996).

Nos aços inoxidáveis ferríticos, a fase Sigma é composta apenas de Fe e Cr. A fase Sigma se forma a partir da ferrita durante exposição em temperaturas de 593 a 927°C. A presença da fase Alfa Primária nos AIF, e ferrita Delta nos AIA, reduzem o potencial de iniciação de pites diminuindo o intervalo de potenciais passivos. Além das influências destes constituintes no comportamento em corrosão destas ligas, a existência de sistemas de escorregamento ativo em estruturas tensionadas na austenita é uma fonte de iniciação de processo de corrosão sob tensão. Os principais carbonetos presentes nos diversos tipos de aços inoxidáveis são os de cromo, nióbio e titânio. Com relação a estas fases estruturais, o fato mais importante é o empobrecimento de regiões vizinhas do elemento de liga formador de carbonetos. O sulfeto de manganês é o principal sulfeto formado em aços inoxidáveis; uma forma de inclusões que cria condições de iniciação de pites. Esta é a influência mais importante deste constituinte microestrutural no comportamento em corrosão de aços inoxidáveis (SEDRIKS, 1996).

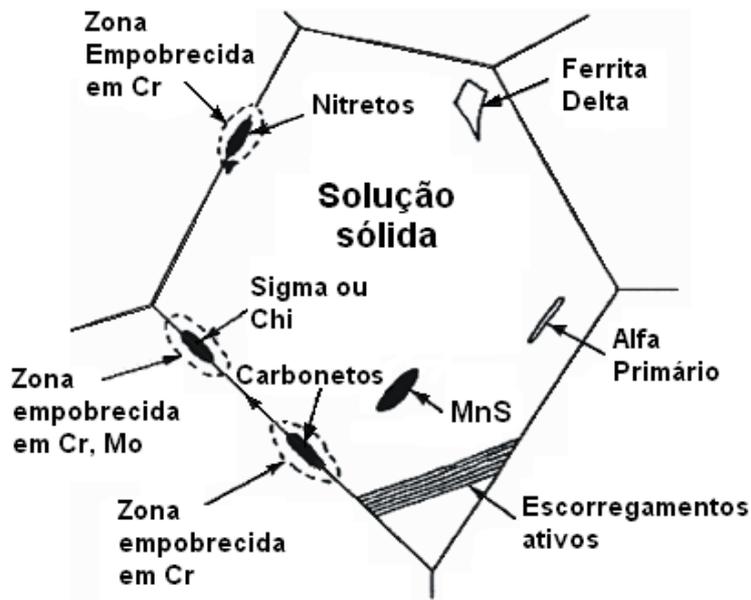


Figura 3.14 – Representação esquemática de variáveis metalúrgicas que afetam a passividade de aços inoxidáveis. Adaptação de SEDRIKS, 1996.

Algumas diferenças quanto à corrosão intergranular são observadas entre a sensitização nos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. A primeira é que a solubilidade do nitrogênio no austenítico é tão grande que a precipitação de nitrato de cromo não é uma causa significativa de corrosão intergranular nestes aços. Entretanto, para os aços inoxidáveis ferríticos, esta precipitação é causa significativa de corrosão intergranular. A segunda é a temperatura em que isto ocorre. Sensitização em aços austeníticos é produzida pelo aquecimento entre 400 e 850°C aproximadamente. Em ligas ferríticas convencionais, a sensitização é causada pelo aquecimento acima de 925°C. Esta diferença é o resultado da solubilidade relativa do carbono e nitrogênio na ferrita e austenita. Devido as temperaturas de sensitização serem diferentes para aços ferríticos e austeníticos, não é de se surpreender que a soldagem de aços suscetíveis produza diferentes zonas de corrosão intergranular. Nos aços inoxidáveis austeníticos, a corrosão intergranular ocorre em alguma distância da solda, onde a temperatura crítica de sensitização alcançada durante a soldagem é aproximadamente 675°C. Por causa da ocorrência da sensitização nos aços inoxidáveis ferríticos em temperaturas mais altas, a zona fundida e a

zona termicamente afetada são as áreas mais prováveis para corrosão intergranular (ASM METALS HANDBOOK, 1992).

A mera presença de carbonetos e nitretos de cromo nos aços inoxidáveis ferríticos não assegura que eles estarão sujeitos à corrosão intergranular. Ao contrário, no tratamento de recozimento usual para aço inoxidável ferrítico convencional existem carbonetos e nitretos precipitados a temperaturas de (700°C a 925°C) no qual o cromo pode voltar a difundir dentro da zona reduzida. Este mesmo tratamento naturalmente sensibiliza aços inoxidáveis austeníticos por causa da taxa muito mais lenta da difusão do cromo na austenita. (ASM METALS HANDBOOK, 1992). A soldagem de aços inoxidáveis convencionais geralmente promove a sensibilização e, por conseguinte, a corrosão intergranular (JONES, 1992), quando estes aços não são estabilizados.

LOPES (2004) promoveu o tratamento de sensibilização em um aço inoxidável austenítico, do tipo AISI 304, que foi submetido ao tratamento térmico de aquecimento a 675°C, durante 15 minutos, resfriado ao ar, e posteriormente, colocado em um meio, contendo ácido oxálico a 10% (peso), Figura 3.15 (c). Nota-se que em algumas regiões próximas dos contornos de grão, em função da precipitação de carbonetos de cromo, ocorreu o ataque corrosivo (regiões mais escuras) do material. Em função do desenvolvimento deste fenômeno, estes materiais sofrem maior degradação onde, provavelmente estarão sujeitos a algum tipo de fratura, dependendo da intensidade e forma de carregamento.

A Figura 3.15 (a, b, c) apresenta a região onde ocorre escassez de cromo em função da precipitação de carbonetos e, por consequência, a corrosão intergranular.

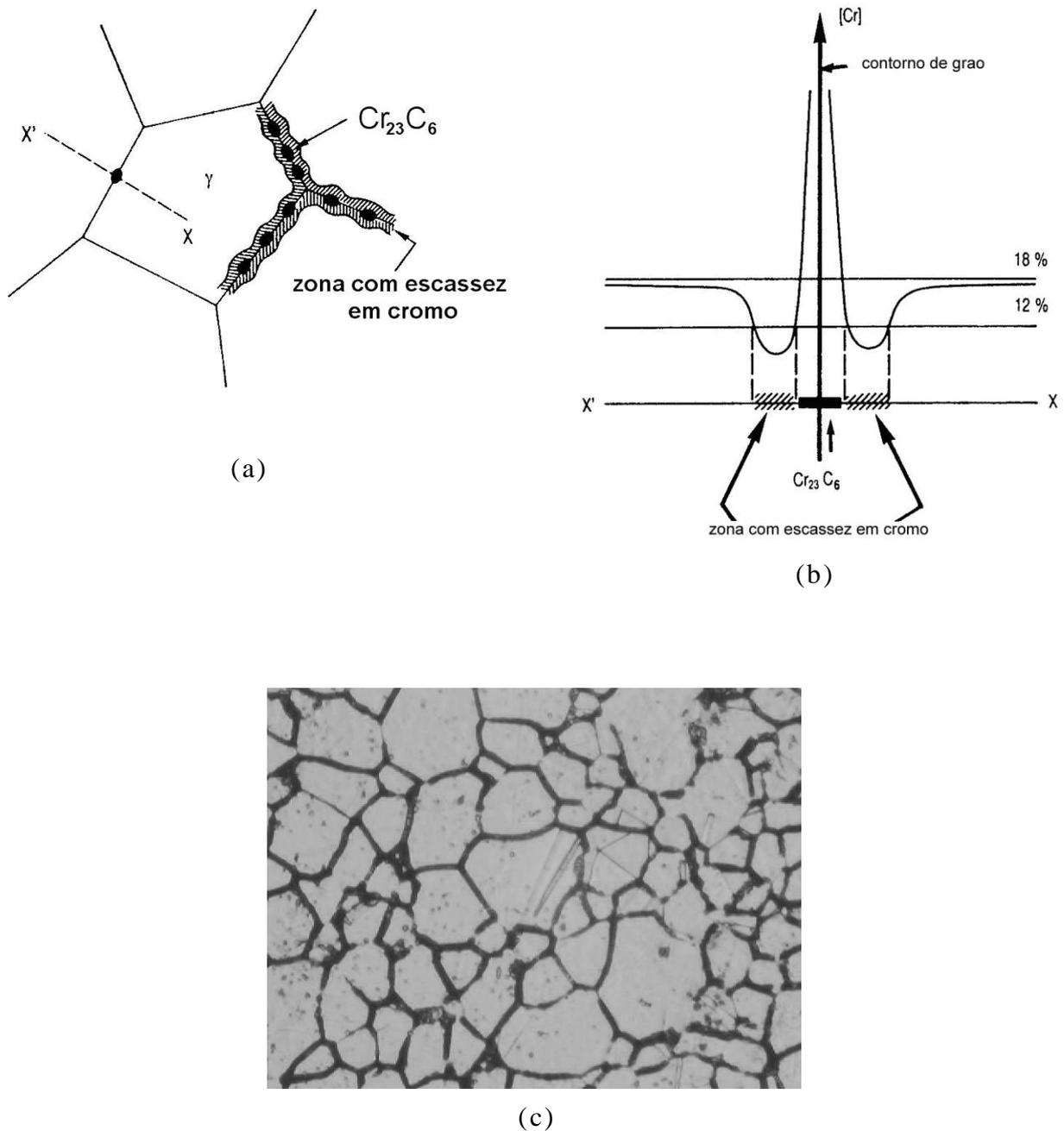


Figura 3.15 – Representação esquemática da precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão (a, b); microestrutura resultante do tratamento térmico à 675°C, durante 15 minutos, resfriamento ao ar, revelada pelo ataque ao ácido oxálico a 10% (peso), aumento de 400X (c). GODEFROID et al. (2006); LOPES (2004).

3.5 – Formas para Prevenção da Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis Ferríticos

Variáveis metalúrgicas podem influenciar no comportamento dos aços inoxidáveis. A distribuição do carbono provavelmente é o aspecto mais importante influenciando a suscetibilidade destas ligas à corrosão intergranular, mas o nitrogênio e as fases metálicas são também importantes (ASM METALS HANDBOOK, 1992).

O uso de baixo carbono, ou o uso de elementos estabilizantes, como o nióbio ou titânio, podem ser medidas tão efetivas para os AIF como o são para os aços inoxidáveis austeníticos. Para se prevenir a corrosão intergranular dos AIF, além do uso de elementos estabilizantes, uma solução estudada consiste em se aplicar um tratamento térmico relativamente prolongado (cerca de 2 a 3 horas) a 790°C, com o objetivo de promover a difusão do cromo da matriz (interior do grão) para a região empobrecida, restaurando a resistência à corrosão. Outra solução estudada é a realização de um resfriamento ultra-rápido após o tratamento térmico da amostra (ABRACO, 2005).

3.6 – Ensaio Eletroquímico de Polarização

Além dos clássicos ensaios de polarização potencioestática e potenciodinâmica, onde é possível prever o comportamento de um dado material em um meio, obtendo-se alguns parâmetros eletroquímicos, é possível realizar outros ensaios mais específicos.

3.6.1 – Ensaio de polarização potenciodinâmica

Esta técnica potencioestática visa caracterizar o sistema (metal/meio) eletroquimicamente. Após estabilização do potencial de corrosão, aplicam-se potenciais eletroquímicos, polarizando o material. Geralmente, polariza-se catodicamente visando à obtenção de parâmetros (por exemplo, densidade de

corrente de corrosão) na região em que o sobrepotencial obedece a lei de Tafel. O ensaio continua, a partir do E_{corr} , com a polarização anódica até potenciais geralmente em torno de 1,6V. São obtidas, por exemplo, curvas do tipo da Figura 3.13.

3.6.2 – Ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética (EPR)

Ensaio de reativação eletroquímica é utilizado para determinar o grau de sensitização de aços inoxidáveis que pode ocorrer devido ao tratamento térmico. O ensaio de ciclo simples foi originalmente desenvolvido para os aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 304 e 304L (UNS S30400 e UNS S30403) e atualmente ele está padronizado pela Norma ASTM G 108 (1999). Na sua essência, o ensaio consiste em proceder ao levantamento de uma curva de polarização de um aço numa solução ácida, por meio da técnica potenciocinética, a partir da região passiva até o potencial de corrosão, conforme ilustrado na Figura 3.16 (a, b). Antes de ser atingido o potencial de corrosão, o aço passa pela região ativa, na qual a densidade de corrente aumenta, atinge um máximo e depois decresce até valor nulo no potencial de corrosão. Tem-se assim uma reativação da superfície metálica, o que justifica o nome atribuído à técnica (WOLYNEC, 2003).

As densidades de corrente observadas na região de reativação dependem do grau de sensitização do aço inoxidável. Assim, conforme pode ser notada na Figura 3.16 (a), para um aço sensitizado, a densidade de corrente de pico da curva de reativação (i_r) é sensivelmente maior que a de um aço não sensitizado. Dois tipos de critérios podem ser usados para medir o grau de sensitização de um aço inoxidável. No primeiro, utiliza-se a própria densidade de corrente de pico i_r , isto é, o valor desta corrente seria a própria medida do grau de sensitização. No segundo critério, a medida do grau de sensitização é feita através da carga normalizada P_a . Para determinar este parâmetro, determina-se inicialmente a densidade de carga de ativação Q (em

C/cm²), dada pela integral de tempo da curva de densidade de corrente no intervalo do pico de reativação (WOLYNEC, 2003).

Para WOLYNEC (2003), admitindo-se que num aço sensitizado a dissolução se dá exclusivamente nos contornos de grão e de forma uniforme, é possível determinar a partir do valor de Q a carga normalizada, P_a , que seria a densidade de carga associada com a área de uma faixa de largura constante ao longo dos contornos de grão. Assumindo-se para essa largura o valor de 10^{-4} cm, o valor de P_a (em C/cm²) pode ser determinado pela expressão:

$$P_a = \frac{Q}{X}$$

Onde:

$$X = A_S [5,1 \times 10^{-3} e^{0,35} G]$$

A_S = área da amostra (cm²)

G = tamanho de grão com aumento de 100X (de acordo com o método de ensaio da Norma ASTM E 112)

Dessa forma o parâmetro P_a teria vantagem sobre a densidade de corrente de pico i_r por levar em conta o tamanho de grão do material ensaiado, tornando mais confiável a comparação entre diferentes materiais. No entanto, a confiabilidade do parâmetro P_a tem sido questionada, visto que em muitas amostras apenas segmentos de contornos de grão são atacados [estruturas duplas (*dual structures*)] e, além disso, por se formarem pites junto a inclusões não metálicas (STREICHER, 1995).

No material sensitizado, a área sob o *loop* é proporcional à carga, Q , empregada na reativação e é usada como uma medida da sensitização. No

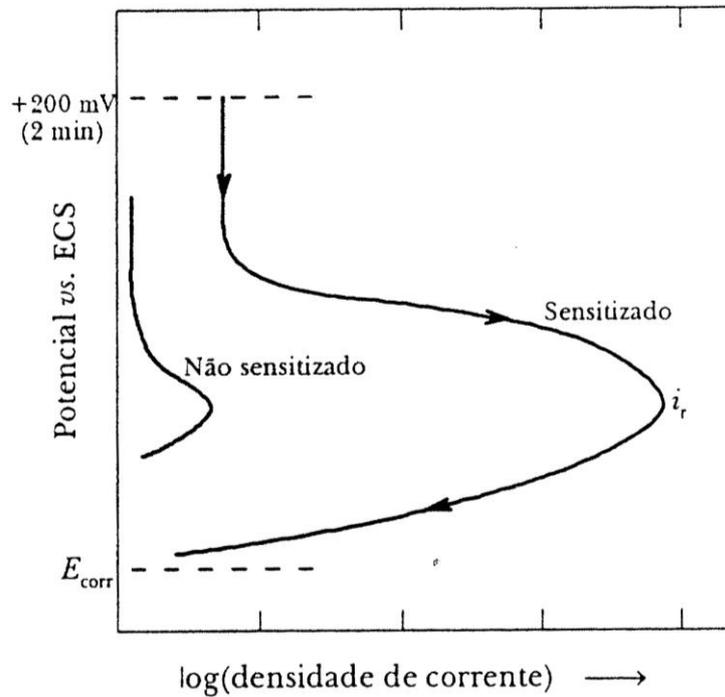
material não sensitizado o filme passivo permanece essencialmente intacto e o tamanho do *loop* é relativamente pequeno (SEDRIKS, 1996).

Este comportamento pode ser observado na Figura 3.16 (b), que apresenta uma curva detalhada de polarização simples de um aço sensitizado e um não sensitizado, onde pode ser observada a diferença de comportamento do filme passivo e a densidade de corrente.

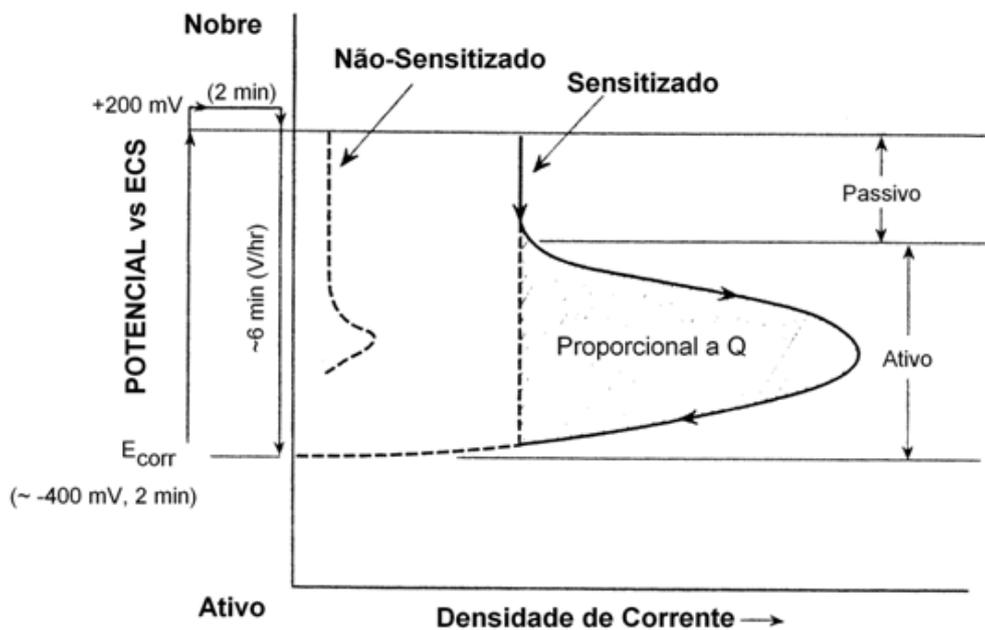
As maiores dificuldades na utilização do ensaio EPR de *loop* simples no campo são as necessidades de medir o tamanho do grão e de produzir um polimento em $1\mu\text{m}$ com pasta de diamante na área a ser ensaiada. O ensaio EPR de duplo *loop*, que foi desenvolvido primeiramente para superar essas dificuldades, não requer a medida do tamanho de grão e pode ser usado a partir de um polimento em $140\mu\text{m}$, podendo ser realizado em campo (SEDRIKS, 1996).

Segundo WOLYNEC (2003), um aço inoxidável não sensitizado terá sua camada passiva protetora eficiente durante certo tempo, caso lhe seja imposto certo potencial eletroquímico antes do cotovelo da curva de polarização anódica. Caso o aço esteja sensitizado as regiões empobrecidas em cromo irão nuclear a ruptura da passividade rapidamente, sendo detectável uma elevada corrente de corrosão.

A Figura 3.16 (a) mostra esquematicamente uma curva do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo simples (SL-EPR) para um aço inoxidável AISI 304 e, a Figura 3.16 (b) uma representação esquemática de curvas de polarização simples.



(a)



(b)

Figura 3.16 – (a) Curva esquemática do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo simples (SL-EPR) para um aço inoxidável AISI 304, (norma ASTM G 108, 1999), sensitizado e não sensitizado (WOLYNEC, 2003); (b) Representação esquemática de curvas de polarização simples para material sensitizado e não-sensitizado. Adaptação de SEDRIKS, 1996.

3.6.3 – Ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética por duplo *loop* (DL-EPR)

O método de reativação eletroquímica potenciocinética de ciclo duplo ou duplo *loop*, é realizado num potenciostato, através de um sistema de medidas eletroquímicas controladas por computador. É um ensaio possível de ser realizado em campo. A Figura 3.17 mostra uma representação esquemática do sistema completo de ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética por duplo *loop*.

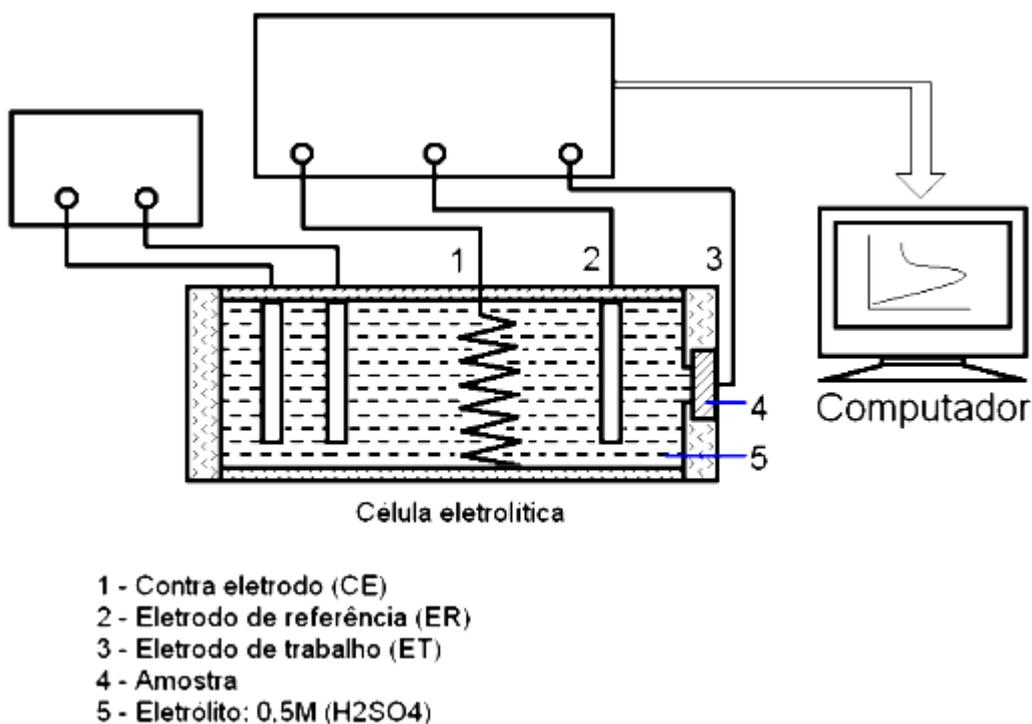
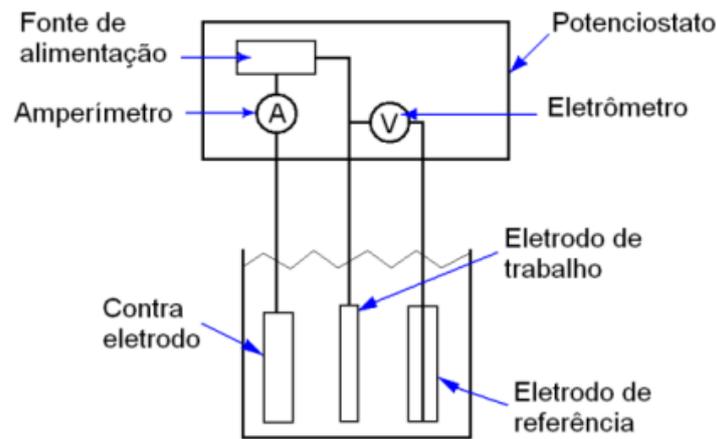


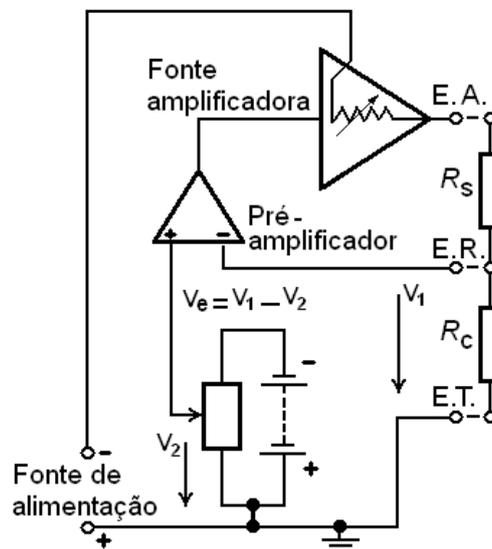
Figura 3.17 – Representação esquemática do sistema empregado na técnica de EPR-DL (BATISTA et al., 2002).

Para traçar uma curva de polarização potenciostática, aplicam-se, com a ajuda de um potenciostato, diferentes potenciais entre o eletrodo de trabalho (material a ser estudado) e um eletrodo de referência. Mede-se a corrente estacionária, que se estabelece após certo tempo no circuito elétrico, entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo inerte auxiliar (Figura 3.18). Um potenciostato é uma fonte de corrente que, através de um amplificador,

mantém o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência constante e igual ao valor desejado pelo operador (GEMELLI, 2006). Observa-se na Figura 3.18 (a) uma representação esquemática que descreve uma pilha eletroquímica típica de um ensaio de corrosão que consiste em três eletrodos submersos em um eletrólito. A Figura 3.18 (b) mostra o circuito de um potenciostato básico segundo SHEIR et al. (1994^b).



(a)



(b)

Figura 3.18 – (a) Representação esquemática de um dispositivo de medida de curvas de polarização potencioestática ou galvanostática. Adaptação de TAIT, 1994; (GEMELLI, 2006). (b) Circuito de um potenciostato básico. Adaptação de SHEIR, 1994^b.

Este método de ensaio de ciclo duplo utiliza as mesmas condições do ensaio de ciclo simples, porém tanto o seu ciclo de varrimento potenciocinético como a preparação da superfície da amostra para o ensaio, são diferentes. Ao contrário de iniciar o ensaio num potencial em que o material já se encontra no estado passivo, no presente método, a amostra é polarizada potenciocineticamente, a partir do potencial de corrosão, até um potencial em que a mesma, fica passivada e, em seguida, a direção de varrimento é invertida e, a amostra é polarizada com a mesma velocidade de varrimento, de volta ao potencial de corrosão. Obtêm-se assim duas curvas com pico. Nas curvas de polarização anódica (obtida a partir do potencial de corrosão até o potencial de passivação), a densidade de corrente do pico é designada como I_a , enquanto na polarização catódica, que é uma curva de reativação, tem-se a densidade de corrente de pico I_r . Neste método, a medida do grau de sensitização é normalmente feita por meio da relação entre as duas correntes de pico, isto é, pela relação I_r/I_a , como pode ser observado na Figura 3.19 (SEDRIKS, 1996; WOLYNEC, 2003).

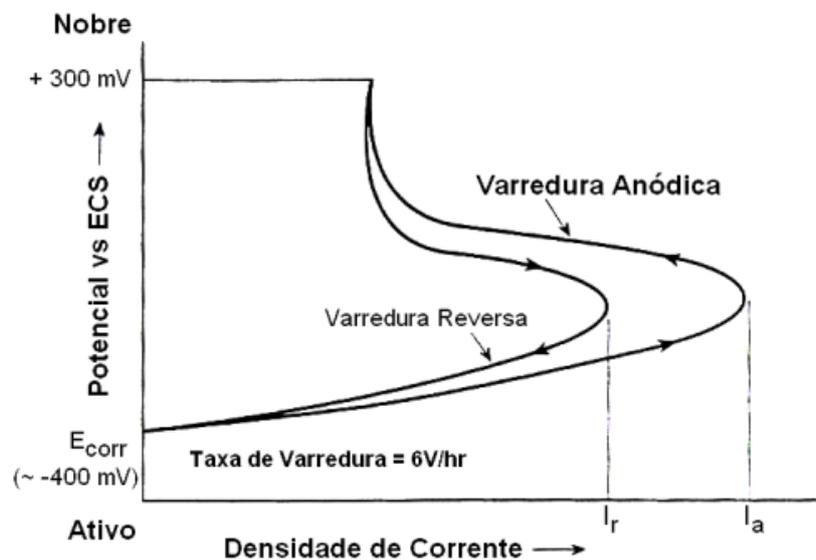


Figura 3.19 – Representação esquemática de curva de reativação eletroquímica potenciocinética de duplo *loop*. Adaptação de SEDRIKS, 1996.

O emprego do ensaio de polarização anódica dispensa um polimento mais acurado da amostra, sendo suficiente a utilização de uma lixa com granulometria 100, enquanto no ensaio de ciclo simples o polimento requerido é até a pasta de diamante de 1µm. A polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra e, além disso, ela dissolve as inclusões não metálicas que podem induzir a corrosão por pite (WOLYNEC, 2003).

3.7 – Ensaio por Imersão

Os métodos de avaliação da sensitização, suscetibilidade ao ataque intergranular, podem ser por imersão, como estão descritos, por exemplo, nas normas ASTM A262-86 (Prática A), para aços inoxidáveis austeníticos e ASTM A763-93 (Prática W), para ferríticos (ASTM, 1993; ASTM, 1999).

A Prática A da Norma ASTM A262-86 e Prática W da Norma ASTM A763-93 apresentam o procedimento para realização do ataque metalográfico em ácido oxálico, que é capaz de revelar a presença de fases ricas em cromo, tais como os carbonetos de cromo. Estas práticas são utilizadas para aceitação do material, mas a sua rejeição deve ser decidida em conjunto com métodos de avaliação descritos em outras práticas, as quais muitas vezes são lentas e destrutivas, incluindo ensaios de perda de massa e deformação por dobramento (ASTM, 1993; ASTM, 1999).

A Prática W da Norma ASTM A 763 – 93, que detecta a suscetibilidade ao ataque intergranular pela classificação da microestrutura para análise de certos aços inoxidáveis ferríticos, é um método rápido de identificação, por simples ataque eletrolítico das amostras de certas ligas ferríticas que são, ou não, suscetíveis à corrosão intergranular associada com a precipitação de carboneto de cromo. A Prática W é usada como um ensaio ilustrativo para evitar a necessidade, no caso de amostras aceitáveis, de ensaios mais demorados requeridos pelas Práticas X, Y e Z (ASTM, 1999).

De acordo com a Prática W, as amostras polidas devem ser atacadas eletroliticamente em solução aquosa contendo 10% de ácido oxálico, a 1A/cm² durante 1,5 minutos. Esta pode ser realizada com aparelhos de ataque eletrolítico pelo ajuste de resistência variável até a leitura do amperímetro em amperes iguais à área da amostra (em centímetros quadrado) imersa. A imersão de um gancho para apoiar a amostra na solução do ataque deve ser evitada. A temperatura da solução, que aumenta durante o ataque, deve ser mantida abaixo de 50°C através do uso de dois “beckeres” de ácido, onde, um deles pode ser resfriado enquanto o outro está em uso (ASTM, 1999). As amostras são atacadas com ácido oxálico durante, aproximadamente, 90 segundos, dependendo das microestruturas reveladas.

Após os ataques, as amostras devem ser enxaguadas em água corrente quente (a água fria, normalmente empregada, prejudica a rápida evaporação do álcool durante a secagem, produzindo pequenas auréolas e causando a formação de manchas circulares) e, em seguida, com acetona ou álcool para evitar a cristalização do ácido oxálico na superfície atacada durante a secagem com secador de ar, então, é feita a análise microestrutural das mesmas (ASTM, 1999; COLPAERT, 1986).

- **Classificação das estruturas atacadas**

»» Estruturas aceitáveis indicando resistência ao tipo de ataque intergranular são classificadas em:

- Estrutura em degraus: degraus somente entre grãos, nenhuma vala nos contornos de grão;
- Estrutura mista: algumas valas nos contornos de grão em adição aos degraus, mas nenhum único grão completamente envolvido por valas.

»» Estruturas inaceitáveis exigem ensaios adicionais (Práticas X, Y ou Z):

- Estrutura de vala: um ou mais grãos completamente envolvidos por valas.

A realização de ensaios eletroquímicos específicos torna-se necessária devido ao exame metalográfico, após o ataque eletrolítico, não ser capaz de detectar, quantitativamente, a suscetibilidade à corrosão intergranular. Estes métodos eletroquímicos têm algumas vantagens em relação aos métodos de imersão normalizados, pelo fato de que são mais rápidos, econômicos e, mais precisos, pois conseguem avaliar o grau de sensitização do aço e não apenas responder se o aço está ou não sensitizado (PIRES et al., 2002).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais e métodos empregados nesse trabalho.

4.1 – Materiais Utilizados

A partir de chapas de aços inoxidáveis ferríticos, com espessuras de aproximadamente 1mm, no estado de entrega, foram retiradas amostras para análises e ensaios. Os aços analisados foram do tipo: AISI 444, AISI 439, AISI 430 e P430.

- AISI 444 – Aço estabilizado (Ti, Nb) e Mo
- AISI 439 – Aço estabilizado (Ti, Nb)
- AISI 430 – Aço não estabilizado
- P430 – Aço semi-estabilizado (AISI430 com composição química alterada)

Para a realização dos ensaios, foram cortadas amostras quadradas de tamanhos aproximados de 80mm de lado e amostras circulares com diâmetro de 10mm. A composição química dos aços pode ser observada na Tabela 4.1. As Tabelas 4.2 a 4.5 apresentam as propriedades mecânicas dos aços.

Tabela 4.1 – Composição química dos aços (% peso)*

AÇOS	C	Cr	Mo	Nb	Ti	Ni	Mn	Si	P	N ₂ (ppm)
P430 ^(*)	0,024	16,160	0,019	0,026	0,106	0,170	0,260	0,350	0,028	231
AISI 444	0,009	17,680	1,810	0,170	0,140	0,200	0,140	0,360	0,027	118
AISI 430	0,049	16,160	0,016	0,016	0,010	0,200	0,400	0,310	0,028	482
AISI 439	0,010	17,230	0,020	0,190	0,180	0,180	0,170	0,440	0,025	118

^(*) - Aço AISI 430 com composição química modificada.

Onde, **ppm**: partes por milhão

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas do aço AISI 430*

Tração				Dureza	Estampagem
Espessura (mm)	LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	AT (%)	HR _B	Ensaio Erichsen (espessura 0,5mm)
0,4 - 0,6	340	506	29	81	8,02
0,7 - 0,9	316	487	30	79	
1,0 - 1,2	434	526	27	81	
AISI 430	205	450	22	89	

Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas do aço P430*

Tração				Dureza
Espessura (mm)	LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	AT (%)	HR _B
0,4 - 0,6	338	460	30	79
P430	205	450	22	89

Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas do aço AISI 439*

Tração				Dureza
Espessura (mm)	LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	AT (%)	HR _B
0,4 - 0,6	338	480	29	78
0,7 - 0,9	286	452	34	74
1,3 - 1,6	290	434	36	72
AISI 439	205	450	22	89

Tabela 4.5 – Propriedades mecânicas do aço AISI 444*

Tração				Dureza
Espessura (mm)	LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	AT (%)	HR _B
0,4 - 0,6	354	521	28	79
1,3 - 1,6	318	481	35	82
AISI 444	275	415	22	89

Onde,

LE_{0,2%} - limite de escoamento;

LR - limite de resistência;

AT - alongamento percentual; (CP, L = 50,8mm)

HR_B - dureza Rockwell B.

4.2 - Métodos

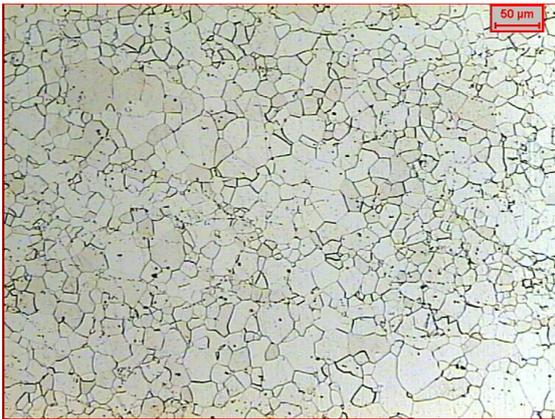
A seguir serão apresentados os métodos empregados nesse trabalho.

4.2.1 – Análises metalográficas

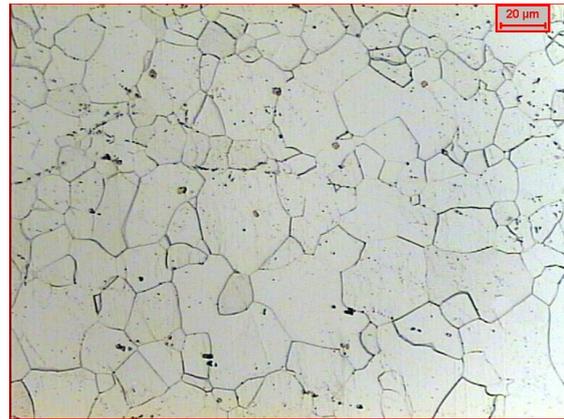
Antes das análises metalográficas foram realizados tratamentos térmicos, que consistem essencialmente em aquecer o material a uma determinada temperatura e resfriá-lo em determinadas condições, em forno do tipo mufla, à temperatura de 900°C para os aços P430 e AISI 430, e à 950°C para os aços AISI 444 e AISI 439, durante 10 e 20 minutos. As amostras tratadas termicamente foram, em seguida, resfriadas ao forno, ao ar, em óleo, água e nitrogênio líquido comercial. Estes procedimentos visaram estabelecer diferentes graus de sensibilização nas amostras. Foram realizados tratamentos térmicos em aproximadamente 250 amostras.

O exame metalográfico identifica o material sob o ponto de vista de sua estrutura, procurando relacioná-la às propriedades físicas, composição, processo de fabricação, etc., de modo a poder esclarecer, ou prever seu comportamento numa determinada aplicação (VOORT, 1984). O exame pode ser feito a olho nu (exame macrográfico ou macrografia) ou com o auxílio de um microscópio (exame micrográfico ou micrografia). Estes exames são feitos em seções do material, polidas e atacadas com reativos adequados (COLPAERT, 1986). As amostras de aços inoxidáveis foram submetidas à corte, embutimento, lixamento até granulometria 600 e então foram ensaiadas através das técnicas de reativação eletroquímica e ataque eletrolítico.

Para revelação da microestrutura das amostras de aços utilizadas neste trabalho, após as etapas de lixamento e polimento em pasta de diamante de 9µm e 3µm, utilizou-se o reativo Vilella (uma parte de HNO₃ concentrado, duas partes de HF concentrado e três partes de glicerina). As Figuras 4.1 a 4.4 mostram as microestruturas dos aços inoxidáveis estudados, no estado de entrega.

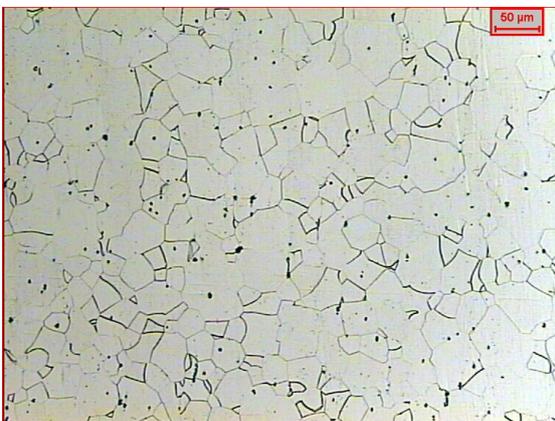


(a)

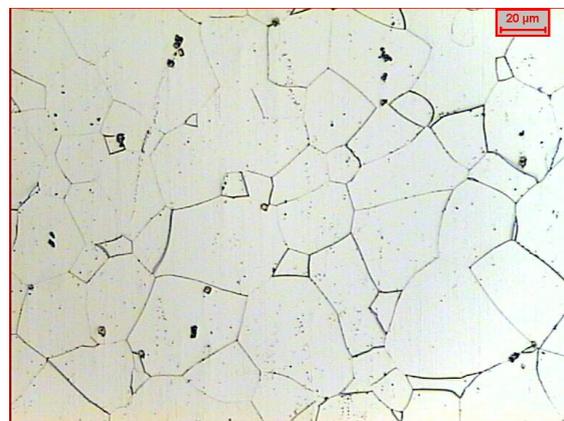


(b)

Figura 4.1 - Microestrutura de um aço P430; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.

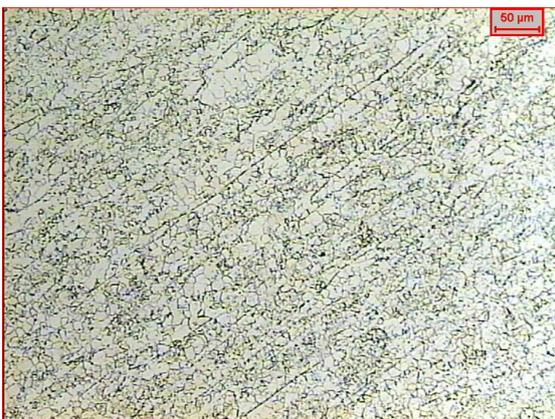


(a)



(b)

Figura 4.2 - Microestrutura de um aço AISI 444; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.

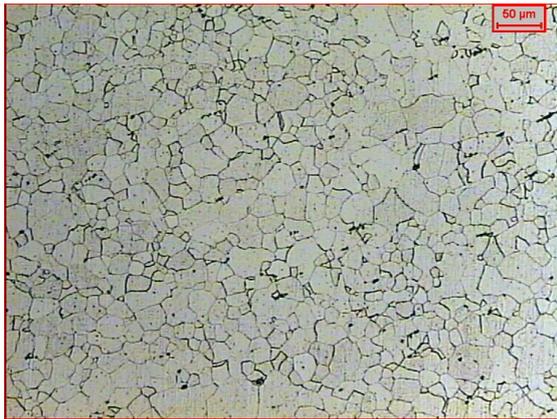


(a)

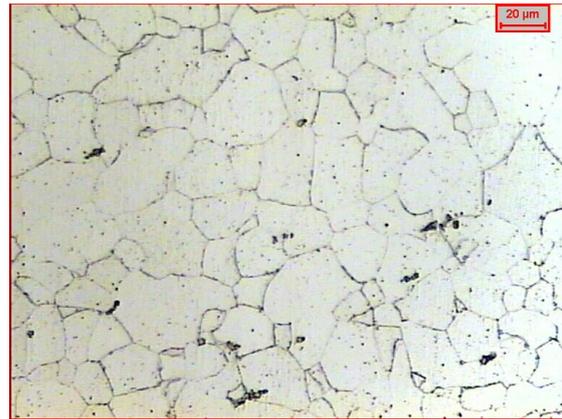


(b)

Figura 4.3 - Microestrutura de um aço AISI 430; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.



(a)



(b)

Figura 4.4 - Microestrutura de um aço AISI 439; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.

Através da análise metalográfica, pode-se notar, por exemplo, para o aço P430 (Figura 4.1) a presença de figuras de corrosão. E ainda, diferentes tamanhos de grão, granulometria maior para o aço AISI 444 (Figura 4.2), e, menor para o aço AISI 430 seguida de inclusões (Figura 4.3). Para o aço AISI 439, pode-se observar pouca variação no tamanho de grão (Figura 4.4).

4.2.2 – Ensaios de polarização potenciodinâmica

Para o levantamento das curvas de polarização, adotou-se o método potenciodinâmico, onde o potencial foi aplicado continuamente de $250\text{mV}_{\text{ecs}}$, abaixo do potencial de corrosão, até o potencial de $1600\text{mV}_{\text{ecs}}$, correspondendo a regiões de altos potenciais, com uma velocidade de varredura de $0,166\text{mV/s}$. Os ensaios foram realizados em corpos-de-prova lixados até #600 e, em solução aquosa normalmente aerada, condição normalmente encontrada na prática, contendo $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$. Foram levantadas, aproximadamente, 5 curvas para cada aço, dependendo da resposta do mesmo, totalizando um mínimo de 20 ensaios.

Empregou-se um sistema eletroquímico utilizando célula plana, de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de calomelano saturado

e contra-eletrodo de platina). Deixou-se estabilizar o potencial de corrosão (E_{corr}) até 3600 segundos, antes de polarizar o sistema.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados com o intuito de caracterizar, eletroquimicamente os diferentes sistemas (metal/meio).

Para este ensaio foi utilizado o aparelho potenciostato/galvanostato EG&G-PAR, modelo 273A (ligado a um microcomputador) controlado via software SoftCorr III, com placa de aquisição de dados - IE488.

4.2.3 – Ensaios de reativação eletroquímica

Assim como os ensaios de polarização potenciodinâmica, ensaios por reativação eletroquímica potenciocinética (EPR) foram realizados em um potenciostato/galvanostato PAR, modelo 273A. Empregou-se o método de duplo *loop* (DL-EPR). A Figura 4.5 mostra o sistema utilizado para ensaios eletroquímicos.



Figura 4.5 – Sistema utilizado para ensaios eletroquímicos.

O método DL-EPR foi realizado utilizando-se aproximadamente 300ml de solução aquosa normalmente aerada contendo 0,5M H₂SO₄, preparada a partir de reagente padrão analítico e água destilada, a temperatura ambiente. Nesta prática, 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_{corr}) até 300mV_{ecs} (zona de passivação). Posteriormente, 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 1,67mV/s (6V/h) de acordo com a Norma ASTM G 108 (1999). A área ensaiada das amostras foi de 1cm².

Ao término dos ensaios foram obtidos os valores de densidade de corrente anódica máxima I_a (processo de ativação), e a densidade de corrente anódica 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 . Para cada condição foram feitos, aproximadamente, 10 ensaios, totalizando um mínimo de 400 ensaios.

4.2.4 – Ensaios por imersão

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

Após ataque com ácido oxálico, foi realizada análise microestrutural através de um microscópio ótico, marca LEICA, com analisador de imagens QWIN550.

Foram realizados, aproximadamente, 4 ensaios para cada aço, dois tempos de aquecimento (10 e 20 minutos), cinco resfriamentos diferentes, totalizando, 160 ensaios.

A Figura 4.6 mostra o equipamento empregado para ataque eletrolítico.



Figura 4.6 – Equipamento para ataque eletrolítico utilizado na Prática W (Norma ASTM A763-93), ataque com ácido oxálico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados para os sistemas analisados após Prática W, ensaios de polarização potenciodinâmica e, ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética na versão duplo *loop* (DL-EPR).

5.1 – Ensaios por Imersão (Prática W – Norma ASTM A763-93)

As Figuras 5.1 a 5.8 mostram fotomicrografias de CPs dos aços P430, AISI 430, submetidos a tratamentos térmicos a 900°C e AISI 444 e AISI 439 a 950°C, durante 10 e 20 minutos. As amostras de aço P430 e AISI 430 resfriadas ao ar (Figuras 5.1 e 5.2) e água (Figuras 5.3 e 5.4) apresentaram resultados com ataques diferentes, onde alguns contornos de grão apresentaram maior incidência de precipitados em toda sua extensão, alguns em menor proporção e outros uma quantidade mínima. Já para as amostras de aços AISI 444 e AISI 439 (Figuras 5.5 a 5.8), pode-se observar que não houve sensitização, o que também foi observado para os tratamentos térmicos, durante 10 e 20 minutos, em todos os tipos de resfriamentos (forno, ar, óleo, água e nitrogênio líquido).

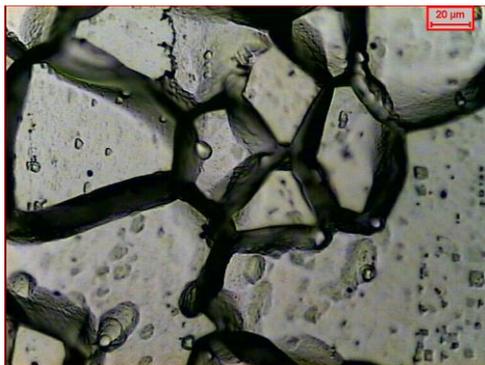


Figura 5.1 - Microestrutura de um aço P430; 900°C 10 minutos; resfriado ao ar; após Prática W; 500X.

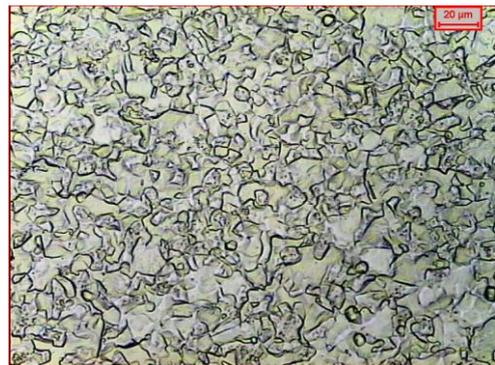


Figura 5.2 - Microestrutura de um aço AISI 430; 900°C 10 minutos; resfriado ao ar; após Prática W; 500X.

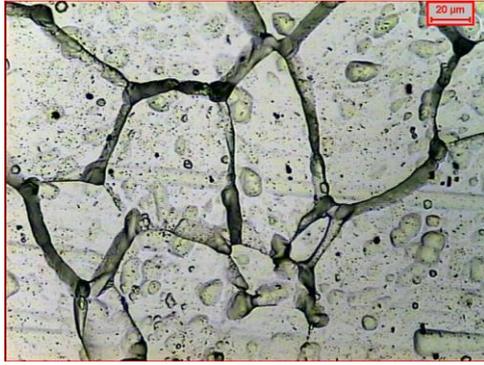


Figura 5.3 - Microestrutura de um aço P430; 900°C 10 minutos; resfriado em água; após Prática W; 500X.



Figura 5.4 - Microestrutura de um aço AISI 430; 900°C 10 minutos; resfriado em água; após Prática W; 500X.

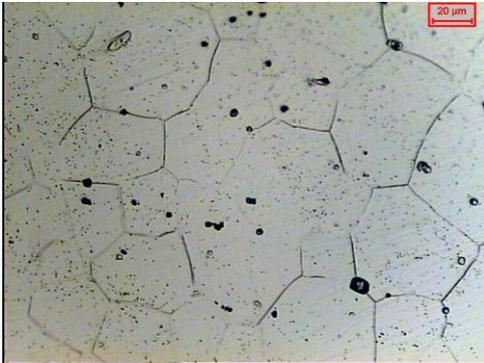


Figura 5.5 - Microestrutura de um aço AISI 444; 950°C 20 minutos; resfriado em nitrogênio líquido; após Prática W; 500X.

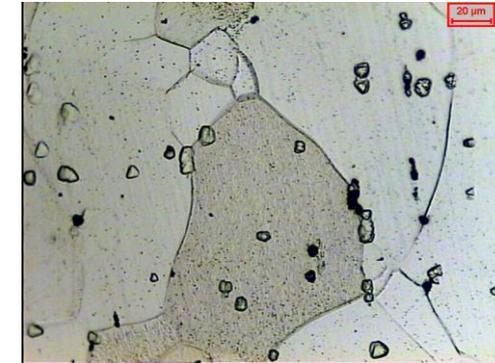


Figura 5.6 - Microestrutura de um aço AISI 439; 950°C 20 minutos; resfriado em nitrogênio líquido; após Prática W; 500X.

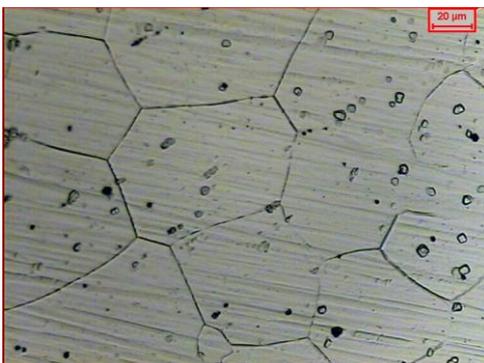


Figura 5.7 - Microestrutura de um aço AISI 444; 950°C 20 minutos; resfriado em ar; após Prática W; 500X.

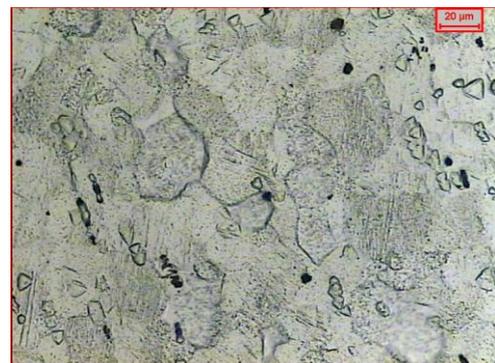


Figura 5.8 - Microestrutura de um aço AISI 439; 950°C 20 minutos; resfriado em ar; após Prática W; 500X.

Nota-se nas Figuras 5.1 a 5.4, a existência de valas devido ao ataque em decorrência da precipitação de carbonetos de cromo. Este comportamento também foi observado por GIRALDO et al. (2004^a) que utilizaram um aço inoxidável ferrítico UNS S43000, tratado termicamente a 1.200°C, durante 20 minutos. Observaram que o resfriamento em água revelou grãos de ferrita recristalizados, com contornos de grão atacados com diferentes intensidades na mesma amostra; alguns contornos de grão apresentaram valas profundas, algumas mais rasas e, ainda, outros, com apenas um leve ataque. Outra característica importante, é que não encontraram nenhum grão totalmente envolvido por valas. Eles notaram que o resfriamento em água produziu microestruturas totalmente ferríticas.

O aço P430 (Figuras 5.1 e 5.3), por ser estabilizado ao Ti, deveria apresentar um tamanho de grão mais refinado. No entanto, o que se observa é um TG relativamente grande. Provavelmente o Ti não refinou o aço satisfatoriamente e isto pode ter ocorrido na etapa de tratamento térmico de recozimento (temperatura de aproximadamente 950°C) do aço.

GIRALDO et al. (2004^a), observaram também maior sensitização para resfriamento ao forno, foram encontradas valas em contornos de grão da ferrita e em contornos ferrita/austenita, o que indicava a ocorrência de precipitação de carbonetos de cromo. Além disso, no caso do resfriamento ao forno, encontraram grãos totalmente envolvidos por valas, o que justificou o encaminhamento das amostras para outras Práticas (X, Y ou Z), visto que, as já ensaiadas pela Prática W não seriam aceitas pelos critérios da Norma ASTM A763-93.

Para o caso de resfriamento em água, notou-se um ataque intermediário entre os resfriamentos ao ar e ao forno, no aço P430, sendo maior ao ar, para aquecimento ao forno durante 20 minutos.

Já o aço AISI 430 apresentou intensidade de ataque semelhantes em ambos os resfriamentos, ar e água, o que dificultou uma análise mais detalhada da microestrutura em microscópio ótico.

MAGRI et al. (1995) analisaram um aço AISI 410 comercial (martensítico), temperado em óleo a partir de 975°C e revenido em diversas temperaturas entre 300°C e 650°C. Realizaram ataques em ácido oxálico, segundo a Prática A da norma ASTM A 262-86. Constataram que este método não pode diferenciar um material sensitizado de outro que sofreu processo de recuperação, onde os carbonetos ainda estão precipitados em contornos, mas a zona empobrecida em cromo não existe mais, isto porque a Norma ASTM A 262-86 não especifica o potencial a ser aplicado ao corpo-de-prova ensaiado, mas, a densidade de corrente que deve situar-se em 1A/cm². Este método, portanto, não pode fornecer o grau de sensitização do aço martensítico.

Foi realizada a quantificação, através de metalografia quantitativa, de algumas amostras sensitizadas. No entanto, em decorrência da grande presença de heterogeneidades (ataque excessivo, figuras de corrosão, etc.), que, dificultou o diagnóstico de interpretação pelo analisador de imagens (software QWIN550) empregado, os resultados não foram apresentados neste trabalho.

5.2 – Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

A partir do potencial de corrosão de 250mV_{ecs} abaixo do potencial, E_{corr} , efetuou-se o levantamento da curva de polarização dos aços inoxidáveis. Estes ensaios de polarização potenciodinâmica complementam e confirmam o potencial estabelecido nos ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética, versão duplo *loop*. Os ensaios de polarização potenciodinâmica, realizados em solução aquosa normalmente aerada contendo 0,5M H₂SO₄, caracterizam eletroquimicamente o material. Foram realizados, aproximadamente, 5 ensaios para cada aço.

As Figuras 5.9 a 5.12 apresentam curvas de polarização potenciodinâmica onde, pode-se observar que os aços são passivados em uma ampla faixa de potencial de, aproximadamente, 1250mV_{ecs} (de -250 a 1000mV_{ecs}). Acima do potencial em torno de 1V observa-se um grande aumento na densidade de

corrente de corrosão, provavelmente em decorrência da evolução de oxigênio, o que caracteriza o fenômeno de transpassivação.

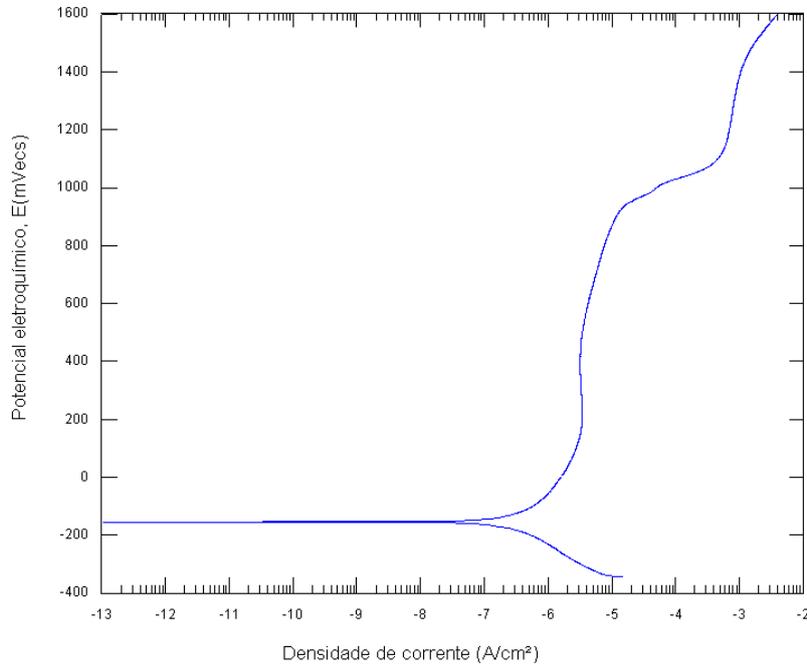


Figura 5.9 - Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço AISI 444 0,5M H₂SO₄; 0,166mV/s; temperatura ambiente.

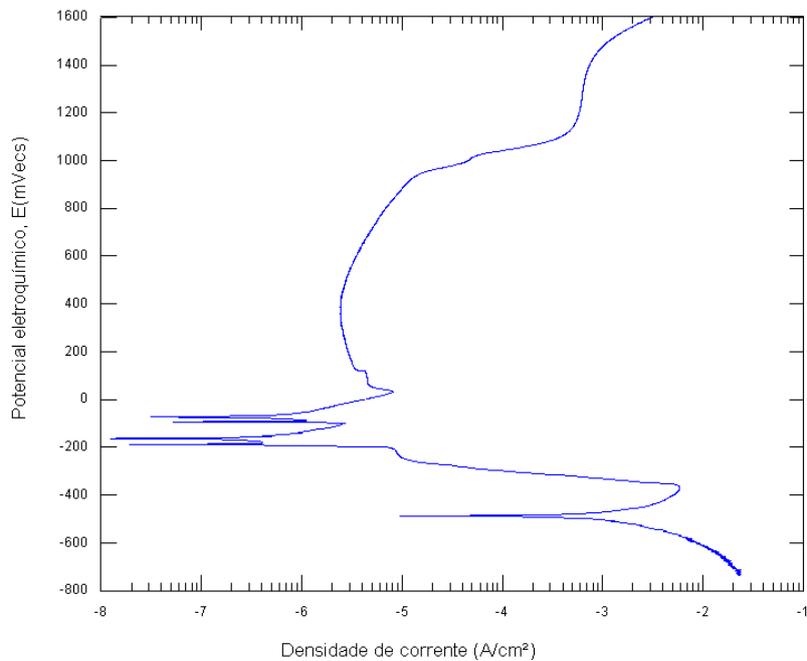


Figura 5.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço P430 0,5M H₂SO₄; 0,166mV/s; temperatura ambiente.

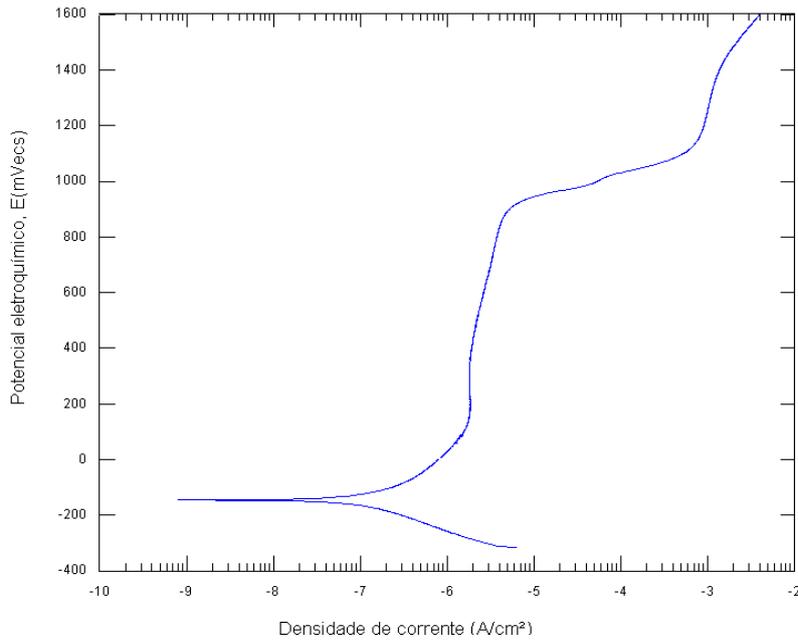


Figura 5.11 - Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço AISI 439
0,5M H₂SO₄; 0,166mV/s; temperatura ambiente.

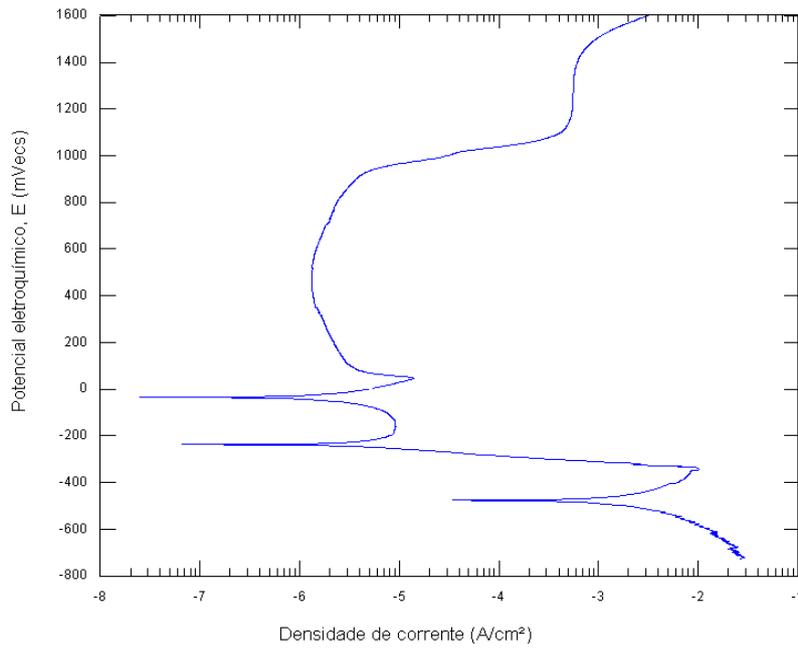


Figura 5.12 - Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço AISI 430
0,5M H₂SO₄; 0,166mV/s; temperatura ambiente.

As curvas dos aços P430 e AISI 430 (Figuras 5.10 e 5.12) mostraram dois joelhos de densidade de corrente, podendo indicar alguma falha ou instabilidade durante o ensaio, ou mesmo uma tentativa inicial do material passivar-se, uma oscilação na região passiva, ou comportamento biestável, quando a curva catódica corta a curva anódica na região passiva e na região ativa [ROBERGE, 1999]. Também é importante salientar os resultados obtidos para os aços AISI 439 e 444 (Figuras 5.9 e 5.11). Curiosamente a taxa de corrosão apresentou-se maior para o AISI 444, que, de acordo com suas propriedades e composição química deveria mostrar-se menor que para o aço AISI 439.

A Tabela 5.1 apresenta alguns parâmetros eletroquímicos dos diferentes sistemas, e, as taxas de corrosão correspondentes.

Tabela 5.1 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Aços	E_{corr} (mVecs)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$R_{\text{mm/ano}}$
P430	-490,8	2924	33,88
AISI 430	-483,4	5467	63,39
AISI 439	-149,5	0,176	0,002
AISI 444	-157,7	0,539	0,006

A densidade de corrente (i_{corr}), o potencial de corrosão (E_{corr}) e, a taxa de corrosão em milímetros por ano ($R_{\text{mm/ano}}$), foram calculados (Tabela 5.1) pelo software SoftCorr III que, utilizou análise de Tafel para obtenção dos resultados.

De acordo com a Tabela 5.1, podemos notar que o aço inoxidável ferrítico AISI 444, estabilizado ao molibdênio, curiosamente, apresenta, em meio ácido (ácido sulfúrico), um desempenho pior que o aço AISI 439, que não possui o Mo como elemento estabilizante. Isto pode ter ocorrido devido ao meio de 0,5M H_2SO_4 sem presença de cloreto. O aço AISI 439 possui um teor de Si um pouco maior que o aço AISI 444, sendo que, o Si também estabiliza o filme passivo.

Ainda na Tabela 5.1, pode-se observar que os aços AISI 430 e P430 apresentam comportamento inferior aos aços AISI 444 e 439, com taxas de corrosão bastante elevadas. O aço AISI 430 apresentou comportamento pior que o aço P430, sendo que, o primeiro contém em sua composição química maior quantidade de Mn e C e menor quantidade de Ti.

5.3 – Ensaios de Reativação Eletroquímica Potenciocinética (DL-EPR)

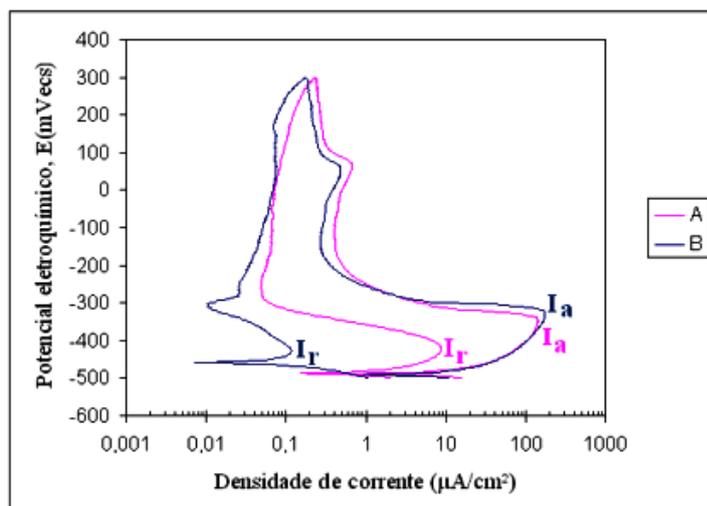
Observou-se que as amostras, após a Prática W, apresentaram intensidades de ataque diferenciadas, o que revela a presença de diferentes quantidades de carbonetos de cromo precipitados nos contornos de grão, porém, pouco se pode concluir sobre o grau de sensitização das amostras. Para isso, foram realizados ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética do tipo Duplo Loop (método DL-EPR), dos quais, alguns resultados estão apresentados nas Figuras 5.13 a 5.21. No entanto, em alguns casos, observou-se a ocorrência de um segundo máximo de densidade de corrente, que seria outro parâmetro sugerido na literatura (MAGRI, 1995) para se avaliar o grau de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos. Segundo PIRES et al. (2004), este segundo máximo ocorre em amostras que possuem regiões empobrecidas em cromo, e devido a esse fato, não se passivam, ficando suscetíveis à corrosão. Esse comportamento, provavelmente, ocorreu em função da instabilidade do filme passivo. GIRALDO et al. (2003) também observaram esse comportamento, porém empregaram aquecimento a 600°C.

Assim como neste trabalho, MAGRI et al. (1995) constataram que as curvas obtidas no ensaio de reativação potenciocinética (ou potenciodinâmica) pelo método DL-EPR, se mostraram bastantes sensíveis às diferentes condições de tratamentos térmicos impostas ao aço do tipo AISI 410, e, este método, também mostrou-se o mais sensível na detecção de materiais sensitizados, capaz de diferenciar materiais sensitizados de não sensitizados, onde, a razão entre as densidades de corrente dos picos de reativação e polarização anódica é um parâmetro que pode fornecer o grau de sensitização do material.

GIAMPIETRI-LEBRÃO et al. (1999) investigaram a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável UNS S31254 (aço completamente austenítico) na condição solubilizada e tratado termicamente em temperaturas de 350 à 1100°C, variando de 50°C entre elas, por 40 minutos, com resfriamento em água; o comportamento observado foi de sucessivos aumentos e quedas do parâmetro I_r/I_a , sugerindo a ocorrência de sucessivos fenômenos de sensitização seguidos de recuperação, porém, esta recuperação pareceu um tanto precária, pois a tendência geral foi de um aumento do parâmetro I_r/I_a , aumentando a sensitização até 950°C. A partir desta temperatura, a recuperação foi mais acentuada.

Todos os resultados dos ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética, na versão duplo *loop* (DL-EPR), são mostrados em Anexo I.

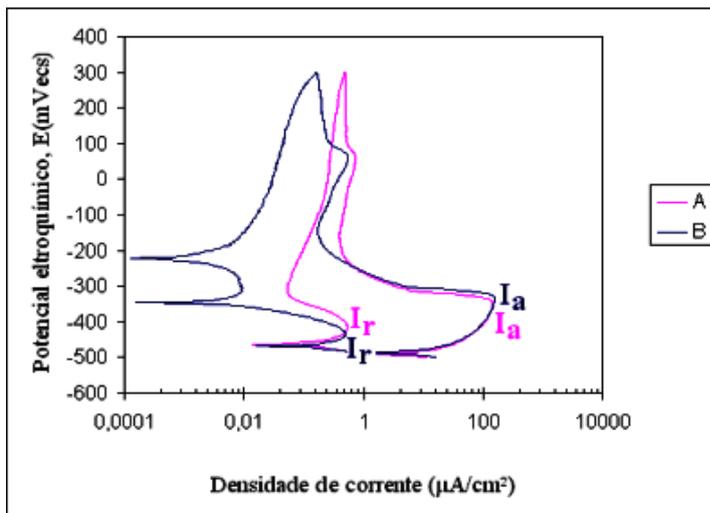
A Figura 5.13 mostra que ocorreu sensitização no aço P430, resfriado ao forno, devido a existência da densidade de corrente de reativação, I_r . Comportamento semelhante também foi observado em condições de resfriamento ao ar e em óleo. O maior grau de sensitização pôde ser constatado no resfriamento ao forno com aquecimento durante 10 minutos e, ao ar durante 20 minutos.



$$GS = 61,17 \times 10^{-3}$$

$$GS = 0,68 \times 10^{-3}$$

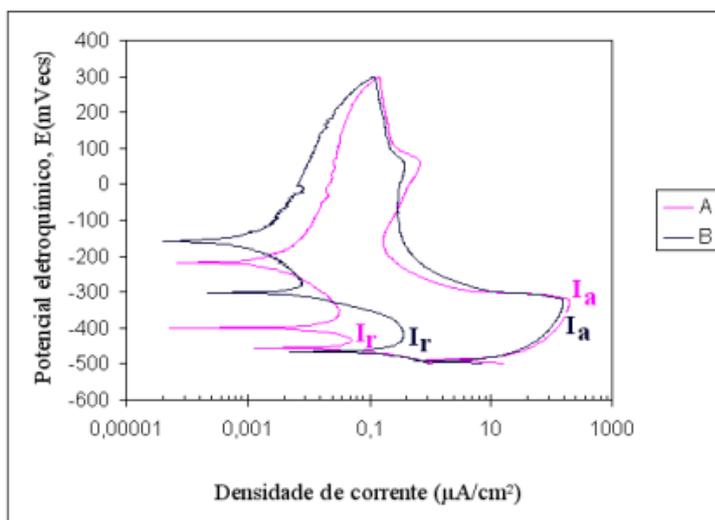
Figura 5.13 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento ao forno após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.



$$GS = 3,87 \times 10^{-3}$$

$$GS = 3,28 \times 10^{-3}$$

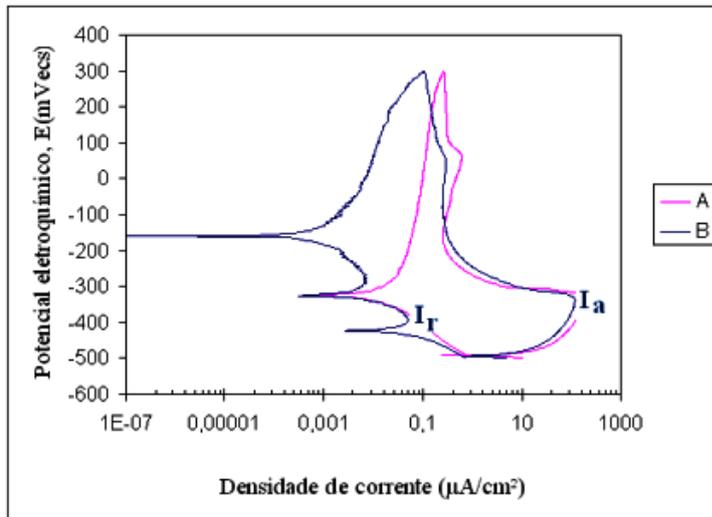
Figura 5.14 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento ao ar após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.



$$GS = 0,26 \times 10^{-3}$$

$$GS = 2,32 \times 10^{-3}$$

Figura 5.15 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento ao óleo após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

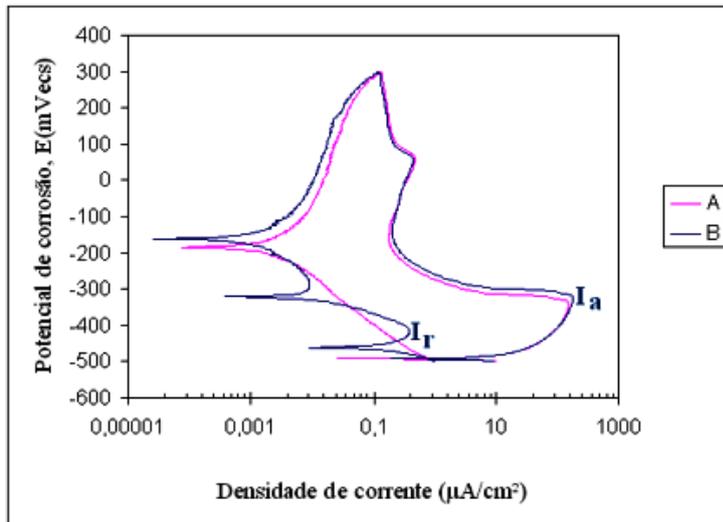


$$GS = 0,41 \times 10^{-3}$$

Figura 5.16 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento em água após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

O aço P430 após resfriamento em água (Figura 5.16), obteve resultado para o grau de sensitização semelhante ao resfriamento em nitrogênio (Figura 5.17). Para o tempo de 10 minutos, Figuras 5.16 (A) e 5.17 (A), em ambos os resfriamentos, não foram observados Grau de sensitização. Para o tempo de 20 minutos, Figuras 5.16 (B) e 5.17 (B), tanto para o resfriamento em água quanto para o resfriamento em nitrogênio, foi constatada a sensitização, um pouco maior para o nitrogênio que para a água, reforçando o processo de instabilidade que ocorre durante o resfriamento em nitrogênio líquido.

O grau de sensitização das amostras de aço inoxidável ferrítico, P430, resfriadas ao forno, ar, óleo, água e nitrogênio líquido, após aquecimento a 900°C durante 10 e 20 minutos, a uma taxa de varredura de 1,67mV/s, foi calculado via software SoftCorr III, através de análise de Tafel.

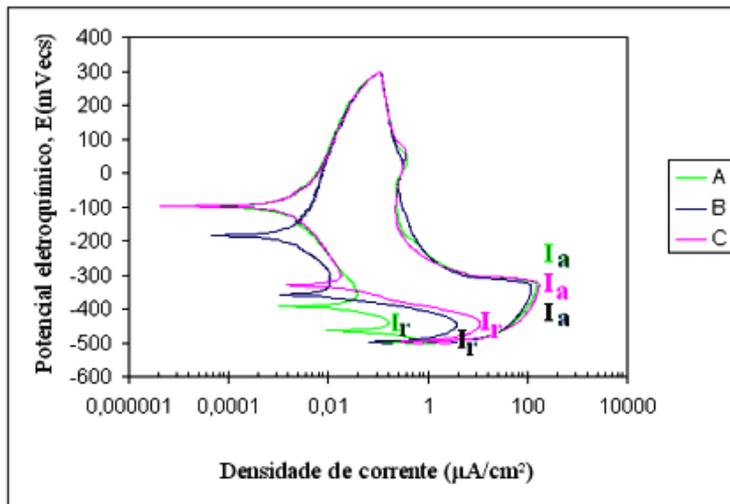


$$GS = 2,12 \times 10^{-3}$$

Figura 5.17 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

Pode-se observar que o aço P430 apresentou sensitização em quase todas as condições de resfriamento e tempo, principalmente quanto ao resfriamento ao forno. Destaca-se o alto grau de sensitização ($61,17 \times 10^{-3}$) para o resfriamento em forno, quando o aço P430 foi aquecido durante 10 minutos (Figura 5.13). No entanto, para a mesma condição, porém em 20 minutos 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 do aço à corrosão. Já o aço AISI 430, apresentou maior grau de sensitização em praticamente todas as condições de resfriamento a que foi submetido após 20 minutos de tratamento térmico (Figuras 5.19) e, resultados, em grande parte, menores para 10 minutos de aquecimento (Figuras 5.18).

Na curva da Figura 5.18, pode-se observar que o menor valor de sensitização é mostrado para o aço AISI 430, resfriado em água, um valor intermediário para o resfriamento em óleo e, um maior valor em nitrogênio líquido.



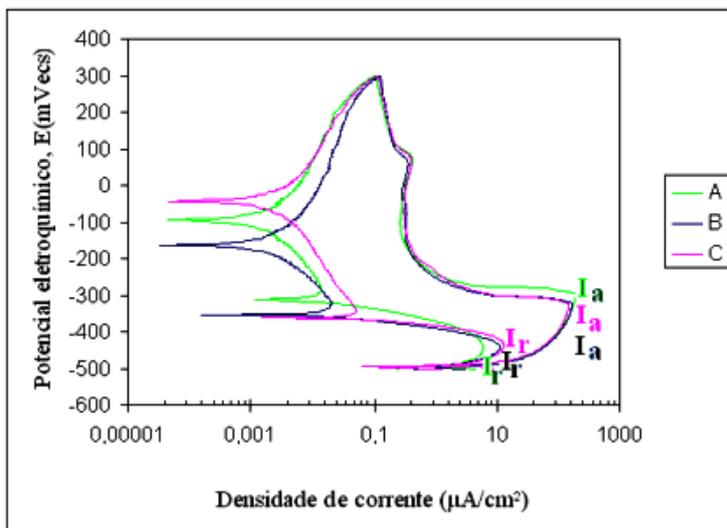
$$GS = 1,09 \times 10^{-3}$$

$$GS = 32,18 \times 10^{-3}$$

$$GS = 66,79 \times 10^{-3}$$

Figura 5.18 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 430/0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” Água, “B” Óleo e “C” Nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 10 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

Também pode ser observado na curva da Figura 5.19, que o menor valor de sensitização do aço AISI 430 encontra-se no resfriamento em água, um valor intermediário em nitrogênio líquido e, para o resfriamento ao forno um valor máximo.



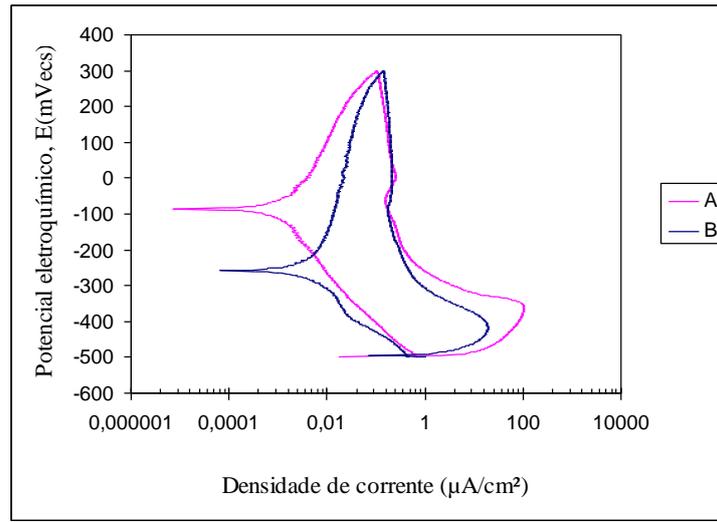
$$GS = 30,94 \times 10^{-3}$$

$$GS = 66,53 \times 10^{-3}$$

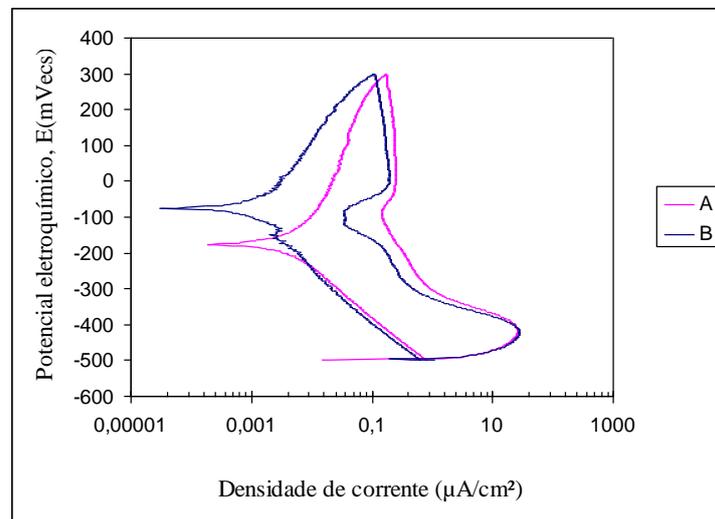
$$GS = 87,89 \times 10^{-3}$$

Figura 5.19 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 430/0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” Água, “B” Nitrogênio líquido e “C” Forno após aquecimento a 900°C durante 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

As Figuras 5.20 e 5.21 mostram as curvas para o aço do tipo AISI 444 e AISI 439, após tratamento térmico a 950°C, em duas condições extremas de resfriamento, forno e nitrogênio líquido. Como não ocorreu o aparecimento do segundo “joelho” na curva durante a reversão, portanto, ausência de I_r , pode-se considerar que praticamente não houve sensitização para ambos os aços. Esse fato pôde ser comprovado com emprego da Prática **W** (ataque com ácido oxálico).

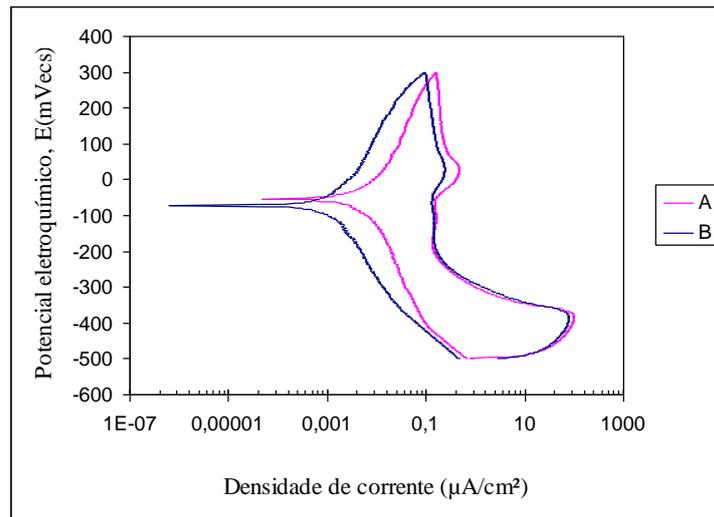


(a)

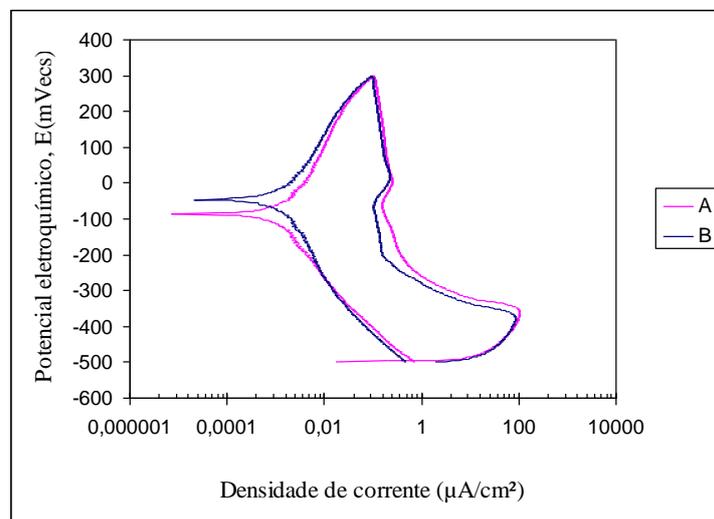


(b)

Figura 5.20 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 444/0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” forno e “B” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.



(a)



(b)

Figura 5.21 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 439/0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” forno e “B” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

Nos aços AISI 444 (Figura 5.20), e AISI 439 (Figura 5.21), após tratamento térmico a 950°C, em todos os resfriamentos (forno, ar, óleo, água e nitrogênio líquido), durante os tempos de 10 e 20 minutos, não foi observado o fenômeno de sensitização.

As curvas levantadas nos ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética (DL-EPR) até o potencial de corrosão (E_{corr}) de $300mV_{ecs}$, podem ser observadas, separadamente, em Anexo I (Figuras 11.1 a 11.8).

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam valores do grau de sensitização dos aços analisados empregando-se o método de reativação eletroquímica potenciocinética, versão duplo *loop* (DL-EPR).

Nota-se que o aço AISI 430 (Tabela 5.2 e 5.3), por não ser estabilizado ao Ti, apresenta um aumento do GS quando submetido a tempo maior (20 minutos) de tratamento térmico. 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 inoxidabilidade do material, indicado pelo menor grau de sensitização do mesmo.

Esse comportamento, de redifusão do cromo, pode explicar o resultado que indica uma diminuição do GS para o aço P430 quando mantido em tempo maior (20 minutos).

Tabela 5.2 - Graus de sensitização dos aços estudados em função do tempo de permanência no forno de 10 minutos, em 900° e 950°C.

Tratamento térmico		Aços	Grau de sensitização (I_r / I_a)				
Tempo	Temperatura		Resfriamentos				
			FORNO	AR	ÓLEO	ÁGUA	N ₂
10 min.	900°C	P430	$61,17 \times 10^{-3}$	$3,87 \times 10^{-3}$	$0,26 \times 10^{-3}$	---	---
	950°C	AISI 444	---	---	---	---	---
	900°C	AISI430	$15,83 \times 10^{-3}$	$43,86 \times 10^{-3}$	$32,18 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$	$66,79 \times 10^{-3}$
	950 °C	AISI 439	---	---	---	---	---

Tabela 5.3 - Graus de sensitização dos aços estudados em função do tempo de permanência no forno de 20 minutos, em 900° e 950°C.

Tratamento térmico		Aços	Grau de sensitização (I_r / I_a)				
Tempo	Temperatura		Resfriamentos				
			FORNO	AR	ÓLEO	ÁGUA	N ₂
20 min.	900°C	P430	$0,68 \times 10^{-3}$	$3,28 \times 10^{-3}$	$2,32 \times 10^{-3}$	$0,41 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^{-3}$
	950°C	AISI 444	---	---	---	---	---
	900°C	AISI430	$87,89 \times 10^{-3}$	$73,07 \times 10^{-3}$	$85,10 \times 10^{-3}$	$30,94 \times 10^{-3}$	$66,53 \times 10^{-3}$
	950 °C	AISI 439	---	---	---	---	---

GIRALDO et al. (2004^b) analisaram um aço inoxidável ferrítico do tipo UNS S43000 solubilizado a 1.200°C, resfriado em água, e tratado isotermicamente a temperaturas entre 500°C e 700°C. Em tempos variados, observaram que a condição solubilizada apresentou um valor de grau de sensitização, $GS = I_r/I_a = 0,0025 \pm 0,0026$. Em temperaturas de 500, 550, 600, 650 e 700°C houve grande variação do GS em função do tempo e temperatura de tratamento térmico. No entanto, a 700°C ocorreu recuperação do aço, indicando baixos valores de GS. No presente trabalho, obteve-se o valor do GS, para o aço P430, com tratamento a 900°C, durante 10 minutos, resfriado ao forno, de 0,0612 e de 0,016 para o aço AISI 430. Portanto, o aço do tipo AISI 430 modificado (P430) apresenta pior desempenho (quando resfriado ao forno), o que pode ser efeito da quantidade de nitrogênio presente na composição química deste aço que tem, praticamente, a metade da quantidade de N₂ presente no aço AISI 430.

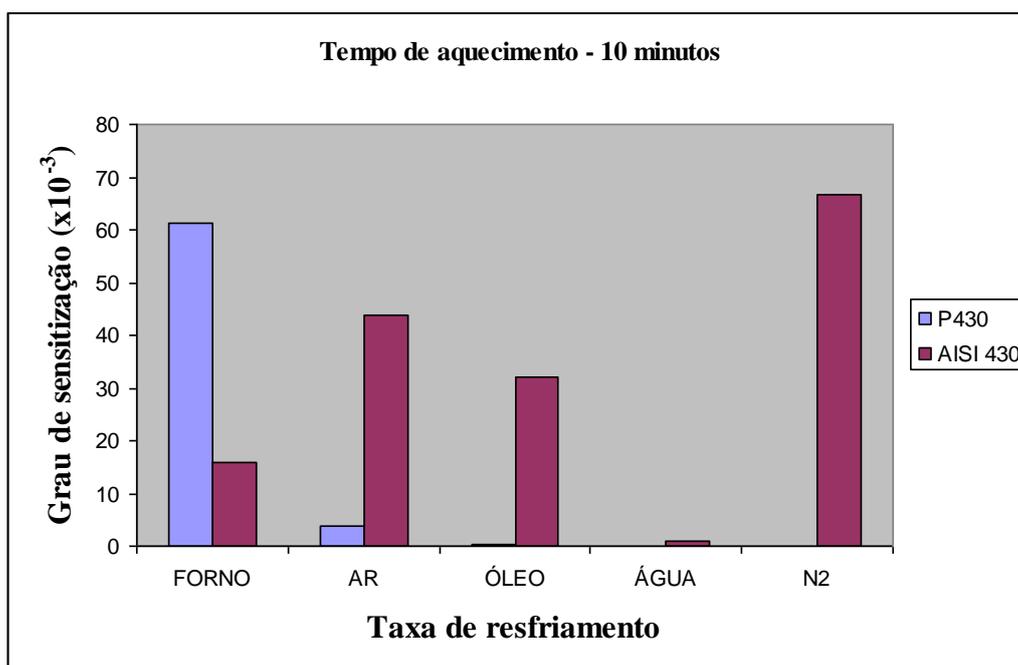
Na avaliação do GS através do resfriamento em nitrogênio líquido foi possível constatar que o aço P430 e AISI 430 apresentaram suscetibilidade à sensitização, embora, em função da presença de uma atmosfera gasosa, o sistema empregado tenha propiciado condições heterogêneas de resfriamento.

LOPES (2004) e LOPES et al. (2005), também observaram uma maior sensibilidade do método DL-EPR para avaliação do grau de sensitização do material. No entanto, apesar de empregarem as mesmas técnicas, utilizaram prática específica para os aços inoxidáveis austeníticos (Norma ASTM A262-86, Prática A), uma vez que o estudo foi em um aço do tipo AISI 304.

GIRALDO et al. (2005) fizeram um estudo para o aço UNS S43000 correlacionando o ensaio de imersão (Prática X – Norma ASTM A763-93) com o ensaio de reativação eletroquímica DL-EPR, e observaram maior grau de sensitização na faixa de temperatura entre 500 e 650°C. Acima de 700°C notaram também que o aço recuperou a resistência à corrosão intergranular, devido, provavelmente, à recuperação do material, onde ocorre a redifusão do cromo para a matriz do grão do material.

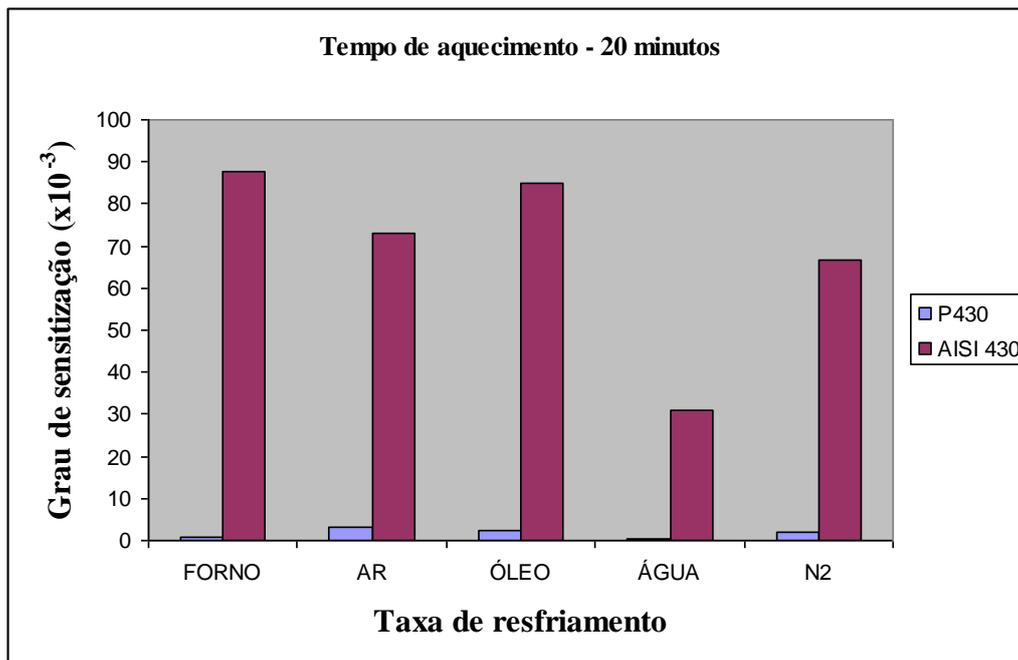
As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam a variação do grau de sensitização dos aços inoxidáveis P430 e AISI 430 em diferentes velocidades de resfriamento, iniciando com uma taxa mais lenta (ao forno) e, aumentando gradativamente até uma velocidade mais rápida (resfriamento em nitrogênio líquido).

Figura 5.22 - Taxa de resfriamento x Grau de sensitização dos aços P430 e AISI 430 em função do tempo de permanência no forno de 10 minutos, a 900°C.



De acordo com a Figura 5.22, pode-se observar que o aço P430 tratado termicamente a 900°C, durante 10 minutos, resfriado ao óleo, água e nitrogênio líquido, apresentaram valores do grau de sensitização nulos e um valor significativo para resfriamento em forno, resultado semelhante pode ser visto no aço AISI 430, resfriado em água, que apresenta um valor próximo a zero. Na Figura 5.23, pode-se observar que o aço P430 tratado termicamente a 900°C, durante 20 minutos, apresentou baixo grau de sensitização nos resfriamentos em forno, ar, óleo, água e nitrogênio líquido, resultado diferente foi encontrado para o aço AISI 430, onde, expressivos valores de sensitização podem ser observados.

Figura 5.23 - Taxa de resfriamento x Grau de sensitização dos aços P430 e AISI 430 em função do tempo de permanência no forno de 20 minutos, a 900°C.



A variação na velocidade de resfriamento das amostras durante tratamento térmico está relacionada com os resultados finais obtidos neste trabalho. No geral, à medida que a velocidade de resfriamento aumentou, reduziu-se o valor do grau de sensitização dos aços.

Objetivando promover a varredura de potenciais em regiões de ataque localizado, foram realizados ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética (DL-EPR) até o potencial de $1.200\text{mV}_{\text{ecs}}$ (correspondendo a regiões de altos potenciais - transpassivação), no entanto, pode-se observar que este procedimento não permitiu avaliar o grau de sensitização dos diferentes sistemas.

A varredura ocorreu partindo do potencial eletroquímico catódico (250mV abaixo do potencial de corrosão) com retorno até o potencial inicial.

A densidade de corrente de reativação não aparece neste tipo de curva, isto porque, em altos potenciais, onde, a água é desestabilizada, a cromita (Cr_2O_3) oxida para CrO_4^{-2} , segundo diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1963).

As curvas de reativação eletroquímica potenciocinética (DL-EPR) em altos potenciais podem ser observadas em Anexo II (Figuras 11.9 a 11.16).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em termos gerais, os aços AISI 444 e 439 mostraram-se mais resistentes à sensitização e conseqüentemente à corrosão intergranular. Os aços AISI 430 e AISI 430 modificado (P430) apresentaram maior sensibilidade à precipitação de carbonetos (ou nitretos) de cromo em seus contornos de grão, sendo que, o aço P430, mostrou-se, praticamente, melhor que o aço AISI 430, que não é estabilizado ao Ti.

Constatou-se que o meio de resfriamento de difícil manipulação, foi por nitrogênio líquido comercial, que necessita de uma técnica mais aprimorada de imersão e permanência no mesmo, sem que o meio externo interfira nos resultados finais, técnica esta, que ainda está sendo aprimorada.

A quantificação das estruturas resultantes do ataque, através de um programa com analisador de imagens, não foi possível devido à grande quantidade de figuras de corrosão sobre a amostra, a quantificação destas estruturas poderia ter um resultado “mascarado”.

As curvas levantadas nos ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética (DL-EPR) até o potencial de $1.200\text{mV}_{\text{ecs}}$, correspondendo a regiões de altos potenciais (transpassivação) não contribuíram para avaliar o grau de sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos, pois, não obteve-se a densidade de corrente de reativação, I_r .

7. CONCLUSÕES

- Observou-se que o aço P430 apresentou maior grau de sensitização quando aquecido durante 10 minutos e resfriado ao forno, o que não foi observado para o tempo de 20 minutos, provavelmente em função da redifusão do cromo, devido a presença de Ti e Nb, que, inibem a sensitização.
- O aço AISI 430 apresentou comportamento pior (com maiores valores no grau de sensitização), diferentemente do aço P430, que é estabilizado ao Ti.
- Os aços dos tipos AISI 444 e AISI 439 não apresentaram sensitização em nenhum dos meios de resfriamento.
- O grau de sensitização do aço P430 analisado variou em função do tempo e temperatura de tratamento térmico. O ataque com ácido oxálico (Prática W - Norma ASTM A 763-93) e o método DL-EPR mostraram variações principalmente no que diz respeito ao tipo de resfriamento.
- Para avaliar o grau de sensitização do material, o método DL-EPR mostrou-se mais sensível que a Prática W. Os parâmetros utilizados neste método foram efetivos na identificação das regiões empobrecidas em cromo produzidas por precipitados em contornos de grão.
- No método DL-EPR foi observado, em alguns casos, um segundo máximo de densidade de corrente.
- O aço AISI 430 apresentou, em alguns resfriamentos, um intenso ataque generalizado quando submetido ao ensaio por imersão (Prática W).
- No geral, os valores do grau de sensitização dos aços AISI 430 e P430 diminuíram ou desapareceram com o aumento da velocidade de resfriamento das amostras durante os tratamentos térmicos.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o grau de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos, utilizando outros tempos de permanência das amostras durante o tratamento térmico;
- Trabalhar a influência do tamanho de grão no fenômeno de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos;
- Utilizar diferentes soluções em ensaios de Reativação Eletroquímica Potenciocinética - EPR (duplo *loop*).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRACO; Associação Brasileira de Corrosão. Endereço do site: www.abraco.org.br/index.htm, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferric Stainless Steels”: A763 - 93. Philadelphia, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels”: A262 – 86, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels”: G108 - 94, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard Test Method for Ball Punch Deformation of Metallic Sheet”: ASTM E643-84, 2000.

ASM METALS HANDBOOK. Corrosion, vol.13, 4ª Edição, 1992.

ASM HANDBOOK; Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, volume 13A, 2003.

ASM INTERNATIONAL; Stainless Steels. 1ª Edição; Editor Davis & Associates, 1994, 577p.

ASM SPECIALTY HANDBOOK, Stainless Steels. 2ª Edição; Editor J. R. Davis, Davis & Associates, 1996.

BAECKMANN, W. V.; SCHWENK, W.; PRINZ, W. Handbook of Cathodic Corrosion Protection; Theory and Practice of Electrochemical Protection Process. 3ª Edição, 1997.

BATISTA, S. L. G.; CAVALCANTI, E. H. S; MATLAKHOV, A. N.; MATLAKHOVA, L. A.; CORRÊA, R.C. Quantificação de Sensitização de um Aço Inoxidável por Métodos Metalográfico e Eletroquímico. 57º Congresso Anual – Internacional da ABM; 22 a 25 de Julho, São Paulo, Brasil, 2002.

CALLISTER Jr., W. D. Material Science and Engineering: An Introduction. 5ª Edição. Editora John Wiley & Sons, 2000.

CÂNDIDO, L. C.; GODEFROID, L. B. Comportamento Mecânico de Materiais – Fratura de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto; Escola de Minas; Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Grupo de Estudo sobre Fratura de Materiais – GEsFraM, 2004.

CÂNDIDO, L. C. Corrosão sob Tensão de Aços Inoxidáveis Duplex em Soluções Aquosas Contendo Cloretos, na Temperatura de Ebulição, através de Diferentes Técnicas Experimentais. Tese de Doutorado – UFMG, 1996, 207p.

CÂNDIDO, L. C. Aços Inoxidáveis – Apostila da Disciplina Aços Especiais I, Departamento de Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.

CARBÓ, H. M. Aço Inoxidável, Aplicações e Especificações, Apostila Assistência técnica ACESITA, 2005.

CARVALHO, J. A. N. Critério para Seleção de Aços Inoxidáveis Gerência do Centro de Pesquisas - ACESITA. Disciplina Aços Especiais - Apostila. Universidade Federal de Ouro Preto; Escola de Minas, 2006.

CHAWLA, S. L.; GUPTA, R. K. Materials Selection for Corrosion Control; Editora ASM International, 1995.

COLPAERT, H. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. 3ª Edição; Editora Edgard Blücher LTDA, 1986.

EVANS, U. R. An Introduction to Metallic Corrosion. 3ª Edição. Editora Edward Arnold, 1981.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion Engineering. 3ª Edição. Editora McGraw-Hill, 1987.

GALVELE, J. R. Corrosion - Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos - Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C.; Editora Eva V. Chesneau, 1979.

GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos. Editora: LTC, 2006.

GENTIL, V. Corrosão. 4ª Edição; Editora LTC, 2003.

GIAMPIETRI-LEBRÃO, S. M.; ALONSO-FALLEIROS, N. Corrosão Intergranular do Aço Inoxidável Austenítico UNS S31254. In: VI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – Núcleo Inóx, 1999, pp. 83-94.

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.

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.

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.

GIRALDO, C. A. S.; ALONSO-FALLEIROS, N. Corrosão Intergranular do Aço Inoxidável Ferrítico UNS S43000: Correlação Entre Ensaio de Imersão e Ensaio de Reativação Eletroquímica DL-EPR. In: 60º Congresso Anual da ABM, 2005, pp. 491-500.

GODEFROID, L. B.; CÂNDIDO, L. C.; MORAIS, W. A. Curso Análise de falhas - ABM; Universidade Federal de Ouro Preto – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Grupo de Estudos sobre Fratura de Materiais – GesFraM, 2006

INOX 2000 - Módulo Geral - ACESITA. Primeiro Seminário Inox - 16 a 20 de outubro, Roças Novas, Tauá, 2000.

JONES, D. A. Principles and Prevention of Corrosion; Editor David Johnstone; Editora Macmillan Publishing Company, 1992.

LOPES, J. A. M. Avaliação de Técnicas Eletroquímicas para Quantificação de Graus de Sensitização de um Aço AISI 304. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação da Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, 2004, 77p.

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.

MAGRI, M.; ALONSO-FALLEIROS, N. Métodos Eletroquímicos para Avaliação da Sensitização em Aços Inoxidáveis Martensíticos. In: 50º Congresso Anual da ABM, 1995, pp. 133-152.

MAGRI, M. Métodos Eletroquímicos para Avaliação da Sensitização no Aço Inoxidáveis Martensítico AISI 410. Dissertação de Mestrado, EPUSP. São Paulo, 1995.

NACE International – Protecting People, Assets, and Environment from the Effects of Corrosion. Site: <http://www.nace.org/nace/index.asp>, 2006.

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.

PIRES, R. F.; FALLEIROS, N. A. Corrosão Intergranular de Aço Inoxidável Ferrítico: Avaliação Através de Método Eletroquímico. Produção em Iniciação Científica da EPUSP, 2002.

POURBAIX, M. Atlas D'équilibres Electrochimiques. Centre Belge D'Étude de La Corrosion (CBELCOR), 1963.

RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu Controle. Editora Hemus, 1996.

REVIE, R. W.; Uhlig, H. H. Uhlig's. Corrosion Handbook, CANMET. Materials Technology Laboratory Ottawa, Ontario, Canada. The Electrochemical Society, Inc. Pennington, New Jersey. 2ª Edição, 2000.

ROBERGE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering. Editora McGraw-Hill, 1999.

SCULLY, J. C. The fundamentals of corrosion; International Series of Monographs on Materials Science and Technology, 3ª Edição, 1990.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels. 2ª Edição, New York, USA John Willey & Sons: Intergranular Corrosion, 1996, 437p.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. Corrosion, Metal/Environment Reactions. 3ª Edição; Editora Butterworth-Heinemann Ltd, 1994. Vol.1, p. 39-43.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. Corrosion, Corrosion Control. 3ª Edição; Editora Butterworth-Heinemann Ltd, 1994. Vol.2, p. 19:134-19:135.

STREICHER, M. A. “Intergranular”. In: BABOIAN, R. (ed.). Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation. Filadélfia, ASTM, 1995. pp. 197-217. Apud WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. EDUSP, 2003, 165p.

TALBOT, D.; TALBOT, J. Corrosion Science and Technology; Editora CRC Press LLC, 1997.

TAIT, W. S. An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists, 1994.

VOORT, G. F. V. Metallography Principles and Practice; Editora McGraw-Hill, 1984.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. EDUSP, 2003, 165p.

WRANGLLEN, G. An Introduction to Corrosion and Protection of Metals - Corrosion Science, 1985. Chapman and Hall Ltd., 985, pp. 288, 1985.

10. PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS COM O TRABALHO

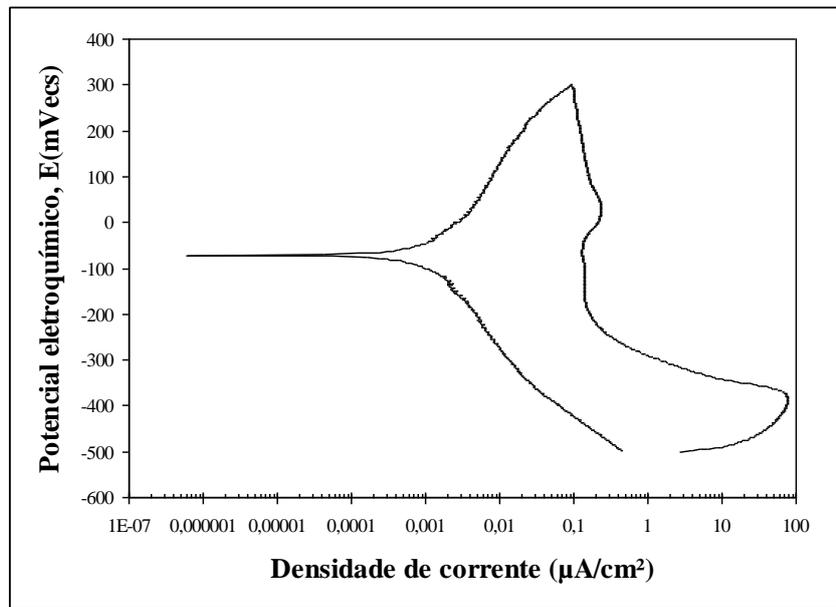
BARBOSA, A. D.; SOUSA, F. M.; CARVALHO, J. A. N.; ARAÚJO, C. R.; CÂNDIDO, L. C. Aplicação de Diferentes Técnicas Eletroquímicas para Avaliação das Condições de Sensitização de Aços Inoxidáveis Ferríticos (AISI: 430; 439; 444). Publicação – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 61º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro - Brasil, 24 a 27 de julho de 2006.

CÂNDIDO, L. C.; BARBOSA, A. D.; GODEFROID, L. B.; CARVALHO, J. A. N.; SOUSA, F. M. Determinação das Condições de Sensitização em Aços Inoxidáveis Ferríticos, com e sem Estabilização, Medidas Através de Diferentes Técnicas Eletroquímicas. Publicação – Congresso Latino Americano de Corrosão – LATINCORR, Fortaleza - Brasil, 21 a 26 de maio de 2006.

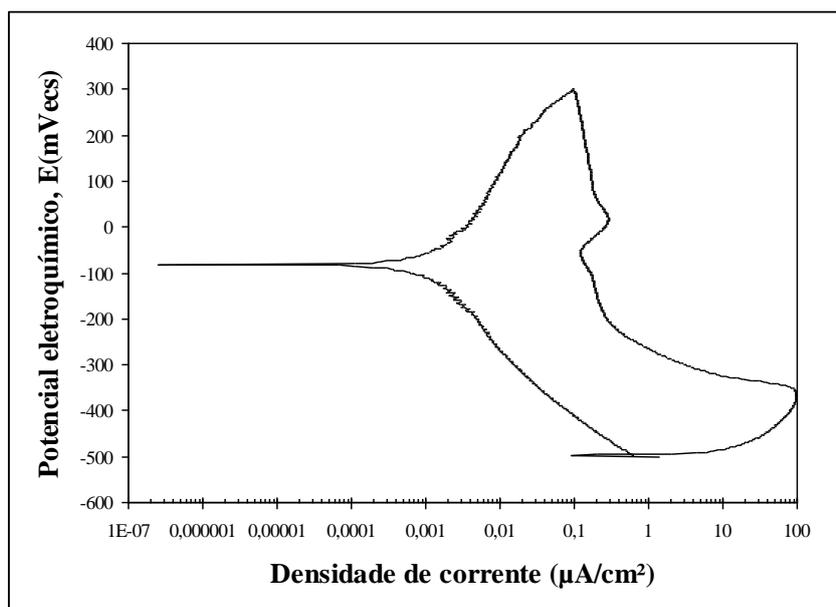
11. ANEXOS

ANEXO I

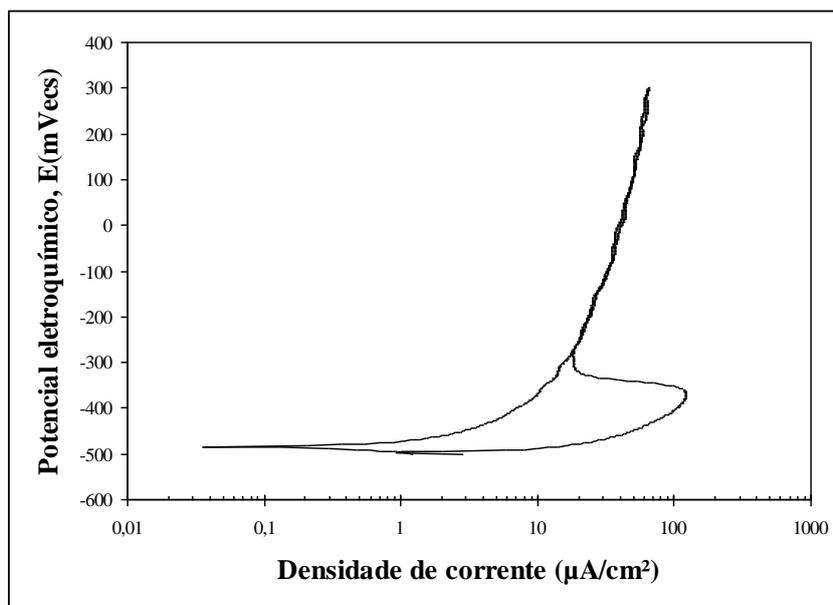
Na Figura 11.1 (a, b, c, d, e) pode-se observar as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 10 minutos.



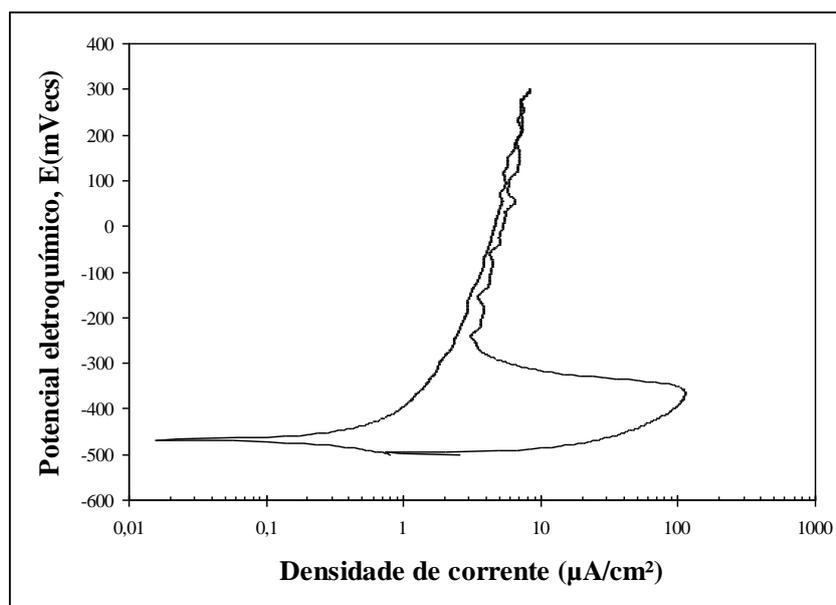
(a)



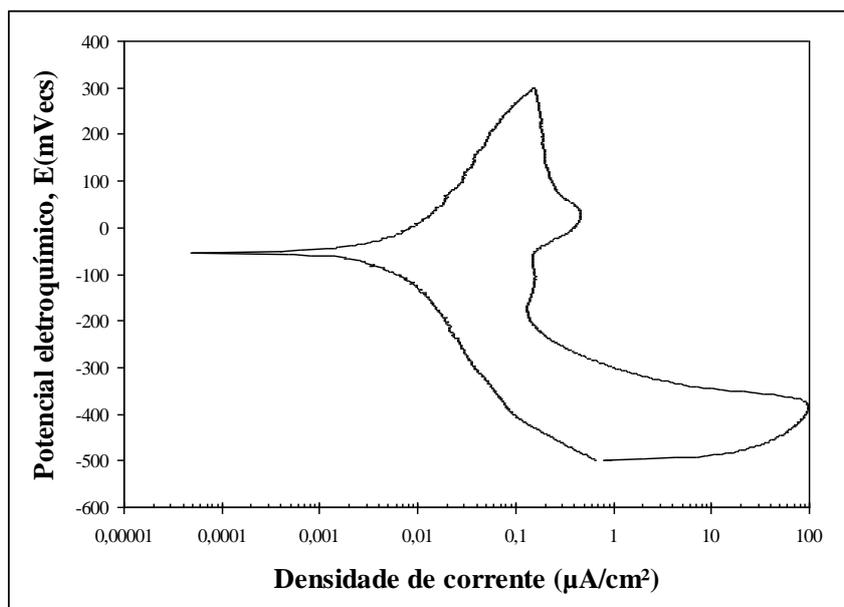
(b)



(c)



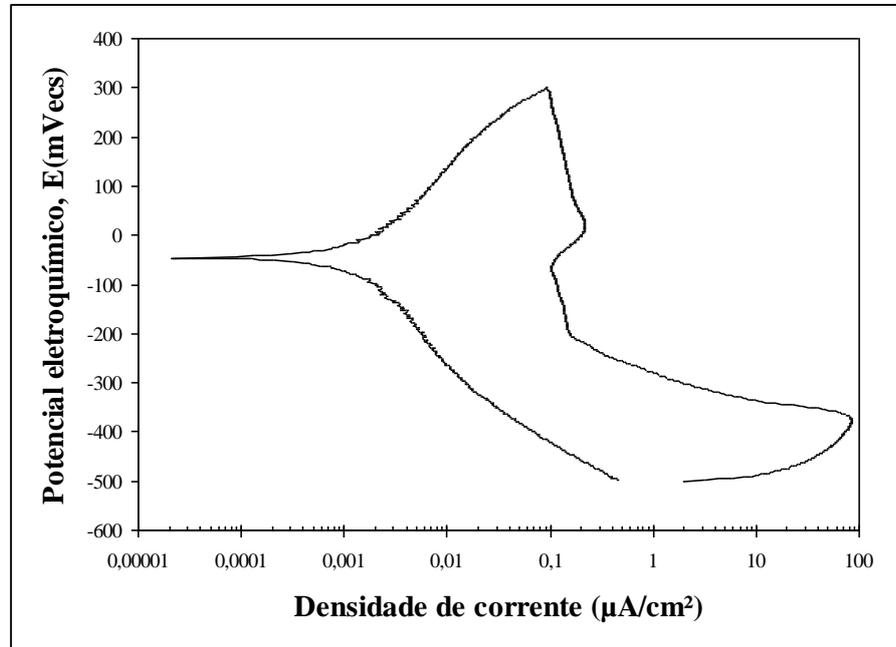
(d)



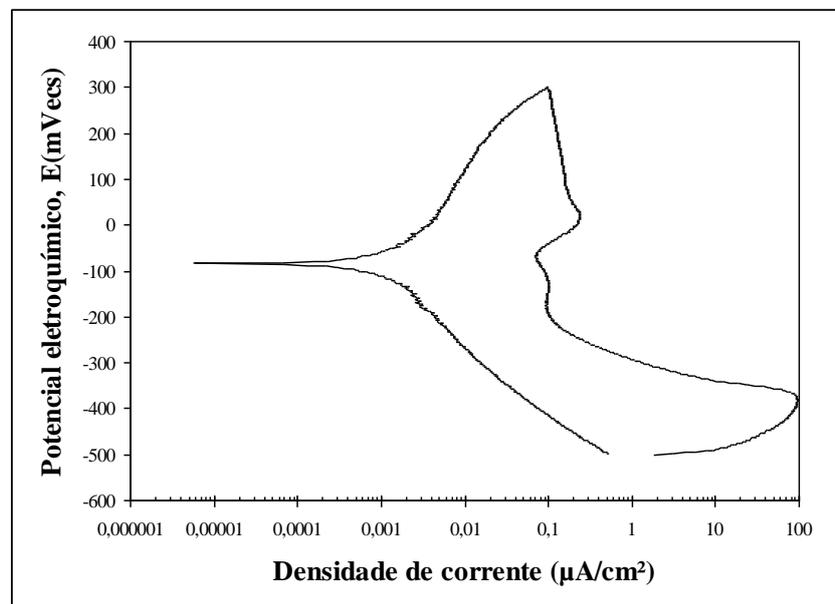
(e)

Figura 11.1 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67 mV/s.

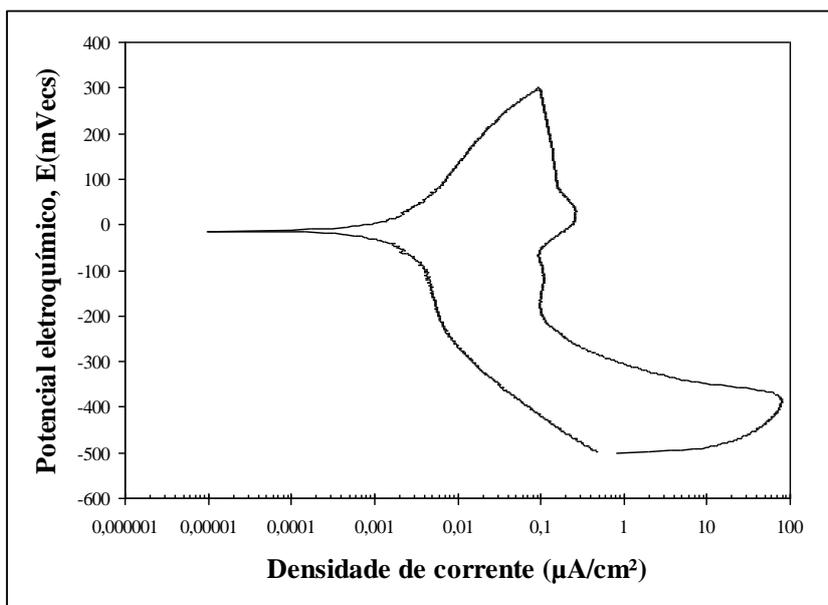
Na Figura 11.2 (a, b, c, d, e) pode-se observar as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 20 minutos.



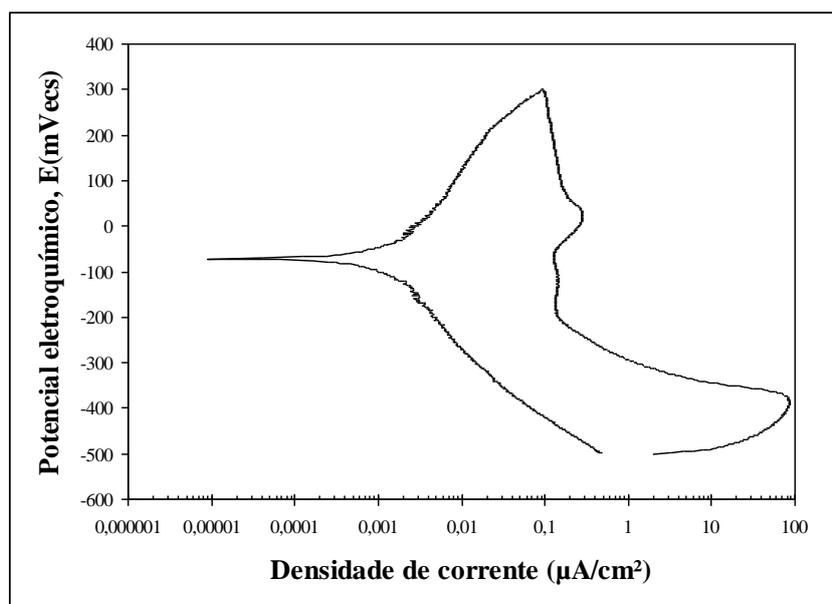
(a)



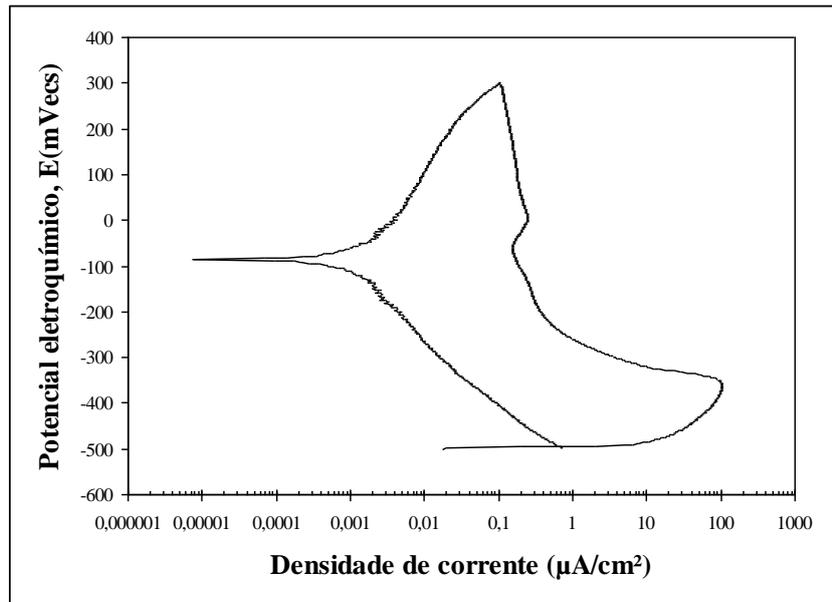
(b)



(c)



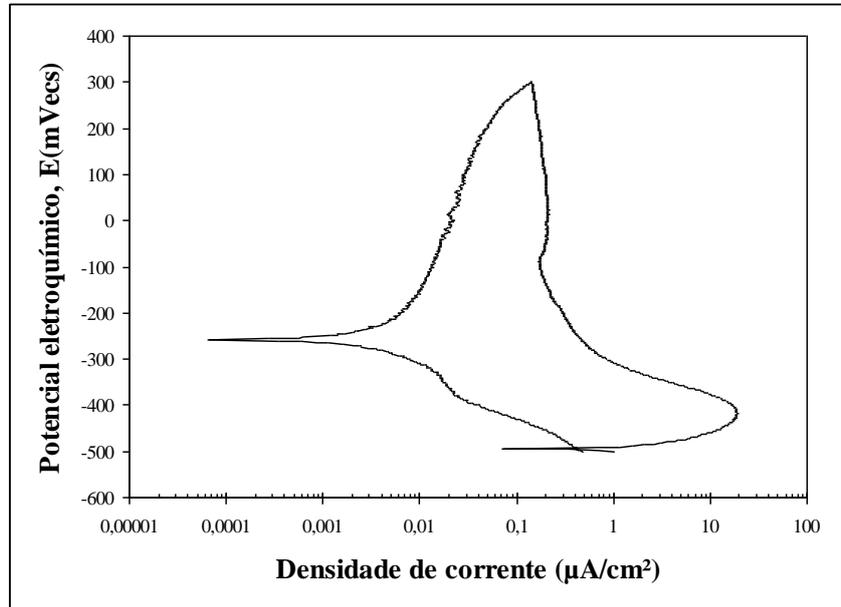
(d)



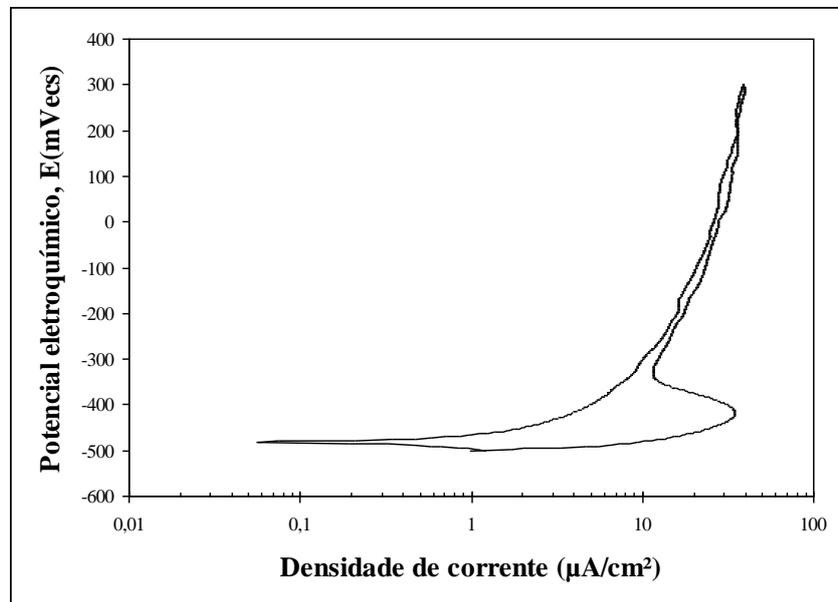
(e)

Figura 11.2 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67 mV/s.

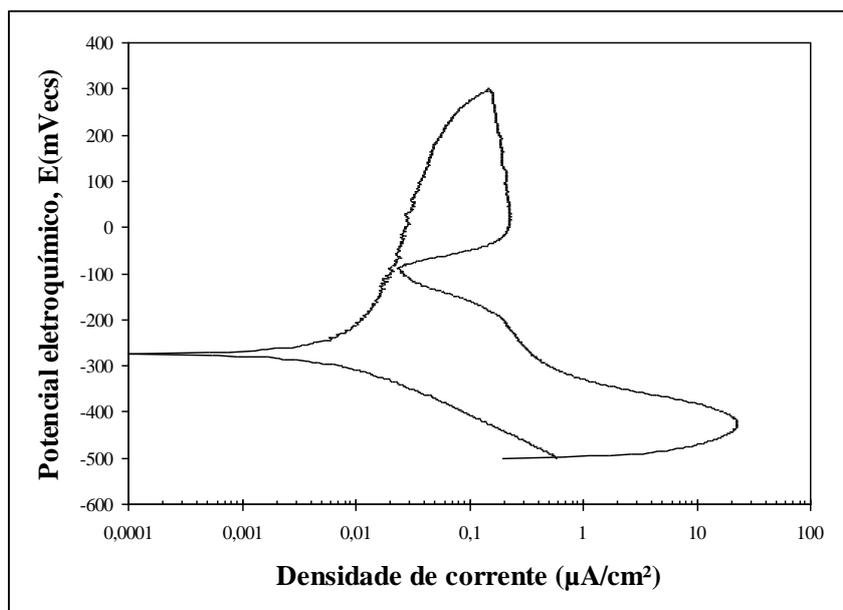
Na Figura 11.3 (a, b, c, d, e) pode-se observar as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 10 minutos.



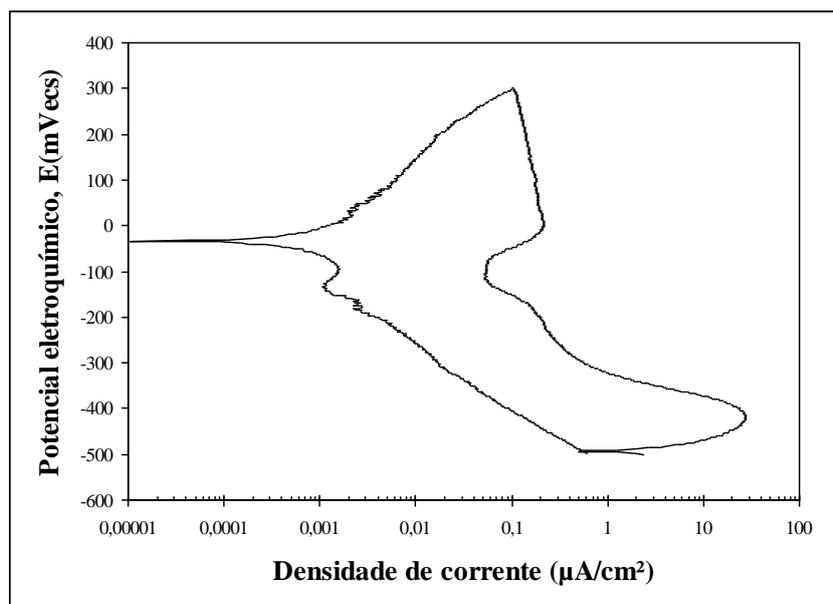
(a)



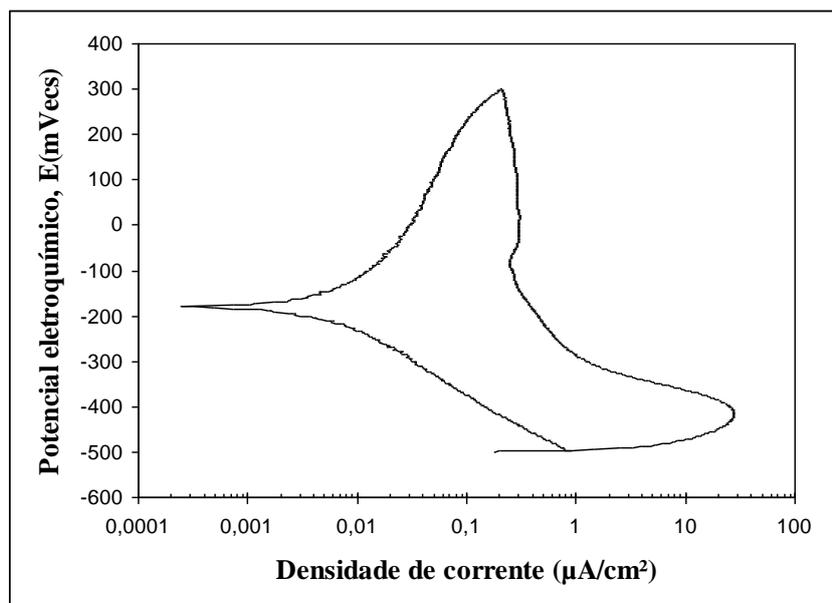
(b)



(c)



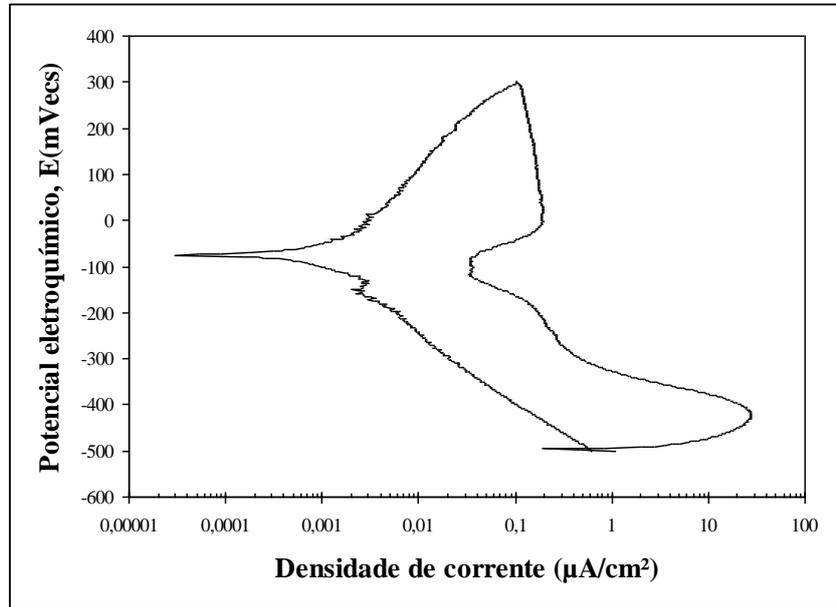
(d)



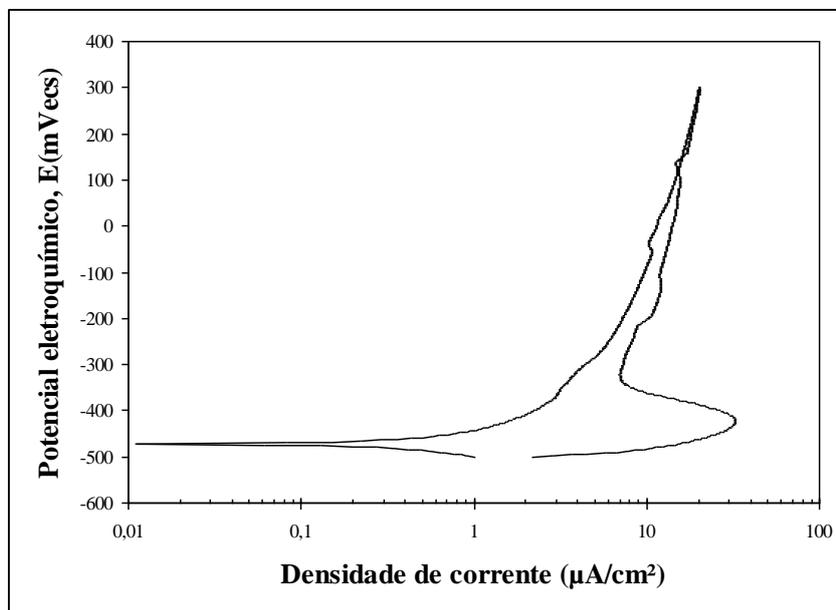
(e)

Figura 11.3 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67 mV/s.

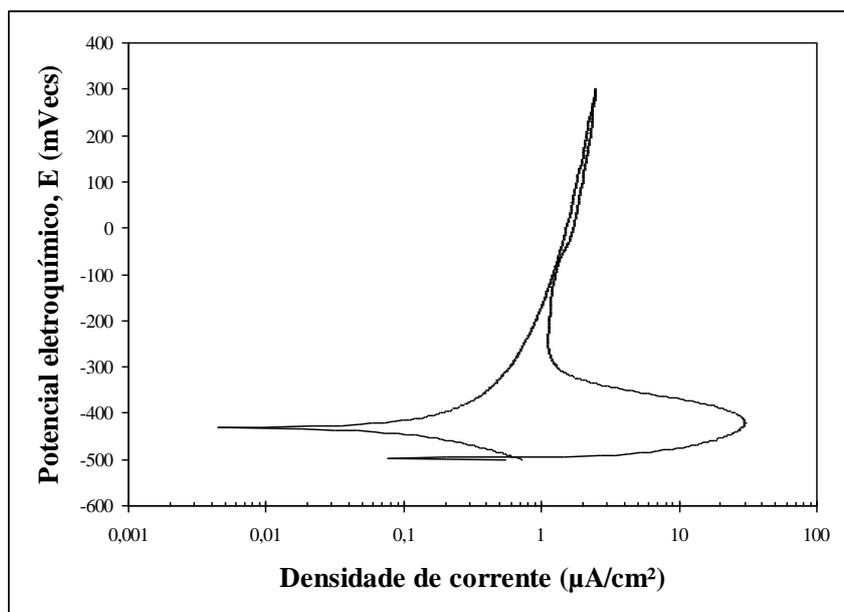
Na Figura 11.4 (a, b, c, d, e) pode-se observar as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 20 minutos.



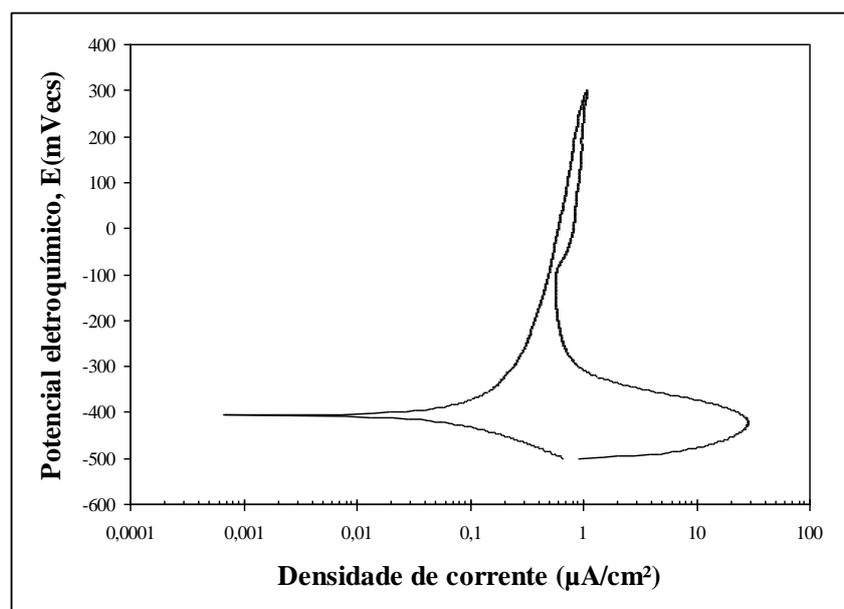
(a)



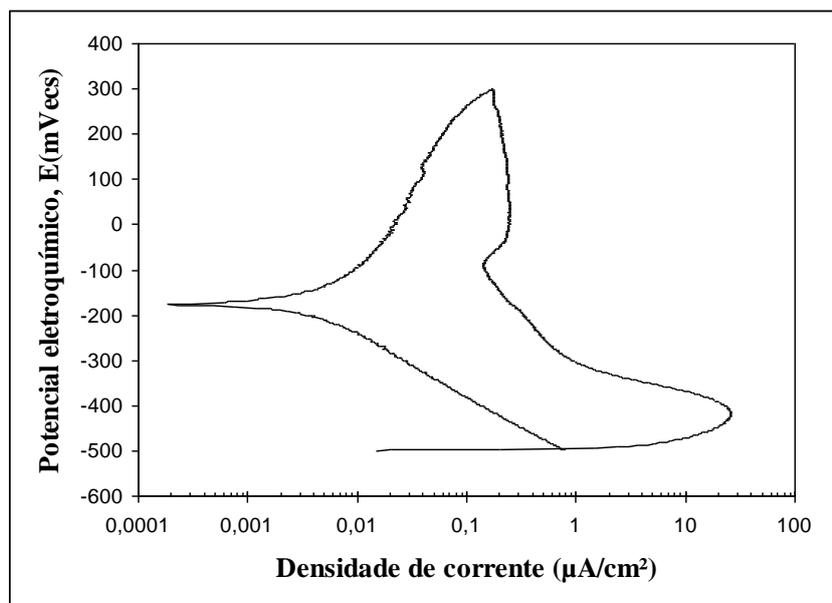
(b)



(c)



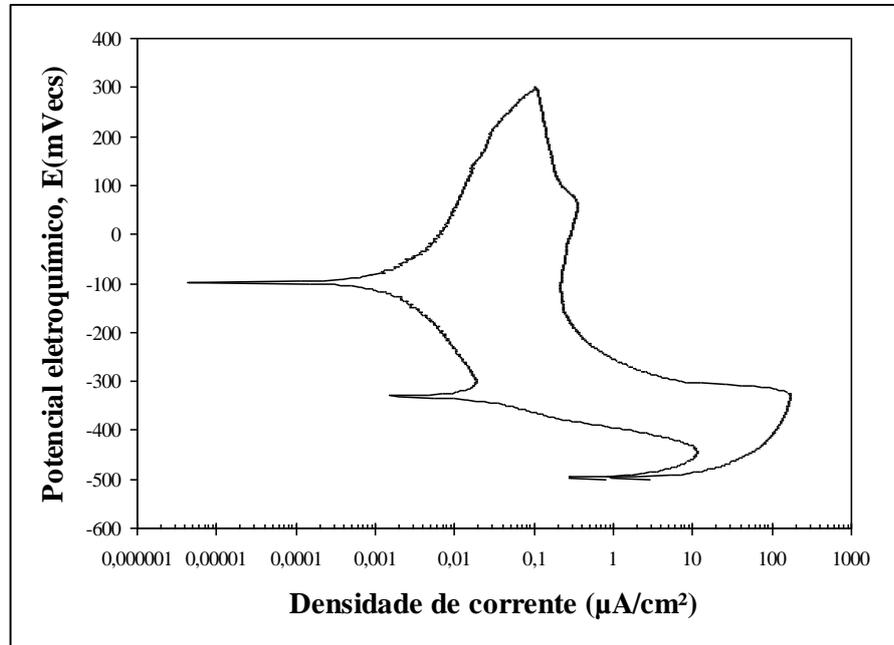
(d)



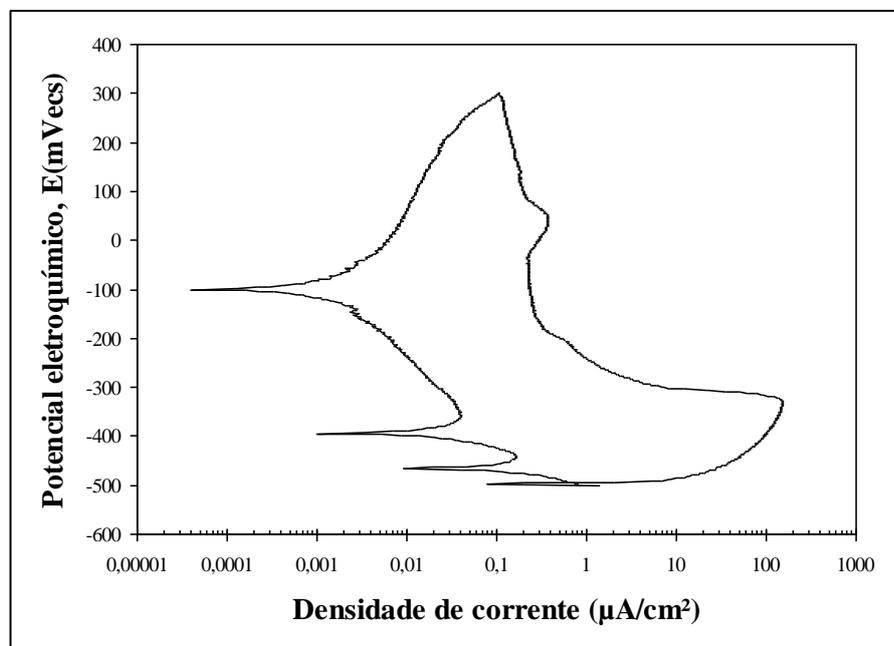
(e)

Figura 11.4 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67 mV/s.

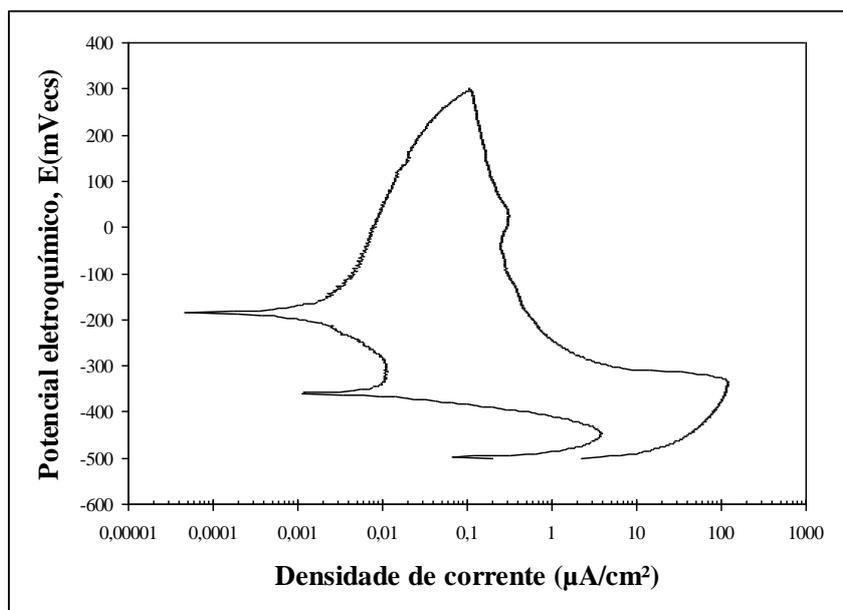
Na Figura 11.5 (a, b, c, d, e) pode-se observar as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 10 minutos.



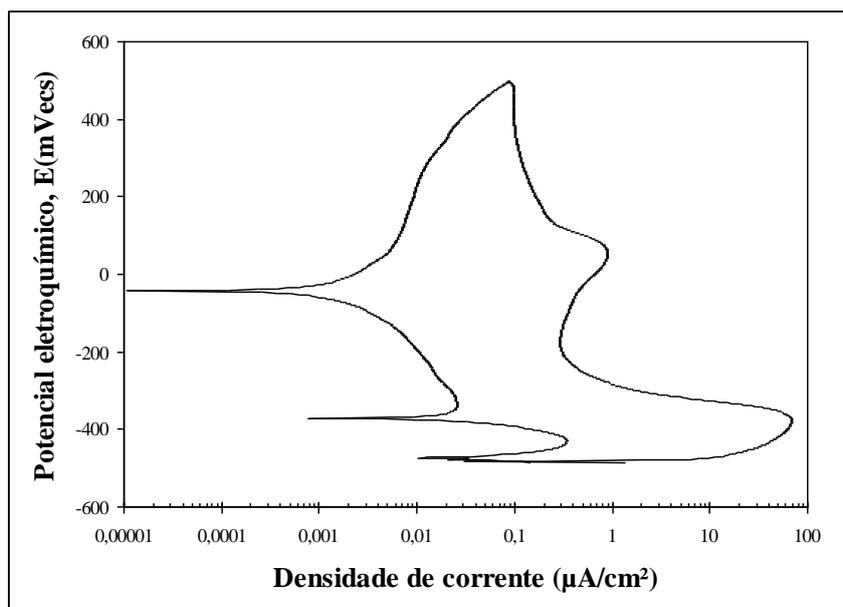
(a)



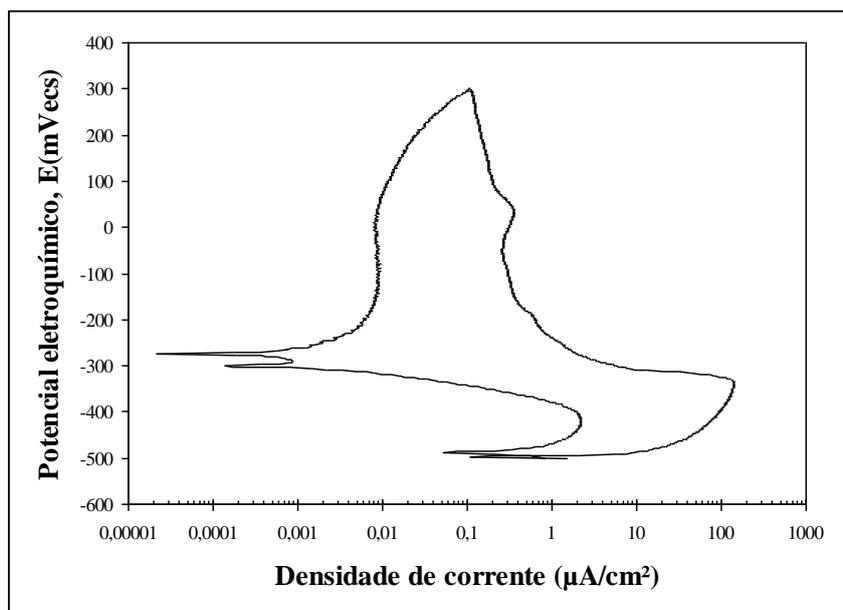
(b)



(c)



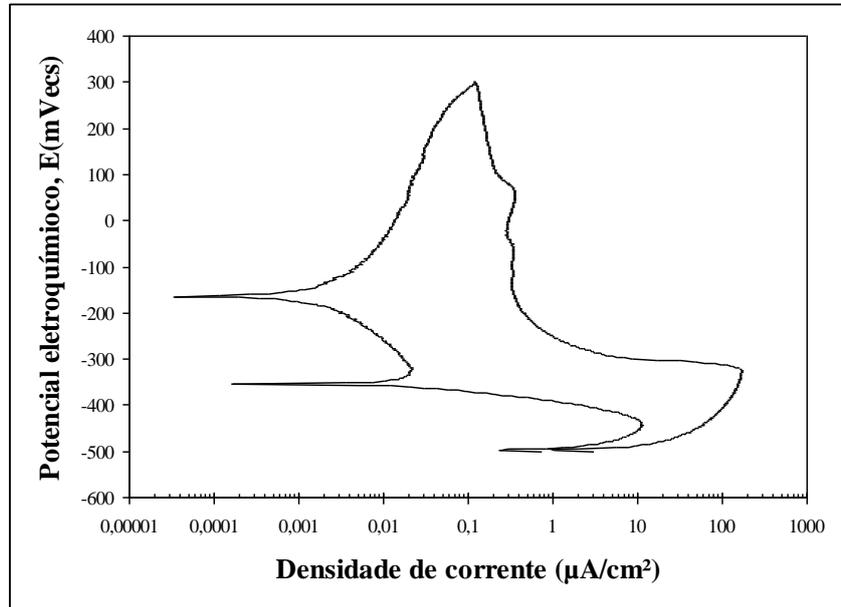
(d)



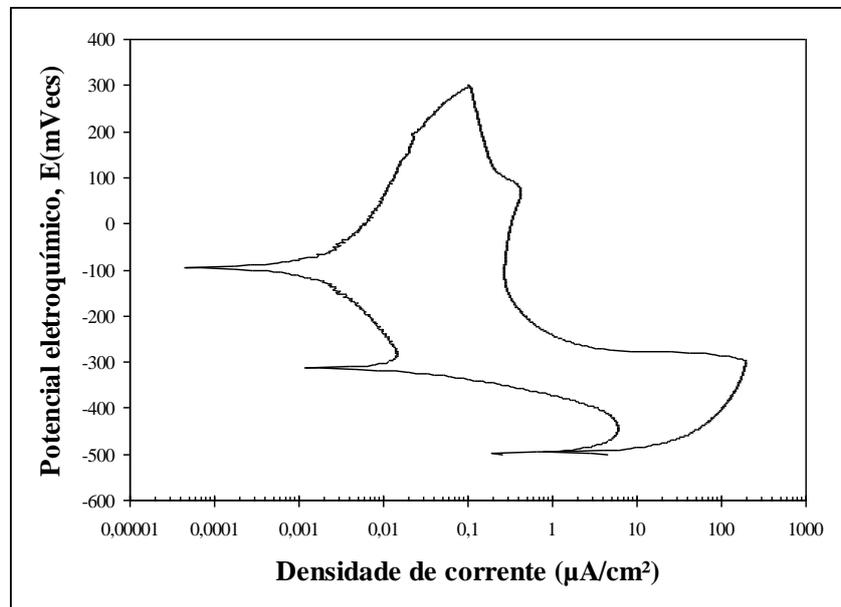
(e)

Figura 11.5 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67 mV/s.

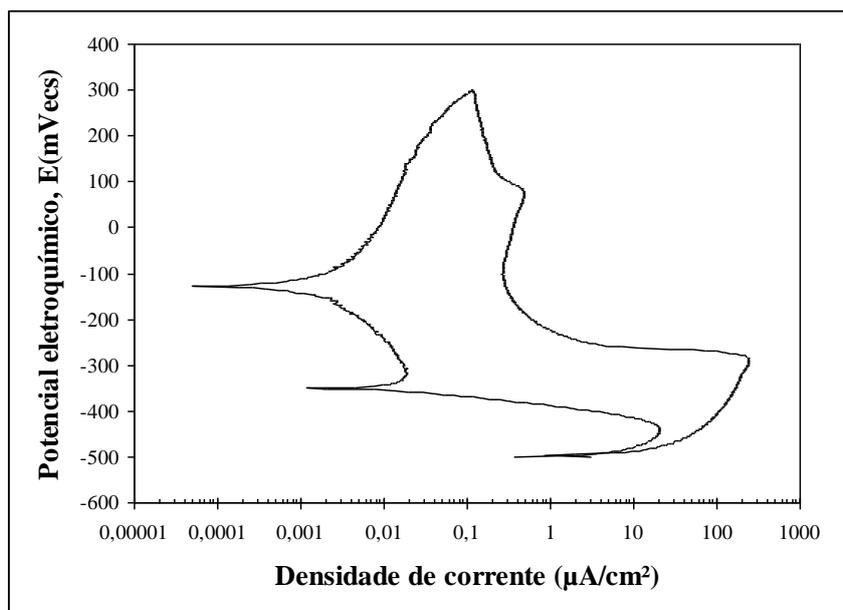
Na Figura 11.6 (a, b, c, d, e) pode-se observar as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 20 minutos.



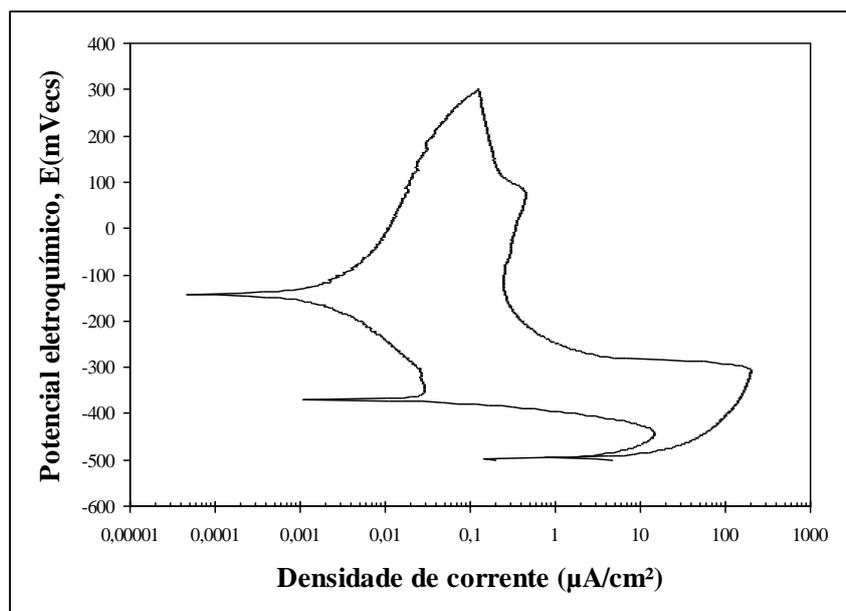
(a)



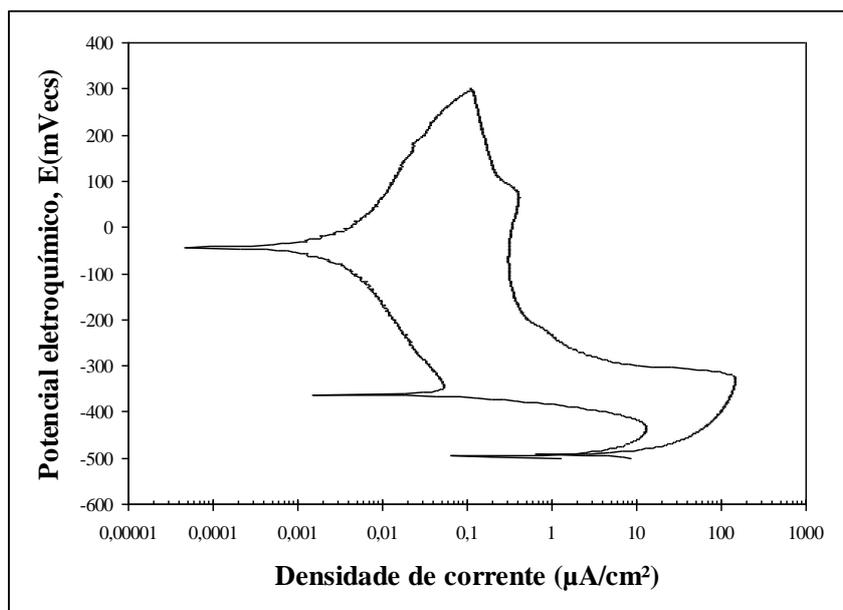
(b)



(c)



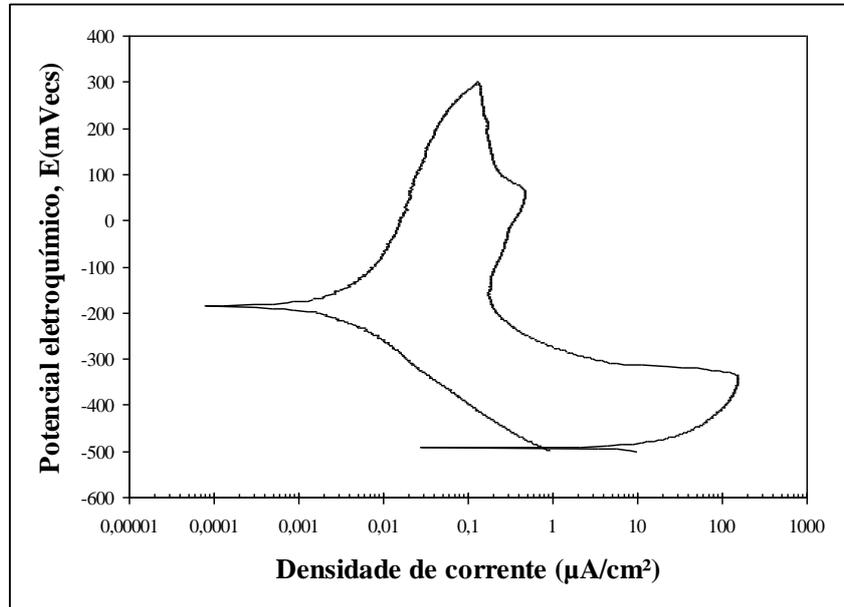
(d)



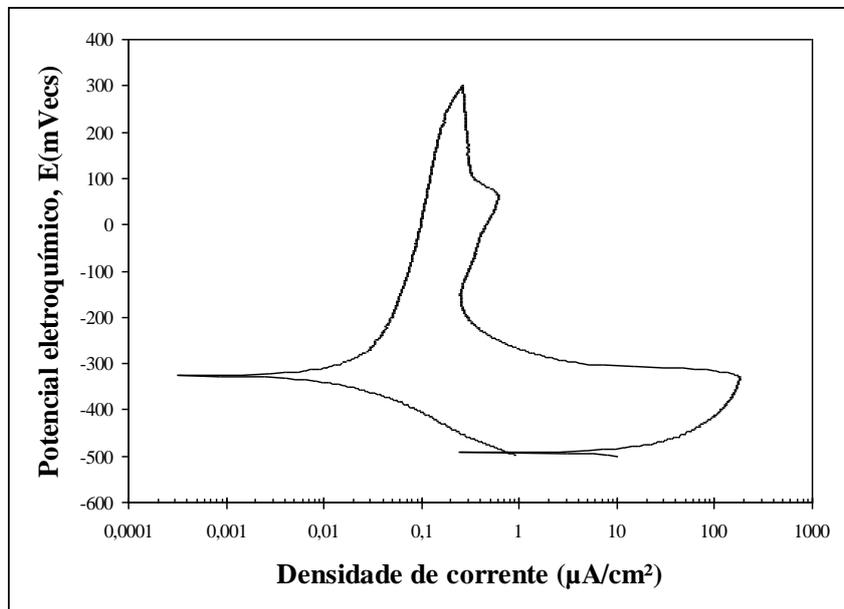
(e)

Figura 11.6 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67 mV/s.

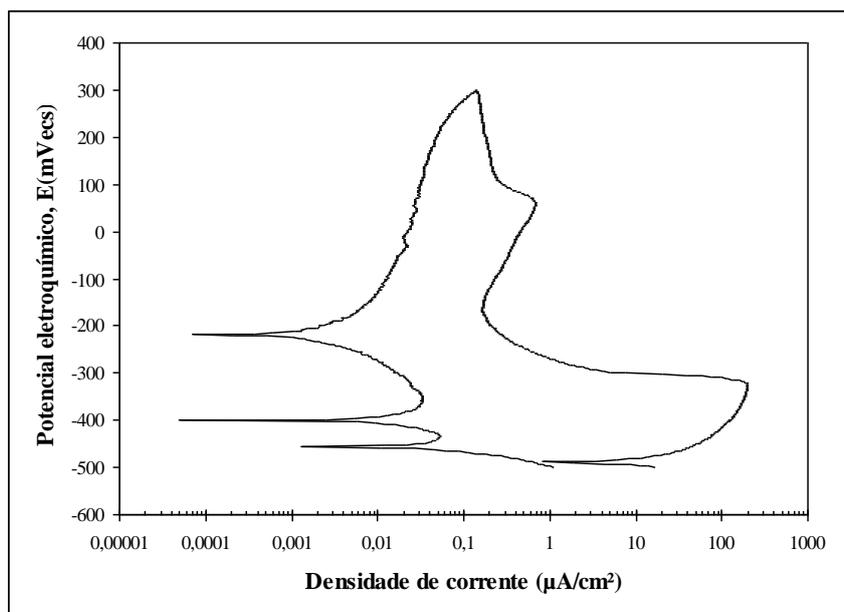
Na Figura 11.7 (a, b, c, d, e) pode-se observar as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico P430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 10 minutos.



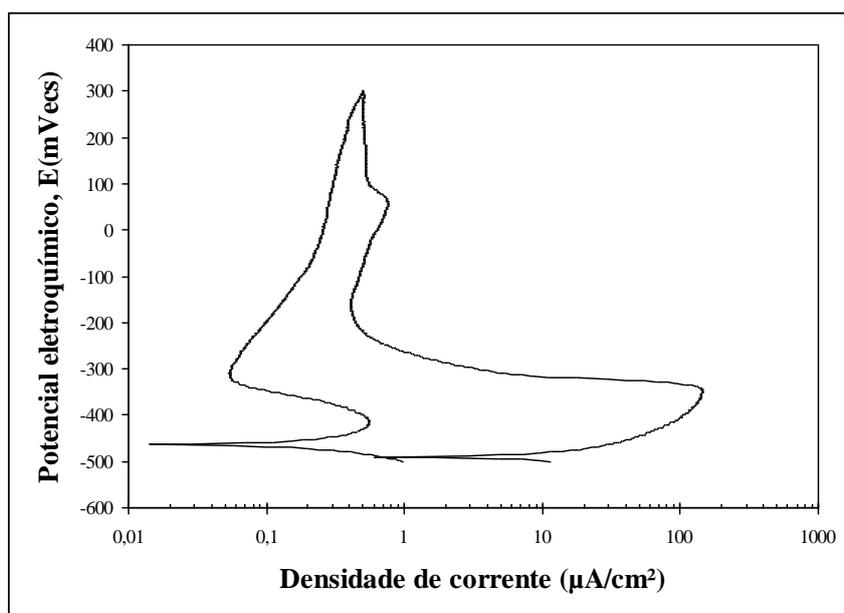
(a)



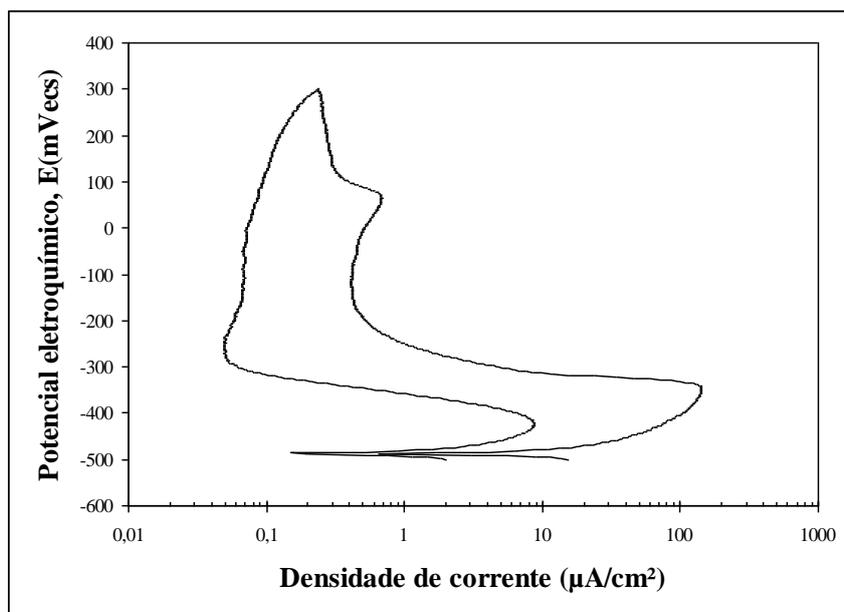
(b)



(c)



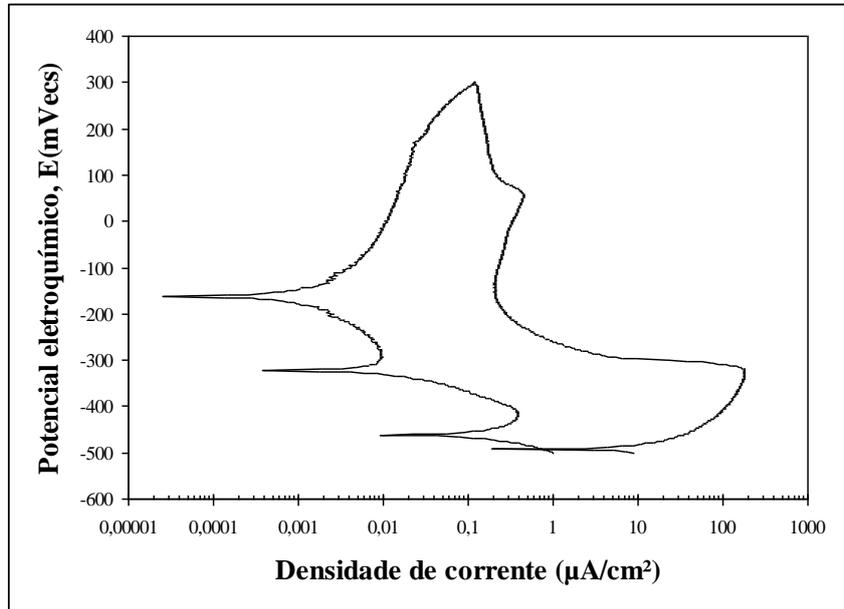
(d)



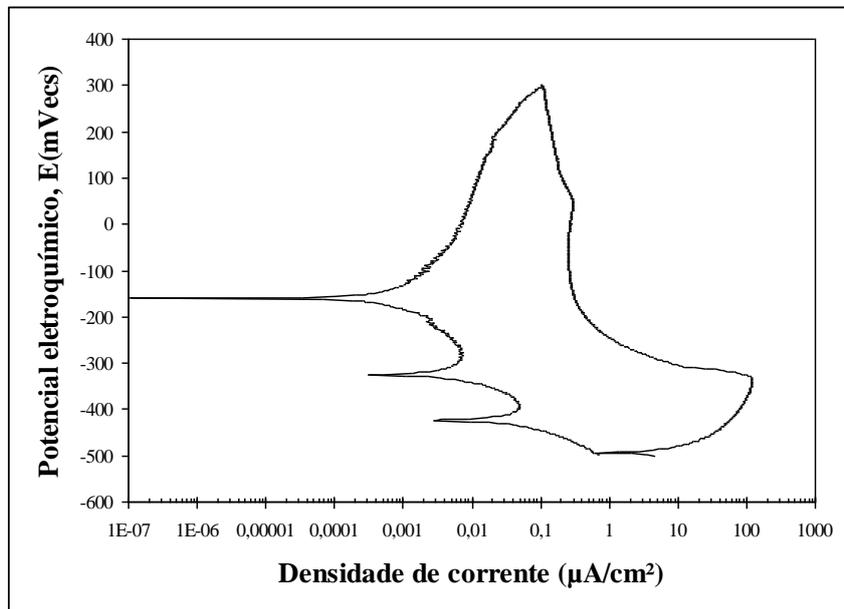
(e)

Figura 11.7 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico P430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67 mV/s.

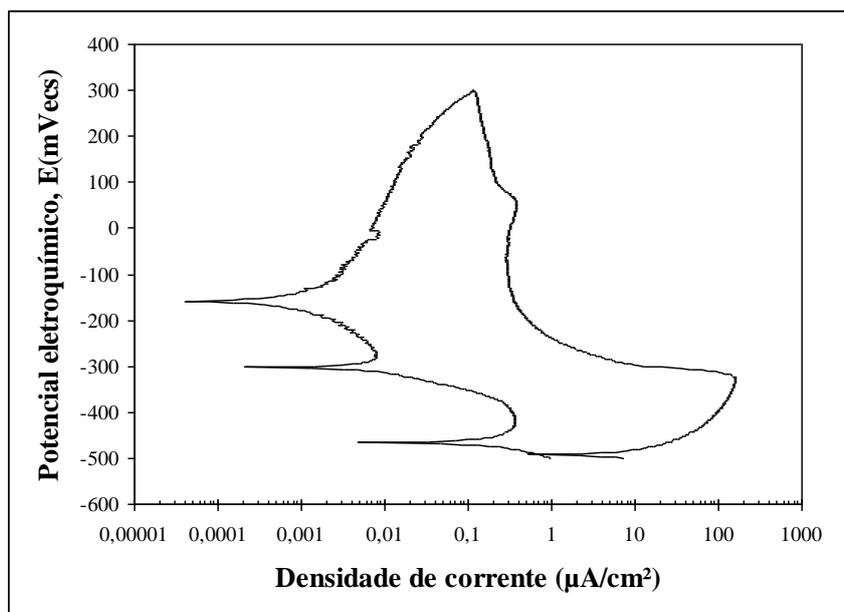
Na Figura 11.8 (a, b, c, d, e) pode-se observar as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico P430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 20 minutos.



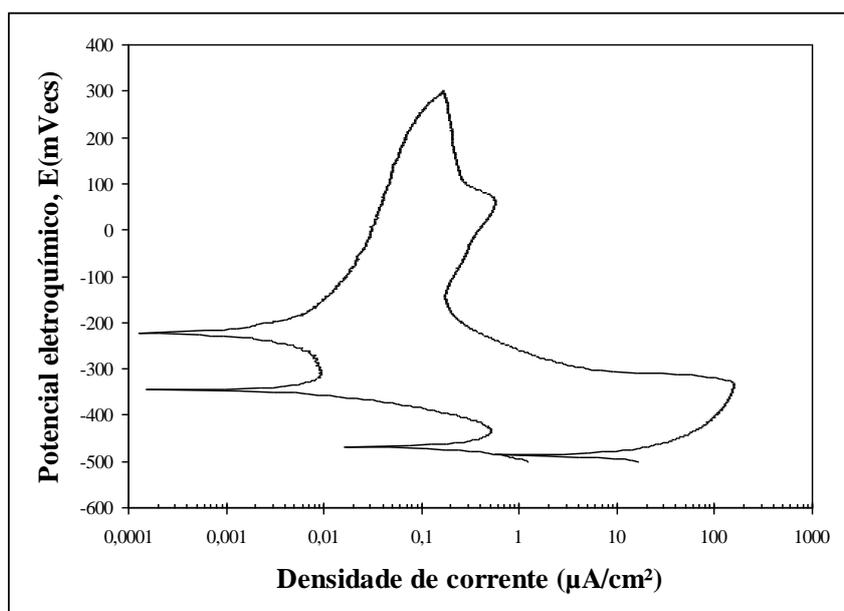
(a)



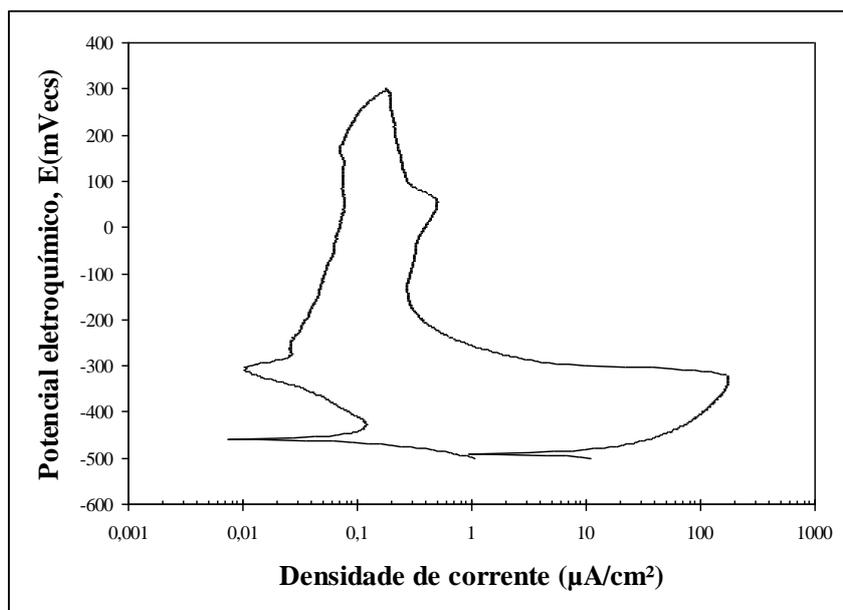
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 11.8 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico P430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67 mV/s.

ANEXO II

As Figuras 11.9 a 11.16 apresentam curvas de ensaios de varredura de potenciais eletroquímicos até $1.200\text{mV}_{\text{ecs}}$, correspondendo a regiões de altos potenciais.

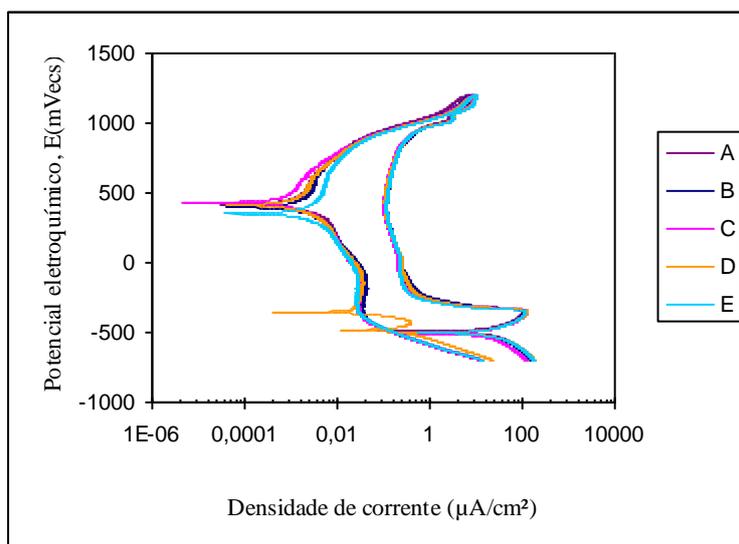


Figura 11.9 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 10 minutos; $1,67\text{mV}/\text{s}$; temperatura ambiente.

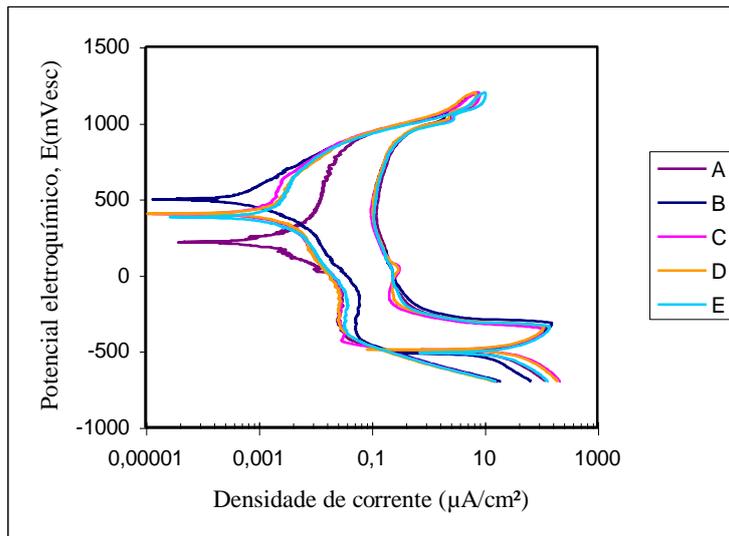


Figura 11.10 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

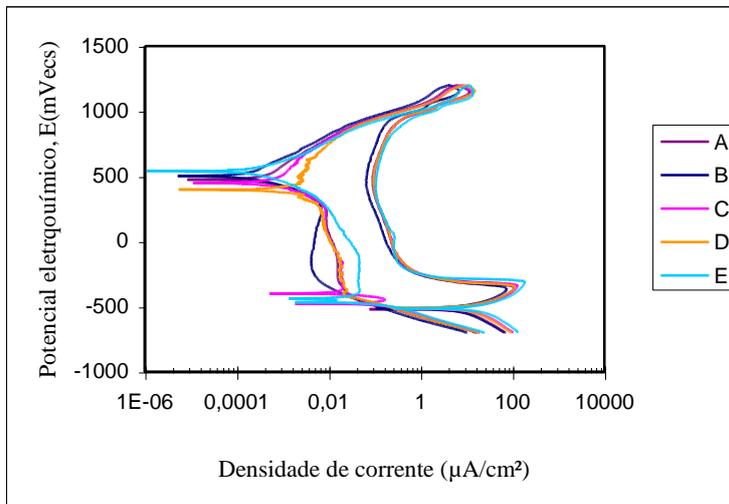


Figura 11.11 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 10 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

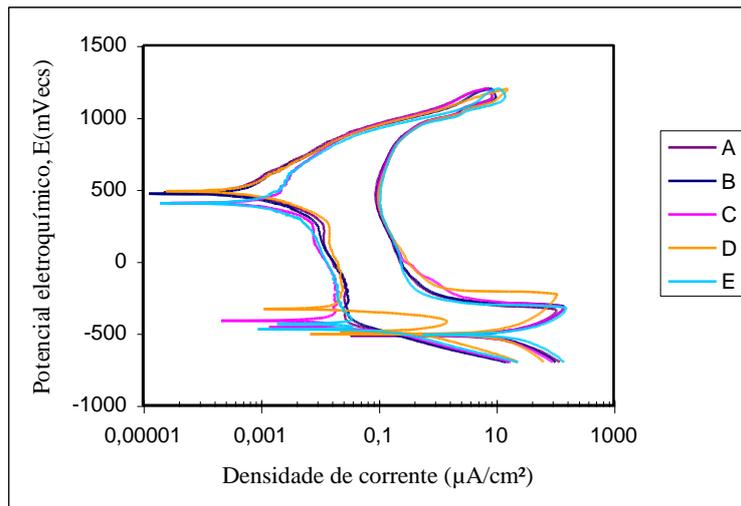


Figura 11.12 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

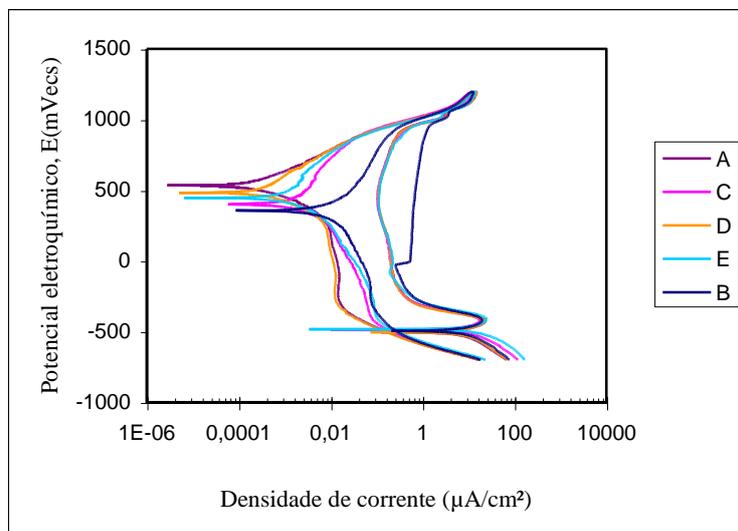


Figura 11.13 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 444 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante 10 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

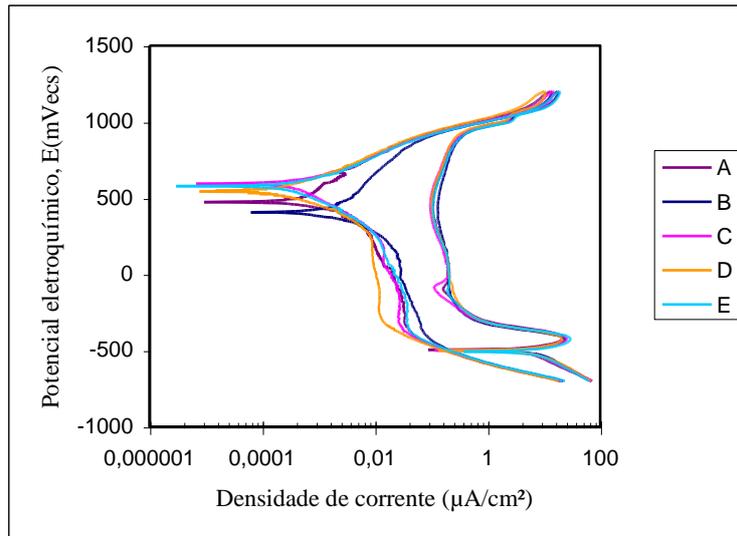


Figura 11.14 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 444 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

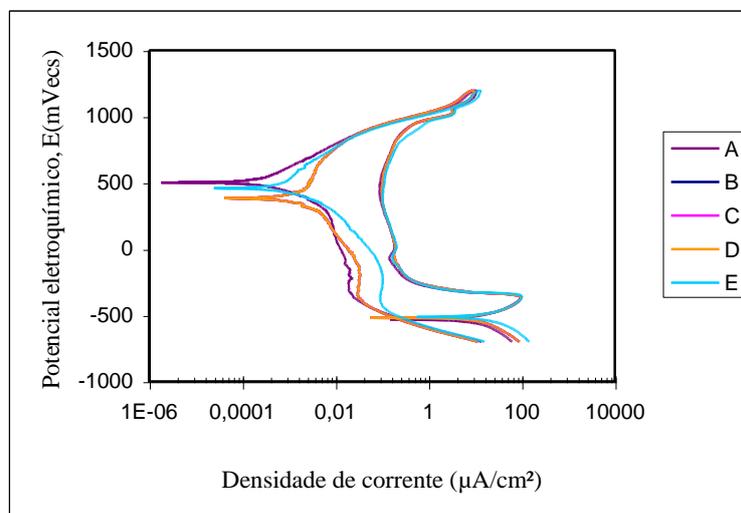


Figura 11.15 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 439 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante 10 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

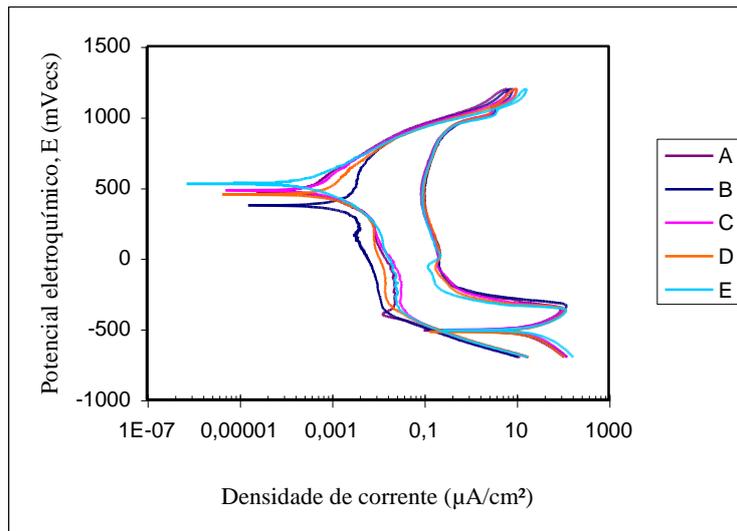


Figura 11.16 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 439 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante 20 minutos; 1,67mV/s; temperatura ambiente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais e métodos empregados nesse trabalho.

4.1 – Materiais Utilizados

A partir de chapas de aços inoxidáveis ferríticos, com espessuras de aproximadamente 1mm, no estado de entrega, foram retiradas amostras para análises e ensaios. Os aços analisados foram do tipo: AISI 444, AISI 439, AISI 430 e P430.

- AISI 444 – Aço estabilizado (Ti, Nb) e Mo
- AISI 439 – Aço estabilizado (Ti, Nb)
- AISI 430 – Aço não estabilizado
- P430 – Aço semi-estabilizado (AISI430 com composição química alterada)

Para a realização dos ensaios, foram cortadas amostras quadradas de tamanhos aproximados de 80mm de lado e amostras circulares com diâmetro de 10mm. A composição química dos aços pode ser observada na Tabela 4.1. As Tabelas 4.2 a 4.5 apresentam as propriedades mecânicas dos aços.

Tabela 4.1 – Composição química dos aços (% peso)*

AÇOS	C	Cr	Mo	Nb	Ti	Ni	Mn	Si	P	N ₂ (ppm)
P430 ^(*)	0,024	16,160	0,019	0,026	0,106	0,170	0,260	0,350	0,028	231
AISI 444	0,009	17,680	1,810	0,170	0,140	0,200	0,140	0,360	0,027	118
AISI 430	0,049	16,160	0,016	0,016	0,010	0,200	0,400	0,310	0,028	482
AISI 439	0,010	17,230	0,020	0,190	0,180	0,180	0,170	0,440	0,025	118

^(*) - Aço AISI 430 com composição química modificada.

Onde, **ppm**: partes por milhão

* Dados obtidos no Centro de Pesquisa da ACESITA – Ensaios Mecânicos, 2005.

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas do aço AISI 430*

Espessura (mm)	Tração			Dureza	Estampagem
	LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	AT (%)	HR _B	Ensaio Erichsen (espessura 0,5mm)
0,4 - 0,6	340	506	29	81	8,02
0,7 - 0,9	316	487	30	79	
1,0 - 1,2	434	526	27	81	
AISI 430	205	450	22	89	

Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas do aço P430*

Espessura (mm)	Tração			Dureza
	LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	AT (%)	HR _B
0,4 - 0,6	338	460	30	79
P430	205	450	22	89

Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas do aço AISI 439*

Espessura (mm)	Tração			Dureza
	LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	AT (%)	HR _B
0,4 - 0,6	338	480	29	78
0,7 - 0,9	286	452	34	74
1,3 - 1,6	290	434	36	72
AISI 439	205	450	22	89

Tabela 4.5 – Propriedades mecânicas do aço AISI 444*

Espessura (mm)	Tração			Dureza
	LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	AT (%)	HR _B
0,4 - 0,6	354	521	28	79
1,3 - 1,6	318	481	35	82
AISI 444	275	415	22	89

Onde,

LE_{0,2%} - limite de escoamento;

LR - limite de resistência;

AT - alongamento percentual; (CP, L = 50,8mm)

HR_B - dureza Rockwell B.

* Dados obtidos no Centro de Pesquisa da ACESITA – Ensaio Mecânicos, 2005.