

ESCOLA POLITÉCNICA da UNIVERSIDADE de SÃO PAULO
DEPARTAMENTO de ENGENHARIA METALÚRGICA e de MATERIAIS

Cristiane Reis Ide

**RELAÇÃO ENTRE SENSITIZAÇÃO E RESISTÊNCIA
À CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO UNS S43000**

Trabalho de Formatura
Orientadora: Profa Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo
2006

ESCOLA POLITÉCNICA da UNIVERSIDADE de SÃO PAULO
DEPARTAMENTO de ENGENHARIA METALÚRGICA e de MATERIAIS

Cristiane Reis Ide

**RELAÇÃO ENTRE SENSITIZAÇÃO E RESISTÊNCIA
À CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO UNS S43000**

Trabalho de Formatura

São Paulo
2006

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa Neusa, que não só orientou, mas incentivou, apoiou e esteve presente nos momentos que precisei.

Aos meus pais, por toda a paciência durante minhas crises de estresse, pelo apoio nas horas difíceis e acima de tudo, por tudo que sou.

Aos meus verdadeiros amigos, em especial ao Fausto, que em nenhum momento se negou a me ajudar quando precisei e Andreas, que tem me incentivado muito e não me deixa desistir quando surgem as complicações.

Ao meu namorado pela compreensão, quando precisei passar o final de semana fazendo este trabalho.

Ao professor Rodrigo Magnabosco, que permitiu a utilização das instalações da FEI, para a realização do trabalho.

Ao Rodrigo Liberto, pela ajuda para imprimir o trabalho.

Ao Carlos Augusto Serna-Giraldo que esteve presente em muitos momentos, me ajudando.

À ANP pela concessão da bolsa de iniciação científica.

RESUMO

O aço inoxidável ferrítico pode sofrer corrosão intergranular devido à precipitação de carbonetos de cromo, gerando regiões pobres neste elemento (sensitização). A baixa solubilidade de intersticiais neste material faz com que não se tenha, em termos práticos, resfriamento suficientemente rápido para impedir a precipitação. Desta forma, o tratamento térmico recomendado para melhorar a resistência à corrosão intergranular é o aquecimento na faixa de temperaturas em que ocorre a precipitação dos carbonetos e posteriormente a difusão do cromo para as regiões empobrecidas.

O aço inoxidável ferrítico também é susceptível à corrosão por pite, que é uma forma de corrosão localizada de natureza eletroquímica, em que ocorre a dissolução do material com formação de cavidades. Este processo de corrosão, além de formar cavidades muitas vezes não perceptíveis a vista desarmada, é autocatalítico e pode comprometer o material mais rapidamente que outros tipos de corrosão devido ao seu caráter localizado.

Este trabalho teve por objetivo principal estudar a relação entre a sensitização e o potencial de pite para o aço inoxidável ferrítico UNS S43000. Para isto, amostras deste aço foram solubilizadas a 1200°C por 20 minutos e tratadas a 600°C por tempos que variaram de 5 minutos a 16 horas. Foi então aplicada a técnica DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ com velocidade de varredura 1,67mV/s para determinação do grau de sensitização. Também foi realizada a técnica potenciodinâmica em 3,5% NaCl com velocidade de 1mV/s para determinação do potencial de pite. A Prática W, segundo a norma ASTM A763, foi feita para a verificação da presença de carbonetos de cromo. Após os ensaios eletroquímicos, os corpos-de-prova foram analisados em microscopia óptica e eletrônica de varredura.

Os resultados indicaram que a condição solubilizada apresenta o menor grau de sensitização e maior potencial de pite, enquanto que a de 90 minutos de tratamento térmico a 600°C apresenta o maior grau de sensitização e ao mesmo tempo o menor potencial de pite. Verificou-se que a sensitização influencia a resistência à corrosão por pite sendo que a recuperação da resistência à corrosão intergranular foi acompanhada pelo aumento do potencial de pite. Além disso, os sítios de nucleação de pite também foram influenciados pela presença de carbonetos de cromo: em alguns casos, a nucleação ocorreu junto aos contornos de grão. A análise dos resultados sugere que as regiões pobres em cromo e as

interfaces matriz / carboneto são as causas da diminuição do potencial de pite e da alteração dos sítios de nucleação.

SENSITIZATION INFLUENCE ON PITTING CORROSION RESISTENCE OF FERRITIC STAINLESS STEEL UNS S43000

ABSTRACT

The UNS S43000 stainless steel may suffer corrosion due to Chromium carbide precipitation, generating regions with low content of this element (sensitization). The low interstitial solubility in this material doesn't allow a fast enough cooling to hinder the precipitation. Thus the recommended heat treatment to improve the intergranular corrosion resistance is heating to the temperature range where chromium carbide precipitation occurs, leading to chrome diffusion to the depleted areas.

The ferritic stainless steel is also susceptible to pitting corrosion, which is a local corrosion with electrochemical nature, causing material dissolution and the formation of cavities. This corrosion process, besides the formation of cavities invisible to the naked eye, is auto-catalytic and may compromise the material faster than other types of corrosion due to its localized nature.

This work's main objective is studying the relation between sensitization and pitting potential for UNS S43000 ferritic stainless steel. Therefore, samples of this steel were annealed at 1200°C for 20 minutes and treated at 600°C for periods between 5 minutes and 16 hours. The Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation test (DL-EPR) was applied with a 0,5M H₂SO₄ solution using scan rate of 1,67 mV/s for determining the sensitization degree. The potentiodynamic technique with 3,5% NaCl using scan rate of 1 mV/s was also applied for determining the pitting potential. The W Practices, according to the ASTM A763 norm, was applied for chromium carbide presence verification. After the electrochemical testing the samples were analyzed in optical microscopy and scanning electronic microscopy.

The results indicate that annealed samples had the lowest sensitization degree and the highest pitting potential, while the ones that were heat treated for 90 minutes at 600°C have highest sensitization degree and lowest pitting potential. It was verified that the sensitization influenced the pitting corrosion resistance, because the recovery of the intergranular corrosion resistance was accompanied by the increase of pitting potential.

Furthermore, pitting nucleation sites were also influenced by the presence of chromium carbide: in some cases the nucleation occurred near a boundary grain. The analysis of the results suggests that chromium depleted areas and the matrix / carbide interfaces are the cause of pitting potential reduction and the change of the pitting sites.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO / JUSTIFICATIVA	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. Características do aço inoxidável	3
3.2. Aços inoxidáveis ferríticos	3
3.3. Corrosão intergranular	4
3.4. Corrosão por pite	5
4. MATERIAIS E MÉTODOS	7
4.1. Material	7
4.2. Métodos	8
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
5.1. Prática W	10
5.2. Avaliação da resistência à corrosão intergranular	21
5.3. Avaliação da resistência à corrosão por pite	33
6. CONCLUSÕES	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

LISTA DE FIGURAS

➤ Figura 1: Esquema de embutimento das amostras para os ensaios eletroquímicos.....	9
➤ Figura 2 : Micrografia para a condição solubilizada após Prática W.....	10
➤ Figura 3: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 5 min após Prática W.....	11
➤ Figura 4: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 10 min após Prática W.....	12
➤ Figura 5: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 20 min após Prática W.....	13
➤ Figura 6: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 40 min após Prática W.....	14
➤ Figura 7: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 90 min após Prática W.....	15
➤ Figura 8: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 2h após Prática W.....	16
➤ Figura 9: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 3h após Prática W.....	17
➤ Figura 10: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 4h após Prática W.....	18
➤ Figura 11: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 8h após Prática W.....	19
➤ Figura 12: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 16h após Prática W.....	20
➤ Figura 13: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 solubilizado a 1200°C.....	22
➤ Figura14: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 5 minutos de tratamento térmico a 600°C.....	23
➤ Figura15: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 10 minutos de tratamento térmico a 600°C.....	23

➤ Figura16: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 20 minutos de tratamento térmico a 600°C.....	24
➤ Figura17: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 40 minutos de tratamento térmico a 600°C.....	24
➤ Figura18: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 90 minutos de tratamento térmico a 600°C.....	25
➤ Figura19: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 2 horas de tratamento térmico a 600°C.....	25
➤ Figura20: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 3 horas de tratamento térmico a 600°C.....	26
➤ Figura21: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 4 horas de tratamento térmico a 600°C.....	26
➤ Figura22: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 8 horas de tratamento térmico a 600°C.....	27
➤ Figura23: Curva DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄ do aço UNS S43000 com 16 horas de tratamento térmico a 600°C.....	27
➤ Figura 24: Gráfico do grau de sensitização em função do tempo de tratamento térmico.....	29
➤ Figura 25: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 5 min após DL-EPR.....	30
➤ Figura 26: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 40 min após DL-EPR.....	31
➤ Figura 27: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 90 min após DL-EPR.....	31
➤ Figura 28: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 2horas após DL-EPR.....	32
➤ Figura 29: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 8horas após DL-EPR.....	32
➤ Figura 30: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 16horas após DL-EPR.....	33

➤ Figura31: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica para a	
➤ condição solubilizada.....	34
➤ Figura32: Curva de polarização potenciodinâmica para a condição	
➤ solubilizada.....	35
➤ Figura 33: Curvas de polarização potenciodinâmica para as condições	
➤ de 10min, 40min, 90min, 3hr, 8hr e 16hr.....	36
➤ Figura 34: Potencial de pite por tempo de tratamento térmico.....	37
➤ Figura 35: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por	
➤ 10 min após técnica potenciodinâmica.....	38
➤ Figura 36: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por	
➤ 40 min após técnica potenciodinâmica.....	38
➤ Figura 37: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por	
➤ 40 min após técnica potenciodinâmica.....	39
➤ Figura 38: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por	
➤ 90 min após técnica potenciodinâmica.....	39
➤ Figura 39: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por	
➤ 90 min após técnica potenciodinâmica.....	40
➤ Figura 40: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por	
➤ 90 min após técnica potenciodinâmica.....	40
➤ Figura 41: Gráfico do potencial de pite e do grau de sensitização em	
➤ função do tempo de tratamento térmico.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limite de solubilidade do carbono e nitrogênio na ferrita em diferentes temperaturas.....	4
Tabela 2: Composição química (% em massa) do aço UNS S43000.....	7
Tabela 3: Valores dos graus de sensitização obtidos para diferentes tempos de tratamento térmico a 600°C e para a condição solubilizada.....	28

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os aços inoxidáveis ferríticos não possuem propriedades mecânicas que se destacam em relação aos outros aços inoxidáveis, porém eles apresentam ótima resistência à corrosão, além de menor custo por não apresentarem níquel.

O aço inoxidável ferrítico UNS S43000 pode sofrer corrosão intergranular devido à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, quando resfriado a partir de temperaturas superiores a 950°C^[1]. A corrosão ocorre nas regiões vizinhas aos carbonetos, que sofrem um abaixamento do teor de cromo (sensitização).

No caso do aço UNS S43000, que é um aço que não apresenta elementos estabilizantes em sua composição química, o procedimento que vem sendo recomendado para evitar ou minimizar este problema é o aquecimento do material nas temperaturas onde ocorre a precipitação de carbonetos. O aquecimento deve ser tal que o tempo de tratamento seja suficiente para a precipitação total dos carbonetos e homogeneização do teor de Cr nas regiões empobrecidas. Tratamentos de solubilização e têmpera, que são utilizados nos aços austeníticos, não resolvem o problema, pois a precipitação dos carbonetos no aço UNS S43000 é muito rápida, não sendo inibida pelo processo de têmpera.

Pite é um tipo de corrosão localizada de natureza eletroquímica, isto é, quando uma liga ou um metal está em contato com uma solução que contém íons cloretos^[2] (ou outros haletos) o metal sofre um ataque formando cavidades em sua superfície.

Uma forma de quantificar a resistência à corrosão por pite é a determinação do parâmetro potencial de pite que é o valor limite de potencial para iniciar o pite^[3].

A nucleação do pite depende de diversos fatores e este trabalho propõe estudar a relação entre o empobrecimento no teor de cromo nas regiões próximas ao contorno de grão, que contém defeitos, e a maior probabilidade de nuclear um pite; isto é particularmente interessante porque a região de sensitização pobre em cromo é um defeito que estima-se deve ser um sítio propício para a nucleação de pites^[4].

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é relacionar a sensitização (resistência à corrosão intergranular) com a resistência à corrosão por pite do aço UNS S43000 submetido a tratamento térmico na temperatura de 600°C em tempos de 5 minutos a 16 horas.

A realização dos tópicos a seguir permitiu alcançar o objetivo principal proposto:

- Acompanhamento da precipitação dos carbonetos de cromo nos contornos de grão através do ataque eletrolítico em ácido oxálico (Prática W - norma ASTM A763) e exame da microestrutura em microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV).
- Quantificação do grau de sensitização (GS) utilizando a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR).
- Determinação do potencial de pite do aço UNS S43000 submetido a tratamentos térmicos em solução contendo cloreto através da técnica de polarização potenciodinâmica.
- Exames em MO e MEV das amostras submetidas ao ensaio DL-EPR, Prática W e polarização potenciodinâmica em meio contendo cloreto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Características do aço inoxidável

Os aços inoxidáveis são uma classe importante das ligas de engenharia, com uma vasta possibilidade de aplicações. Aços inoxidáveis são usados tanto em equipamentos sofisticados, indústria do papel, indústria química, quanto em utensílios do dia-dia.

Os aços inoxidáveis são baseados nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, mas também podem conter adições de liga que alteram suas propriedades e microestrutura.

A característica inoxidável destes aços é atribuída à adição de cromo acima de 11%^[5]. Esta quantidade de cromo garante uma camada contínua de proteção, formada por óxidos ricos em cromo na superfície (película passiva^[6]).

Na prática, entretanto, aços inoxidáveis podem conter menos que 9% de Cr, estando sujeitos a corrosão generalizada em temperatura ambiente.

Os aços inoxidáveis têm sido classificados pela microestrutura, composição química e fatores cristalográficos e são descritos como aço inoxidável martensítico, ferrítico, austenítico, duplex, ou endurecíveis por precipitação^[7].

Para controlar a microestrutura e as propriedades, elementos de liga são adicionados aos sistemas ferro-cromo. Estes elementos de liga incluem, titânio, níquel, nióbio, molibdênio, tungstênio e vanádio.

3.2 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos recebem este nome devido a sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que é a mesma do ferro em temperatura ambiente. Essas ligas contêm essencialmente o elemento Cr, que pode variar entre 11 e 30%^[5] e não contêm níquel. Algumas séries podem conter Al, Ti, Nb e Mo para conferir propriedades particulares.

Os aços inoxidáveis ferríticos não possuem propriedades mecânicas que se destacam em relação aos outros tipos de aços inoxidáveis e não são endurecíveis por precipitação. Sua principal vantagem está na resistência à corrosão generalizada e corrosão sob tensão em meios que contêm íon cloreto, a custos relativamente baixos. As ligas ferríticas são ferromagnéticas e apresentam boa ductilidade, mas baixa tenacidade.

Existem três gerações de aços inoxidáveis ferríticos, separadas basicamente pelo teor de carbono, que está relacionado à tecnologia disponível na época em que estes aços foram desenvolvidos. A primeira geração possuía alto teor de carbono e nitrogênio, o que resulta em alto teor de cromo para estabilizar a estrutura ferrítica. A segunda geração possui teor médio de carbono e nitrogênio, além de elementos fixadores de carbono e nitrogênio, fazendo com que a estrutura seja completamente ferrítica. O aço UNS S43000 em estudo se encontra nesta série dos aços inoxidáveis ferríticos. A terceira geração, chamada de aços superferríticos, possui teores baixos de carbono e nitrogênio e elementos estabilizadores como Ti e Nb, além de possuírem freqüentemente Mo^[8].

Os aços inoxidáveis ferríticos recebem tratamento térmico a diferentes temperaturas, conforme a composição, para se eliminar a sensitização. Porém devido à baixa solubilidade de intersticiais nestas ligas, o recozimento deve ser seguido de rápido resfriamento para minimizar a precipitação de carbonetos.

Tabela 1: Limite de solubilidade do carbono e nitrogênio na ferrita em diferentes Temperaturas^[9].

Elemento intersticial	Temperatura (°C)	% peso	% atômica
Nitrogênio	723	0,02	0,095
	20	<0,00005	<0,00012
Carbono	590	0,10	0,40
	20	<0,0001	<0,0004

3.3 Corrosão Intergranular

A precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão pode causar a sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos, ou seja, pode tornar o material susceptível a corrosão intergranular.

O mecanismo atualmente aceito para a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão e conseqüente empobrecimento das regiões adjacentes foi primeiramente proposto por Bain^[10] e posteriormente confirmado por Bäuml^[11].

Este fenômeno é causado pelo empobrecimento de cromo nas regiões próximas aos contornos de grão, fazendo com que a película passiva se torne descontínua. Lee et al., apud Paroni^[12]

comprovaram a teoria de precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão com conseqüente empobrecimento das regiões vizinhas para os aços inoxidáveis ferríticos.

A precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão ocorre devido à baixa solubilidade de intersticiais neste material. Desta forma, não há resfriamento suficientemente rápido para evitar a precipitação dos carbonetos. No entanto, o grau de sensitização depende do tempo de tratamento térmico e da composição da liga^[13].

Serna-Giraldo^[14], 2006, estudou o efeito de tratamentos isotérmicos (500°C a 700°C) por diferentes tempos, verificando que o grau de sensitização é fortemente dependente da temperatura e tempo utilizados. Encontrou ainda que em função da temperatura o aço UNS S43000 pode apresentar dois máximos de grau de sensitização, explicados por um mecanismo de precipitação em etapas, que envolve a precipitação de compostos metaestáveis (devido sua composição química ou natureza da interface associada a finos precipitados) e posteriormente compostos estáveis. A primeira recuperação está associada à dissolução dos precipitados metaestáveis e a segunda sensitização e recuperação deve-se a precipitação dos carbonetos-nitretos de cromo estáveis, seguida da difusão do elemento cromo até as regiões empobrecidas. Além disso, em seu trabalho, Serna-Giraldo^[14], 2006 observou forte precipitação intragranular para os tempos crescentes de tratamento isotérmico.

3.4 Corrosão por Pite

O pite é uma forma de corrosão localizada de natureza eletroquímica, em que ocorre a dissolução local do material com a formação de cavidades. Este processo de corrosão é autocatalítico e para ocorrer é necessário que o material esteja passivado e na presença de íons cloretos ou outros haleto. Uma das características deste tipo de ataque localizado é a velocidade com que ele destrói o material, sem que ele esteja visualmente comprometido.

A primeira etapa de formação do pite é a nucleação, que se dá na adsorção da espécie agressiva na película passiva^[15], preferencialmente nos defeitos, e quebra da mesma. Com a quebra da película passiva há dissolução do metal na solução, gerando um acúmulo de cargas positivas no interior do pite, que por sua vez atrai íons Cl^- para a região. A concentração de íons Cl^- e íons H^+ , gerados pela hidrólise, estimulam a dissolução do metal, tornando o crescimento do pite auto-catalítico.

A determinação do potencial de quebra da película passiva (potencial de pite) é um dos primeiros objetivos da pesquisa da corrosão por pite, porque ele permite quantificar valores de resistência em função da susceptibilidade ao pite de um dado material em meios agressivos. Além dos potenciais de nucleação de pite, pode-se também determinar os potenciais de passivação de pite, referentes aos potenciais abaixo dos quais os pites já nucleados não crescem e novos pites não são nucleados; no entanto, acima deste potencial um pite anteriormente nucleado cresce estavelmente.

Desde o conhecimento do mecanismo de formação do pite, tem-se feito pesquisas no sentido de entender quais fatores favorecem sua formação. Desta forma, Bond et al^[16] pesquisaram a influencia do teor de Mo e Ti na resistência a corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos. A partir deste estudo concluiu-se que o teor de Mo eleva o potencial de pite e adições de Ti podem ser feitas para compensar altos teores de C e N.

Na década de 60 duas pesquisas^{[17][18]} constataram a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão e observaram nucleação de pite mais intensa nestas regiões. Em 2003 Paroni^[19] estudou os fatores que influem na resistência à corrosão por pite de aço inoxidável ferrítico UNS S43000 após tratamento térmico a 800°C e concluiu que o empobrecimento no teor de cromo e as interfaces matriz / carbonetos favorecem a formação de pites.

Ainda, sobre a resistência à corrosão por pite, Oliveira^[20], 2002, estudou a ocorrência de pites estáveis (aqueles que nucleiam e crescem estavelmente) e instáveis (aqueles que nucleiam e se repassivam) para este mesmo aço, através dos métodos potenciodinâmico e potenciostático, concluindo que o aço UNS S43000 apresenta as duas formas de pites.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Material

Através de doação da Acesita S.A. este trabalho foi realizado com uma chapa de aço inoxidável ferrítico UNS S43000 cuja composição química está apresentada na Tabela 2. Foram recortadas amostras de forma a se obter corpos-de-prova quadrados com aproximadamente 1,5 cm de lado.

Tabela 2: Composição química (% em massa) do aço UNS S43000.

	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Ti	%Nb	%N	%Mo	%V
Aço em estudo	0,040	0,37	0,32	0,033	0,0065	16,0	0,23	0,08	0,01	0,032	0,02	0,054
Especificação ^[21]	0,12 máx	1,00 máx	1,00 máx	0,040 máx	0,030 máx	16,00- 18,00	-	-	-	-	-	-

Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica – Centro Universitário da UNIFEI – São Bernardo do Campo. A solubilização foi realizada em forno tubular da marca LINDBERG, modelo 54453, equipado com controle eletrônico de temperatura e sistema de vácuo, a 1200°C por 20 minutos, seguindo-se de resfriamento em água. Após solubilização as amostras foram tratadas, no mesmo forno, por tempos que variaram de 5 minutos a 16 horas a 600°C também seguidas de resfriamento em água.

Equipamentos

Os ensaios eletroquímicos e a Prática W foram realizados no potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A acoplado a microcomputador onde o programa “Model Software v.3.2” controlava os parâmetros do processo e registrava os resultados.

Foi utilizada microscopia óptica (microscópio marca OLYMPUS) e microscopia eletrônica de varredura (microscópio eletrônico de varredura Philips XL – 30) para caracterizar a microestrutura e a morfologia de corrosão.

4.2 Métodos

Prática W - norma ASTM A763

A Prática W da norma ASTM A763 é um ataque metalográfico eletrolítico em ácido oxálico em que as amostras são polidas até diamante 1 μ m e imersas em solução aquosa de 10% H₂C₂O₄.2H₂O durante 90s, submetidas a uma densidade de corrente de 1A/cm². Após o ataque as amostras foram examinadas em microscópio óptico (MO) e eletrônico de varredura (MEV).

Técnica DL-EPR

Na técnica DL-EPR a amostra é imersa em solução de ácido sulfúrico 0,5 molar, onde permanece por 5 minutos sem aplicação de potencial. Então se inicia a polarização anódica no potencial de corrosão estabelecido e segue-se até o valor máximo de 500 mV_{ECS} (varredura anódica). Em seguida, o potencial é diminuído até o potencial inicial (varredura reversa). A relação entre as máximas densidades de corrente atingidas na varredura reversa e anódica (i_r/i_a) determina o grau de sensitização da amostra.

Técnica Potenciodinâmica

O potencial de pite é determinado pela técnica potenciodinâmica em que a amostra é imersa em solução 3,5%NaCl. A polarização inicia após 5 minutos de imersão, a partir do potencial de corrosão estabelecido, no sentido anódico, com velocidade de varredura de 1mV/s até que ocorra um aumento brusco de densidade de corrente, definindo assim o potencial de nucleação de pite estável (Ep).

Técnica Potenciodinâmica Cíclica

Na técnica polarização potenciodinâmica cíclica a amostra é imersa em solução 3,5%NaCl. A polarização inicia após 5 minutos de imersão, a partir do potencial de corrosão estabelecido, no sentido anódico, com velocidade de varredura de 1mV/s até atingir uma corrente de 10⁻³ A/cm²; neste momento o potencial é revertido com a mesma velocidade de varredura com objetivo de determinar o potencial de passivação ou proteção (Epp), potencial onde os pites tornam-se passivos.

Preparação dos corpos-de-prova: Primeiramente, para viabilizar os tratamentos térmicos, as chapas de aço inoxidável ferrítico foram cortadas em seções quadradas de aproximadamente 1,5 cm de lado, furadas em suas extremidades, divididas em grupos de 20 e amarradas com arame. Feitos os tratamentos térmicos os corpos-de-prova foram lixados até lixa #600 e embutidos em baquelite de forma a ser ensaiada a face da chapa. Para promover o contato

elétrico foram colocadas peças metálicas, fixadas nas faces de cada amostra antes do embutimento (o corpo-de-prova final tem a forma de um cilindro, sendo que o contato elétrico é feito através de uma haste presa em furo de rosca na altura do corpo-de-prova – Figura 1). Imediatamente antes da polarização as amostras foram lixadas novamente com lixa #600, com o objetivo de uniformizar o efeito da película passiva. Cada corpo-de-prova permitiu o levantamento de três curvas DL-EPR; na reutilização do corpo-de-prova foram tomados cuidados para a remoção de toda a corrosão gerada no ensaio anterior; o mesmo vale para as curvas potenciodinâmicas (corrosão por pite).

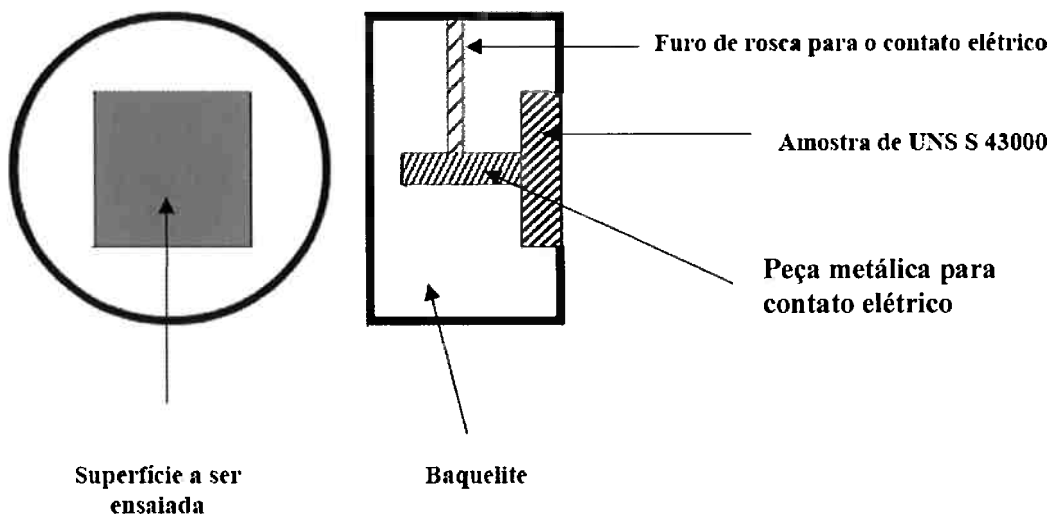


Figura 1: Esquema de embutimento das amostras para os ensaios eletroquímicos ^[22].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Prática W

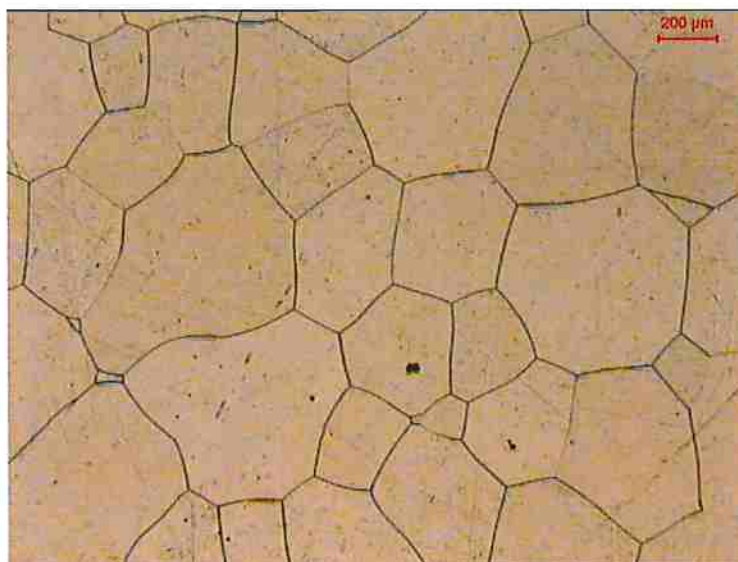
A Prática W que consiste no ataque eletrolítico em ácido oxálico, dissolve as fases ricas em cromo, revelando assim as regiões onde ocorreu precipitação de carboneto de cromo, sendo um exame apenas qualitativo. Os resultados possíveis para essa prática são basicamente: microestrutura com contornos de grão apenas revelados (estrutura tipo degrau) e microestrutura com valas nos contornos de grão. No primeiro caso o material não está sensitizado e no segundo deve ser encaminhado para outros ensaios de modo a se verificar a presença ou ausência de regiões empobrecidas em cromo (real causa da sensitização).

Desta forma, observando-se a Figura 2 pode-se notar devido à presença de valas, que o material solubilizado apresentava precipitados ricos em cromo no contorno de grão, mas também apresenta contornos livres de precipitação, já que as valas não circundam todos os grãos.

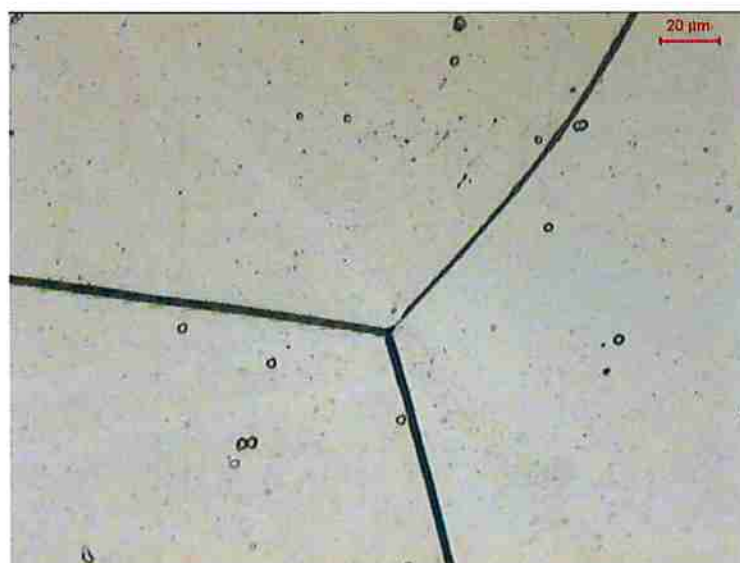


Figura 2: Micrografia para a condição solubilizada após Prática W. Notam-se grãos recristalizados de ferrita, valas em contorno de grão e contornos de grão não atacados. Além disso, observam-se também inúmeros pites de ataque. MO.

As Figuras (3 a 5) mostram as micrografias após diferentes tempos de tratamento a 600°C.



(a)

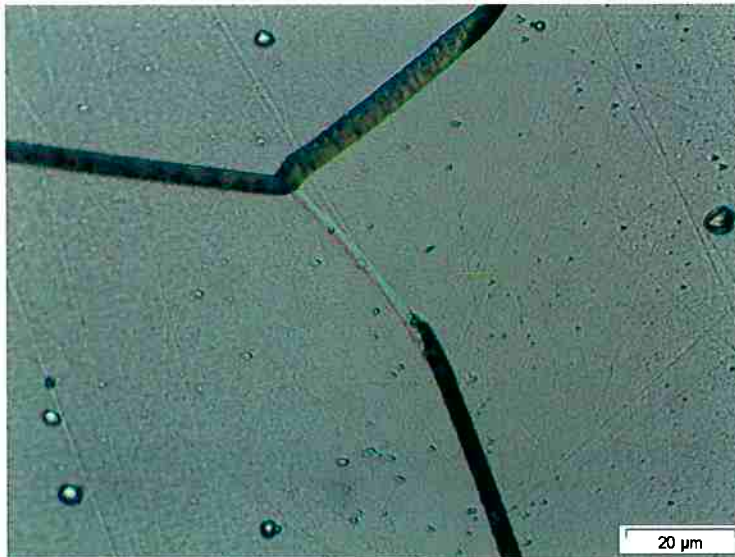


(b)

Figura 3: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 5 min após Prática W. Nota-se em (a), aspecto geral do ataque, estrutura de grãos recristalizados de ferrita envolvidos por valas, além de estrutura tipo degrau. Em (b) tem-se em detalhe, contornos de grão apresentando vala.

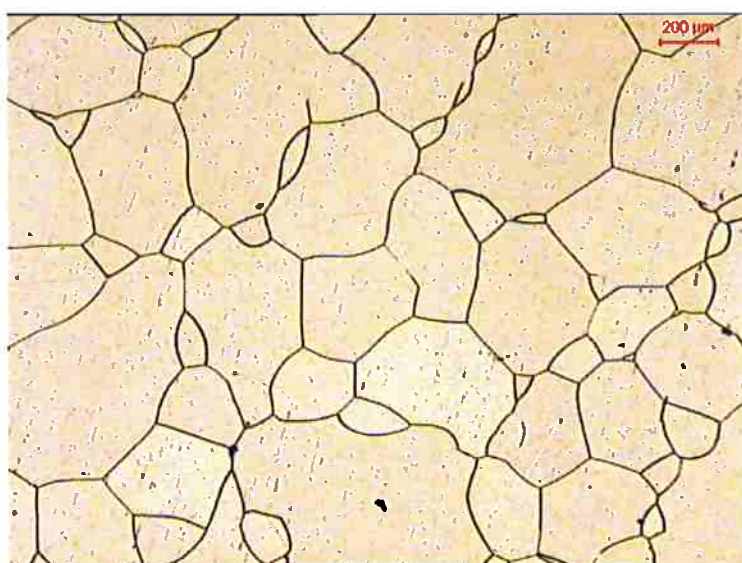


(a)

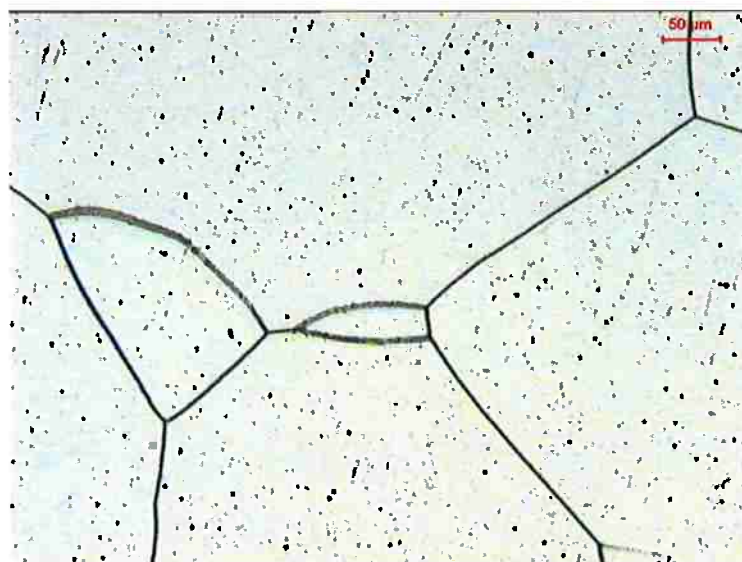


(b)

Figura 4: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 10 min após Prática W. Observa-se em (a) estrutura de grãos recristalizados de ferrita envolvidos por valas, além de contornos de grão não atacados. Em (b) tem-se em detalhe contornos de grão apresentando vala e estrutura tipo degrau.

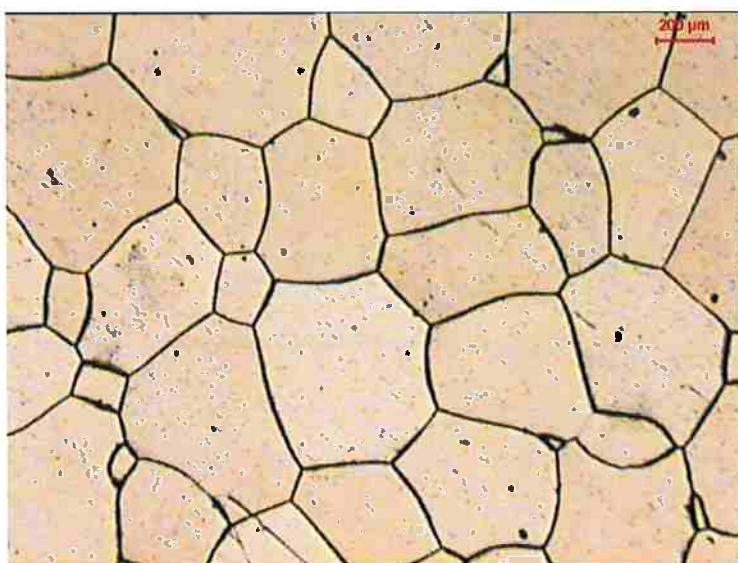


(a)

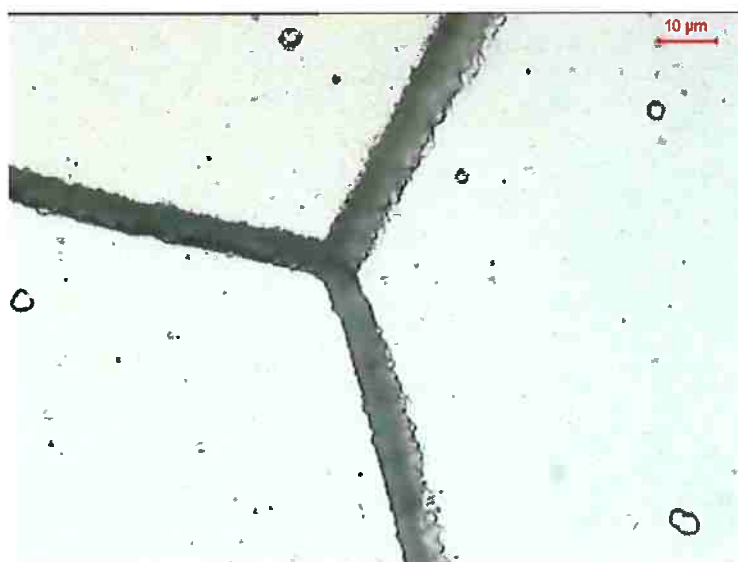


(b)

Figura 5: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 20 min após Prática W. Observam-se em (a) grãos recristalizados de ferrita, circundados por valas. Em (b) tem-se em maior aumento as valas.

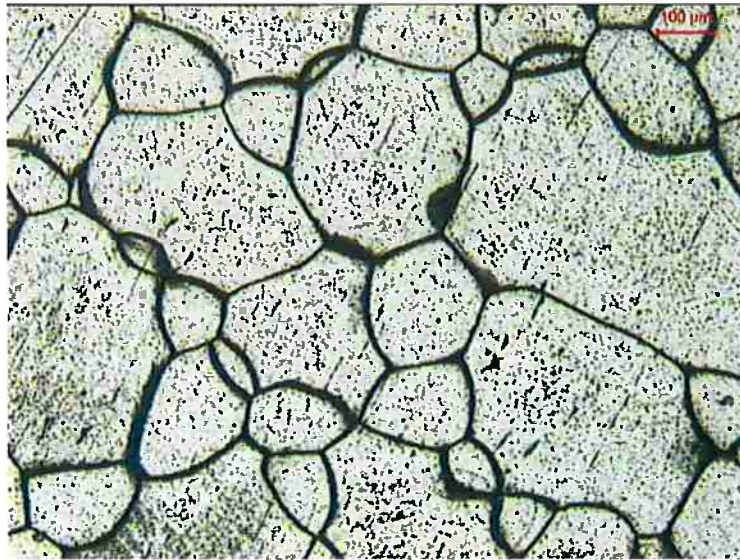


(a)

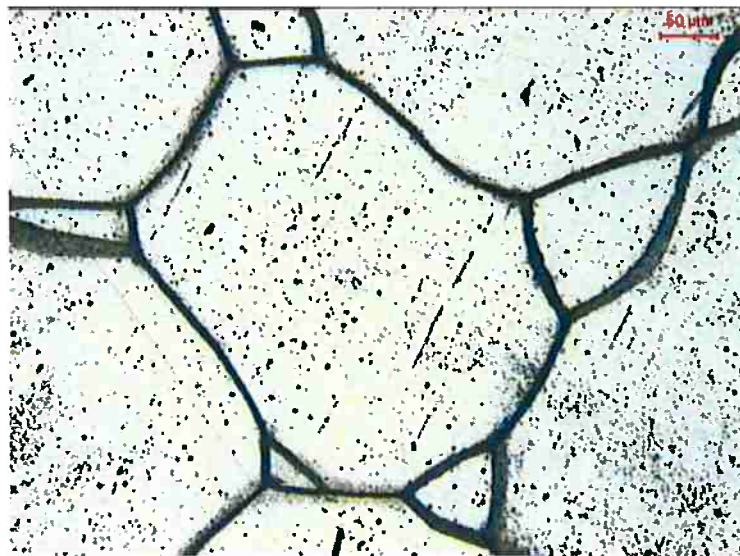


(b)

Figura 6: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 40 min após Prática W. Em (a) notam-se grãos recristalizados de ferrita, em sua maioria circundados por valas. Em (b) observa-se em maior aumento as valas que circundam os grãos.

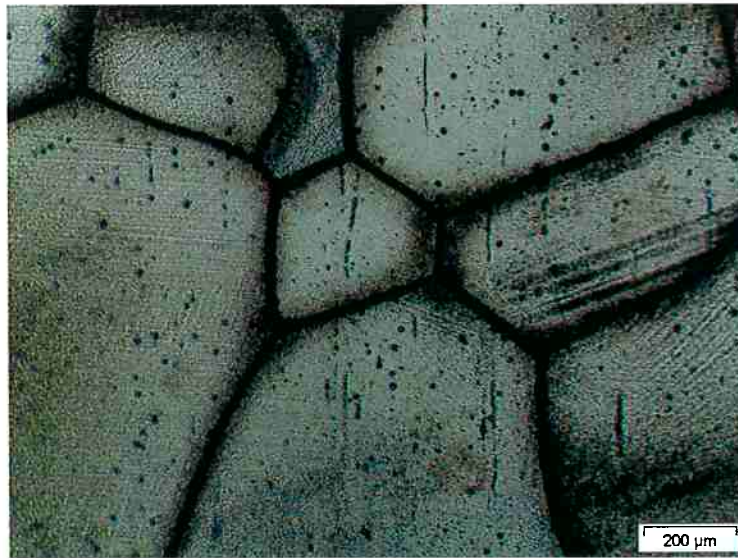


(a)

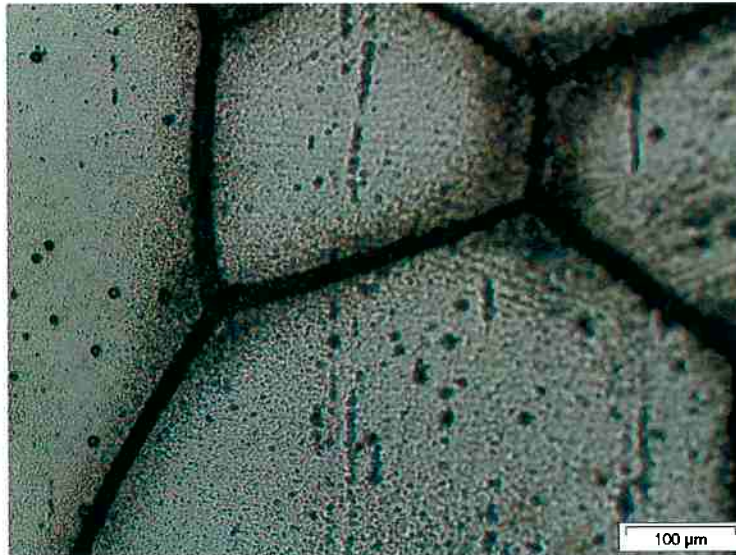


(b)

Figura 7: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 90 min após Prática W. Em (a) notam-se grãos recristalizados de ferrita com contornos de grão atacados, além de leve ataque da matriz. Em (b) tem-se em maior detalhe o ataque intergranular e intragranular.



(a)



(b)

Figura 8: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 2h após Prática W. Em (a) nota-se acentuado ataque intergranular além de ataque da matriz. Em (b) tem se em detalhe o ataque dos contornos de grão e da matriz.

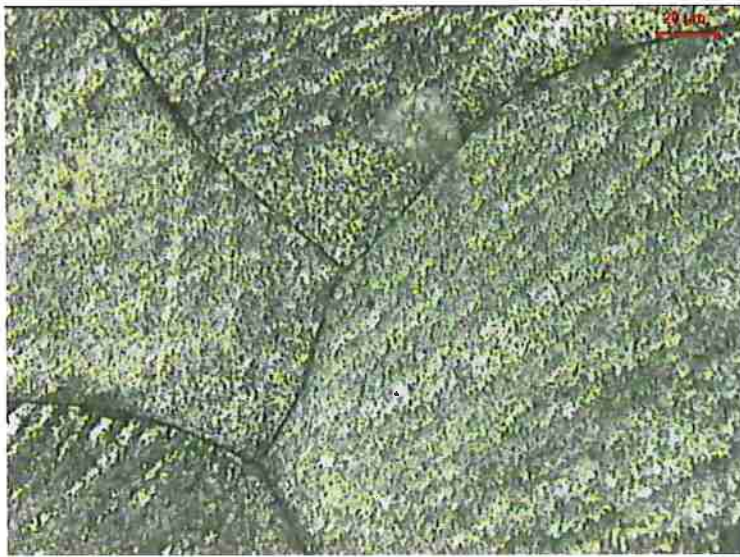


(a)

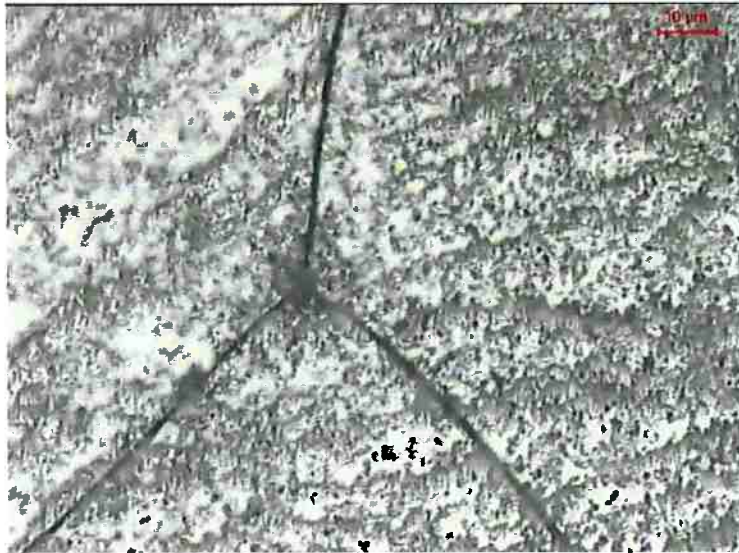


(b)

Figura 9: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 3h após Prática W. Em (a) notam-se grãos recristalizados de ferrita com intenso ataque intergranular e intragranular. Em (b) tem se em detalhe o ataque dos contornos de grão e da matriz.

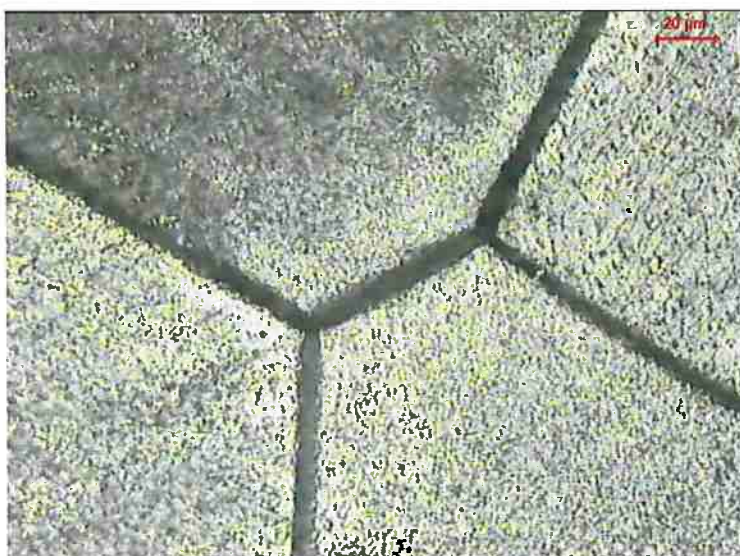


(a)

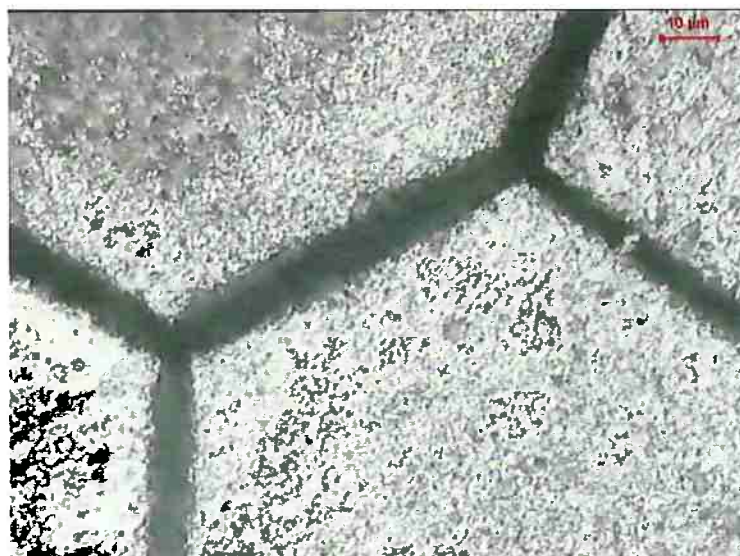


(b)

Figura 10: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 4h após Prática W. Em (a) notam-se grãos recristalizados de ferrita com intenso ataque intergranular e intragranular. Em (b) tem se em detalhe o ataque dos contornos de grão e da matriz.



(a)



(b)

Figura 11: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 8h após Prática W. Em (a) notam-se grãos recristalizados de ferrita com intenso ataque intergranular e intragranular. Em (b) tem se em detalhe o ataque dos contornos de grão e da matriz.



(a)



(b)

Figura 12: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 16h após Prática W. Em (a) notam-se grãos recristalizados de ferrita com intenso ataque intergranular e intragranular. Em (b) tem se em detalhe o ataque dos contornos de grão e da matriz.

A partir das micrografias apresentadas pode-se observar que para tratamentos térmicos com menor tempo, há ainda contornos de grão apenas revelados, ou seja, que não foram atacados. As valas nos contornos de grão aumentam conforme se aumenta o tempo de tratamento térmico. Após 20 min de tratamento térmico nota-se uma precipitação mais intensa nos contornos de grão, sendo que quase todos os contornos estão revelados pelo ataque. A partir de 40 min de tratamento térmico, há início do ataque intragranular, revelando a presença de precipitados não apenas nos contornos de grão, mas também no interior dos grãos. Com de 2 horas de tratamento térmico nota-se intenso ataque intergranular e intragranular, que prossegue com o aumento do tempo de tratamento térmico, ficando cada vez mais acentuado.

A existência de valas nos contornos de grão indica que ali havia carbonetos de cromo que foram dissolvidos pelo ataque. No entanto, a presença de carbonetos de cromo nos contornos de grão apenas indica que pode haver uma região empobrecida em Cr, mas não é suficiente para afirmar que o material está sensibilizado, sendo então necessário outro procedimento para identificar a condição do material. Desta forma então se prosseguiu à análise do material através do método DL-EPR.

5.2 Avaliação da Resistência à Corrosão Intergranular

Os resultados obtidos com a técnica DL-EPR^[23] estão apresentados a seguir. Primeiramente, são apresentadas algumas curvas de polarização típicas e em seguida os Graus de Sensitização (GS) obtidos.

Na Figura 13 e demais, o primeiro trecho, que começa no potencial de corrosão e vai até $500\text{mV}_{\text{ECS}}$ corresponde a polarização anódica (varredura anódica). O segundo trecho, que começa em $500\text{mV}_{\text{ECS}}$ e acaba no potencial de corrosão inicial representa a polarização catódica (varredura reversa).

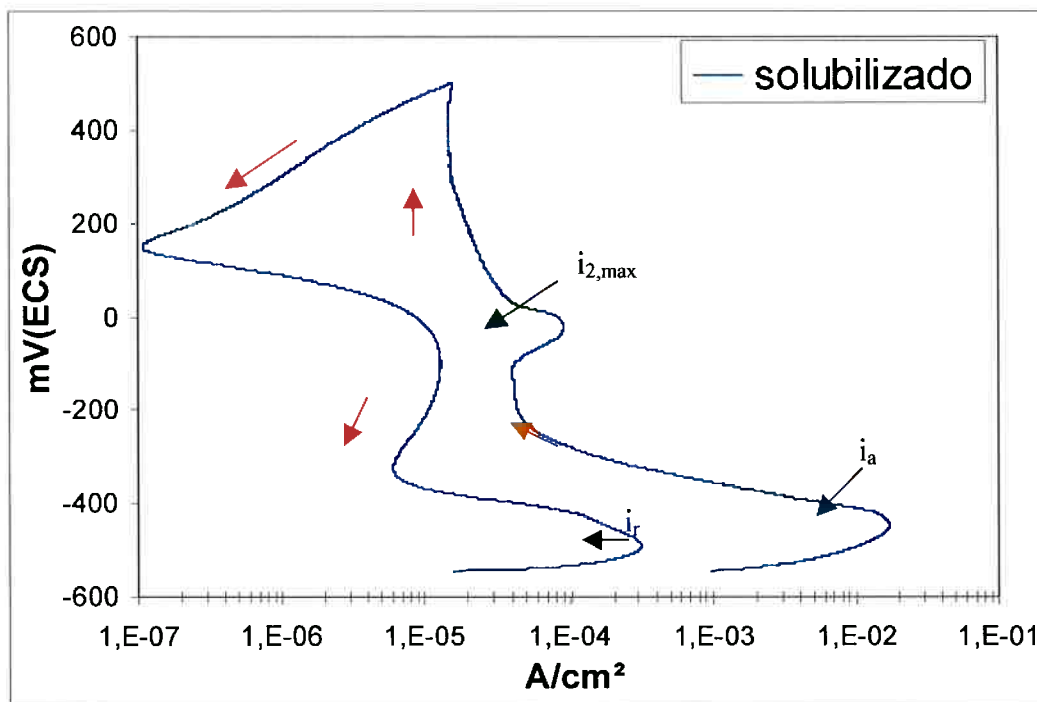


Figura 13: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 solubilizado a 1200°C.

As setas vermelhas indicam o sentido da curva.

A curva apresentou picos de densidades de corrente bem definidos: i_a , densidade de corrente anódica; i_r , densidade de corrente reversa e $i_{2,max}$, segundo máximo de densidade de corrente anódica. Não há uma explicação definitiva para $i_{2,max}$, que surge em potenciais próximos de -50 mV_{ECS}, ainda na varredura anódica, mas existem duas hipóteses²: uma delas está relacionada com o tempo de permanência do corpo-de-prova na solução antes da polarização (que permite a absorção de H e/ou acúmulo de Fe⁺², que se oxidam em potenciais próximos de -50 mV_{ECS} a H⁺ e Fe⁺³, respectivamente) e outra devido à dissolução preferencial dos contornos de grão, causada provavelmente pela presença de regiões empobrecidas em cromo junto a carbonetos.

Na Figura 14, condição de 5 min a 600°C, os máximos de densidades de corrente também estão bem definidos. Também há nesta curva o segundo máximo de densidade de corrente anódica. Nas curvas seguintes (Figuras 14 a 19) pode-se observar que em todas há definição de i_a , i_r , e também todas apresentam definição de $i_{2,max}$. A partir de 3 horas de tratamento térmico (Figuras 20 a 23) tem-se a presença de i_a e i_r , mas a definição de $i_{2,max}$ não fica clara.

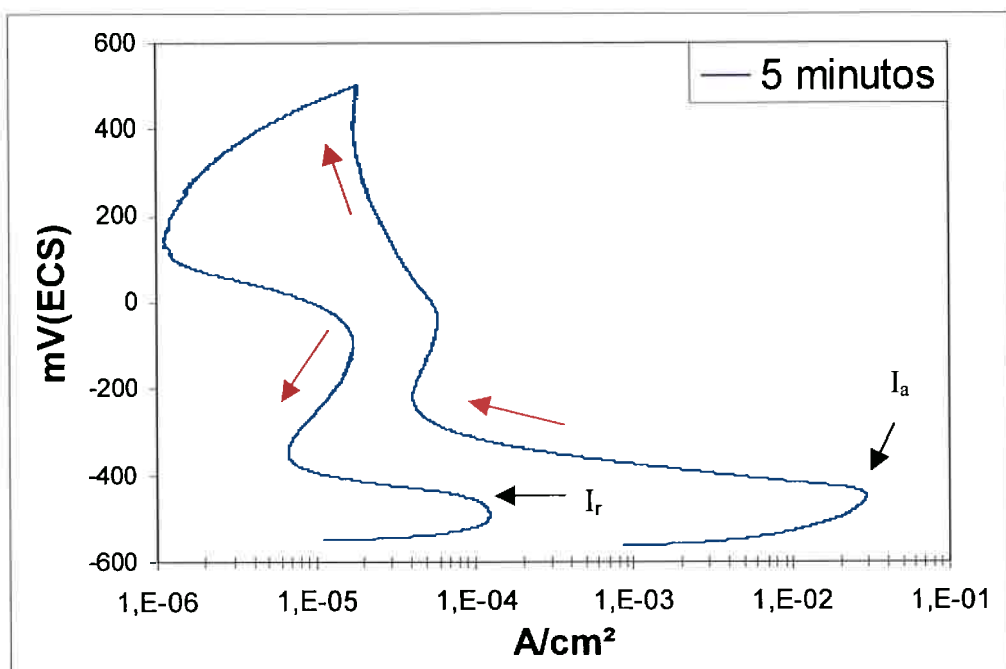


Figura14: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 5 minutos de tratamento térmico a 600°C.

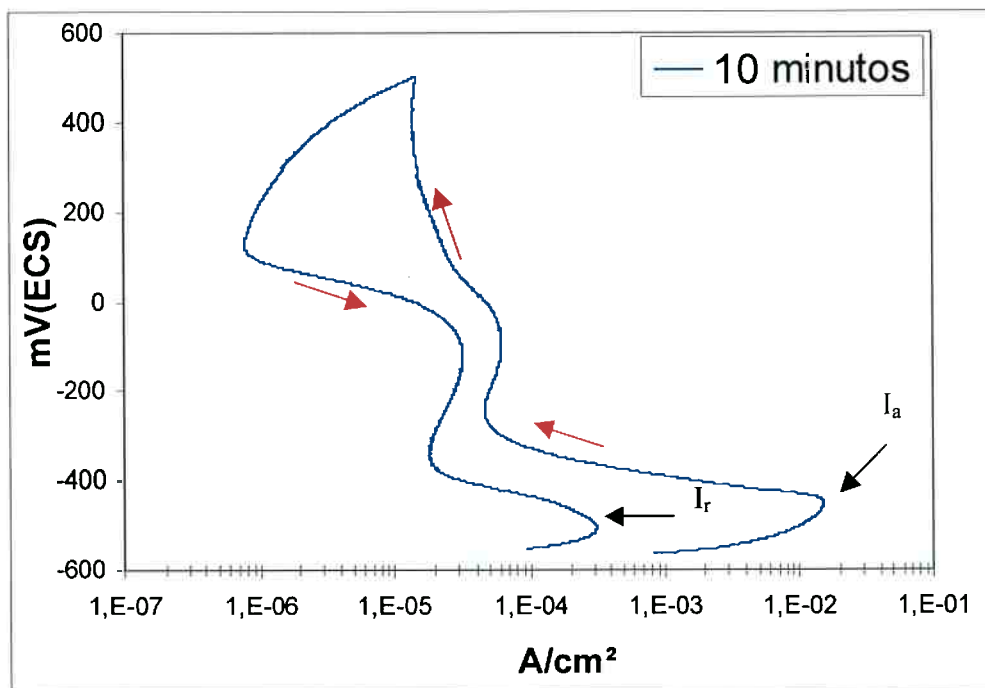


Figura15: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 10 minutos de tratamento térmico a 600°C.

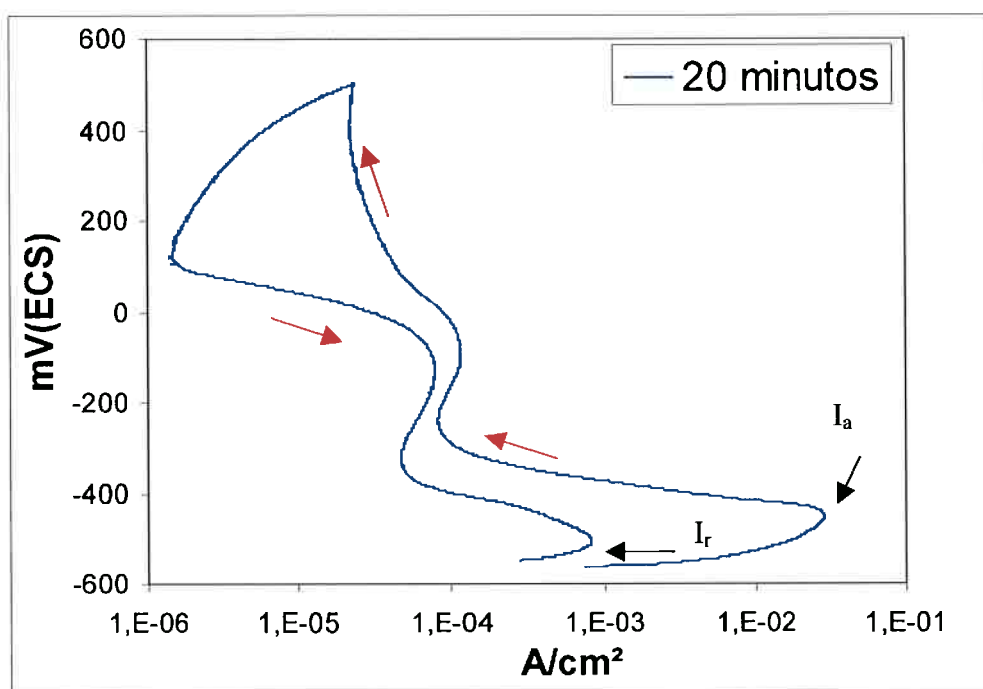


Figura16: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 20 minutos de tratamento térmico a 600°C.

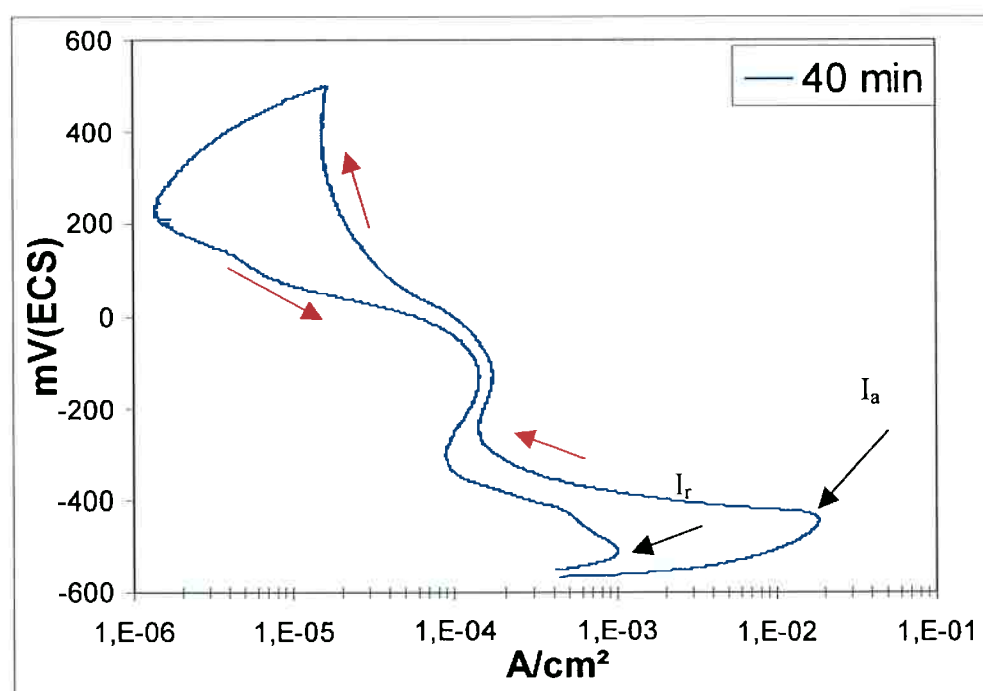


Figura17: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 40 minutos de tratamento térmico a 600°C.

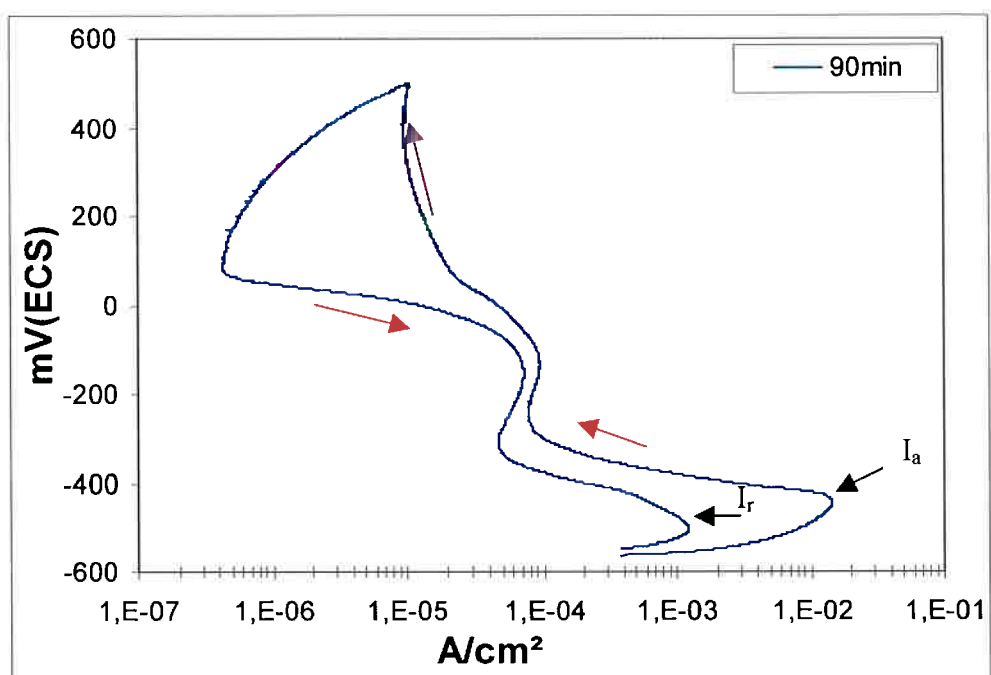


Figura18: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 90 minutos de tratamento térmico a 600°C. Nesta condição ocorre o máximo de grau de sensitização.

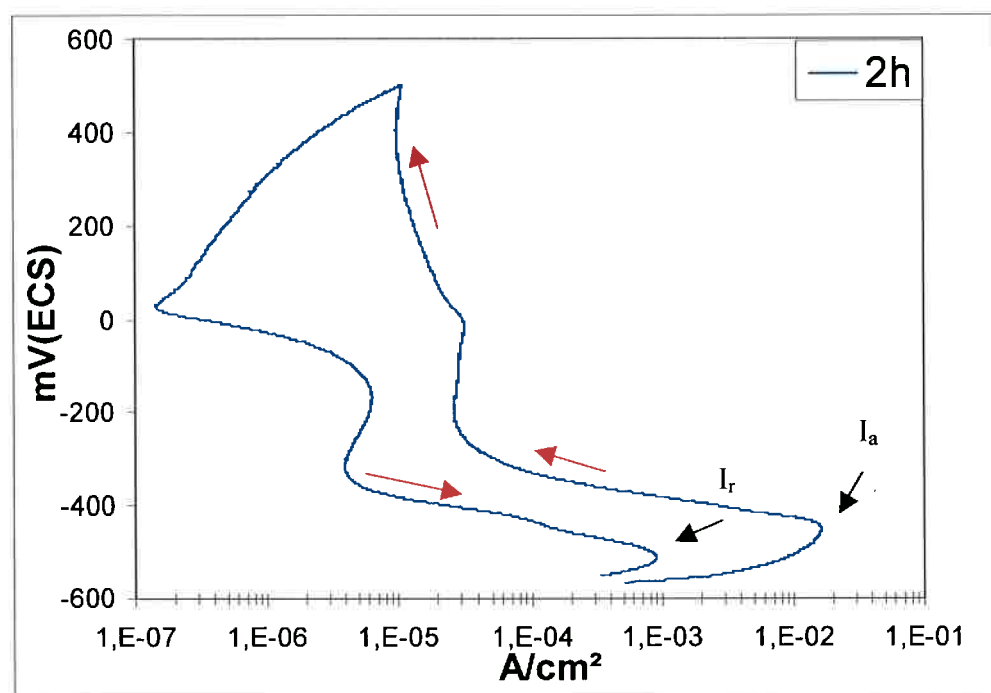


Figura19: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 2 horas de tratamento térmico a 600°C.

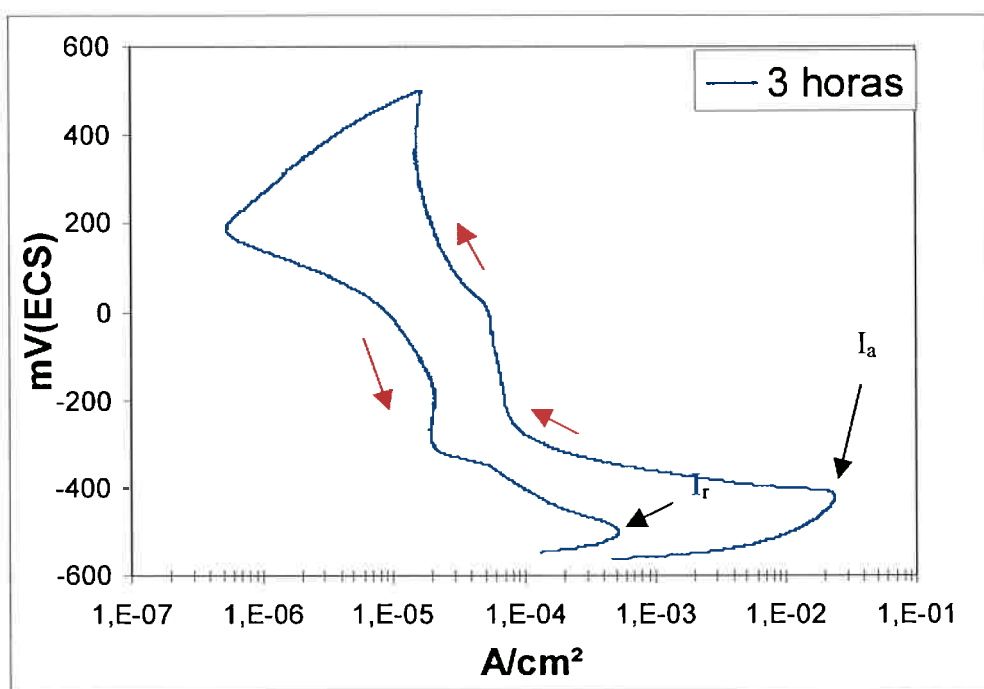


Figura20: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 3 horas de tratamento térmico a 600°C.

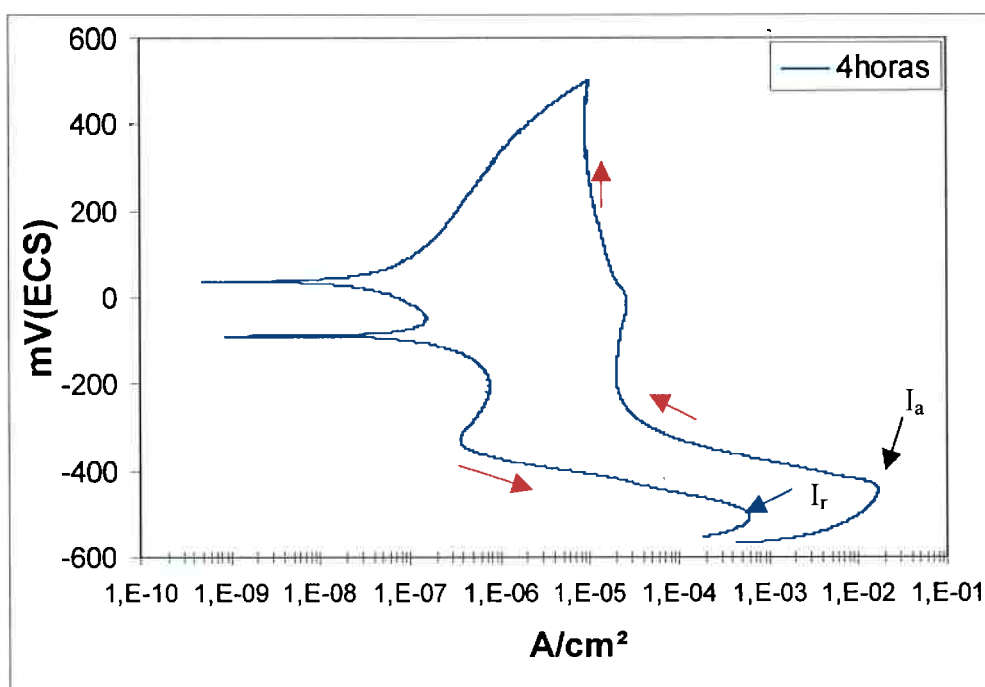


Figura21: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 4 horas de tratamento térmico a 600°C.

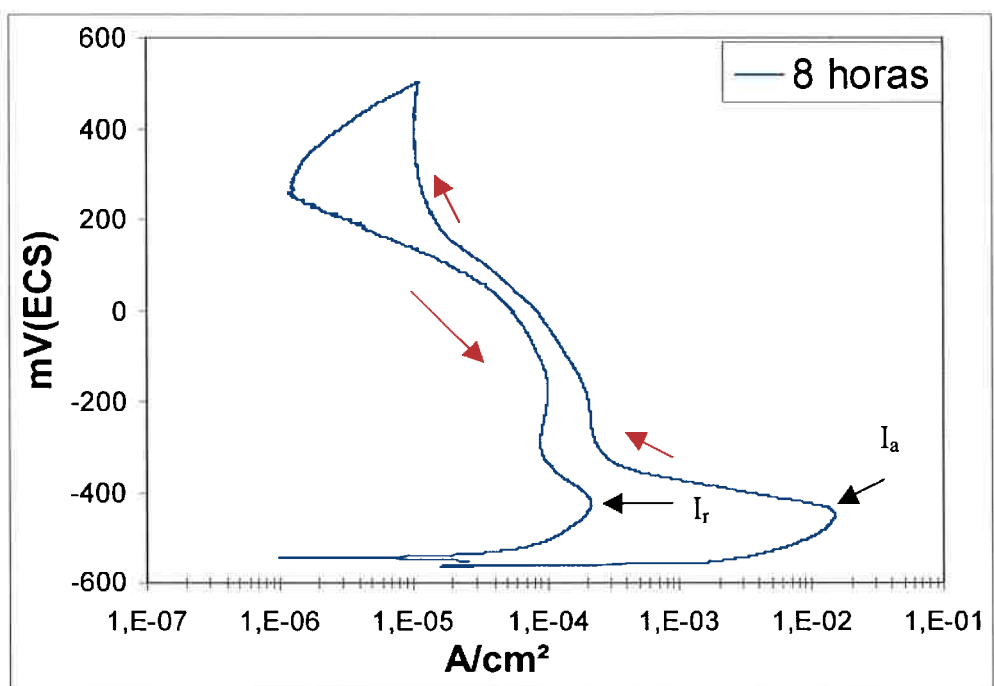


Figura22: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 8 horas de tratamento térmico a 600°C.

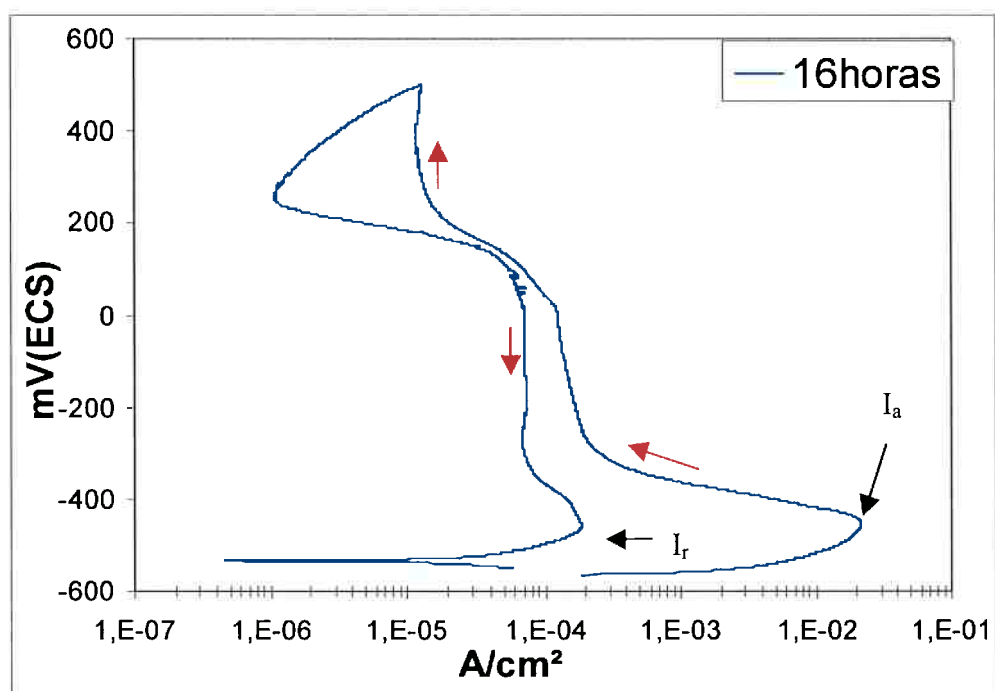


Figura23: Curva DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ do aço UNS S43000 com 16 horas de tratamento térmico a 600°C.

A partir das curvas de polarização obtidas construiu-se a Tabela 3, que apresenta o valor médio do GS para cada condição térmica. Foram levantadas dez curvas para cada condição e os valores médios foram utilizados na construção do gráfico do GS em função do tempo de tratamento térmico (Figura 24).

Tabela 3: Valores dos graus de sensitização obtidos para diferentes tempos de tratamentos a 600°C e para a condição solubilizada.

Condição	GS médio*	Desvio Padrão
Solubilizada	0,00295	0,00317
5min	0,00616	0,00148
10min	0,02208	0,00685
20min	0,0312	0,00706
40min	0,06923	0,02006
90min	0,09492	0,02154
2hr	0,02339	0,00777
3hr	0,01628	0,019
4hr	0,00602	0,00593
8hr	0,01022	0,00477
16hr	0,00439	0,00316

* Média de 10 ensaios.

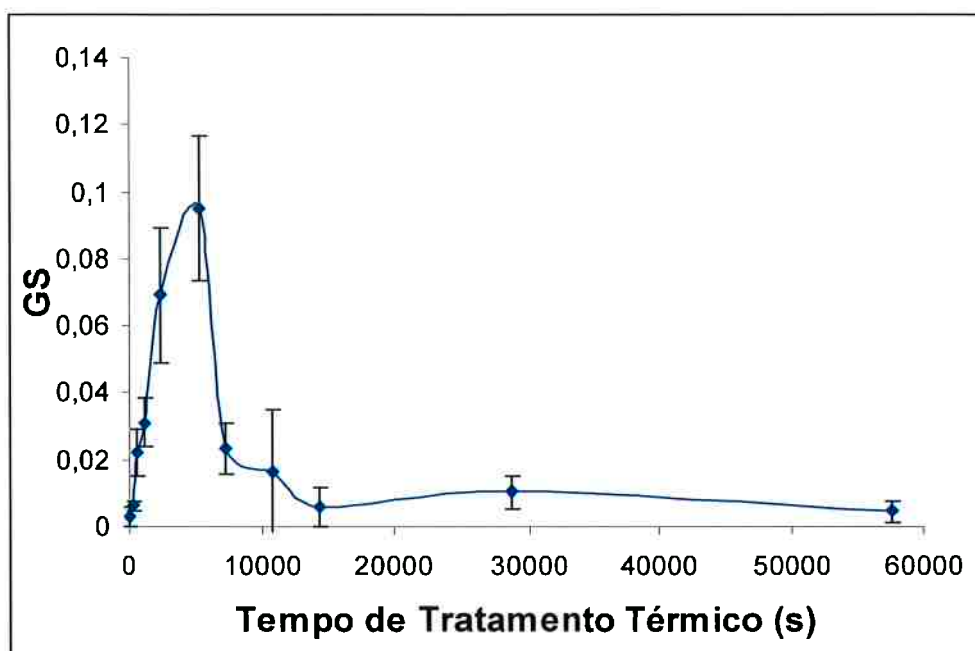


Figura 24: Gráfico do grau de sensitação em função do tempo de tratamento térmico.

Como se pode notar pelos valores da Tabela 3, a condição solubilizada apresentou baixo grau de sensitação, como esperado, já que pelo rápido resfriamento a precipitação dos carbonetos deve se conservar em valores mínimos.

Com 5 minutos de exposição térmica a 600°C o material já apresentou maior grau de sensitação em relação à condição anterior (Figura 24). Neste caso o tempo foi suficiente para precipitar carbonetos de cromo no contorno de grão, mas não foi suficiente para a difusão efetiva deste elemento para a região empobrecida, o que homogeneizaria o material. As observações feitas em microscópio óptico e eletrônico de varredura revelaram que as regiões atacadas pela solução são em sua maioria os contornos de grão. Pode-se dizer então que o que ocorre é uma sensitação intergranular.

Aos 10 minutos de tratamento térmico acontece um aumento considerável do grau de sensitação. Isto indica que o maior tempo de tratamento serviu para precipitar mais carbonetos gerando um maior empobrecimento em cromo. O mesmo ocorre para 20 minutos de tratamento térmico. Após 40 minutos ocorre forte aumento do grau de sensitação, sendo que aos 90 minutos as amostras apresentaram o máximo de sensitação, mostrando que a precipitação do carboneto de cromo tem maior relevância que a difusão deste elemento para as regiões empobrecidas.

A partir de 2 horas de exposição térmica pode-se observar um abaixamento gradativo do grau de sensitização, mostrando que a partir deste tempo o material começa a se recuperar, com a difusão do cromo para as regiões empobrecidas, aumentando a resistência à corrosão intergranular. Conforme se aumenta o tempo de tratamento diminui-se o grau de sensitização, isto porque a fração máxima de carbonetos já está precipitada e a difusão do elemento cromo promove a homogeneização da composição. O tempo de 16h mostrou-se suficiente para recuperação completa do material, mas ainda não atinge o nível do valor inicial (condição solubilizada).

Como se pode verificar pela Figura 24, o material começa a se recuperar a partir de 2 horas de tratamento. Na verdade, todo o processo de sensitização e recuperação se completa em tempos relativamente pequenos, já que a partir de 4 horas não há mudança significativa no valor do grau de sensitização. Desta forma não seria muito produtivo fazer, por exemplo, um tratamento térmico por tempos maiores que 8 horas. A seguir estão apresentadas algumas micrografias feitas no MEV, de modo a ilustrar a morfologia de corrosão.

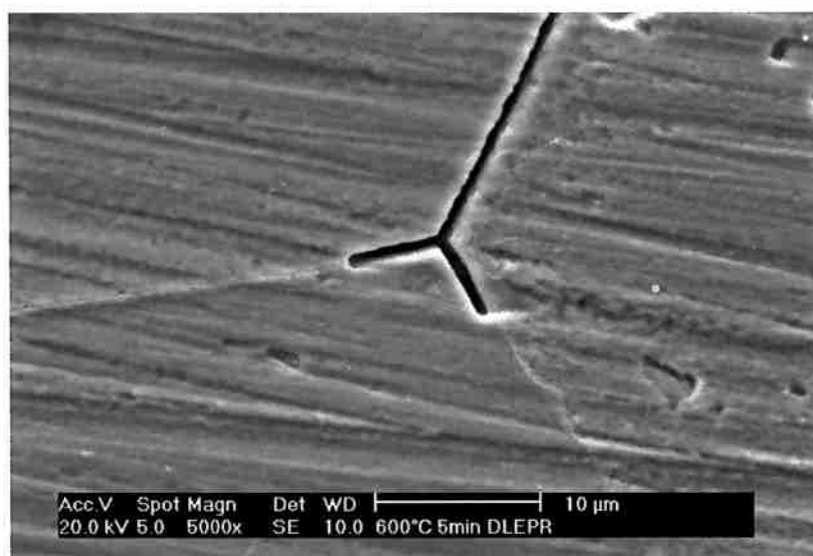


Figura 25: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 5 min após DL-EPR.

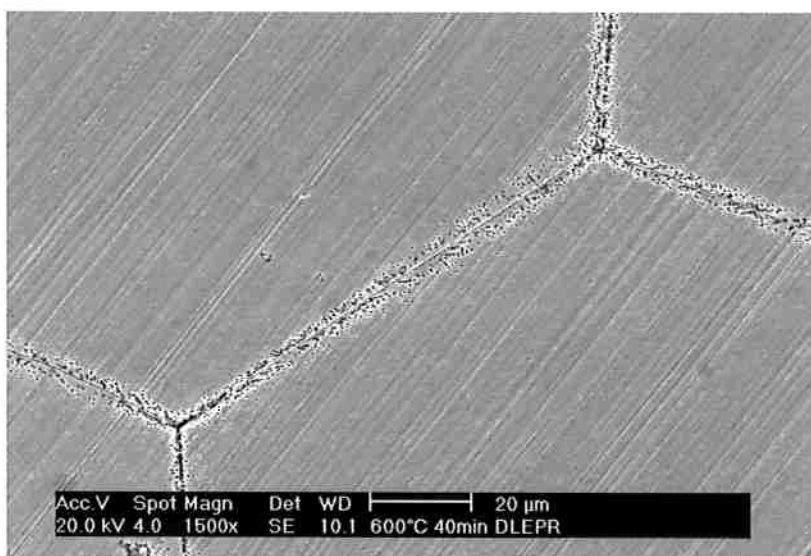


Figura 26: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 40 min após DL-EPR.

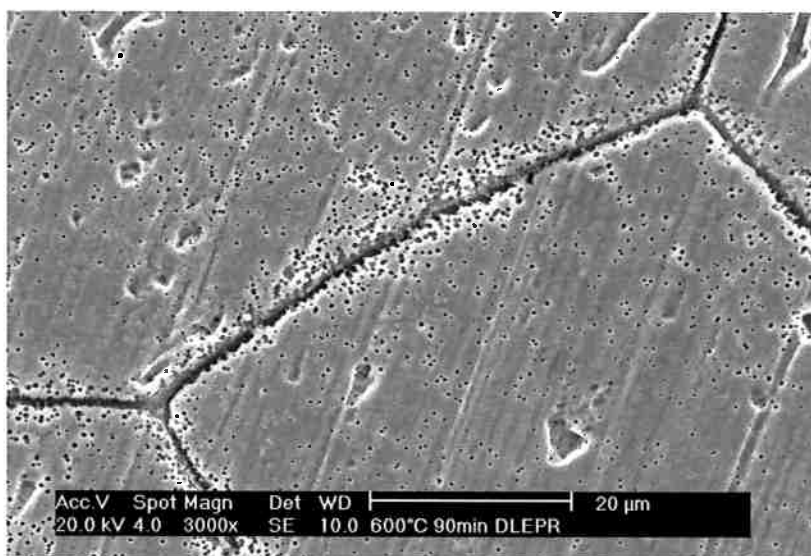


Figura 27: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 90 min após DL-EPR.



Figura 28: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 2horas após DL-EPR. O aumento de 20000x mostra que o material apresenta-se recuperado.

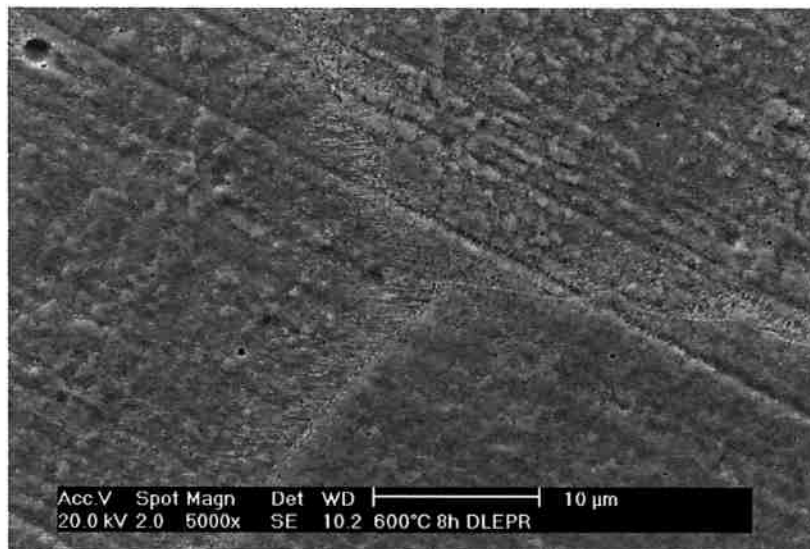


Figura 29: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 8horas após DL-EPR.

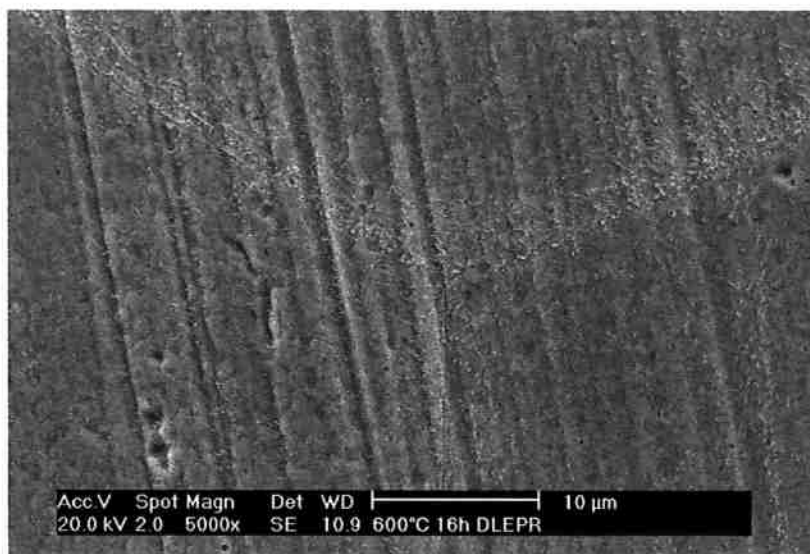


Figura 30: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 16 horas após DL-EPR.

5.3 Avaliação da Resistência à Corrosão por Pite

Os resultados obtidos através da técnica de polarização potenciodinâmica em 3,5%NaCl estão apresentados a seguir.

As Figuras 31 e 32 apresentam curvas típicas obtidas para a condição solubilizada, sendo a curva 31 correspondente à técnica de polarização potenciodinâmica cíclica e a curva 32 correspondente à técnica de polarização potenciodinâmica. Nota-se que existe um trecho passivo, a partir do potencial de corrosão e que se prolonga até um determinado potencial onde ocorre um aumento abrupto da densidade de corrente. Este aumento da densidade de corrente indica que pelo menos um pite nucleou e está crescendo estavelmente. Este potencial é denominado potencial de pite (E_p). Em algumas curvas, um pouco antes de ser atingido o potencial de aumento brusco da densidade de corrente (E_p) ocorrem oscilações. Tais oscilações podem ser devidas às condições experimentais, mas também podem ser originadas pela ocorrência de pites instáveis³. Os pites instáveis nucleiam e sofrem repassivação seguidamente, até que um deles cresce estavelmente e define o E_p . Outra causa comum para a ocorrência das oscilações de densidade de corrente é a corrosão em fresta na interface metal / baquelite do corpo-de-prova que está sendo polarizado. No presente caso, acredita-se que as oscilações são de fato pites instáveis, uma vez que o exame dos corpos-de-prova após o ensaio de polarização revelou que não há ocorrência de corrosão em fresta.

Em alguns casos foi realizada a reversão da polarização (técnica de polarização potenciodinâmica cíclica) quando a densidade de corrente atingia 10^{-3} A/cm^2 . O objetivo da reversão é a determinação do potencial de proteção (E_{pp}) onde os pites nucleados tornam-se passivos ou onde a densidade de corrente torna-se nula. Na curva da Figura 31 nota-se que há uma diferença significativa entre estes dois critérios

A técnica de polarização potenciodinâmica cíclica não pôde ser aplicada a todas as amostras, pois sendo o pite uma corrosão localizada, ele ataca o material rapidamente, podendo atingir profundidades tão grandes quanto a espessura da amostra, o que impediria o reaproveitamento das amostras para outros ensaios, sendo que preparar uma amostra para cada ensaio seria um procedimento inviável.

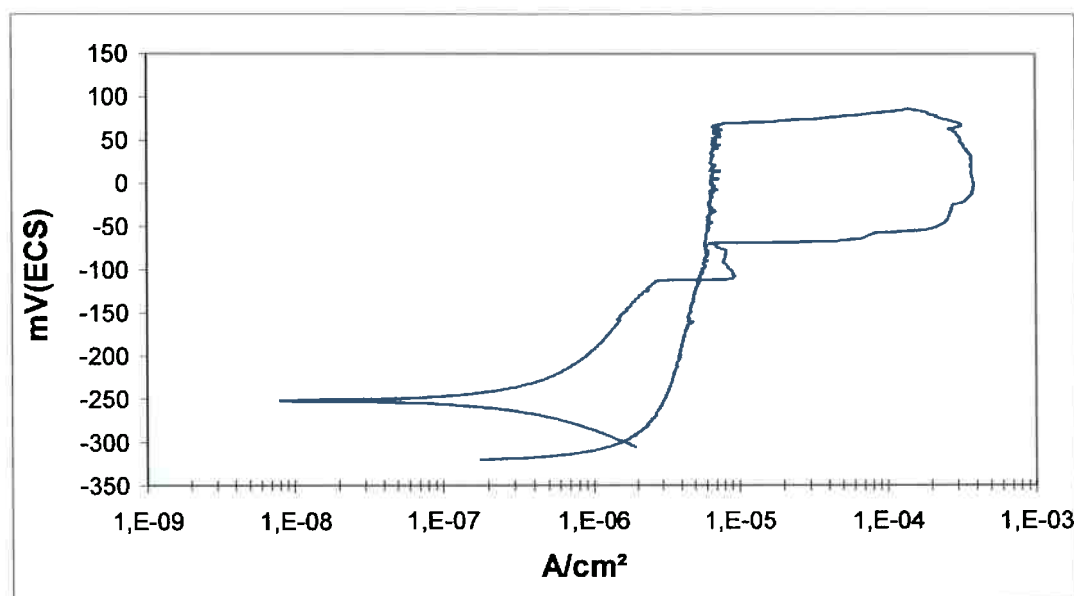


Figura31: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica para a condição solubilizada.

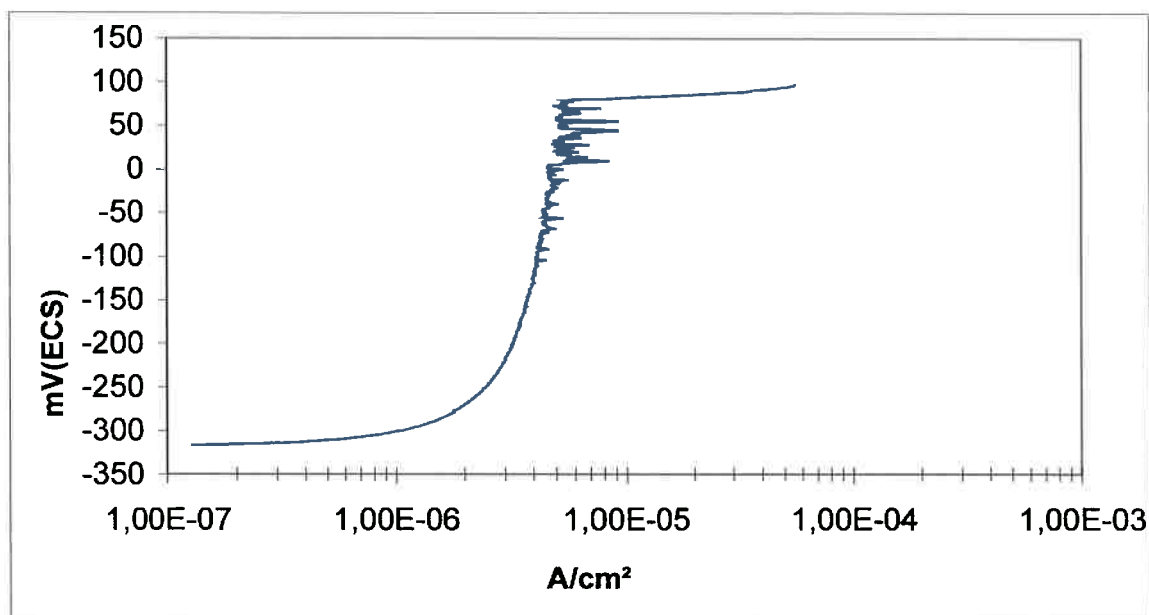


Figura32: Curva de polarização potenciodinâmica para a condição solubilizada.

Para o tempo de 90 minutos não foi possível encontrar o potencial de pite (ver Figura 33). Uma das possíveis explicações é que o potencial de nucleação de pite do material nesta condição seja menor que o potencial de corrosão, fazendo com que a corrente cresça rapidamente com o potencial inicial aplicado. Foi então considerado que o potencial de pite tem, em princípio, o mesmo valor do potencial de corrosão, para efeito de comparação do comportamento do material.

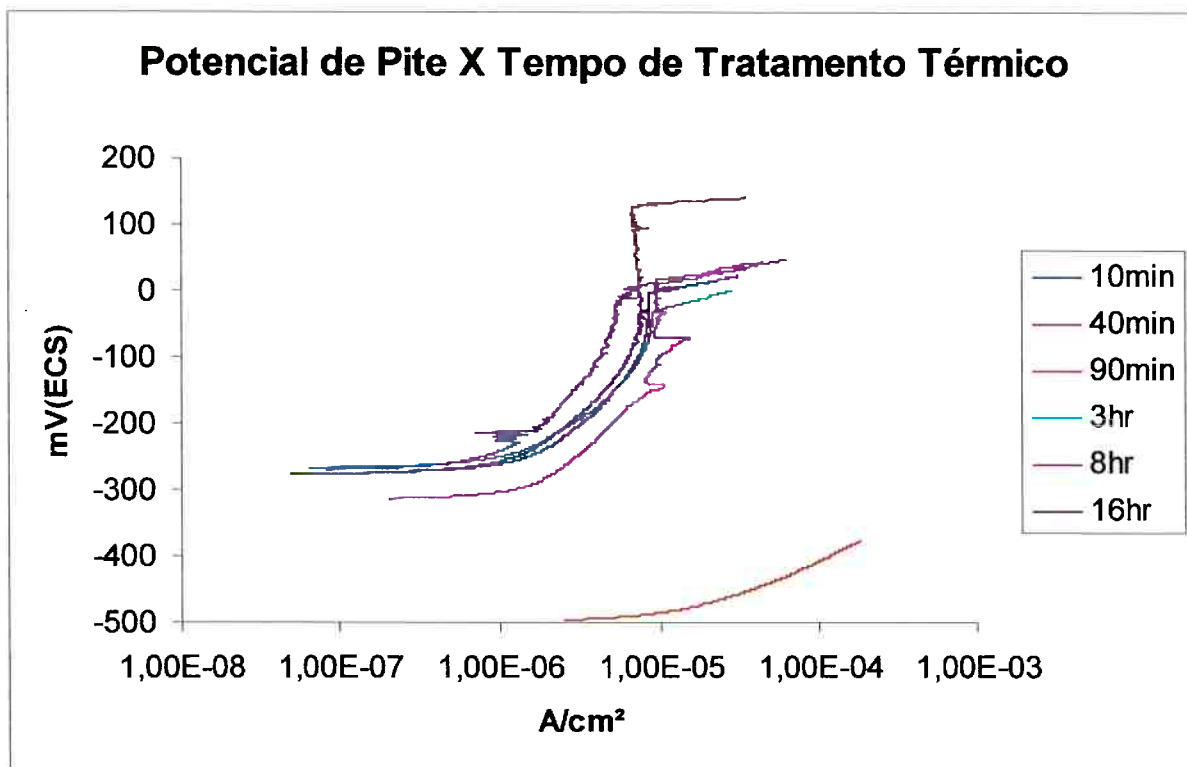
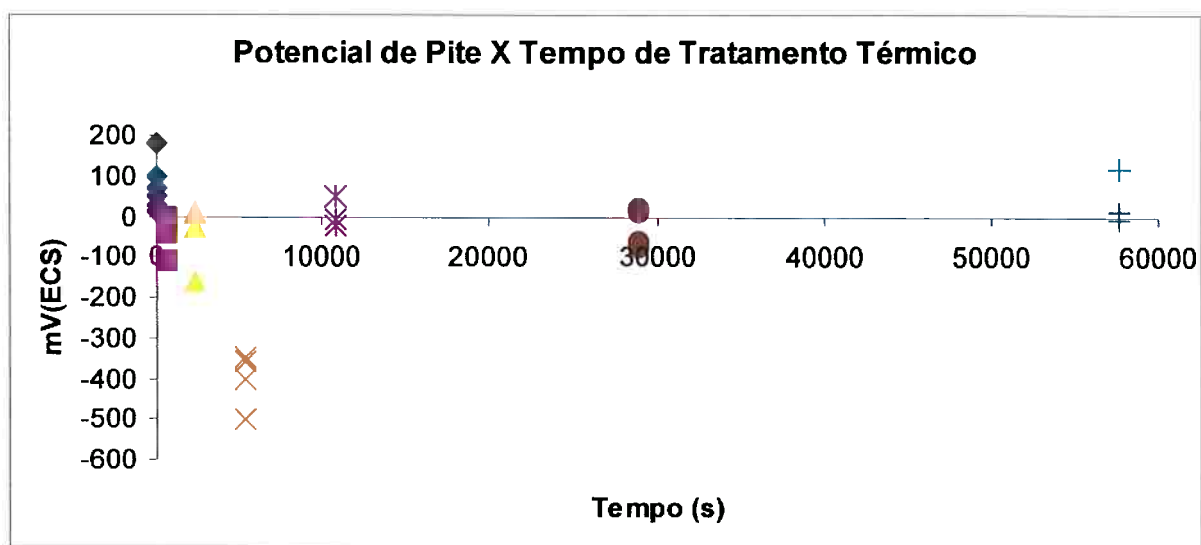


Figura 33: Curvas de polarização potenciodinâmica para as condições de 10min, 40min, 90min, 3hr, 8hr e 16hr. Nota-se os diferentes potenciais de pite conforme a condição de tratamento térmico.

Conforme Figura 34, onde estão representados os potenciais de pite obtidos através da técnica potenciodinâmica, pode-se notar que a condição solubilizada apresentou o maior potencial de pite. Aumentando-se o tempo há uma queda na resistência a corrosão por pite, que atinge seu mínimo com 90 min de tratamento. A partir deste tempo o potencial de pite sobe novamente e não varia significativamente após 3 horas de tratamento, não recuperando sua resistência inicial.



Segundo Paroni^[19] os fatores que influem na resistência à corrosão por pite de aço inoxidável ferrítico com precipitação de carbonetos são: o possível empobrecimento em cromo ao redor dos carbonetos de cromo (sensitização) e as interfaces matriz / carbonetos. Desse modo, espera-se que o aço na condição solubilizada apresente a melhor resistência à corrosão por pite e que ela diminua para os aços sensitizados pelos dois motivos mencionados. Por outro lado, para o aço recuperado, isto é, aquele que contém carbonetos mas não apresenta região pobre em cromo, pode-se esperar um desempenho igual ou inferior ao do aço solubilizado, uma vez que aqui ainda prevalecem as interfaces matriz / carbonetos.

A análise das Figuras 35 a 37 mostra que para o tempo de 10 min, que apresenta baixo grau de sensitização, a nucleação de pite ocorre aleatoriamente, sendo independente dos fenômenos de contorno de grão. No entanto, quando as amostras estão significativamente sensitizadas, tempo de 40 min, nota-se claramente a nucleação dos pites nos contornos de grão, o que pode ser explicado através das regiões pobres em cromo como sendo pontos de nucleação de pite.

Quando a sensitização atinge seu máximo, tempo de 90 min (ver Figuras 38 a 40), a perda de cromo é tão intensa que a resistência à corrosão diminui significativamente, gerando um ataque da matriz. Como esse ataque ocorre tanto nos contornos como na matriz presume-se que já se tenha precipitação intragranular com as regiões pobres em cromo a ela associadas^[14].

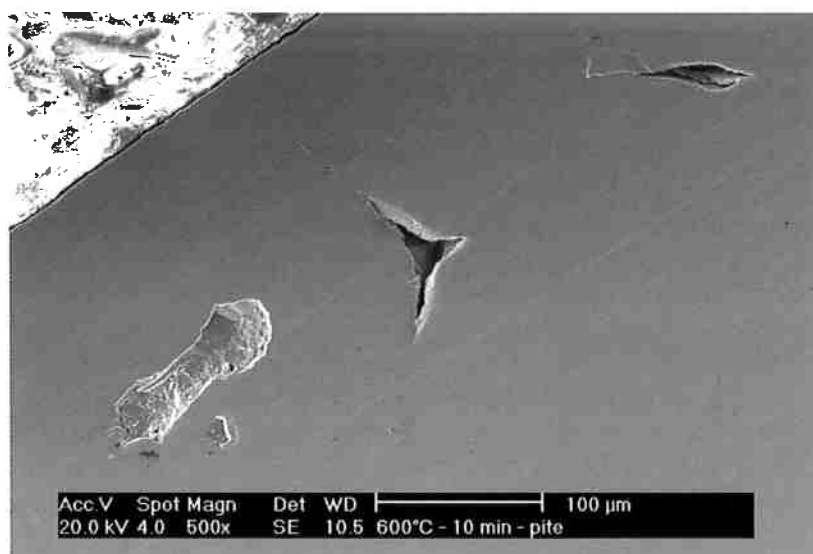


Figura 35: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 10 min após técnica potenciodinâmica. Nota-se o pite.

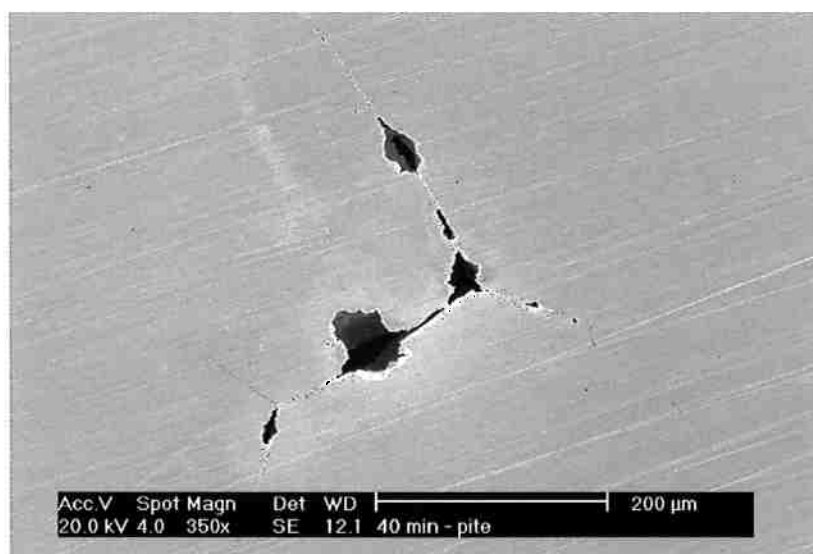


Figura 36: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 40 min após técnica potenciodinâmica. Nota-se o pite formando-se nos contornos de grão.

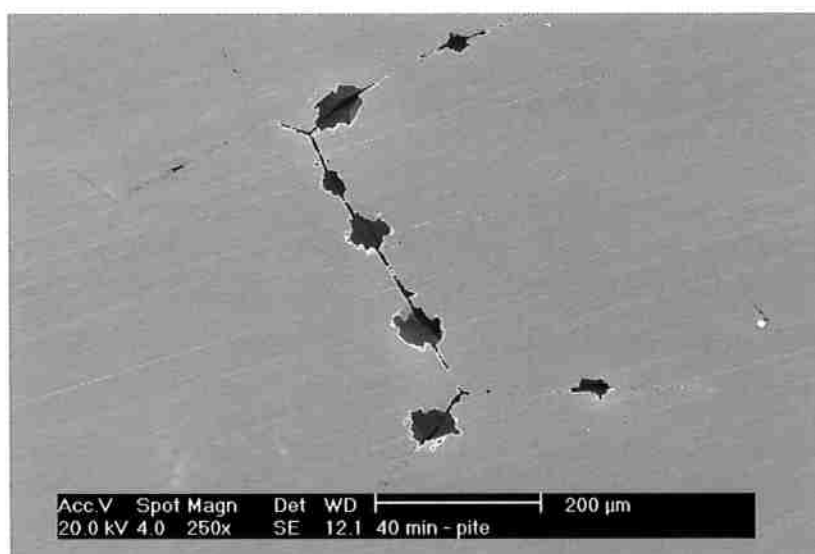


Figura 37: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 40 min após técnica potenciodinâmica. Nota-se o pite formando-se nos contornos de grão.

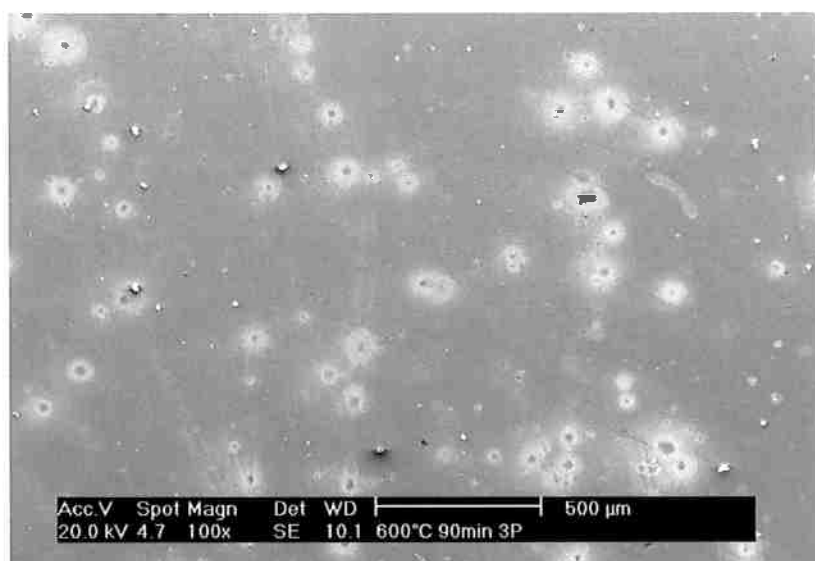


Figura 38: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 90 min após técnica potenciodinâmica. Nota-se o pite formando-se em todo o material.



Figura 39: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 90 min após técnica potenciodinâmica. Nota-se o pite formando-se nos contornos de grão.



Figura40: Micrografia da condição tratada termicamente a 600°C por 90 min após técnica potenciodinâmica. Nota-se o pite formando-se nos contornos de grão.

A partir da Figura 41, pode-se observar que as amostras solubilizadas apresentaram elevada resistência à corrosão por pite e intergranular, isto devido à pequena fração de regiões empobrecidas em cromo e pequena quantidade de interfaces matriz / carboneto. Conforme o tempo de tratamento térmico foi aumentado, observa-se aumento do grau de sensitização e diminuição do potencial de pite, o que ocorre devido a maior fração de precipitados de carboneto de cromo no contorno de grão, gerando maior empobrecimento deste elemento. Com 90 minutos de tratamento, o máximo grau de sensitização é acompanhado pelo valor mínimo de potencial de pite. Aumentando-se o tempo de tratamento, o material recupera-se da sensitização, no entanto a resistência à corrosão por pite não é recuperada em sua totalidade. A partir de 3h de tratamento térmico o potencial de pite permanece num valor constante. Isto pode ser explicado pelo fato de que a matriz apesar de estar homogeneizada, está mais pobre em cromo devido a precipitação. Além disto, as interfaces matriz / carboneto resultantes são regiões favoráveis a nucleação de pites.

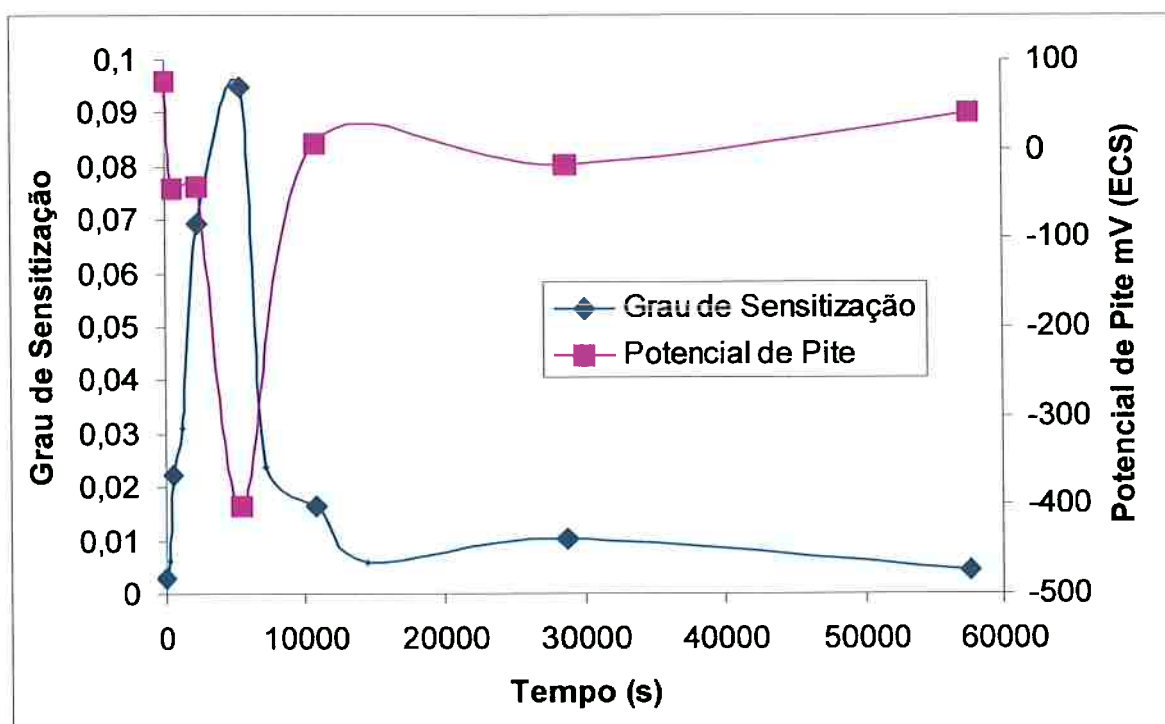


Figura 41: Gráfico do potencial de pite e do grau de sensitização em função do tempo de tratamento térmico.

Através da figura 41 apresentada, pode-se notar que existe uma relação direta entre o grau de sensitização e o potencial de pite, pois quando há o maior grau de sensitização é quando podemos verificar o menor potencial de pite e a recuperação do material é acompanhada pelo aumento do potencial de pite.

6 CONCLUSÕES

Conforme resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos e microscopias óptica e eletrônica de varredura, pôde-se chegar às seguintes conclusões:

1. Com o aumento do tempo de tratamento térmico, há aumento da quantidade de precipitados nos contornos de grão, sendo que a partir de 40 minutos há início da precipitação intragranular, que se torna mais intensa com o aumento do tempo de tratamento.
2. O grau de sensitização aumenta com o tempo de tratamento a 600°C até 90 minutos, onde atinge o seu máximo. A partir de 2 horas há início a recuperação do material, com a homogeneização do teor de cromo. O tempo de 16h mostrou-se suficiente para recuperação completa do material, mas ainda não atinge o nível do valor inicial (condição solubilizada).
3. O potencial de pite diminui com o aumento do tempo de tratamento, atingindo um mínimo também para o tempo de 90 minutos. Aumentando-se o tempo de tratamento o potencial de pite também aumenta, no entanto a resistência à corrosão por pite não é recuperada em sua totalidade. A partir de 3h de tratamento térmico o potencial de pite permanece num valor praticamente constante.
4. O empobrecimento do teor de cromo na matriz ferrítica tem influência direta na susceptibilidade do material à corrosão por pite, pois quanto maior o grau de sensitização, menor foi o potencial de pite obtido, para a mesma condição de tratamento térmico.
5. A presença de carbonetos de cromo origina outros sítios preferenciais de nucleação de pite: as regiões empobrecidas em cromo e as interfaces matriz / carboneto, sendo possível a nucleação de pites acompanhando o contorno de grão do material sensitizado.
6. Em termos práticos, tem-se que, tratamentos térmicos do aço UNS S43000 a 600°C, originam a precipitação de carbonetos de cromo (inter- e intragranulares) podendo não só tornar o material susceptível à corrosão intergranular, como também susceptível à corrosão por pite. O tempo de tratamento pode ser utilizado de forma a combinar o melhor desempenho esperado para o componente final.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. JOE, M-Z; KIM, D.-R. **Characterization of sensitization os type 409SS** British Corrosion Journal 1999 V.34 N_o. 3 p. 210-231.
- [2]. BOND, A. P. **Mechanisms of intergranular corrosion in ferritic stainless steels.** Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.245, p. 2127-34, Oct. 1969.
- [3]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **“Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in ferric stainless steels”**: A763-93. Philadelphia, 1999.
- [4]. PARONI, A. S. M. **Corrosão intergranular e por pite do aço UNS S43000 após tratamentos a 800°C.** Dissertação de Mestrado, EPUSP, 2004.
- [5]. Davis, J. R. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels** 1.Ed. Ohio, 1994.p5
- [6]. LOPER Jr, C. R. **Keeping stainless steels stainless: how important is passivation for SS?** Disponível em
<http://www2.thefabricator.com/Articles/Printer_Friendly_Article.cfm?ID=888>. Acesso em:
05 de novembro de 2004.
- [7]. STAINLESS STEEL. **ASM International, 1994. Materials Park, Ohio.** P 5-20, 146, 176-178.
- [8]. PADILHA, A.F. **Aços Inoxidáveis: Histórico e Desenvolvimento.** Ivani Bott Editor. Aços: perspectivas para os próximos 10 anos. 1a.edição. Rio de Janeiro, novembro 2002. p. 129-138.
- [9]. HONEYCOMBE, R. W. K. **Aços: Microestruturas e propriedades.** Fundação Calouste Gulbenkian.. p. 16 – 18. 1982
- [10]. BAIN, E. C.; ABORN, R.H. and RUTHERFORD, J.J.B. **The nature and Prevention of Intergranular Corrosion in Austenitic Stainless Steel** Transactions of the American Society for Steel Treating v. XXXI, Jan/1993, Cleveland, p.481-509.
- [11]. BÄUMEL, A.; BÜHLER, H.-E.; et al. **Deuung der Ursachen der Interkristallinen Korrosion von nichtrostenden Stählen in Zusammenhang mit der Chromverarmungstheorie** Corrosion Science, 1964, N_o.4, p. 89-103.
- [12]. PULINO, D. **Estudo da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos por método potencioestático,** 1993 Teses (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Cap.3.3.1, p.18.

- [13]. CASTRO, R.; TRICOT, R. **Study of the isothermal transformations in 17%Cr stainless steels** In: **The Metallurgical Evolution of Stainless Steels**, Pickering, F.B. dez/1976 p. 234.
- [14]. SERNA-GIRALDO, C. A. **Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização**. 2006. 197f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Cap3.3.2, p.36.
- [15]. FONTANA, m. g.; Greene, N. D. **Corrosion Engineering** 2nded., 1978, p. 48-54.
- [16]. BOND, A. P.; LIZLOVS, E. A. and DUNDANS, H. J. **Development of Corrosion Resistent Alloys Using Electrochemical Techniques** NACE Corrosion/85, Preprint No. 68, 1985.
- [17]. BRAUNS, E.; SCHWENK, W. **Untersuchung der Lochfrasskorrosion na chemisch beständigen austenitischen Stählen** Archiv für das Eisenhüttenwesen, Heft 6, Juni 1961, p. 387-396.
- [18]. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.;M. **Pitting Corrosion of 13Cr-Fe Alloy in Na₂SO₄ Solutions Containing Chloride Ions** Corrosion Science, 1967, V.p. 65-72.
- [19]. PARONI, A. S. M. **Corrosão intergranular e por pite do aço UNS S43000 após tratamentos a 800°C**. Dissertação de Mestrado, EPUSP, 2004.
- [20]. OLIVEIRA, George Hamilton Lima de; ALONSO-FALLEIROS, Neusa **Determinação do potencial de pite de aço inoxidável ferrítico por métodos potenciodinâmico e potencioestático**. Produção em Iniciação Científica da Escola Politécnica da USP, São Paulo, n. 1, artigo de 23 páginas, 2002. ISSN 1678-2747; também disponível on-line: <http://www.poli.usp.br> <<http://www.poli.usp.br>> (ISSN 1678-2755)
- [21]. Davis, J. R. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels** 1.Ed. Ohio, 1994. p.4.
- [22]. OLIVEIRA, G. H. L. **Determinação do potencial de pite do aço inoxidável ferrítico por métodos potenciodinâmico e potencioestático**. Produção em iniciação científica da EPUSP-2002.
- [23]. PIRES, R.F.; ALONSO-FALLEIROS, N. **Avaliação da corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico através de método de reativação eletroquímica**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL 59º, 19 a 22 de Julho de 2004, São Paulo. Anais...São Paulo: Tec Art Editora Ltda., 2004, p. 482-491.