



Escola Politécnica da USP

**Corrosão intergranular em aço
inoxidável martensítico
AISI 420**

Luiz Soares Netto

Engenharia Metalúrgica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Neusa Alonso-Falleiros

**São Paulo
1996**

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004210

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
2.2. METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	4
2.2.1. <i>Revenimento dos Aços Martensíticos</i>	6
2.2.2 <i>Efeitos dos elementos de liga no revenimento.</i>	10
2.3. CORROSÃO INTERGRANULAR EM AÇOS INOXIDÁVEIS.....	17
2.3.1. <i>Aços Inoxidáveis Martensíticos</i>	18
2.4. TÉCNICAS PARA A AVALIAÇÃO DA CORROSÃO INTERGRANULAR.....	22
2.4.1. <i>Ataque em ácido oxálico</i>	23
2.4.2. <i>Métodos Eletroquímicos.....</i>	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	33
4.1. ATAQUE COM ÁCIDO OXÁLICO.....	33
4.2. LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	40
4.2.1. <i>Avaliação quanto à temperatura de tratamento</i>	40
5. DISCUSSÃO	46
6. CONCLUSÃO.....	47

1. Introdução e Objetivo

Os aços inoxidáveis são as ligas metálicas mais amplamente utilizadas quando se deseja resistência à corrosão. Entre estes, utiliza-se os aços martensíticos, quando resistência mecânica e dureza são propriedades importantes.

Os aços inoxidáveis são susceptíveis a diversas formas de ataque corrosivo localizado, originários do processo de fabricação, situação de uso, condicionamento superficial e manutenção. Um ataque localizado, conhecido como corrosão intergranular, tem causado relevante interesse de pesquisadores e usuários de aço inoxidável. Isto se deve ao fato de haver pouca informação disponível a respeito deste problema em aços inoxidáveis martensíticos.

Foi realizado por MAGRI (1995) um estudo sobre a corrosão intergranular do aço inoxidável martensítico AISI 420. Este trabalho facilitou a compreensão dos mecanismos de atuação, condições de tratamento térmico favoráveis à sua ocorrência e as formas de prevenção. Mas, fundamentalmente, buscou-se métodos para avaliar se o aço estava sensitizado ou não.

Com a conclusão deste trabalho, que foi realizado para o aço AISI 410, surgiram questionamentos sobre qual seria o comportamento do aço AISI 420 nas mesmas situações:

- (i) A corrosão seria mais intensa?
- (ii) Qual seria a faixa de temperatura de revenido mais suscetível à corrosão?

O presente trabalho tem por objetivo responder a estas questões, através da realização de ensaios eletroquímicos para a determinação da resistência à corrosão intergranular do aço AISI 420 e comparar o comportamento obtido com aquele encontrado por MAGRI (1995) para o aço AISI 410.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Introdução

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro contendo elevado teor de cromo. Seu aparecimento em escala industrial deu-se no início do século com aplicações em cutelaria e turbinas a vapor. O primeiro a mencionar as características de resistência à corrosão, pelos ácidos, de ferro altamente ligado ao cromo foi BERTHIER, em 1821. BOUSSINGAULT verificou a elevada resistência à oxidação destes

aços em 1876. Em 1904, GUILLET iniciou a publicação de uma série de trabalhos onde foram introduzidas as denominações segundo sua estrutura: aços inoxidáveis martensíticos e aço inoxidável ferríticos. Só mais tarde surgiram as ligas contendo níquel, que vieram a constituir a categoria dos aços inoxidáveis austeníticos. MONNARTZ, em 1911, mostrou que acima de 12%Cr, os aços inoxidáveis sofrem passivação, ou seja, há a formação de uma película superficial, aderente e impermeável, responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis(COLOMBIER; HOCHMANN, 1968).

De acordo com METALS handbook (1987), os aços inoxidáveis são hoje classificados em cinco famílias distintas, definidas pela estrutura cristalográfica e presença de precipitados endurecedores. Cada família apresenta suas próprias características gerais, em termos de propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Em cada família, há uma variedade de graus que se diferem em composição, resistência à corrosão e custo. São elas:

- 1)Aços inoxidáveis austeníticos: constituídos basicamente de cromo e níquel, geralmente ao redor da composição básica 18%Cr-8%Ni (AISI 304). Estas ligas não são endurecíveis por tratamento térmico;
- 2)Aços inoxidáveis ferríticos: o principal elemento de liga é o cromo, sendo que a composição básica é 17%Cr(aço AISI 430). São ligas com menor custo em relação aos aços austeníticos, sendo porém menos dúcteis e também não endurecíveis por tratamento térmico;
- 3)Aços inoxidáveis martensíticos: sua principal característica é a elevada resistência mecânica que pode ser obtida por tratamento térmico de têmpera. Os aços desta família derivam do tipo básico AISI 410, com composição 12%Cr-0,12%C;
- 4)Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação: tal como os martensíticos, estes aços podem ser endurecidos por tratamento térmico. A máxima dureza, entretanto, não é obtida após o tratamento de têmpera, mas com a precipitação que ocorre durante o revenimento destas ligas;
- 5)Aços inoxidáveis duplex: estes aços contém ferrita e austenita em equilíbrio na temperatura ambiente. Derivam de ligas cromo-molibdênio ferríticas, onde uma quantidade suficiente de elementos estabilizadores de fase gama é adicionada. O resultado é a combinação entre a excelente resistência à corrosão dos aços ferríticos e as propriedades mecânicas favoráveis dos aços austeníticos.

Segundo RALPH; DeBOLD; JOHNSON(1987), a seleção de um aço inoxidável para uma dada aplicação envolve a consideração de vários fatores, que sempre começa com a resistência à corrosão. Primeiramente, é necessário caracterizar o meio em que ele irá

trabalhar, considerando as condições de serviço e eventuais desvios. Uma vez identificados os tipos que apresentam resistência à corrosão mais adequada, são levados em consideração outros fatores, como propriedades mecânicas, facilidade de fabricação, riscos de deterioração na presente aplicação, disponibilidade na forma desejada e custo. Requisitos de elevada resistência mecânica e baixo custo geralmente levam a escolha dos aços inoxidáveis martensíticos. Aplicações típicas são lâminas de corte e componentes estruturais. A tabela 1 apresenta a composição química destes materiais, segundo classificação da American Iron and Steel Institute (AISI).

Tabela 1. Composição química dos aços inoxidáveis martensíticos segundo classificação AISI (RALPH; DeBOLD; JOHNSON, 1987).

tipo	Composição (%)								
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	outros
403	0,15	1,00	0,04	0,03	0,50	11,50-13,00			
410	0,15	1,00	0,04	0,03	1,00	11,50-13,00			
414	0,15	1,00	0,04	0,03	1,00	11,50-13,00	1,25-2,50		
416	0,15	1,25	0,06	0,15min	1,00	12,00-14,00		0,60	
416Se	0,15	1,25	0,06	0,06	1,00	12,00-14,00			0,15 Se min
420	0,15min	1,00	0,04	0,03	1,00	12,00-14,00			
420F	0,15min	1,25	0,06	0,15min	1,00	12,00-14,00		0,60	
422	0,20-0,25	1,00	0,025	0,025	0,75	11,00-13,00	0,50-1,00	0,75-1,25	0,15-0,30v 0,75-1,25W
431	0,20	1,00	0,04	0,03	1,00	15,00-17,00	1,25-2,50		
440A	0,60-0,75	1,00	0,04	0,03	1,00	16,00-18,00		0,75	
440B	0,75-0,95	1,00	0,04	0,03	1,00	16,00-18,00		0,75	
440C	0,95-1,20	1,00	0,04	0,03	1,00	16,00-18,00		0,75	

(a)Valores máximos a menos de indicado; composições incluem balanço em ferro

2.2. Metalurgia Física dos aços inoxidáveis martensíticos

A martensita é obtida quando o aço austenitizado é submetido a um resfriamento com velocidade suficientemente elevada para inibir os processos de decomposição da fase gama via difusão. A martensita dos aços é uma fase supersaturada em carbono, tendo estrutura tetragonal de corpo centrado para aços com mais de 0,2% C. Para aços baixo carbono, a martensita se apresenta na forma de ripas agrupadas em pacotes. A subestrutura das ripas é constituída de uma alta densidade de discordâncias, arranjadas em células com tamanho de discordâncias que estão estimadas em $0,3 \cdot 10^{12} \text{ cm/cm}^3$ a $0,9 \cdot 10^{12} \text{ cm/cm}^3$. Esta subestrutura é a encontrada no ferro altamente trabalhado. Outro tipo de martensita que ocorre nas ligas ferrosas possui morfologia lenticular. A subestrutura, neste caso, é constituída por maclas muito finas, com espaçamento de aproximadamente 50 ângstrons. Geralmente as maclas não chegam as bordas da agulha, ocorrendo no lugar um arranjo complexo de discordâncias. A fração deste tipo de martensita, também conhecida como martensita maclada, aumenta com a diminuição da temperatura de início da transformação martensítica (Ms), o que pode ser conseguido com maiores adições de carbono e de elementos de liga no aço (SPEICH; LESLIE, 1972).

Para termos um aço inoxidável martensítico, é necessário, em primeiro lugar, que exista um campo de austenita no diagrama de fases Fe-Cr. Por outro lado, um aço necessita de pelo menos 10,5% de cromo em sua composição para que haja formação da película passiva e seja resistente à corrosão. Como o cromo é um elemento que estabiliza a fase alfa (ferrita), sua adição faz com que a austenita seja estável numa faixa de temperatura menor, ou seja, há fechamento do campo gama, como ilustrado no diagrama de fases da fig. 1. A partir de pouco menos de 12%Cr, uma liga Fe-Cr não apresenta mais austenita estável em nenhuma temperatura. Desta forma, para que um aço tenha estrutura inteiramente martensítica, é necessário expandir mais o campo gama. Isto pode ser obtido com pequenas adições de elementos estabilizadores de austenita (gamagênicos), como o carbono, nitrogênio e níquel, o que explica a presença destes elementos na composição química dos aços inoxidáveis martensíticos.

Além de estabilizar a austenita, o carbono é o principal elemento responsável pela elevada dureza da martensita. Contudo, quando adicionado nos aços inoxidáveis, tenderá a se combinar com o cromo, formando carbonetos com composições variáveis, conforme pode ser observado nos cortes do diagrama ternário Fe-Cr-C, mostrados na fig. 2.

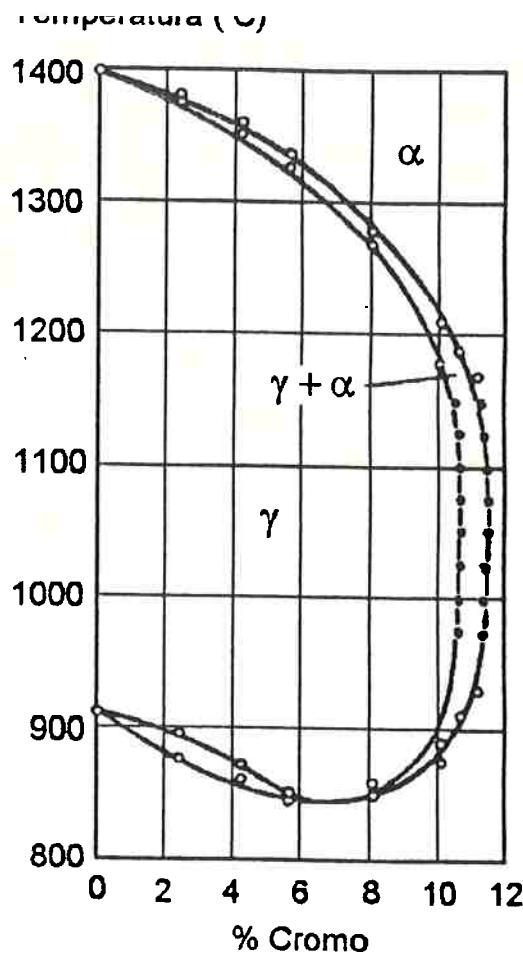


Figura 1. Diagrama Fe-Cr no lado rico em ferro para ligas com aproximadamente 0,04% C e 0,02% N (LOVEJOY, 1977).

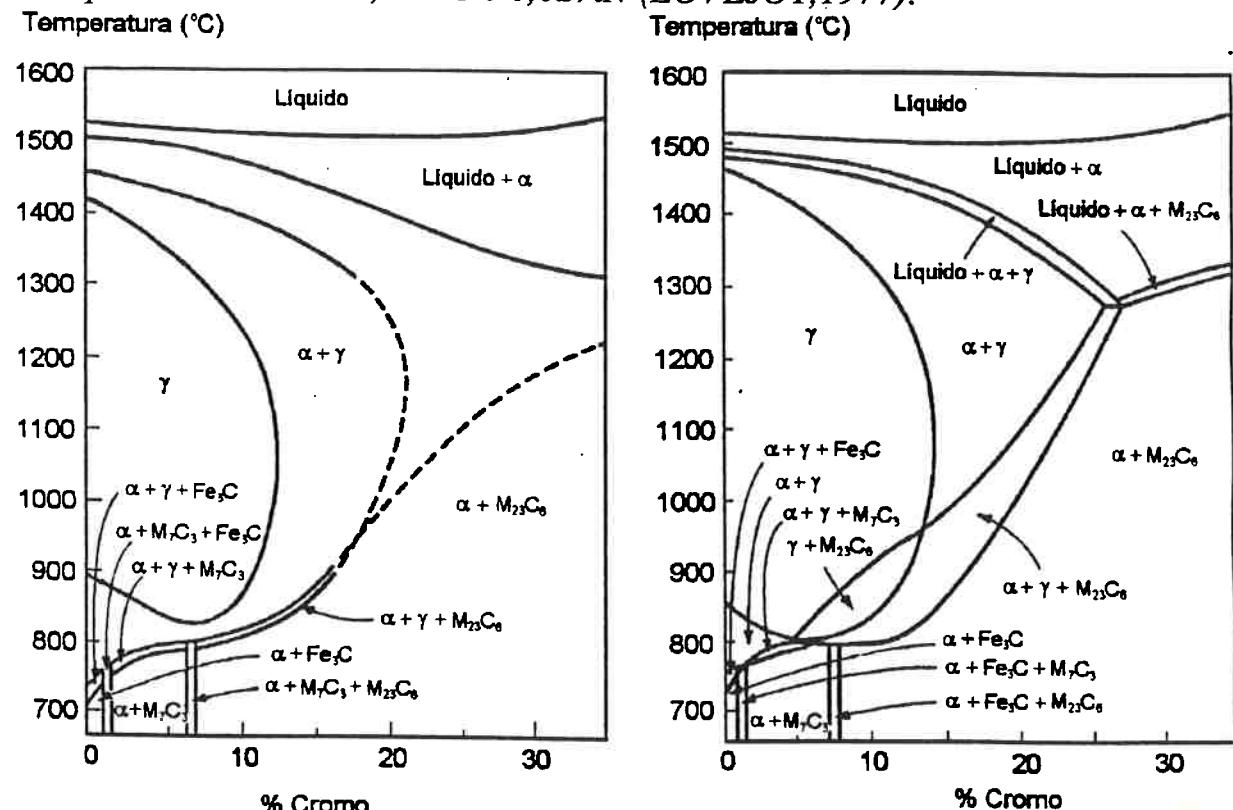


Figura 2. Seções constantes do diagrama Fe-Cr-C para (a) 0,05% C e (b) 0,20% C (LOVEJOY, 1977).

Como a martensita é uma fase metaestável, se houver suficiente ativação térmica haverá a tendência de sua decomposição nas fases ferrita e carboneto $M_{23}C_6$ para as composições mais comuns de aços inoxidáveis martensíticos (vide tabela 1). As reações envolvidas na decomposição da martensita nos seus produtos mais estáveis ocorrem nos tratamentos térmicos de revenimento, conforme descrito a seguir.

2.2.1. Revenimento dos Aços Martensíticos

As martensitas ferrosas são bastante duras e frágeis. Para tornar os aços temperados mais dúcteis e tenazes, é realizado o tratamento de revenimento, que consiste em aquecer o material durante certo tempo a temperaturas elevadas, sem que haja austenitização do material. Além da precipitação de carbonetos, diversas outras reações ocorrem durante o revenimento, como segregação de carbono para defeitos do reticulado, decomposição da austenita retida, recuperação e recristalização da estrutura martensítica. As reações do revenimento ocorrem aproximadamente em sequência com a temperatura e o tempo de tratamento, e para os aços carbono, onde foram mais estudadas, é comum dividí-las nas seguintes etapas:

Etapa 0

Esta etapa também é chamada de envelhecimento da martensita ou auto-revenimento, porque pode ocorrer logo que a martensita se forma, ainda durante a têmpera.

Nesta etapa ocorrem os fenômenos de redistribuição de carbono. O primeiro a ser considerado é a segregação para defeitos do reticulado. O campo de tensões existentes ao redor das discordâncias faz com que os interstícios dessas regiões tornem-se locais de energia mais baixas que os interstícios normais do reticulado. Há, então, uma redistribuição de carbono em direção a estes sítios de baixa energia.

Outro tipo de redistribuição de carbono ocorre com a formação dos aglomerados ("clusters"). O processo teria início com a migração dos átomos por entre os sítios intersticiais, formando pequenos aglomerados de dois a quatro átomos o que dependeria somente da difusão dos átomos de carbono. Considera-se também que estes pequenos aglomerados estejam distribuídos ao acaso por toda a matriz martensítica (MAGRI, 1995).

Etapa 1 (até 200 C - 250 C)

Antigamente esta era considerada a primeira etapa do revenimento, pois não se conheciam os fenômenos de redistribuição de carbono descritos anteriormente. Esta etapa do revenimento se inicia quando, com o crescimento dos aglomerados, chega-se a um tamanho crítico onde as tensões do reticulado, necessárias para se manter a coerência, tornam-se muito elevadas. Estas tensões podem diminuir se os aglomerados expulsarem átomos de ferro e relaxarem para uma estrutura hexagonal compacta, correspondente a um carboneto ainda coerente com a matriz, de estequiometria $Fe_{2,4}C$, denominado carboneto epsilon. (SHERMAN; ELDIS; COHEN, 1983).

Etapa 2 (entre 200 C e 300 C)

Entre as agulhas de martensita existe uma certa quantidade de austenita que não se transformou durante o resfriamento denominada austenita retida. Durante o revenimento, a austenita retida decompõe-se por uma reação bainítica em ferrita e cementita (Fe_3C) e pode contribuir para a fragilização do aço. Esta reação é importante para os aços muito ligados, que têm temperatura Ms muito baixa, onde a quantidade de austenita retida é alta (SPEICH; LESLIE, 1972).

Etapa 3 (acima de 200 C)

No terceiro estágio do revenimento, a cementita, ou carboneto teta, de estrutura ortorrômbica e composição Fe_3C , nucleia e cresce independentemente e às custas do carboneto epsilon, formando-se preferencialmente em contornos de maca, contornos entre as agulhas de martensita ou ao longo do centro das agulhas maiores, dependendo da morfologia da martensita (SHERMAN; ELDIS; COHEN, 1983). Nesta etapa também foram agrupados os fenômenos de recuperação e recristalização da martensita.

No caso dos aços ligados, os elementos de liga podem alterar a sequência e cinética dessas reações, ou mesmo promover o surgimento de outras. Os elementos que tenham afinidade com o carbono, favorecem o surgimento de carbonetos mais estáveis do que a cementita durante o revenimento. No caso do cromo, podem ser formados os carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$ para os teores usualmente utilizados nos aços inoxidáveis, tal como ilustrado nos diagramas da figura 2. A sequência de reações que leva a cementita até os carbonetos mais estáveis durante o revenimento dos aços ligados é geralmente denominada de etapa 4 do revenimento. Em algumas composições de aços, este processo pode acarretar um aumento na

dureza do material, ao que se dá o nome de endurecimento secundário.

Aços inoxidáveis endurecidos por transformação martensítica devem ser revenidos para que resultem num estado final com propriedades úteis à engenharia. O efeito da temperatura de revenimento nas propriedades de tração, resistência ao impacto e na resistência à corrosão numa solução salina para um aço AISI 420 é mostrado na figura 3. Certas considerações podem ser inferidas da ilustração. Revenimentos na faixa de 440-600°C resultam tanto em pobre resistência ao impacto quanto baixa resistência à corrosão.

As razões para esta perda de resistência à corrosão têm sido geralmente atribuídas à precipitação de carbonetos durante o revenimento. Tem sido sugerido que um mecanismo envolvendo o empobrecimento em cromo nas vizinhanças dos carbonetos pode estar relacionado com esta situação, analogamente ao aumento de sensitização em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos (SEDRINKS, 1996).

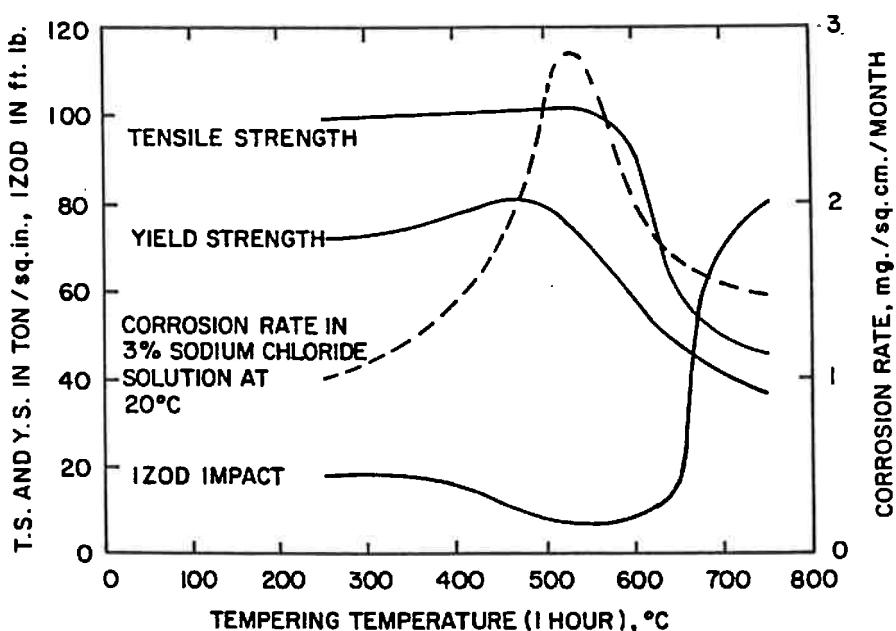


Figura 3. Efeito do revenimento nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão do aço AISI 420 (SEDRINKS, 1996).

O acompanhamento da sequência de precipitação dos carbonetos com a temperatura e/ou tempo de revenimento para os aços inoxidáveis martensíticos com 12%Cr-0,1%C (composição do aço AISI 410) foi realizado por IRVINE; CROWE; PICKERING (1960) e HAUSER; CAPENOS; BANERJEE (1961). A figura 4 resume os

resultados obtidos por estes últimos autores, que utilizaram a técnica de extração de precipitados na análise dos carbonetos.

Já na condição temperada, HAUSER; CAPENOS; BANERJEE (1961) detectaram a presença de carbonetos finos, tipo M_3C , dispersos na matriz do aço AISI 410. Carbonetos formando filmes foram encontrados principalmente entre as agulhas de martensita e nos contornos da antiga austenita.

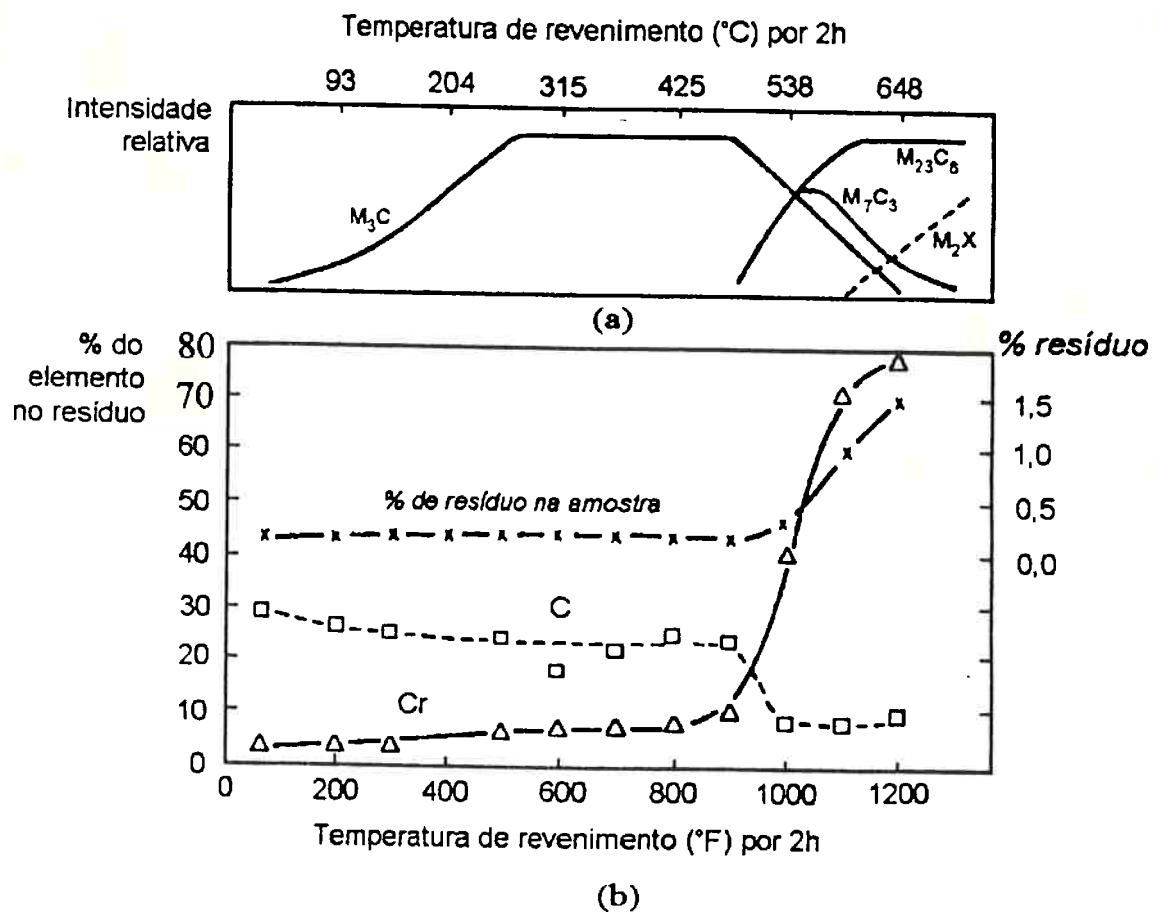


Figura 4. Análise dos carbonetos extraídos de um aço AISI 410 em função da temperatura de revenimento por 2h. (a) Quantidade relativa dos diferentes tipos de carbonetos encontrados. (b) Análise química dos carbonetos extraídos e sua porcentagem em peso (% resíduo) (HAUSER; CAPENOS; BANERJEE, (1961)).

Endurecimento secundário foi obtido por IRVINE; CROWE; PICKERING (1960) com tratamentos mais longos na faixa de temperatura entre 300°C e 400°C. Este endurecimento secundário foi relacionado à precipitação de carbonetos finos, dispersos na matriz. Constatou-se que tais precipitados formam a partir da redissolução da cementita e nucleiam separadamente dela. Os carbonetos que

precipitam nesta etapa foram identificados como sendo, em sua maioria do tipo M_7C_3 , estando também presente a fase M_2X . Esta fase tem estrutura hexagonal compacta, com composição básica $Cr_2(C,N)$. Adicionando-se elementos de liga, com N, Mo e V, entre outros, esta fase é estabilizada e nas ligas 12% Cr-Ni-No, é a principal responsável pelo endurecimento secundário (IRVINE; CROWE; PICKERING, 1960 e PICKERING, 1976).

IRVINE; CROWE; PICKERING (1960) observaram uma transformação "in situ" das partículas de M_3C em M_7C_3 , originando precipitados na forma de pequenos bastões. Este tipo de transformação também constatado por HAUSER; CAPENOS; BANERJEE (1961) após o tratamento do aço a 480°C por 2 horas. Contudo, verificou-se que a maior parte dos carbonetos M_3C são dissolvidos devido à sua instabilidade termodinâmica, permitindo que carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$ possam nuclear independentemente nos contornos e imperfeições da matriz. A aproximadamente 540°C, HAUSER, CAPENOS; BANERJEE (1961) verificaram que as regiões adjacentes aos carbonetos M_7C_3 apresentavam certo contraste quando observadas ao microscópio eletrônico de transmissão e dissolviam preferencialmente durante a preparação das lâminas finas por ataque eletrolítico. Tais fatos podem ser explicados pela teoria da zona empobrecida, segundo a qual a formação do carboneto M_7C_3 , que tem elevado teor de cromo, provoca empobrecimento deste elemento na matriz adjacente, reduzindo sua resistência à corrosão. A precipitação da fase M_7C_3 ocorre rapidamente nos contornos da austenita pré-existente e entre as agulhas de martensita nos revenimentos realizados entre 420°C e 540°C.

IRVINE; CROWE; PICKERING (1960) observaram ainda a presença de precipitados finos depois dos revenimentos a 450°C por 240 horas e 500°C por 8 horas, tornando-se mais evidentes na condição superenvelhecida (após 124 horas a 500). Os carbonetos presentes nesta condição foram identificados como do tipo $M_{23}C_6$. O aparecimento deste precipitado está associado a uma acentuada queda na dureza do aço. Foi constatado que este carboneto, presente no contorno de grão cresce conforme o tratamento prossegue, pela dissolução do carboneto M_7C_3 e que não há crescimento de grão da matriz até 700°C.

2.2.2 Efeitos dos elementos de liga no revenimento.

O carbono causa um aumento na dureza da martensita e na intensidade do endurecimento secundário que ocorre a 450°C nas ligas com 12% Cr, como pode ser observado na figura 5 (a). Segundo

IRVINE; CROWE ; PICKERING (1960), isto ocorre porque a quantidade de carbonetos do tipo M_7C_3 , responsáveis pelo endurecimento secundário, aumenta com o teor de carbono. Apesar do grande aumento de dureza que pode ser obtido, teores muitos altos de carbono leva a uma queda bastante acentuada nas propriedade de tenacidade, resistência a corrosão e soldabilidade. Portanto, para fins estruturais, o teor de carbono é restrito a 0,1%. Os graus com carbono mais elevados são usados em aplicações onde a dureza é a propriedade mais importante. O efeito do carbono torna-se menos acentuado se o revenimento for realizado a temperaturas mais altas.

O efeito do nitrogênio é semelhante ao do carbono, como ilustrado na figura 5(b), ou seja, incrementa o endurecimento secundário, com menor extensão para temperaturas de tratamento mais elevadas. Com relação à microestrutura IRVINE; CROWE; PICKERING (1960) observaram que o aumento no teor de nitrogênio causa uma aumento na quantidade da fase M_2X , em relação ao carboneto M_7C_3 .

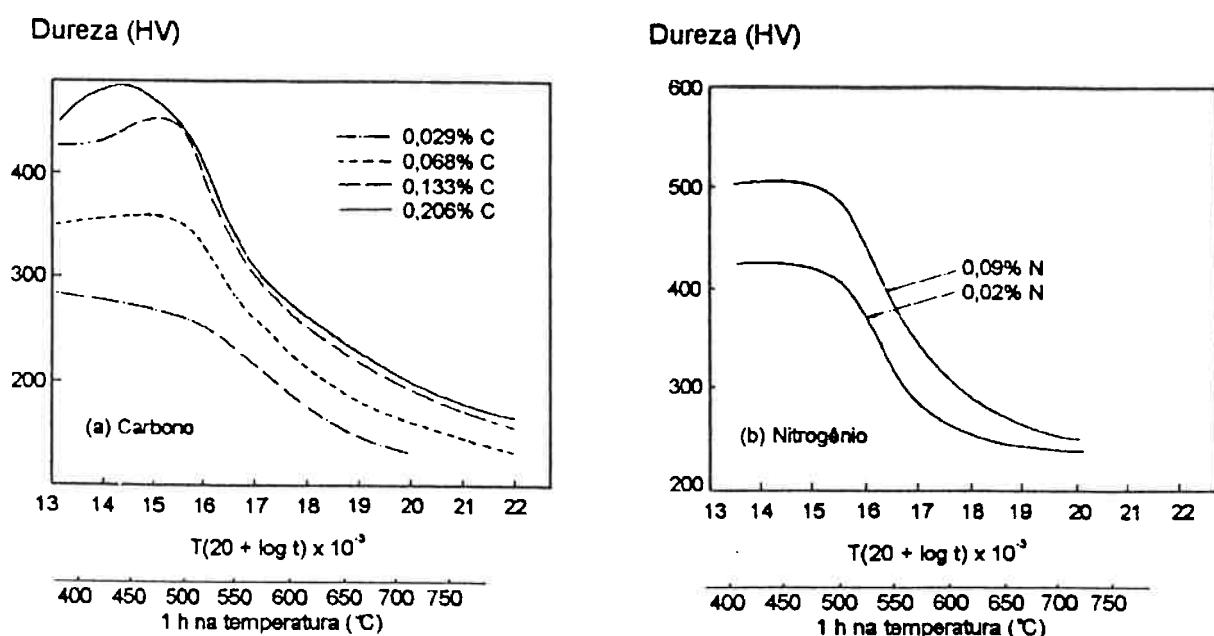
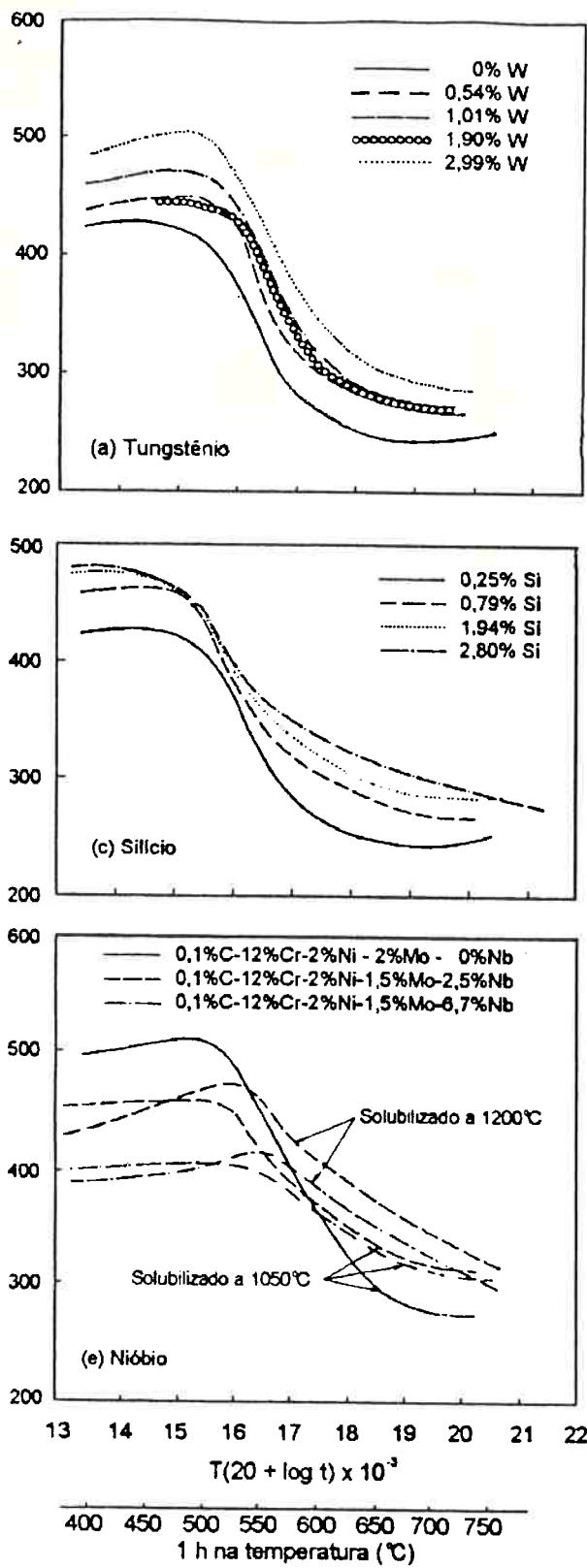


Figura 5. Efeito na curva de revenimento de: (a) carbono no aço com 0,02% N; (b) nitrogênio num aço com 0,1% C . T: temperatura em K e t: tempo em h (IRVINE; CROWE; PICKERING, 1960).

Revenimentos realizados onde há maior endurecimento secundário levam à máxima resistência mecânica do aço. Contudo, levam também a um mínimo valor nas propriedades de resistência ao impacto, como mostra a figura 7. Segundo IWABUCHI(1987), o

mecanismo de fragilização de um aço fundido 13%Cr4%Ni, submetido a revenimentos entre 450°C e 550°C por 100h, está associado à precipitação de carbonetos em contornos de grão da antiga austenita. Quando se realiza revenimento a temperaturas mais elevadas, atinge-se a condição superenvelhecida, onde as propriedades de tenacidade são reestabelecidas, bem como a resistência à corrosão e a resistência à corrosão-sob-tensão. Assim, para aços com aplicação estrutural, há boas razões para se desejar a melhor resistência ao revenimento, a fim de que as propriedades de resistência mecânica sejam mantidas em níveis elevados, mesmo depois de se realizar revenimentos a temperaturas tão altas como 650°C.

Dureza (HV)



Dureza (HV)

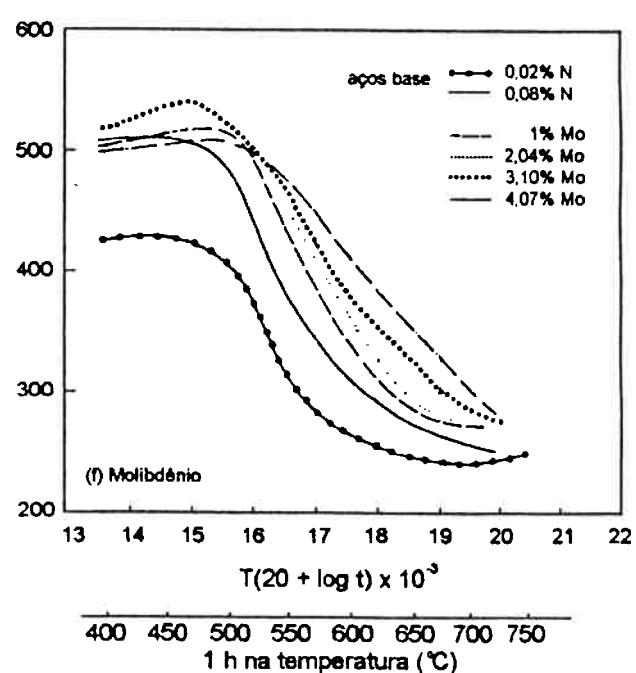
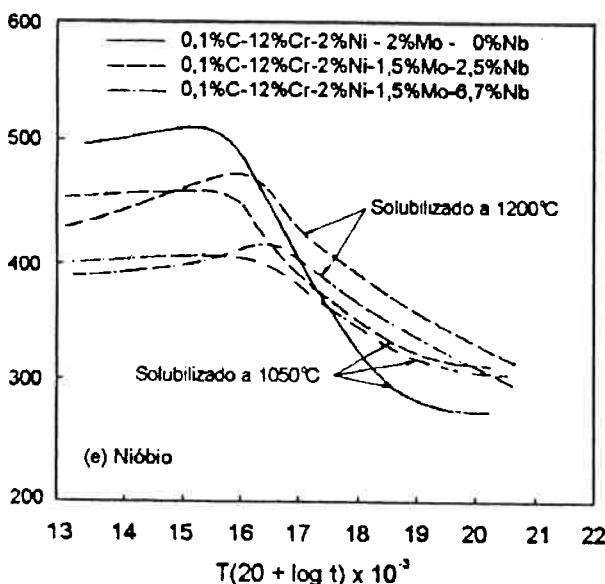
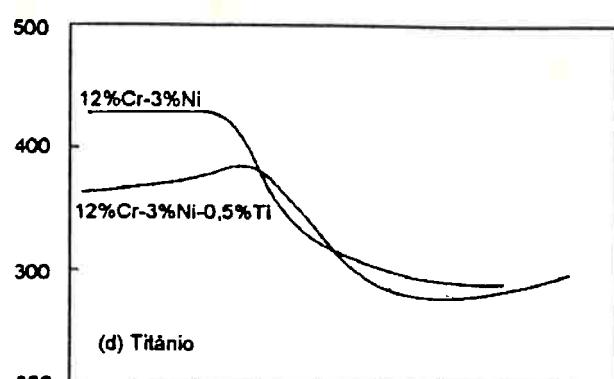
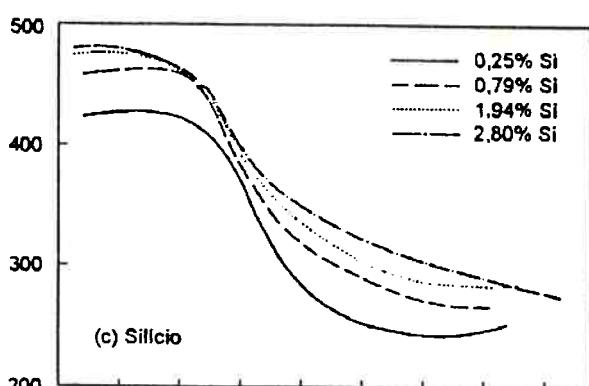
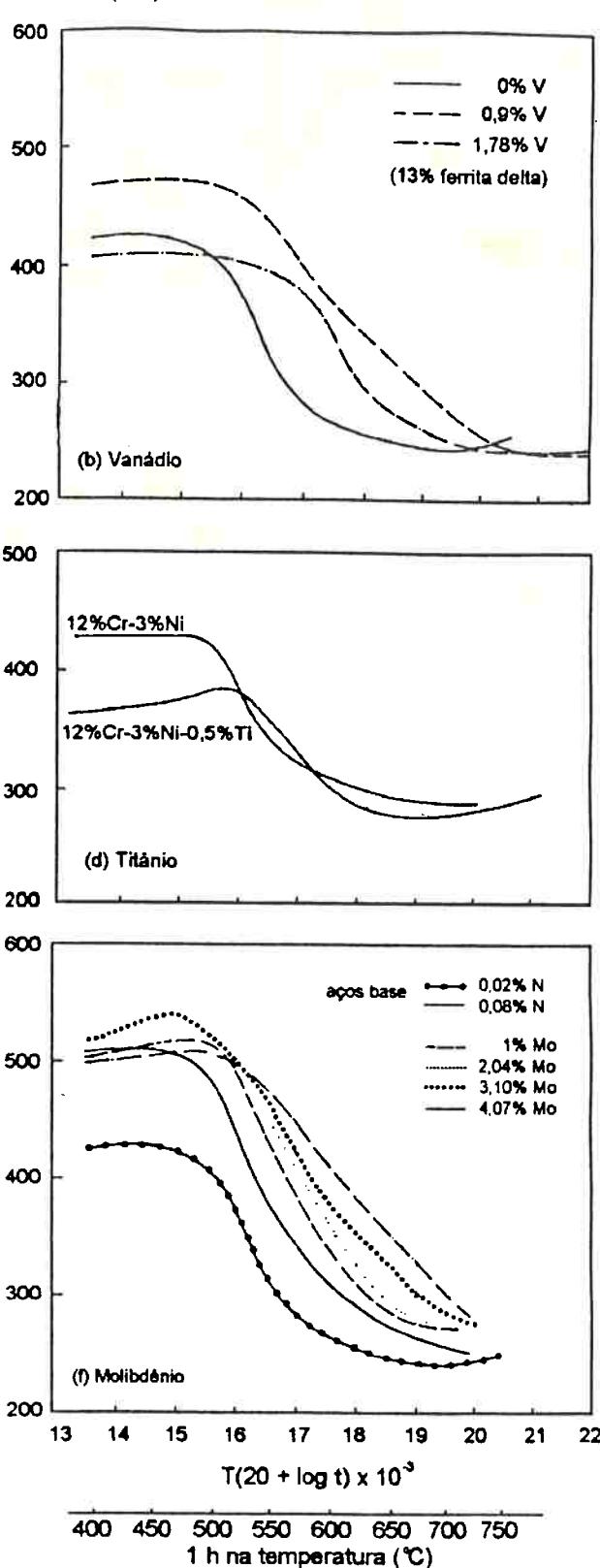


Figura 6. Efeito na curva de revenimento de elementos de liga em aços 0,1% C-12% Cr. (a) Tungstênio; (b) vanádio; (c) silício; (d) titânio; (e) nióbio; (f) molibdênio. T: temperatura em K e t: tempo em h (IRVINE; CROWE; PICKERING, 1960).

Os elementos mais utilizados para conferir resistência ao revenimento são o molibdênio e o tungstênio, que são estabilizadores de ferrita, o que acarreta um aumento na proporção de ferrita delta quando se realiza o tratamento de austenitização. IWABUCHI; SUZUKI (1982) constataram que a presença de ferrita delta resulta na diminuição de tenacidade e dutilidade do aço. A figura 8 apresenta o efeito da ferrita delta na temperatura de transição FATT) de um aço inoxidável martensítico com 13%Cr-1%Ni.

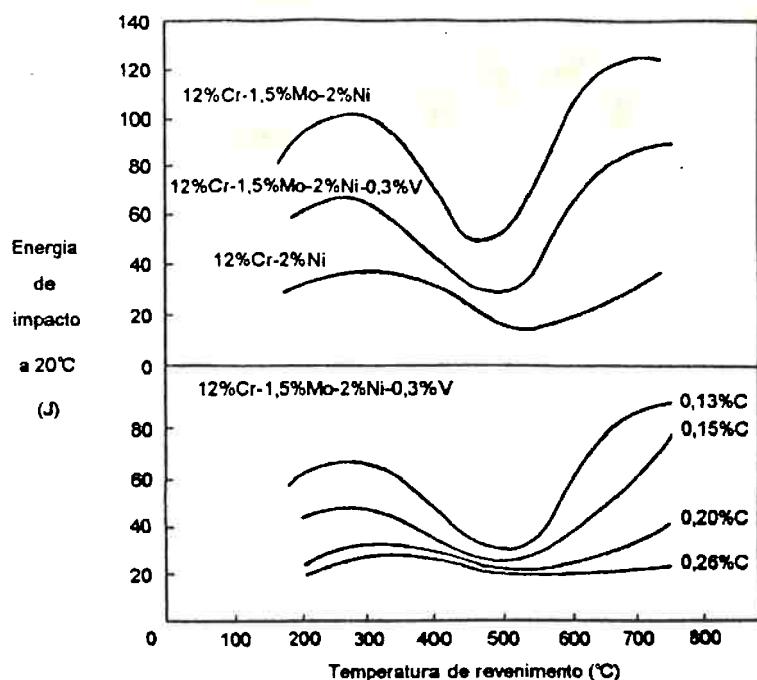


Figura 7. Efeito do revenimento na resistência ao impacto de um aço 13%Cr-1%Ni fundido (PICKERING, 1976).

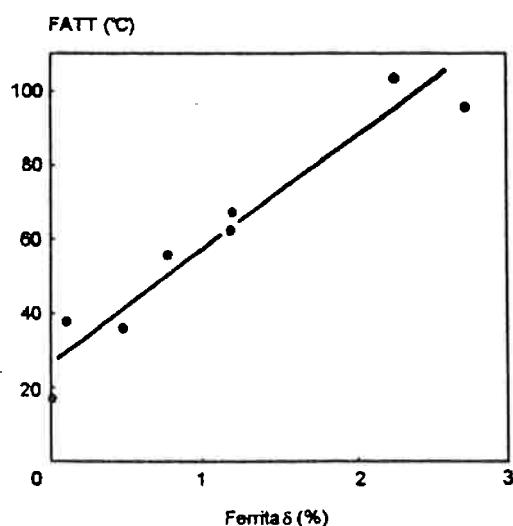


Figura 8. Efeito do teor de ferrita delta nas propriedades ao impacto (IWABUCHI; SUZUKY, 1982).

Além deste efeito indesejável, para se conseguir a maior resistência mecânica possível do material é necessário, em primeiro lugar, ter-se uma estrutura 100% martensítica. Os efeitos das adições dos principais elementos de liga na quantidade de ferrita delta para um aço com 12%Cr-0,1%C é mostrado na tabela 2.

Tabela 2. Efeito de elementos de liga na formação de ferrita delta (PICKERING, 1976).

ELEMENTO	MUDANÇA NA % DE FERRITA DELTA POR % DE ADIÇÃO
N	-220
C	-210
Ni	-20
Co	-7
Cu	-7
Mn	-6
Si	+6
Mo	+5
Cr	+14
V	+18
Al	+54

Desta forma, se faz necessária a adição de elementos gamagênicos para que se obtenha somente fase gama quando se realiza o tratamento de austenitização. O efeito dos elementos estabilizadores de austenita ou ferrita pode ser resumido através das relações de cromo equivalente e níquel equivalente, respectivamente (SCHNEIDER, 1960):

$$Cr\ eq = (Cr) + 2(Si) + 1,5(Mo) + 5(V) + 5,5(Al) + 1,75(Nb) + 1,5Ti + 0,75(W) \ [1]$$

$$Ni\ eq = (Ni) + (Co) + 0,5(Mn) + 3(Cu) + 25(N) + 30(C) \ [2]$$

O níquel é o mais poderoso formador de austenita depois do carbono e do nitrogênio e, apesar de seu custo, tem poucas desvantagens em relação a outros elementos gamagênicos. Assim, pouco níquel é necessário para se conseguir austenita estável com 12%Cr a temperaturas em torno de 1000°C.

O cobalto, apesar de ter uma desvantagem econômica, tem a vantagem de, enquanto faz abaixar a tendência à formação de ferrita delta, não faz decrescer a temperatura de início da transformação

martensítica (Ms). A temperatura martensítica dos aços com 0,1% C e 12% Cr está por volta de 300°C, com temperatura de final de transformação martensítica (Mf) na faixa dos 100°C a 150°C. Qualquer elemento de liga usado para aumentar a resistência ao revenimento e diminuir a fração de ferrita delta, com exceção do cobalto, irá fazer com que a faixa Ms-Mf abaixe, aumentando a tendência na formação de austenita retida, que tem os seguintes inconvenientes:

- 1) possibilidade de haver distorção durante o revenimento, por causa da transformação da austenita retida;
- 2) menor resistência mecânica antes do revenimento, já que a austenita é uma fase de menor dureza;
- 3) transformação em martensita não revenida, que é frágil. Esta transformação ocorre porque a precipitação de carbonetos durante o revenimento provoca decréscimo no teor de carbono na austenita, fazendo com que a temperatura Ms aumente. Desta forma, durante o resfriamento que se segue ao revenimento, esta temperatura é atingida, permitindo que a reação martensítica ocorra.

Por estes motivos, as adições de elementos de liga devem ser controladas de modo que a temperatura Ms não caia abaixo da temperatura ambiente. A tabela 3 apresenta o efeito dos elementos de liga na temperatura de início de transformação martensítica.

Tabela 3. Efeito de elementos de liga na temperatura Ms (PICKERING, 1976).

Elemento	Abaixamento de Ms (C/% de adição)
C	-474
Mn	-33
Mo	-21
Ni	-17
Cr	-17
W	-11
Si	-11
Co	0

Obviamente, o carbono deve ser evitado, assim como o manganês, mas níquel pode ser usado sem que haja grande abaixamento na temperatura Ms, sendo ainda muito efetivo na redução da quantidade de ferrita delta durante o tratamento de austenitização, como ilustrado na tabela 2. Contudo, adições de

níquel causam decréscimo na temperatura que delimita a zona crítica (Acl), onde se inicia a austenitização do material e portanto há limitação da máxima temperatura onde o revenimento pode ser realizado. O efeito de alguns elementos de liga na temperatura Acl é mostrado na tabela 4.

Tabela 4. Efeito de alguns elementos de liga na temperatura Acl (PICKERING, 1976).

Elemento	Mudança na temperatura Acl (C%adição)
Ni	-30
Mn	-25
Co	-5
Si	+25
Al	+30
Mo	+25
V	+50

Não mais que aproximadamente 3% de níquel pode ser adicionado para poder se realizar um revenimento a 650°C. Os elementos molibdênio e vanádio, que aumentam a resistência ao revenimento, fazem aumentar a temperatura Acl em oposição a este efeito do níquel.

Nos itens que se seguem, será abordada a influência que as alterações microestruturais provocadas pela adição de elemtos de liga e por tratamentos térmicos têm na resistência à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis.

2.3. Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis

Os contornos de grão são regiões química e fisicamente distintas, e caracterizam-se por serem sítios favoráveis à precipitação de fases incoerentes com a matriz e locais que acumulam soluto segregado. a maior parte das ligas metálicas são susceptíveis a algum tipo de ataque intergranular, dependendo de seu histórico térmico e do meio a que são expostas. Contudo, devido a sua larga utilização, principalmente em condições onde à resistência a corrosão é uma característica essencial, os aços inoxidáveis mereceram maior atenção dos pesquisadores. Destes, os mais empregados são os aços austeníticos, com destaque para o de composição 18%Cr-8%Ni (AISI 304).

Nos aços inoxidáveis, a corrosão intergranular é geralmente resultado de sensitização. Este termo é empregado para descrever tratamentos térmicos que tornam, ou podem tornar, uma liga suscetível à corrosão intergranular. A exposição térmica necessária para se sensitizar um aço pode ser relativamente breve, como num processo de soldagem, ou muito longa, como na operação de equipamentos a temperaturas elevadas. Pequenos períodos são suficientes para produzir sensitização para as temperaturas quando em temperaturas mais altas, enquanto que tempos maiores são necessários para temperaturas mais baixas. Este comportamento é mostrado na figura 9 de duas formas: (a) por curvas da evolução da taxa de corrosão com a temperatura de tratamento; e (b) através de curvas de nível delimitando faixas de taxas de corrosão. Esta última representação é conhecida como diagrama TTS (Temperatura-Tempo-Sensitização).

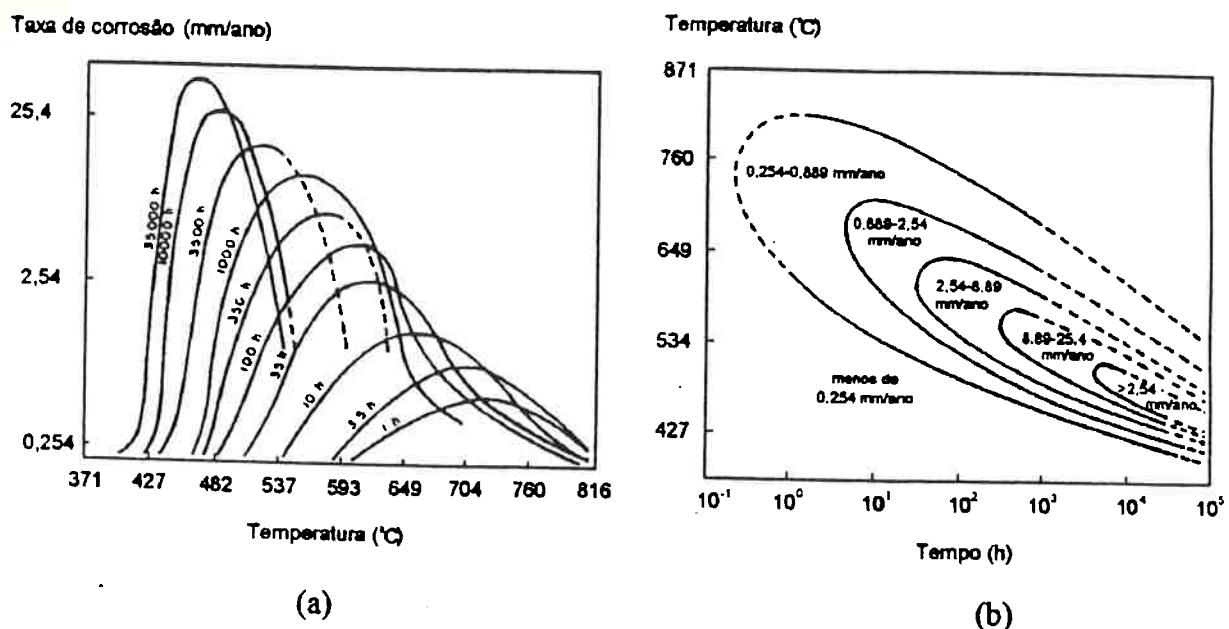


Figura 9. Efeito da temperatura e do tempo de tratamento na corrosão do aço AISI 347 em 65% HNO₃ em ebulação (HENTHORNE, 1972).

Os diversos tipos de aço inoxidável têm comportamento diferente no que se refere às condições que os tornam sensitizados e às formas de evitar isto. A seguir são apresentados os mecanismos propostos para a ocorrência da corrosão intergranular e as práticas utilizadas para evitá-la, no que se refere a aços inoxidáveis martensíticos.

2.3.1. Aços Inoxidáveis Martensíticos

A literatura básica geralmente não menciona o problema da corrosão intergranular para os aços inoxidáveis martensíticos, o que acaba levando os usuários deste tipo de material a desconsiderar esta possibilidade. A foto da figura 10 mostra um exemplo de componente fabricado em aço AISI 420 que sofreu fratura. A análise metalográfica revelou que a trinca que levou à fratura do componente teve início nas fissuras resultantes do forte ataque intergranular, que levou inclusive ao destaque de grãos.

Os aços martensíticos quase inevitavelmente são submetidos ao tratamento térmico de revenimento, utilizado para se ajustar a dureza da martensita, melhorar sua tenacidade e para se obter endurecimento secundário nos aços endurecíveis por precipitação. A queda da resistência à corrosão destes materiais é geralmente atribuída aos fenômenos de precipitação de carbonetos que ocorrem durante o revenimento. Estes carbonetos também podem se formar durante o tratamento de têmpera, se a velocidade de resfriamento for suficientemente baixa. Temperaturas de austenitização elevadas também são favoráveis à precipitação, pois permitem que uma quantidade maior de carbono entre em solução. ITO; DE LAZZARI; GIOIELLI (1992) verificaram que, para um aço AISI 420, mesmo uma velocidade de resfriamento elevada no tratamento de têmpera não é capaz de suprimir a precipitação de carbonetos em contornos, quando uma temperatura de austenitização muito elevada é utilizada.

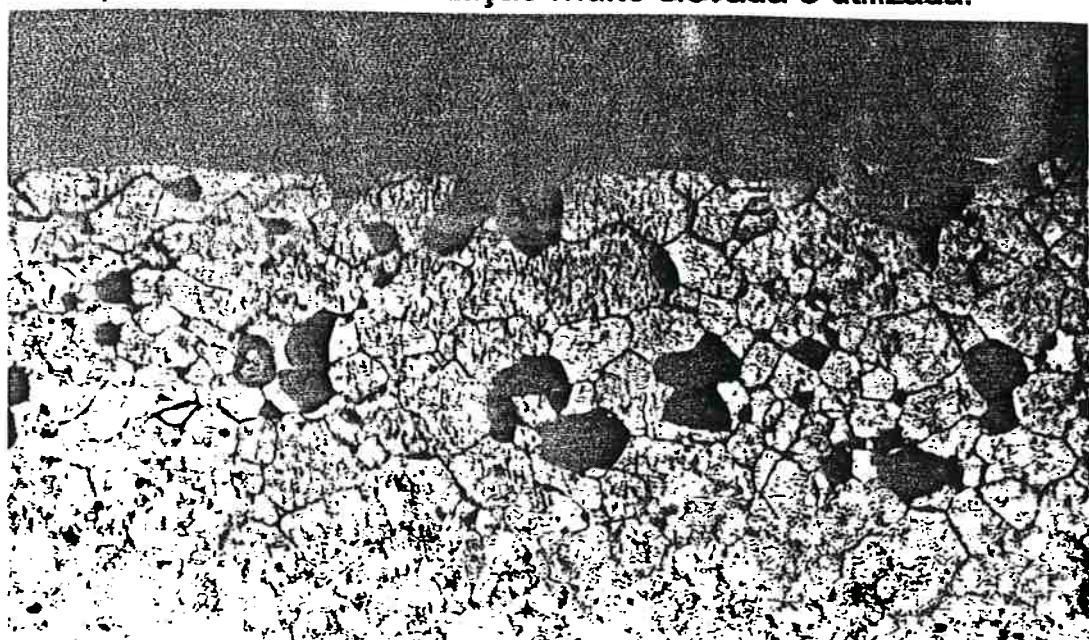


Figura 10. Microestrutura próxima à fratura de um eixo oscilante fabricado em aço AISI 420 temperado por indução, apresentando forte ataque intergranular (MAGRI, 1995).

TRUMAN(1976) discute três mecanismos propostos para a ocorrência de corrosão preferencial em contornos de grão da austenita prévia em aços inoxidáveis martensíticos:

1) Dissolução de carbonetos. A primeira hipótese propõe que o máximo de perda da resistência à corrosão ocorre pela precipitação de carbonetos ricos em ferro, que são intrinsecamente pouco resistentes à corrosão. Tratamentos prolongados ou em temperaturas elevadas provocariam a modificação tanto da morfologia destes carbonetos, quanto da sua composição, tornando-os ricos em cromo e portanto mais resistentes. Esta hipótese não é consistente com a sequência de reações de revenimento estabelecida para ligas Fe-12% Cr (discutida no ítem 2.2.1. "Revenimento dos Aços Martensíticos"), uma vez que a precipitação dos carbonetos mais ricos em ferro, tipo M_3C , ocorre em temperaturas menores àquelas onde a queda acentuada na resistência à corrosão é observada (MAGRI,1995);

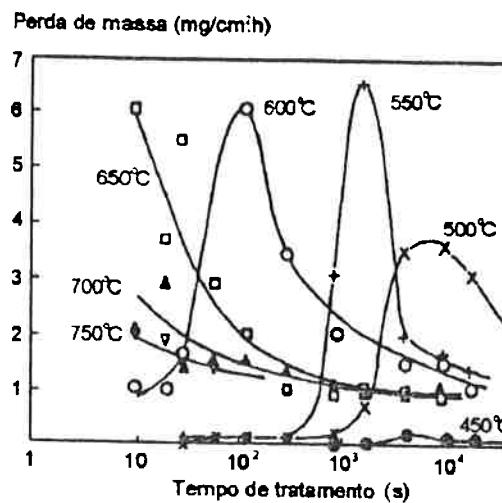
2) Teoria eletroquímica. O segundo mecanismo proposto supõe que os carbonetos que precipitam nas temperaturas de sensitização são ricos em cromo e por terem caráter mais nobre que a matriz adjacente, permanecem não atacados, enquanto a matriz dissolve preferencialmente;

3) Teoria do empobrecimento em cromo, causado pela precipitação de carbonetos ricos nesse elemento.

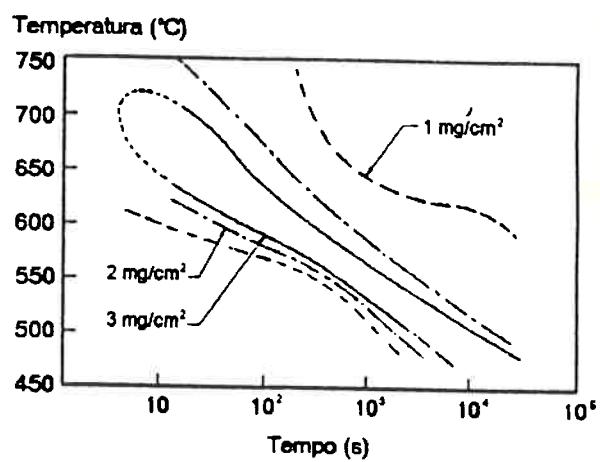
Os resultados de TRUMAN (1976), que estudou o efeito da temperatura e de tempo de revenimento na taxa de corrosão de aços inoxidáveis martensíticos, mostram semelhança entre o comportamento desses materiais com os bem estudados aços inoxidáveis austeníticos: para cada temperatura de tratamento existe um certo tempo onde ocorre a máxima taxa de corrosão continuamente reestabelecida. A figura 11 ilustra esta tendência para um aço 420S45 (13,22%Cr-0,29%C) testado em solução de ácido nítrico. Tal comportamento, da mesma forma que no caso dos aços austeníticos, somente é explicado satisfatoriamente pela teoria da zona empobrecida, sendo que a recuperação da resistência à corrosão, para tempos mais longos de tratamento é obtida pela difusão do cromo em direção às zonas empobrecidas, o que promove sua repassivação.

Outras constatações da atuação deste mecanismo em aços inoxidáveis martensíticos foram feitas por HAUSER; CAPENOS; BANERJEE (1961) que atribuíram o ataque preferencial nos contornos de grão à ocorrência de empobrecimento em cromo junto a carbonetos precipitados na temperatura de aproximadamente 540°C

em um aço AISI 410 e FUJI et al (1989) que detectaram zonas empobrecidas em cromo junto aos contornos de um grão de um aço SUS 403(11,54%Cr-0,13%C) após revenimentos a 600°C, conforme ilustra a figura 12. Com estas observações, a teoria da zona empobrecida em cromo, como causadora de susceptibilidade à corrosão intergranular, fica estendida a todos os tipos de aços inoxidáveis.



(a)



(b)

Figura 11. (a) Taxas de corrosão para um aço 420S45 testado em 10% ácido nítrico a 20°C por uma hora, em função do tempo e da temperatura de revenimento. (b) Rearranjo dos dados na forma de contornos de iso-taxa de corrosão (TRUMAN, 1976).

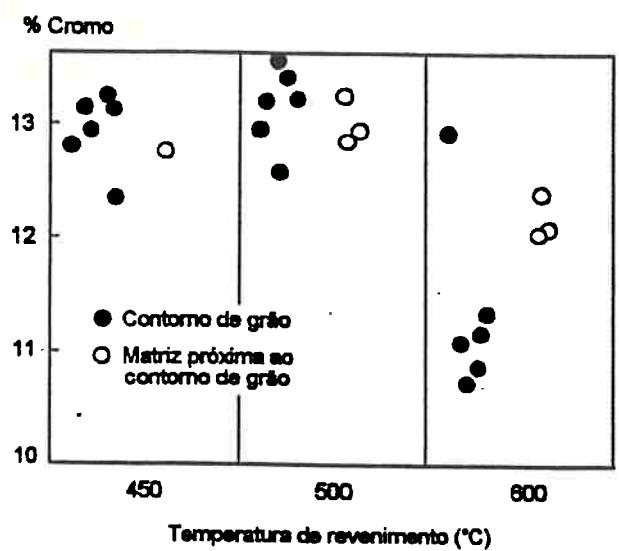


Figura 12. Análise do teor de cromo por EDX depois de vários revenimentos em um aço com 11,54%Cr-0,13% C (SUS 403) (FUJI et al., 1989).

Deve-se salientar que os aços martensíticos, por apresentarem uma quantidade muito maior de discordâncias e agulhas de martensita dentro dos grãos, possuem mais sítios favoráveis à precipitação que os aços dos outros grupos. Assim, é de se esperar que durante os tratamentos de sensitização, a precipitação acompanhada de zonas empobrecidas em cromo não se limite aos contornos de grão. Desta forma, o termo susceptibilidade à corrosão intergranular pode não ser adequado, sendo portanto o termo sensitização preferível para os aços desta família (MAGRI, 1995).

2.4. Técnicas para a Avaliação da Corrosão Intergranular

2.4.1. Ataque em ácido oxálico

Contido nas práticas A da ASTM A 262 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1988 a) e W da ASTM A 763, este teste constitui-se de um exame metalográfico após ataque eletrolítico por 1,5 minuto a uma densidade de corrente de $1A/cm^2$, em uma solução 10% em peso de $H_2C_2O_4$. É usado apenas para aceitação de um material, não para sua rejeição. Por ser um teste simples e rápido, é utilizado para a classificação das estruturas antes de se utilizar uma das outras práticas descritas em seguida, que trarão os resultados

definitivos que decidirão a possível rejeição de um material. A estrutura obtida no exame metalográfico é classificada da seguinte forma:

- "step", onde são observados degraus entre os grãos, sem valetas;
- "dual", que contém algumas valetas além dos degraus, mas sem completar os contornos de um único;
- "ditch", onde um ou mais grãos são completamente circundados por valetas;
- "interdendritic ditchs", que apresenta valas interconectadas. Observada em materiais fundidos e juntas soldadas;
- "end-grain pitting I", que apresenta alguns pites profundos ao lado de pites rasos, quando observado a 500X de aumento;
- "end-grain pitting II", contendo numerosos pites profundos a 500X de aumento. Estas duas últimas estruturas têm importância apenas se o ataque em ácido nítrico for usado.

De uma forma geral, estruturas tipo "ditch" requerem a realização de um segundo teste. A escolha da prática a ser usada posteriormente vai depender do material testado. Para cada prática, as normas trazem uma tabela informando quais das estruturas acima são consideradas aceitáveis.

2.4.2. Métodos Eletroquímicos

2.4.2.1. Ataque Potencióstático

A partir do levantamento das curvas de polarização anódica, pode-se determinar quais potenciais que provocam maior ataque intergranular e realizar testes potencióstáticos de longa duração somente nestas regiões. Esta técnica foi estudada em detalhes por OSOZAWA; BOHNENKAMP; ENGELL (1966) e FRANCE; GREENE (1968b). LINDER (1969) apud HENTHORNE (1972) afirmam que os ataques potencióstáticos, realizados geralmente em soluções de ácido sulfúrico e em potenciais logo acima do potencial de passivação, são capazes de avaliar a susceptibilidade ao ataque intergranular de aços inoxidáveis, STREICHER (1969) argumenta contra este tipo de ensaio e enfatiza a dependência dos resultados com o tempo e soluções de ensaio envolvidos e que tais potenciais seriam atingidos de forma menos custosa com os testes tradicionais, já que resultados confiáveis só seriam obtidos com tempos muito longos de ataque, maiores que 100 h. A figura 13. apresenta de forma

esquemática a comparação entre os potenciais abrangidos pelo testes normalizados e a curva de polarização anódica.

ABE; KANEBO (1991) afirmam que os ensaios de imersão normalizados são capazes de detectar a susceptibilidade à corrosão intergranular exatamente porque os potenciais de corrosão atingidos recaem em potenciais onde somente as zonas empobrecidas em cromo não estão passivadas. Nos potenciais pertencentes à região ativa do aço, delimitados pela zona I na figura 14., a curva de polarização não sofre alterações significativas em função do teor de cromo do aço, portanto, a presença de zona empobrecida não altera a taxa de corrosão.

Na zona II da figura 14., observa-se que a taxa de corrosão é bastante dependente do teor de cromo. Assim, os testes cujos potenciais de corrosão recaem nesta faixa, provocam uma dissolução acelerada somente das zonas empobrecidas em cromo.

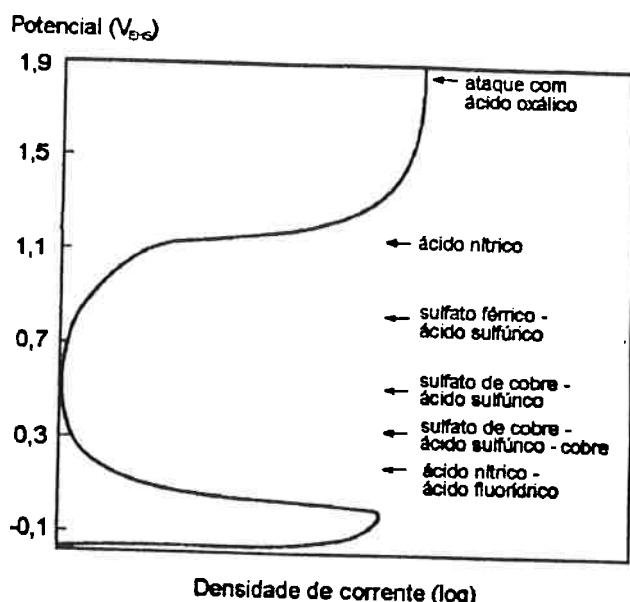


Figura 13. Potenciais obtidos nos testes químicos normalizados, comparados à curva de polarização anódica em ácido sulfúrico para um aço AISI 304 (HENTHORNE, 1972).

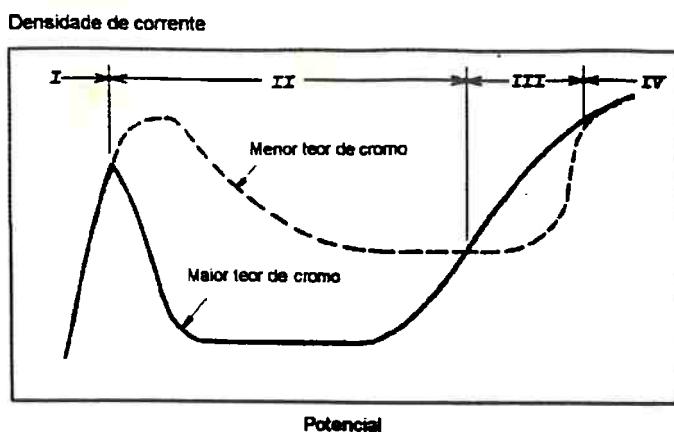


Figura 14. Ilustração esquemática das curvas de polarização anódicas dos aços inoxidáveis austeníticos com diferentes teores em cromo (ABE; KANEBO, 1991).

Na zona III, a região empobrecida em cromo apresenta densidades de corrente menores que aquela correspondente à matriz mais rica em cromo. Nestes potenciais, há a dissolução das fases intermetálicas e fosfetos presentes no contorno de grão. Desta forma, o ataque com ácido oxálico, que é realizado em potenciais referentes à zona III (vide figura 13), não causa corrosão preferencial das zonas empobrecidas em cromo, mas de diversos tipos de carbonetos que, quando presentes nos contorno de grão, podem levar à susceptibilidade à corrosão intergranular (COWAN II; TEDMON JR, 1973).

2.4.2.2. Reativação potenciodinâmica.

A técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica de aços inoxidáveis passivados eletroquimicamente foi proposta já na década de 1960 como um método capaz de detectar a susceptibilidade ao ataque intergranular (PRAZAK, 1963). Mais tarde, no final da década de 1970, foi desenvolvido um método eletroquímico para a medida de sensitização em tubulações construídas de aço inoxidável AISI 304 ou

AISI 304L, soldadas, utilizadas no sistema de água aquecida de reatores nucleares (CLARKE; ROMERO; DANKO, 1977). Esta técnica tem a vantagem de ser qualitativa e não destrutiva, podendo ser realizada em campo. Tal método, conhecido como EPR ("Electrochemical Potentiokinetic Reactivation"), apresenta três variações: o SL-EPR ("Single Loop EPR"), o DL-EPR ("Double Loop EPR") e o S-EPR ("Simplified EPR"), descritas abaixo.

SL-EPR

O método consiste em primeiro em se estabelecer o potencial de corrosão, E_{corr} , do corpo-de-prova polido até diamante 1 microm numa solução 0,50 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN. O material é então polarizado até o potencial +200 mV_{ECs} por um período de dois minutos. Depois disto, o potencial é abaixado até o valor E_{corr} , com uma velocidade de varredura de 6 V/h (1,67 mV/s). Esta reativação leva à quebra da película passiva preferencialmente nas zonas empobrecidas em cromo dos aços sensitizados (CLARKE; ROMERO; DANKO, 1977, CLARKE; COWAN; WALKER, 1978 e MAJIDI; STREICHER, 1984a). A variação de corrente em função da tensão aplicada é mostrado na figura 15.

A área hachurada da figura 15. é proporcional à carga elétrica, Q , gerada na transferência de material da liga para a solução, que depende da área superficial do corpo-de-prova e do tamanho de grão. Em um material não sensitizado a película passiva permanece praticamente intacta e o tamanho do grão, e portanto da carga Q , são pequenos.

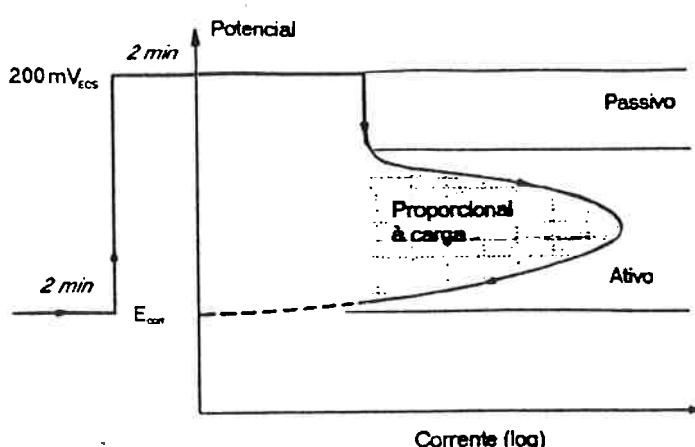


Figura 15. Diagrama esquemático do método de reativação potenciodinâmico com "loop" simples (MAJIDI; STREICHER, 1984 a).

O grau de sensitização é avaliado pela carga normalizada, Pa, conforme a equação 2.5:

$$Pa = Q/(GBA) \text{ (Coulomb/cm}^2\text{)} \quad [3]$$

onde GBA é a área total dos contornos de grão e é dada por:

$$GBA = As \cdot [5,09544 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(0,34696 \cdot X)] \quad [4]$$

“As” é a área superficial do corpo-de-prova e X é o tamanho de grão ASTM(AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1988c). Na utilização da relação acima, assume-se que a espessura da região atacada no material sensitizado vale sempre 10^{-4} cm e que esta região está uniformemente distribuída ao longo dos contornos de grão. MAJIDI; STREICHER (1984a) verificaram variações na espessura da região atacada preferencialmente e que, no caso de a sensitização não ser muito severa, só uma parte dos contornos de grão é atingida. Além disso, há formação de pites no interior dos grãos causados por inclusões não metálicas, que contribuem para a carga total Q. Assim, os valores de Pa não correspondem a um processo de corrosão bem definido, contudo são indicadores úteis.

O EPR é um teste muito sensível na avaliação de graus medianos de sensitização, isto é, para valores de Pa de até 10 Coulomb/cm². Estes materiais austeníticos, submetidos ao ataque em ácido oxálico apresentam estruturas do tipo “step” ou “dual”. Para graus de sensitização que resultem em valores de Pa maiores que 10 Coulombs/cm², o ensaio eletroquímico torna-se insensível, sendo melhor determinado pelos testes em sulfato de cobre ou sulfato férrico. Estes materiais apresentam estrutura do tipo “ditch” após ataque com ácido oxálico (CLARKE; COWAN; WALKER, 1978 e MAJIDI; STREICHER, 1984a).

DL-EPR

O método consiste em primeiro se estabelecer um potencial inicial, E_i , do corpo-de-prova lixado até lixa 600 (imediatamente antes do ensaio) numa solução 1N H_2SO_4 .

Este método foi desenvolvido para que se pudesse obter resultados confiáveis sem a necessidade de se ter uma superfície polida até diamante 1 microm, o que nem sempre é fácil quando se realiza o ensaio em campo. Neste teste, a reativação a partir de um potencial de passivação é precedida por uma polarização anódica do potencial de corrosão até a região passiva. Como resultado, dois picos de corrente são obtidos: um anódico e um de reativação, conforme esquematizado na figura 16.

Para se avaliar a sensitização utiliza-se a razão entre os dois máximos de corrente I_r/I_a , onde I_a é o máximo anódico e I_r é o máximo obtido durante a polarização reversa. Segundo UEMURA; AKASHI; KAWAMOTO (1980), para um aço AISI 304, os valores de I_r e I_a são proporcionais numa razão próxima de 1:1. Os pares I_r/I_a e I_r também obedecem essa relação, de forma que considera-se que utilizar a razão entre correntes é equivalente a adotar-se a carga normalizada como parâmetro do ensaio DL-EPR.

A principal vantagem deste teste é que basta uma preparação da superfície do corpo-de-prova até lixa #100. Também não é necessário normalizar o resultado obtido por um fator de tamanho de grão, o que dispensa a observação em microscópio óptico da superfície do corpo-de-prova para se obter esta medida.

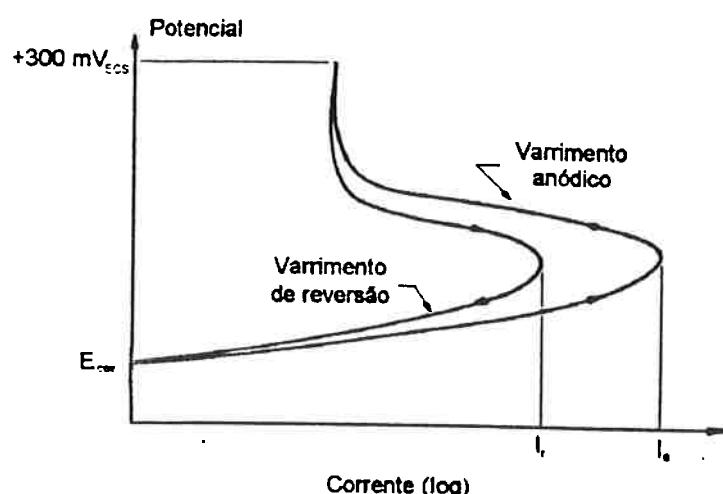


Figura 16. Diagrama esquemático do método de reativação potenciodinâmica com "loop" (MAJIDI; STREICHER, 1984b).

S-EPR

Este teste desenvolvido para ser mais rápido que os dois anteriores tem como característica o fato de que a reativação a partir do potencial de passivação é precedida por uma polarização em um potencial correspondente ao máximo valor de corrente anódica (-230 mV_{ECS}) por dois minutos. Como resultado, tem-se um polimento eletrolítico, que elimina a necessidade de se ter um bom acabamento superficial de se realizar o ensaio. O grau de sensitização neste caso, é tomado como sendo a corrente do pico de polarização reversa, I_r , dividida pela área da superfície do corpo-de-prova ensaiado, ou pela área dos contornos de grão, GBA, se uma medida mais precisa for

requerida (MAJIDI; STREICHER, 1986). O esquema destes testes é mostrado na figura 17.

Efeito da velocidade de varredura

A velocidade de varredura tem grande influência no resultado obtido no DL-EPR. Os valores I_r/I_a crescem com a diminuição da velocidade de varredura (figura 18). Isto ocorre porque o valor de pico de reversão, I_r , aumenta bastante quando se diminui a velocidade de varredura. Contudo, comparado com outros métodos (exemplo: SL-EPR) a sensibilidade deste método é menor, o que é uma vantagem deste método (MAJIDI; STREICHER, 1984b).

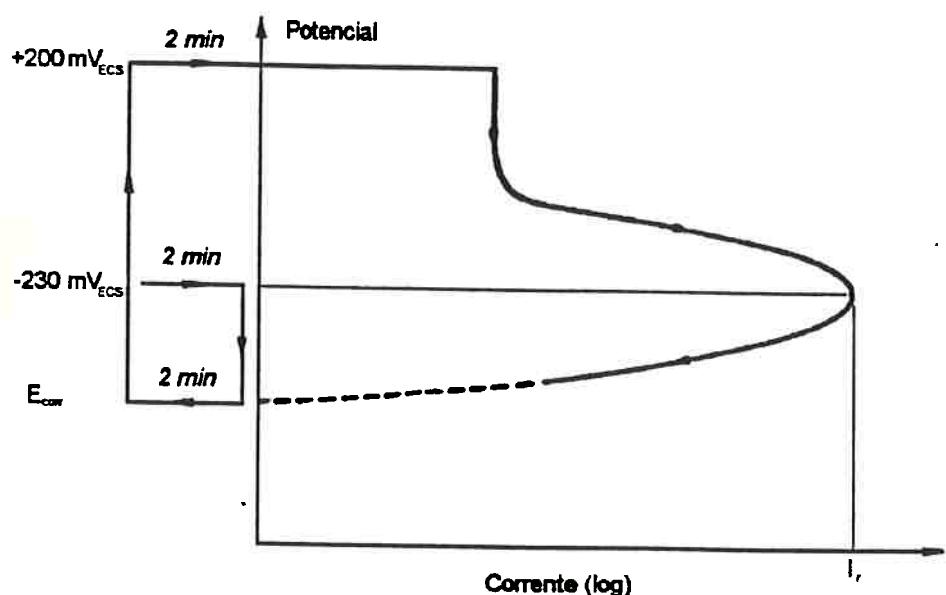


Figura 17. Diagrama esquemático do método de reativação potenciodinâmica simplificado (MAJIDI; STREICHER, 1986).

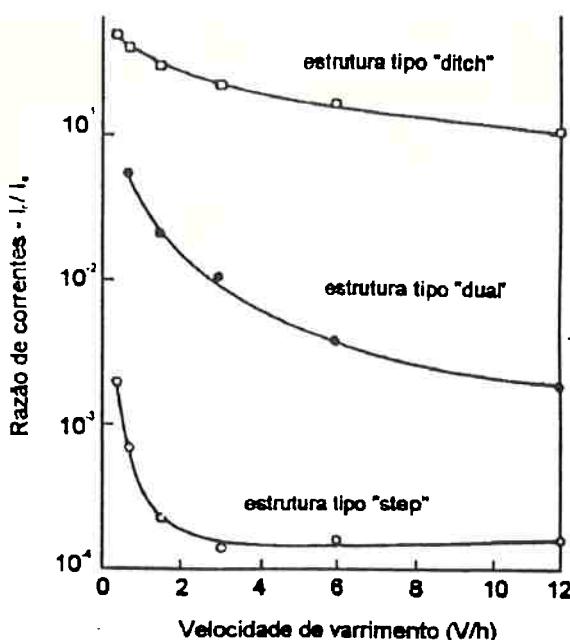


Figura 18. Efeito da velocidade de varredura, para um aço AISI 304, no teste DL-EPR (MAJIDI; STREICHER, 1984a e 1984b).

Efeito do acabamento superficial

O acabamento superficial praticamente não tem influência sobre o valor de I_r/I_a obtido no DL-EPR, seja qual for o grau de sensitização, conforme ilustra a figura 19. Isto se deve ao fato de que, durante a polarização anódica, toda a superfície do corpo-de-prova se torna ativa e se dissolve com grande consumo de metal. Desta forma, nesta etapa, as irregularidades da superfície e a camada contendo material deformado são removidas. Assim, a varredura reversa é feita numa superfície com as mesmas condições para qualquer acabamento superficial inicial (MAJIDI; STREICHER, 1984b).

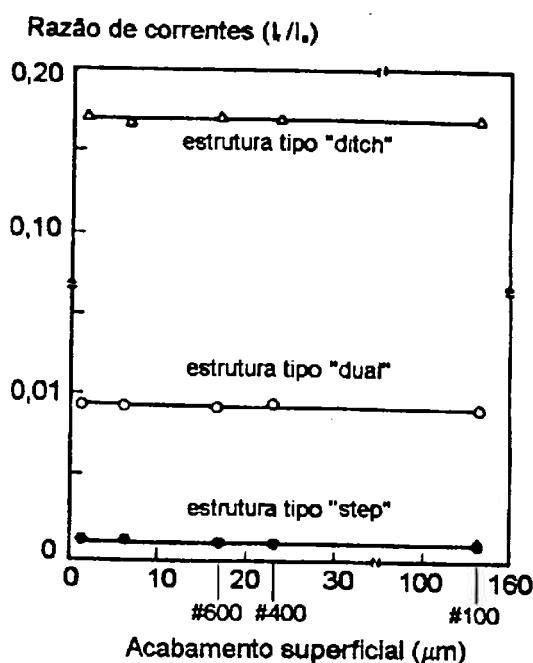


Figura 19. Efeito do acabamento superficial no valor da razão de correntes, I_r/I_a , de um aço AISI 304 (MAJIDI; STREICHER, 1984b).

3. Materiais e Métodos

Cortou-se secções transversais de uma barra de aço AISI 420, fornecida pela Aços Villares (cuja composição química está apresentada na tabela 5), em seguida cortou-se cubos com aproximadamente 1 cm de aresta.

Tabela 5. Composição química do aço AISI 420 utilizado no presente trabalho (fornecido pela Aços Villares).

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V	Co	Cu	Al	P	S
0,34	0,23	0,38	12,0	0,33	0,08	0,05	0,04	0,03	0,05	0,026	0,027	0,026

Estes cubos foram austenitizados a 1010°C (valor intermediário da faixa de austenitização (manual Villares)) por 30 minutos (Metals Handbook) e temperados em óleo (para se evitar um resfriamento muito brusco). Três destes cubos foram trabalhados superficialmente até lixa 600 e embutidos em resina de cura a frio para serem submetidos a ensaio de polarização cíclica (DL-EPR).

Os cubos restantes foram revenidos (sempre em grupos de três) por duas horas em várias temperaturas (350, 450, 500, 550 e 700°C) e depois resfriados em óleo. Foram, então, lixados, embutidos e, os corpos de prova então, perfurados (para haver contato elétrico) e foram ensaiados no potenciómetro da PAR (Princeton Applied Research modelo 273) acoplado a um microcomputador.

A solução usada para os ensaios foi 1 N H_2SO_4 .

Tabela 5. Temperaturas de revenido e suas respectivas correntes de ativação e reativação.

<i>Temperatura de revenido</i>	<i>I_r(mA/cm²)</i>	<i>I_a(mA/cm²)</i>	<i>I_r/I_a</i>
1010°C/óleo (têmpera)	4,9	14,27	0,34
	3,44	14,08	0,24
	2,57	10,51	0,24
350°C	2,074	15,61	0,13
	2,463	14,63	0,17
	2,715	12,73	0,21
450°C	3,25	11,82	0,27
	3,548	12,32	0,29
	3,798	12,96	0,29
500°C	80,09	15,22	5,26
	35,67	13,77	2,59
	49,58	14,36	3,45
550°C	63,45	68,73	0,92
	97,91	116,30	0,84
	131,50	169,50	0,76
700°C	52,56	29,11	1,81
	35,50	34,80	1,02

Os ensaios realizados tiveram como objetivo a obtenção de curvas de polarização cíclica de onde foram extraídos os valores de I_r e I_a que nos permitem calcular I_r/I_a , o qual é um parâmetro que mede o grau de sensitização do material.

O programa utilizado para controlar os parâmetros dos ensaios foi o "Corrosion Analysis Software 2.10 da EG&G Instruments"

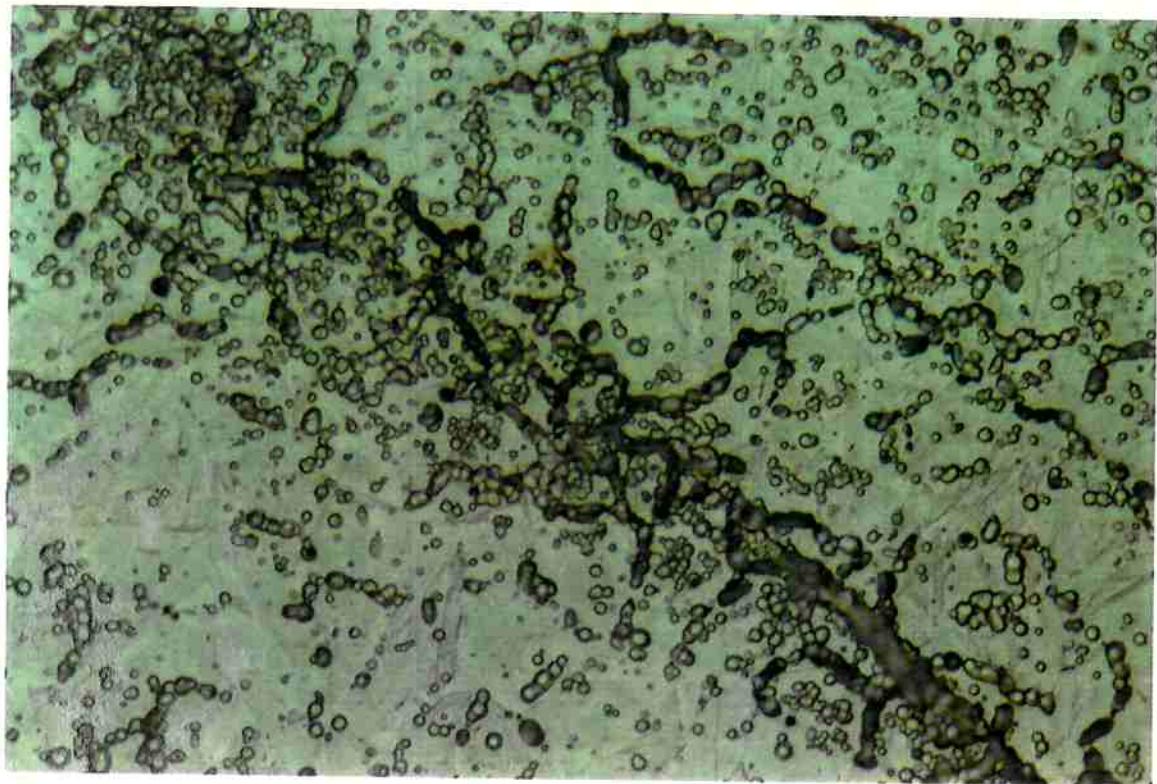
Todos os ensaios foram conduzidos com velocidade de varrimento igual a 1,67 mV/s; o potencial inicial foi de -490mV e o potencial de reversão foi de 500mV, e sempre se deixava o corpo de prova por cinco minutos imerso na solução antes de se iniciar o levantamento da curva.

As amostras foram lixadas até lixa 600 antes de serem ensaiadas, imediatamente antes da imersão.

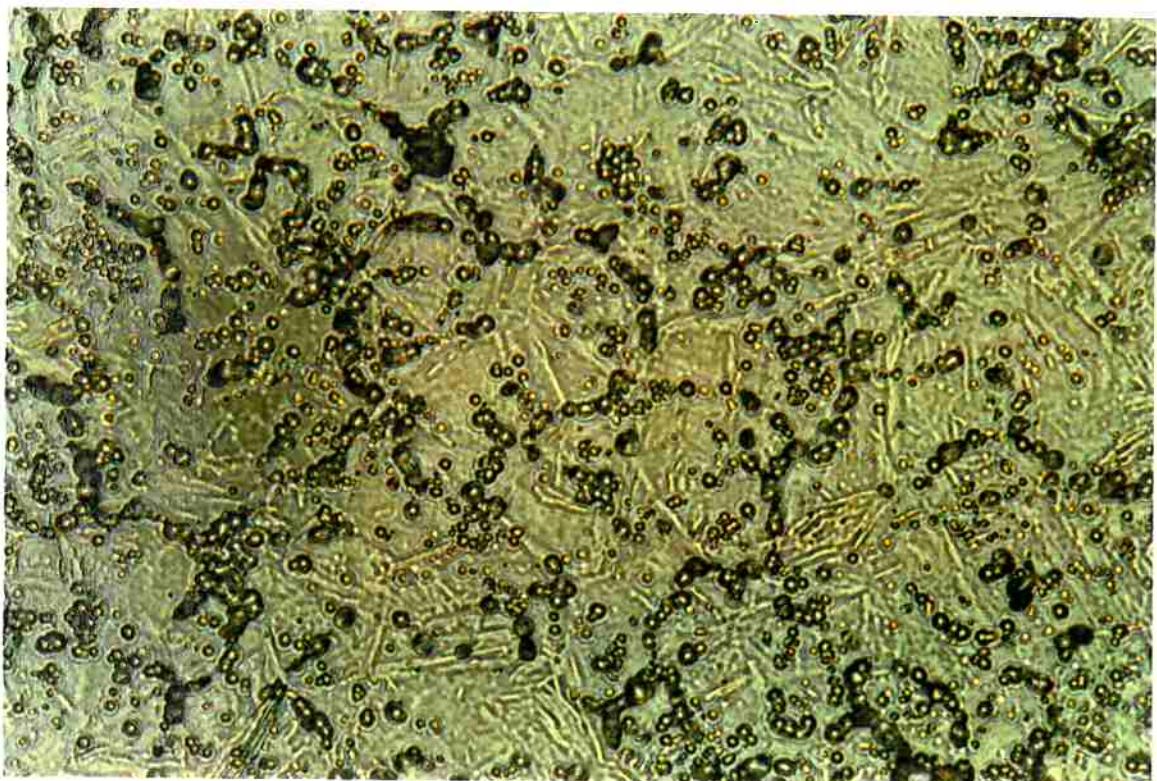
4.Resultados Experimentais e Discussão

4.1. Ataque com ácido oxálico

As figuras apresentadas a seguir mostram as microestruturas resultantes do ataque em ácido oxálico (prática A), em diversas temperaturas de revenido. Todas são microscopia óptica.

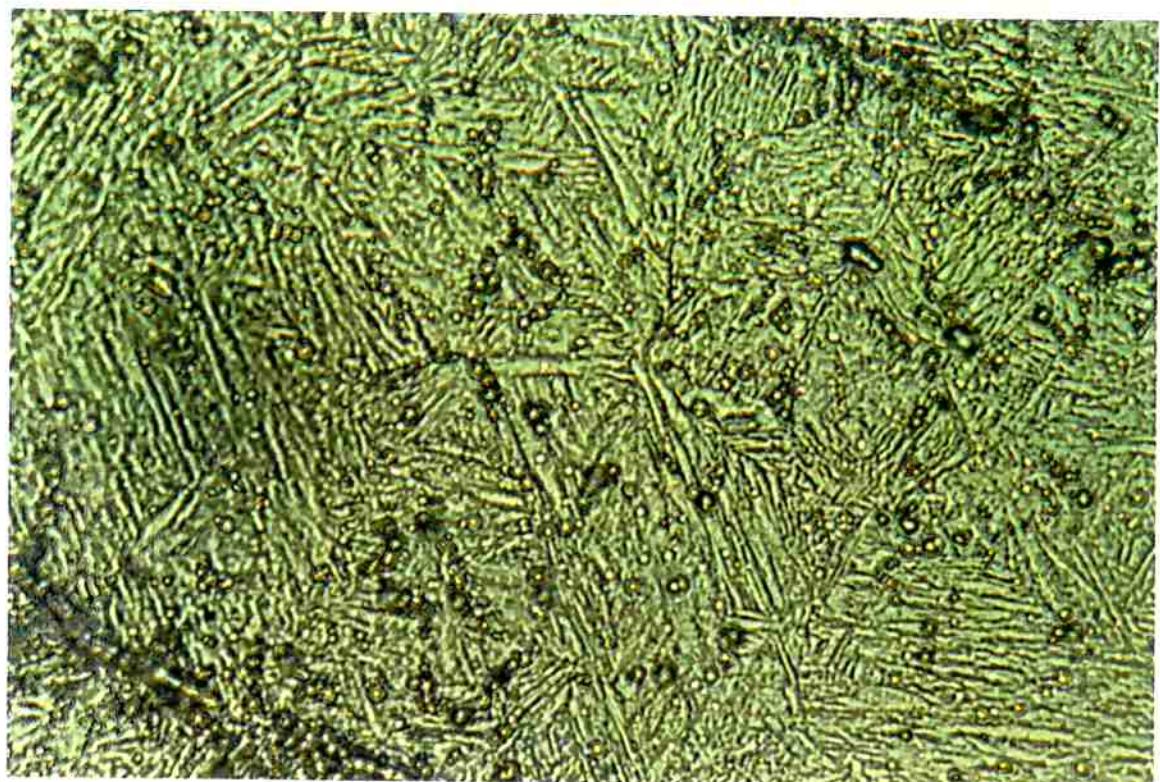


(a)

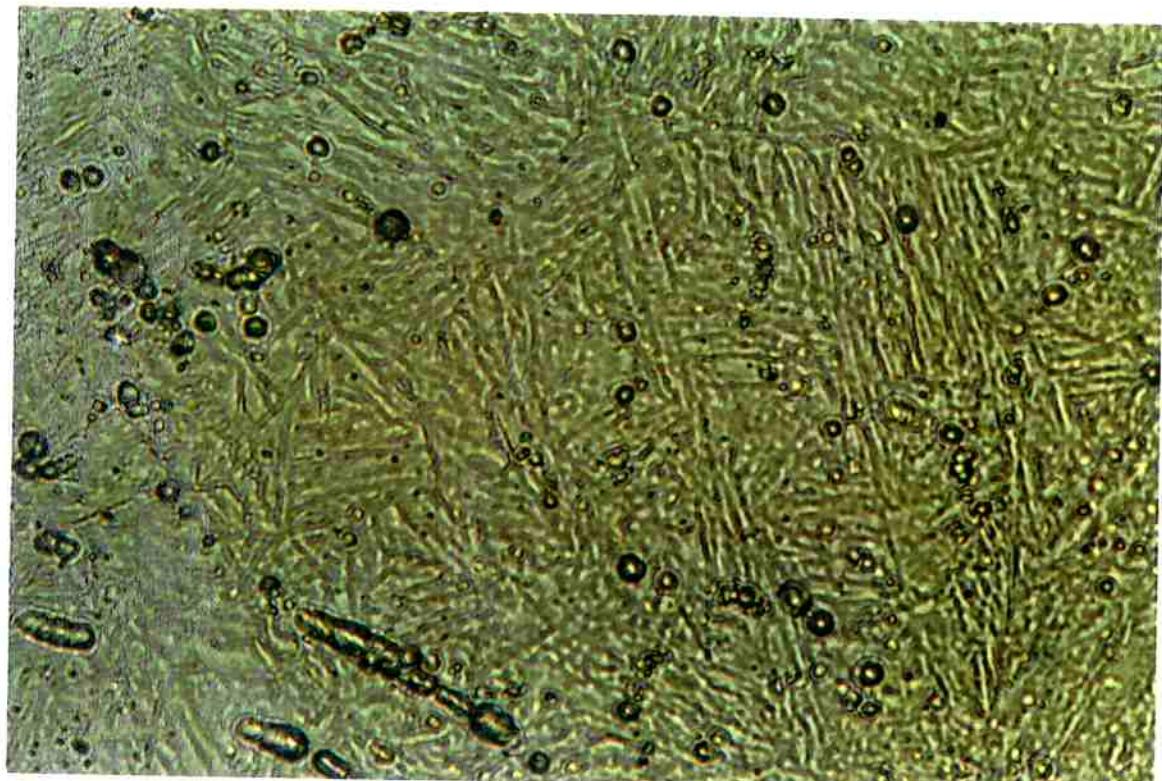


(b)

Fig. 1: Microestrutura do aço AISI 420 austenitizado a 1010°C e temperado em óleo após ataque com ácido oxálico. (a)Aumento 200X.(b) Aumento 250X.

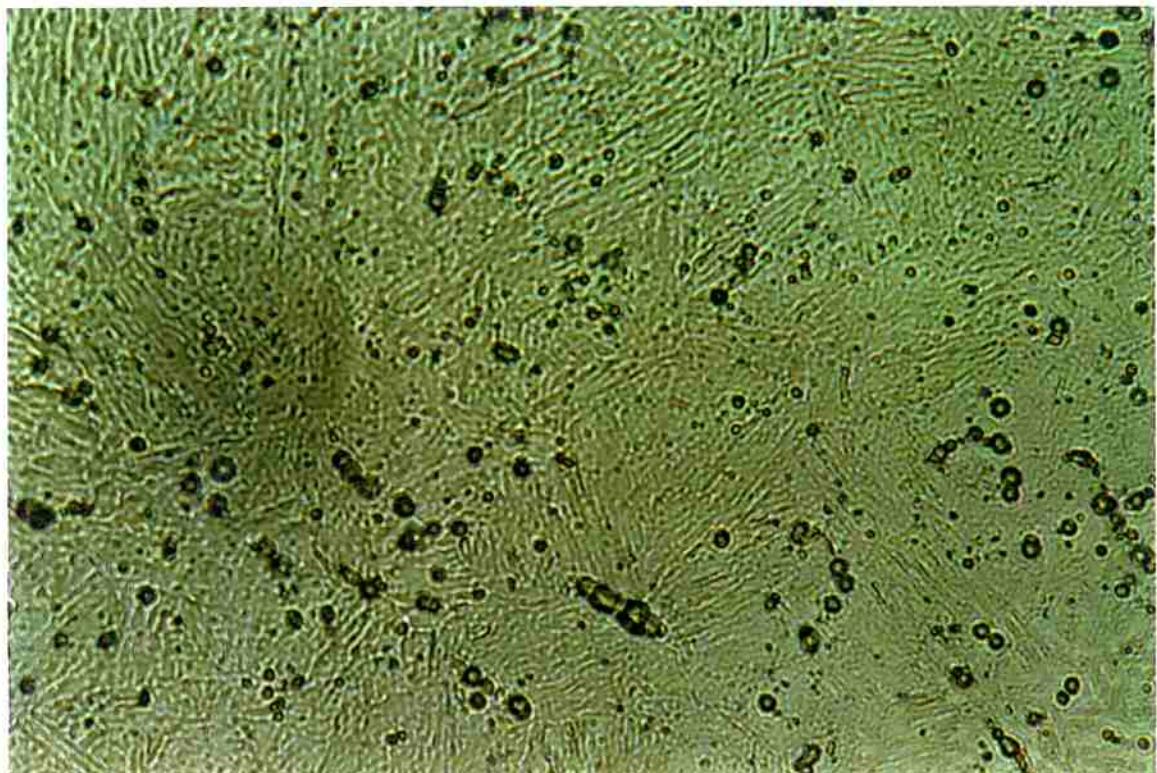


(a)



(b)

Fig.2: Microestrutura do aço AISI 420 temperado e revenido a 350°C após ataque com ácido oxálico. (a)Aumento 200X. (b) Aumento 250X.

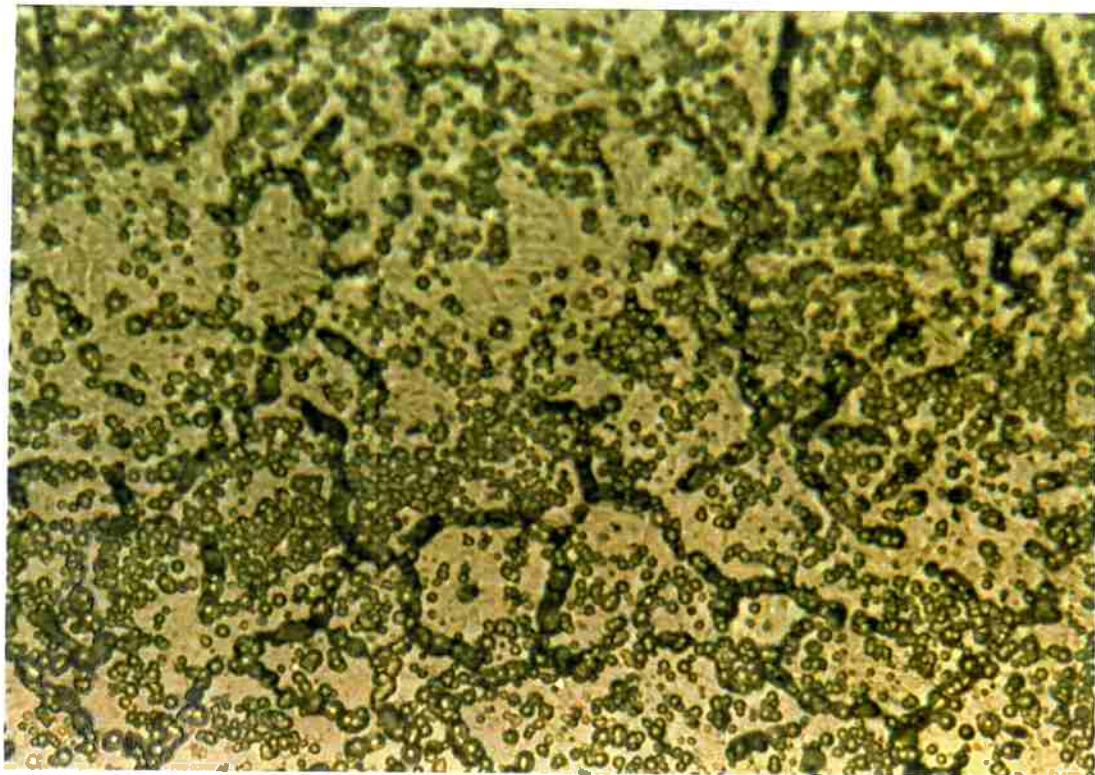


(a)

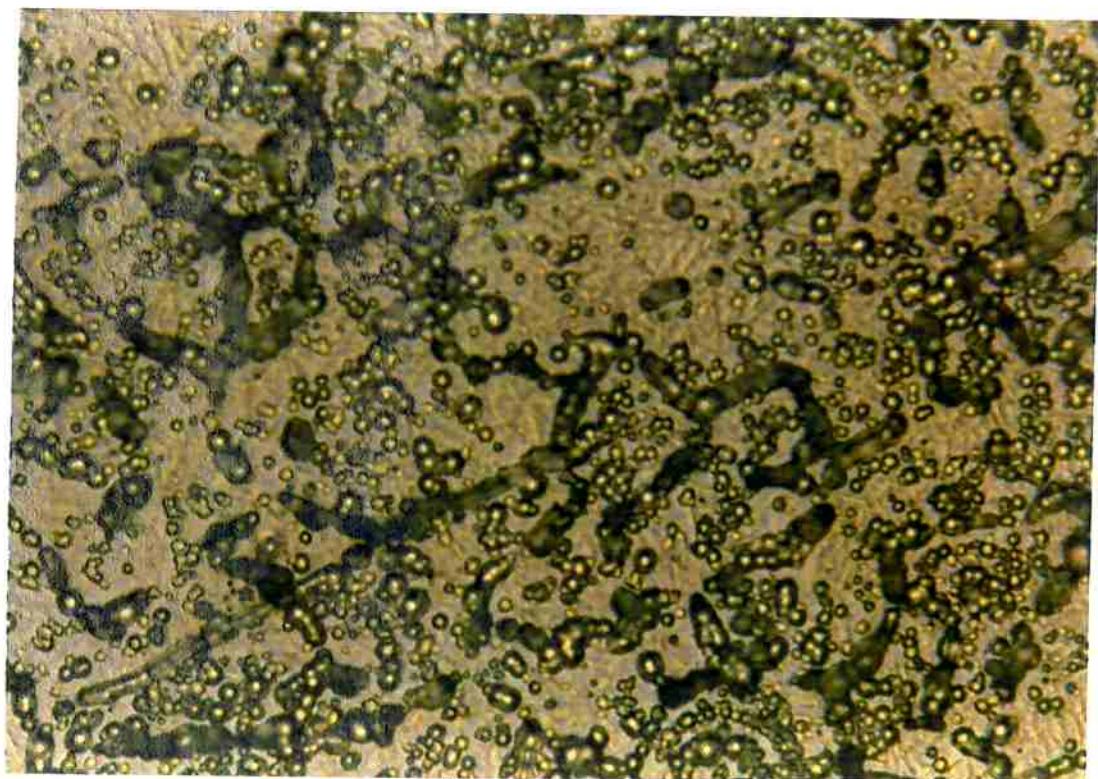


(b)

Fig.3: Microestrutura do aço AISI 420 temperado e revenido a 450°C após ataque com ácido oxálico. (a)Aumento 200X.(b) Aumento 250X.

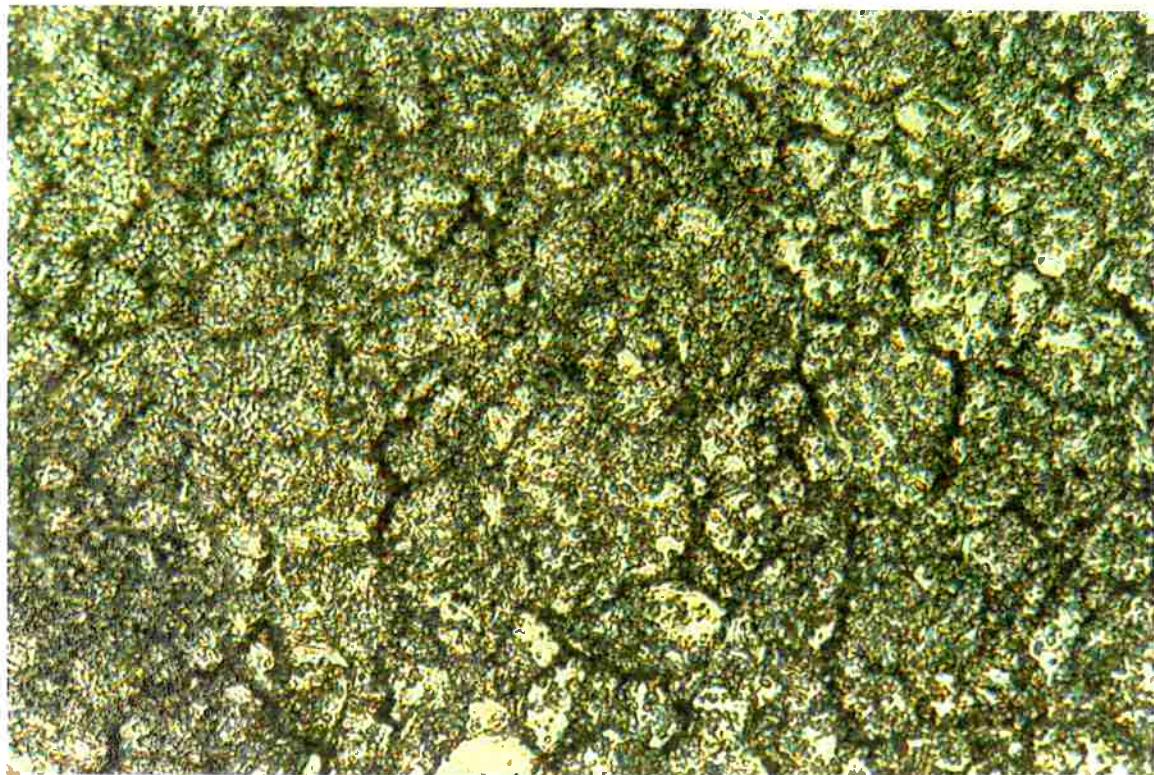


(a)

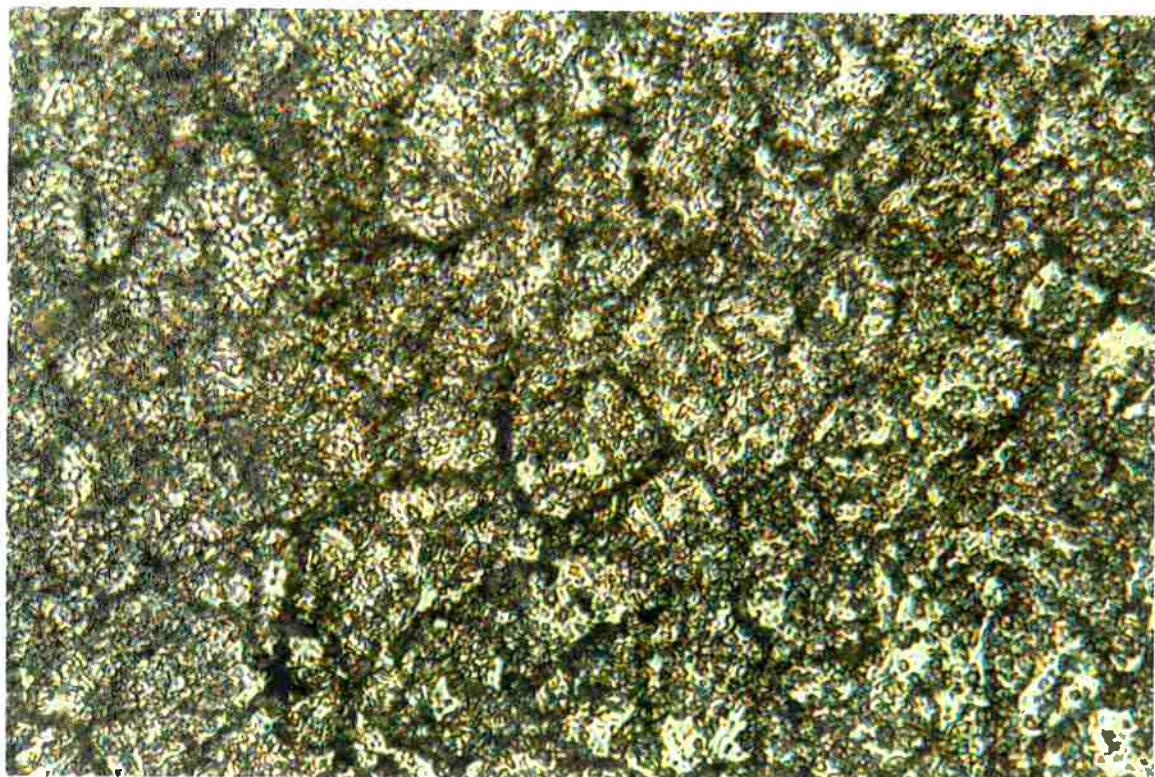


(b)

Fig.4: Microestrutura do aço AISI 420 temperado e revenido a 500°C após ataque com ácido oxálico. (a)Aumento 200X. (b) Aumento 250X.

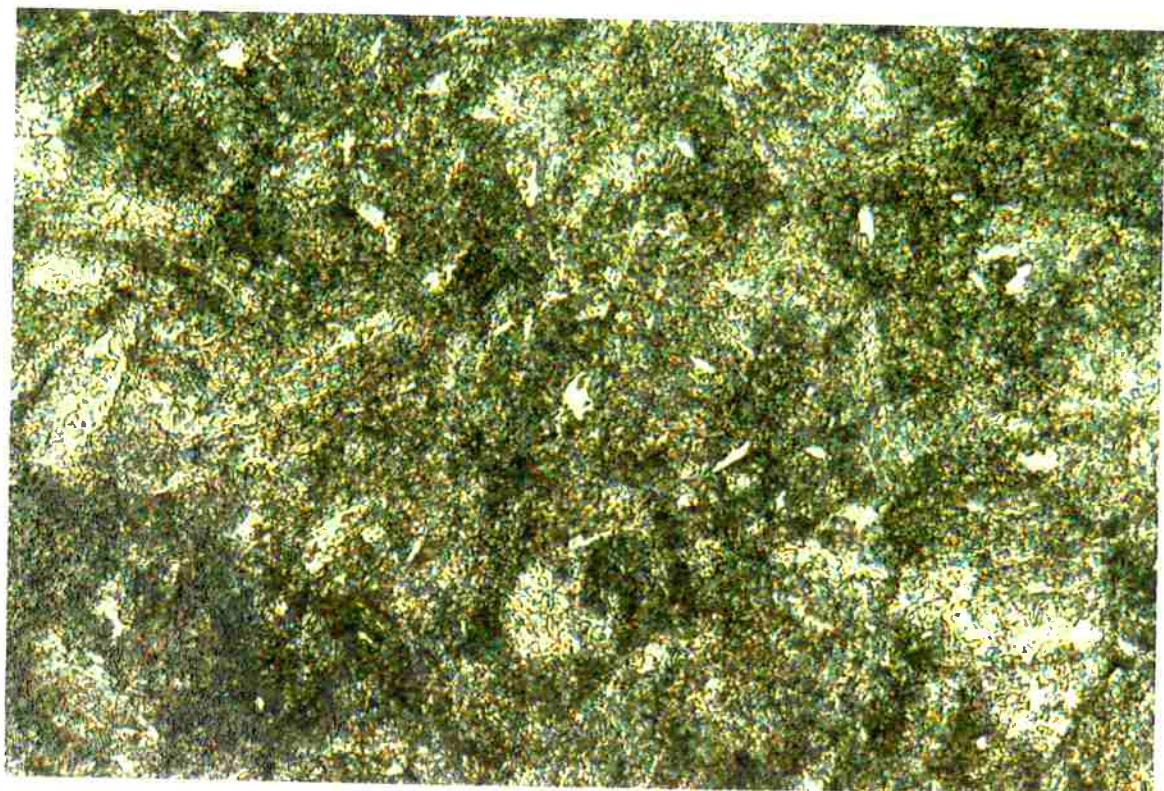


(a)

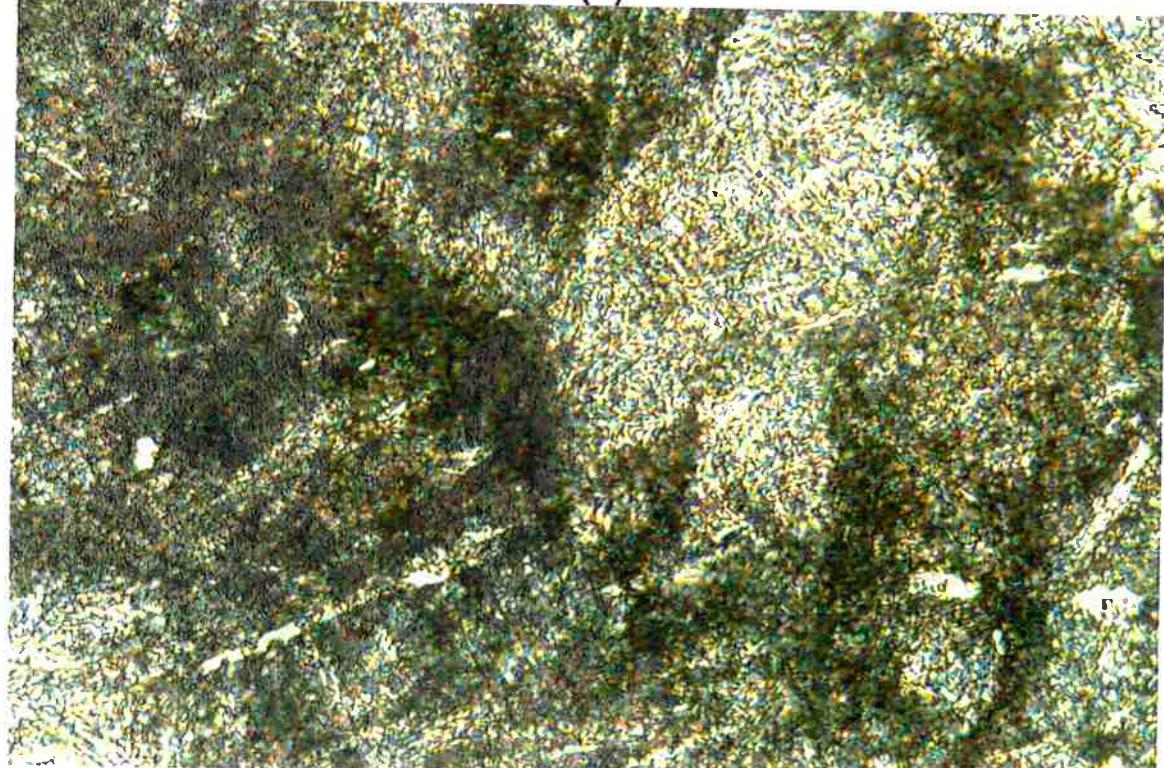


(b)

Fig.5: Microestrutura do aço AISI 420 temperado e revenido a 550°C após ataque com ácido oxálico. (a)Aumento 200X.(b) Aumento 250X.



(a)



(b)

Fig.6: Microestrutura do aço AISI 420 temperado e revenido a 700°C após ataque com ácido oxálico. (a)Aumento 200X.(b) Aumento 250X.

4.2. Levantamento das curvas de polarização

4.2.1. Avaliação quanto à temperatura de tratamento

As figuras a seguir mostram as curvas de polarização em solução 1N H_2SO_4 , obtidas pelo método potenciodinâmico, nas condições temperado a 1010°C e revenido em diversas temperaturas por 2h.

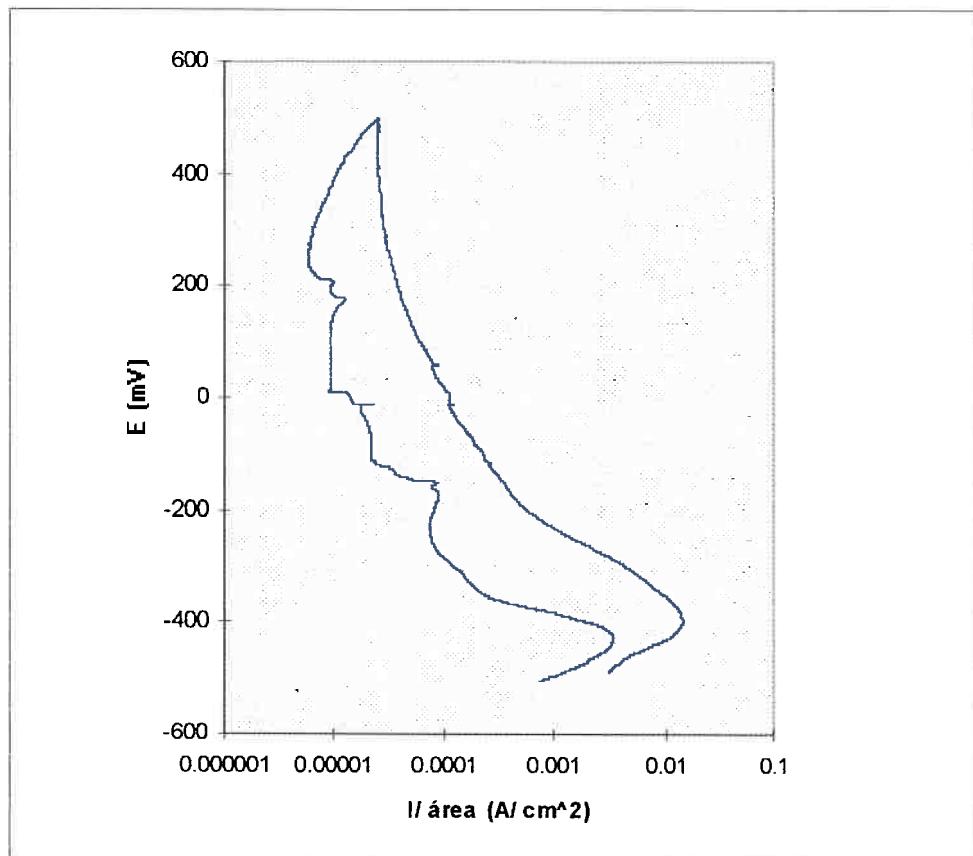


Figura 7. Curva de polarização para o aço AISI 420 temperado de 1010°C.

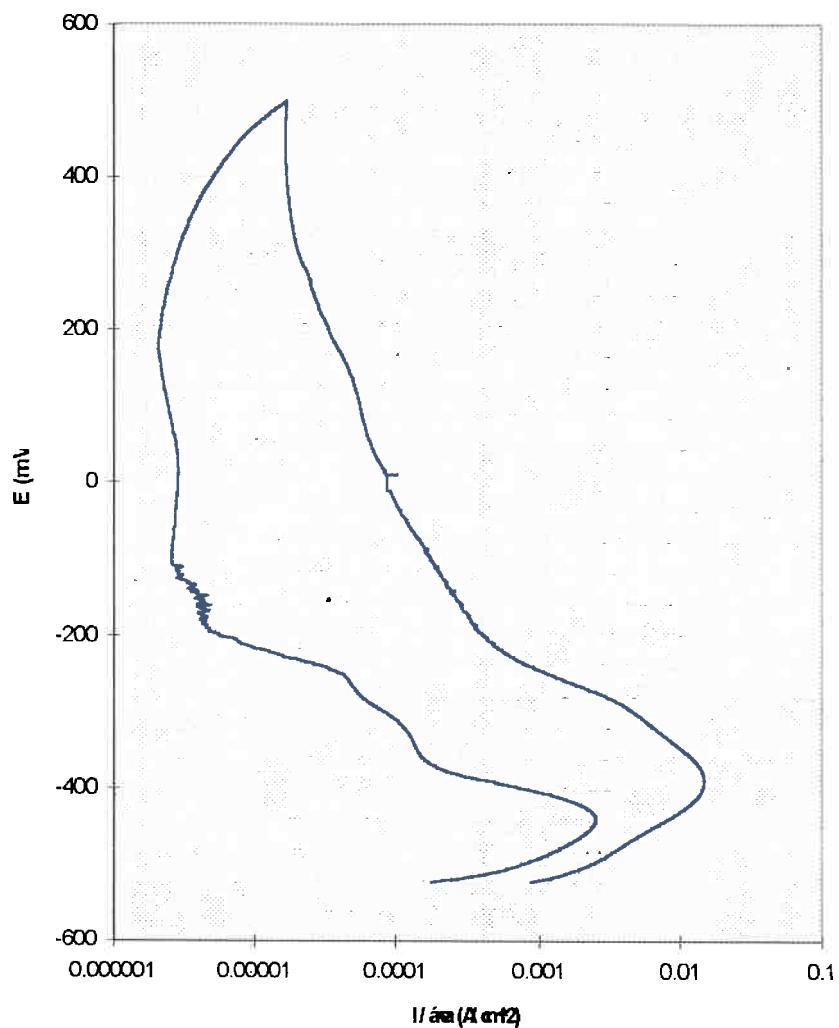


Figura 8. Curva de polarização para o aço AISI 420 revenido por 2h a 350°C.

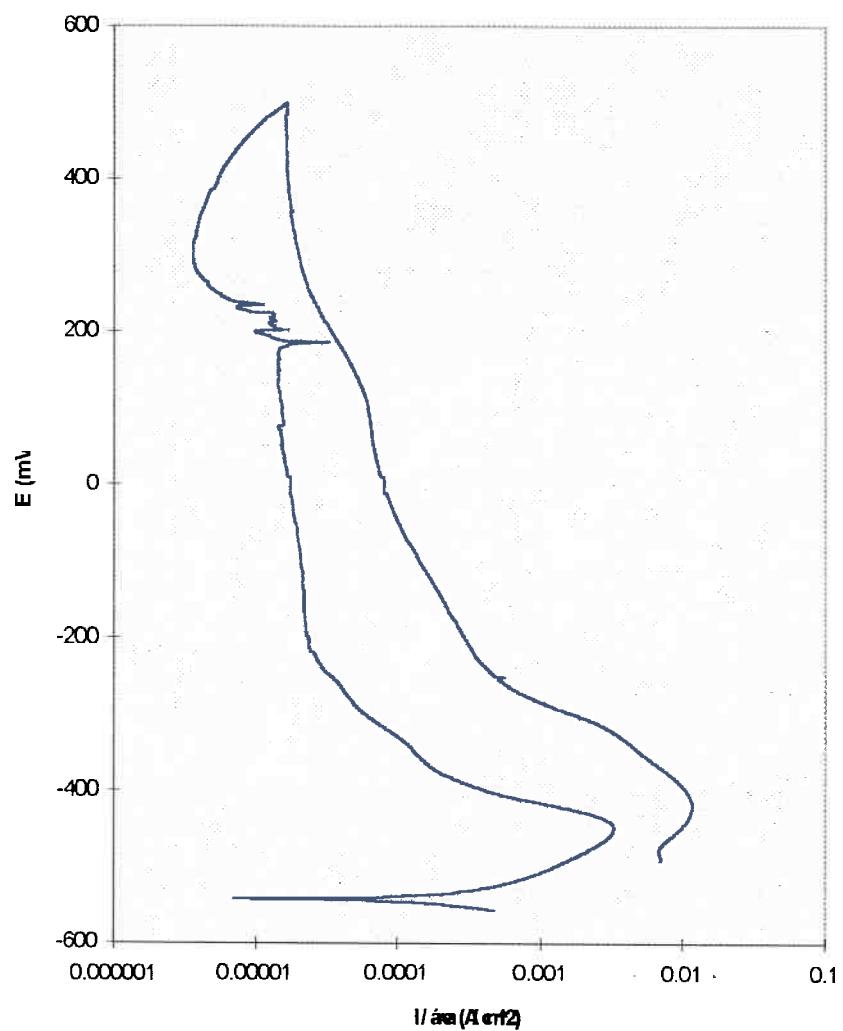


Figura 9. Curva de polarização para o aço AISI 420 revenido por 2h a 450°C.

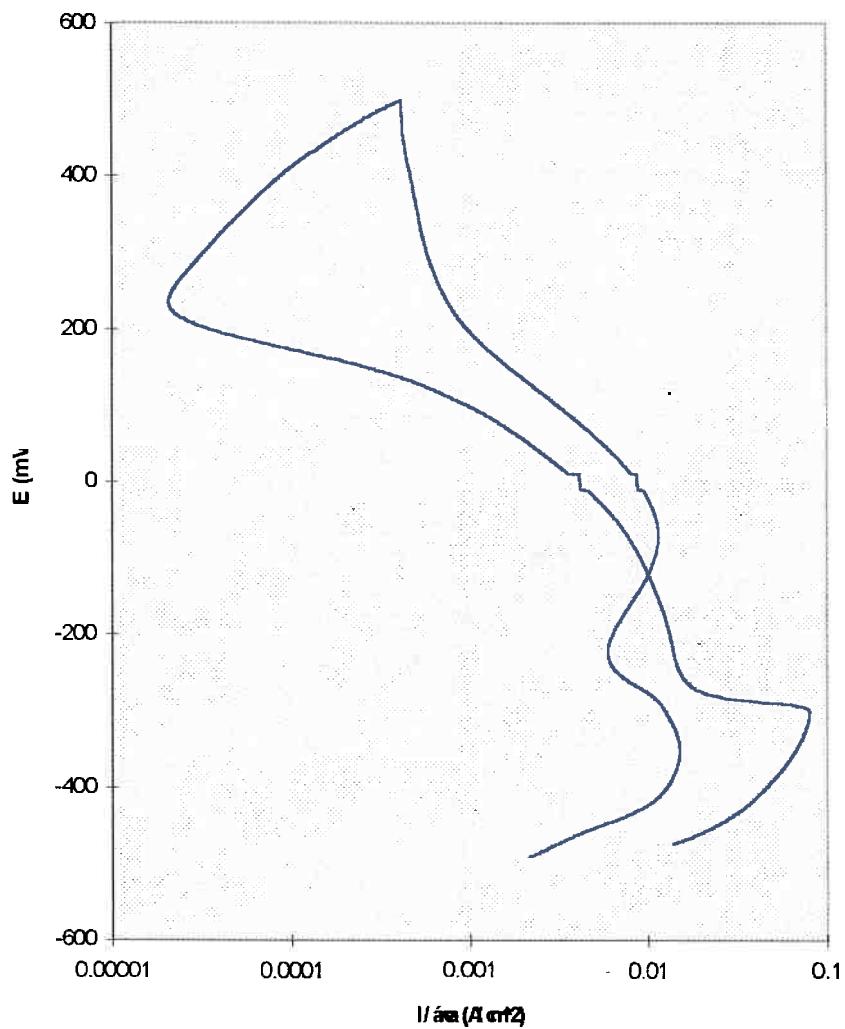


Figura 10. Curva de polarização para o aço AISI 420 revenido por 2h a 500°C.

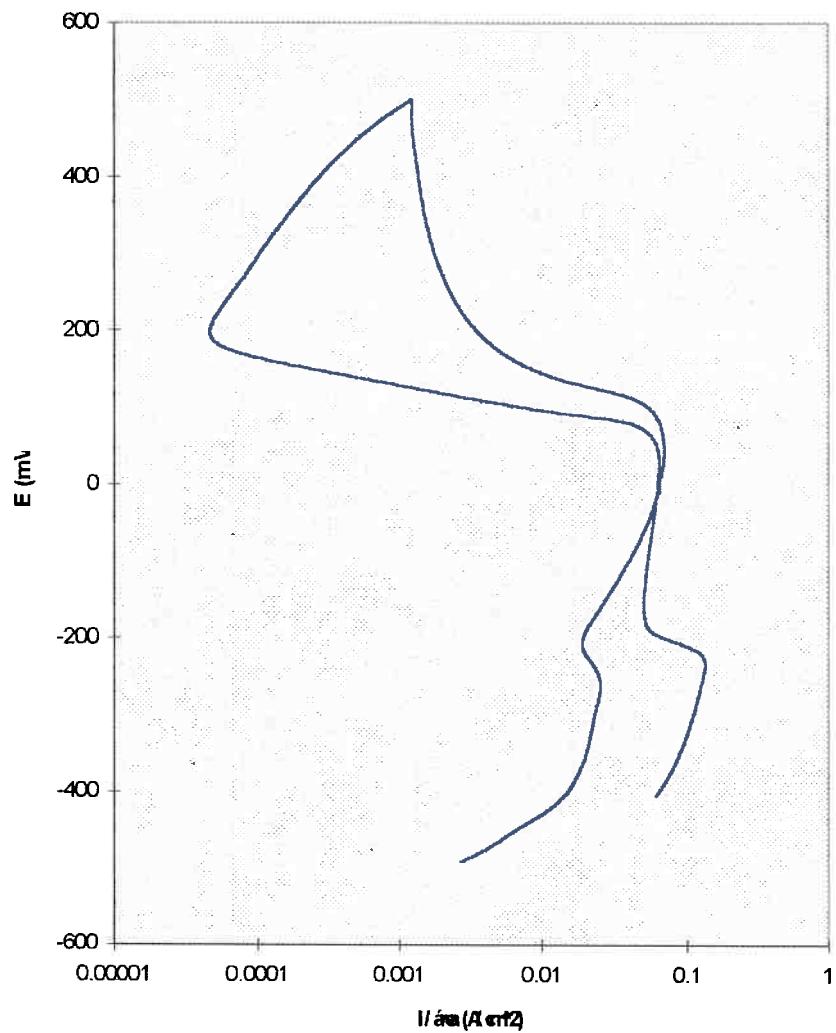


Figura 11. Curva de polarização para o aço AISI 420 revenido por 2h a 550°C .

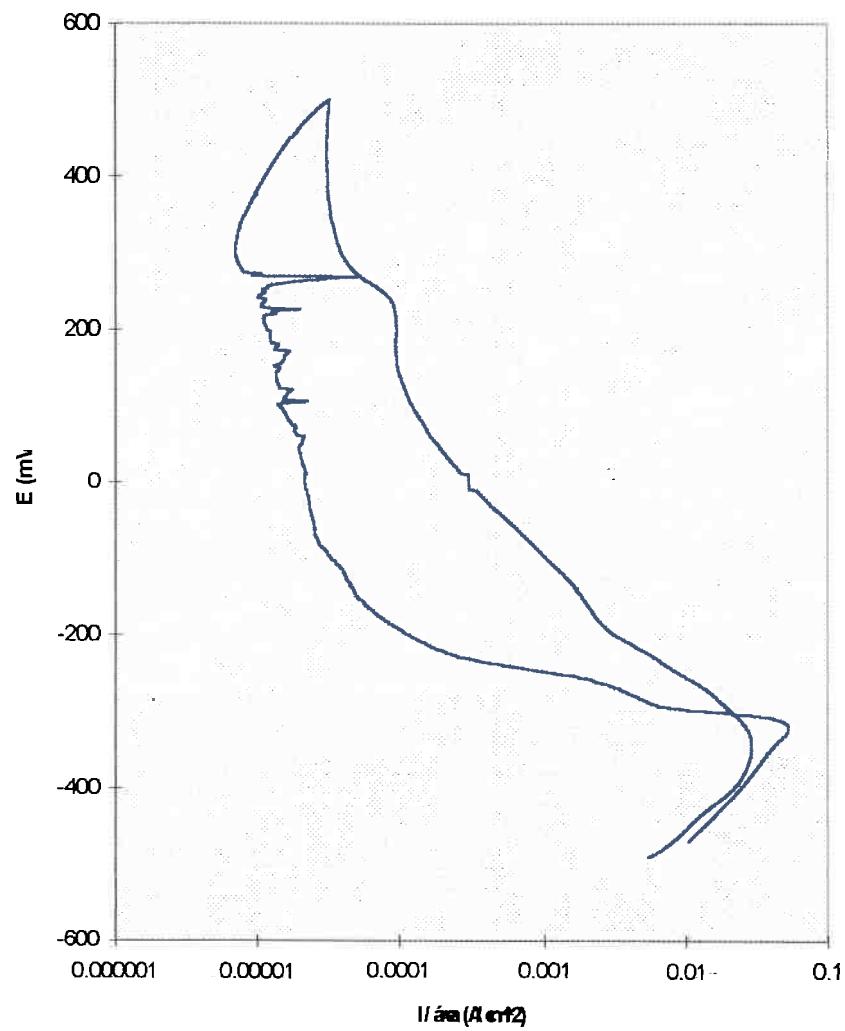


Figura 12. Curva de polarização para o aço AISI 420 revenido por 2h a 700°C.

5. Discussão

Analisando-se as fotografias das amostras (que foram atacadas com ácido oxálico) pode-se notar uma corrosão discreta e dispersa até uma temperatura de revenimento de 450°C. Em temperaturas de revenimento abaixo de 450°C ocorre pouca precipitação de carbonetos, o que facilita a difusão de cromo para as zonas mais empobrecidas, restabelecendo a resistência à corrosão.

De acordo com a foto, pode-se inferir que o grau de sensitização do material no estado temperado é maior do que a 350°C.

Como o ataque com ácido oxálico revela a presença de carbonetos, e, como a presença de carbonetos causa o empobrecimento em cromo da matriz, pode-se concluir que o material a 500 e 550°C está sensitizado de maneira significante, donde pode-se inferir a existência de corrosão intergranular. As fotos relativas a 500 e 550°C mostra os antigos contornos de grão da austenita bem marcados (carbonetos precipitados). O aumento de corrosão que se notou a temperatura de 700°C pode ser devido ao surgimento de austenita

De acordo com o gráfico 2, a análise do parâmetro Ir/Ia mostra, realmente, que a 500°C o material em questão é mais suscetível à corrosão do que as outras amostras estudadas no presente trabalho. Constatou-se que para as temperaturas de 500 e 700°C a corrente de reativação (Ir) é maior do que a de ativação, o que deve ser causado pelo aumento da área que é efetivamente atacada.

Comparando o resultado do ensaio DL-EPR do aço AISI 420 com o do aço AISI 410 (MAGRI, 1995), pode-se notar que o aumento no teor de carbono causou uma antecipação dos efeitos de corrosão no aço AISI 420 (gráfico 1). A sensitização aumentou até atingir seu pico a 500°C e depois decresceu; o mesmo ocorreu com o AISI 410 só que o pico se sucedeu a 550°C. Contudo, o efeito relativo, referente ao próprio material, é muito menos drástico para o AISI 420 na temperatura de pico.

Como o mecanismo pelo qual ocorre sensitização é a formação de zonas empobrecidas em cromo ao redor de carbonetos ricos neste elemento (MAGRI, 1995), infere-se que o maior teor de carbono no AISI 420 causou a precipitação mais precoce dos carbonetos.

6- Conclusões

As principais conclusões que foram obtidas neste trabalho são:

1- O grau de sensitização do material no estado temperado é maior do que a 350°C devido a precipitação de carbonetos que ocorre durante o resfriamento neste tratamento.

2- O aço AISI 420 sofre sensitização numa temperatura de revenido menor do que para o AISI 410, o que é causado pelo maior teor de cromo que aumenta a presença de carbonetos e que, portanto, aumenta o empobrecimento em cromo da matriz.

3- No revenido a 700°C, houve um aumento de corrosão provavelmente devido ao surgimento de austenita.

4- A corrosão no aço AISI 420 mais intensa para a temperatura de revenimento a 500°C pode ser justificada pela maior área atacada (conforme foto do ataque com ácido oxálico).

5- Como a corrosão intergranular a 500°C é muito intensa, pode-se concluir que os valores do parâmetro Ir/Ia têm uma certa oscilação de valores devido à queda de grãos durante a corrosão, o que altera a região atacada.

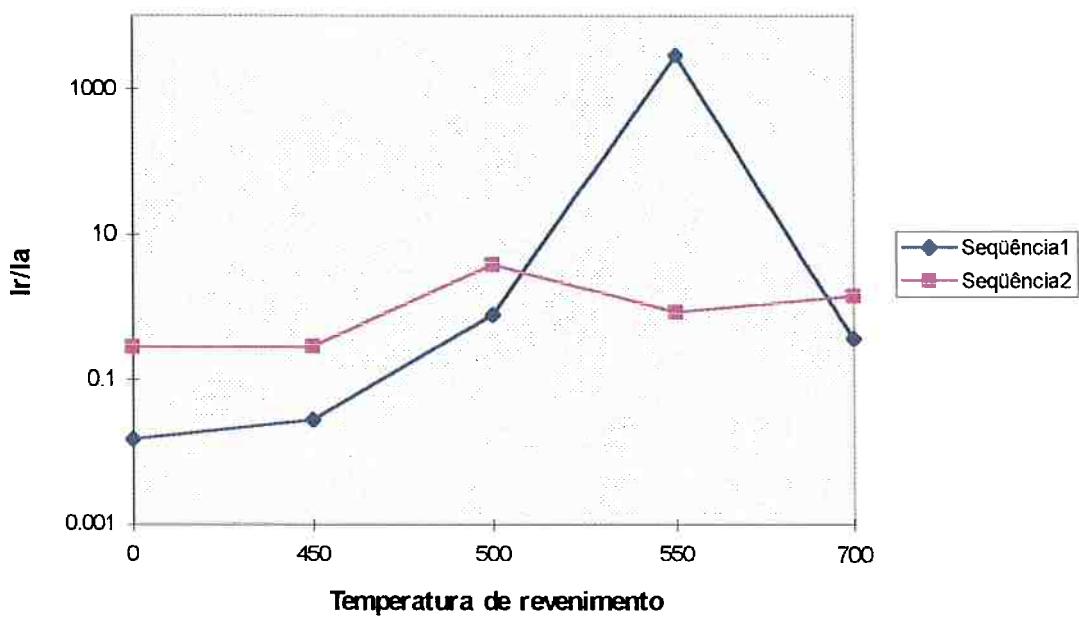


Gráfico 1. Comparação do parâmetro Ir/Ia para o aço AISI 420 (sequência 2) e o aço AISI 410 (sequência 1) (MAGRI, 1995).

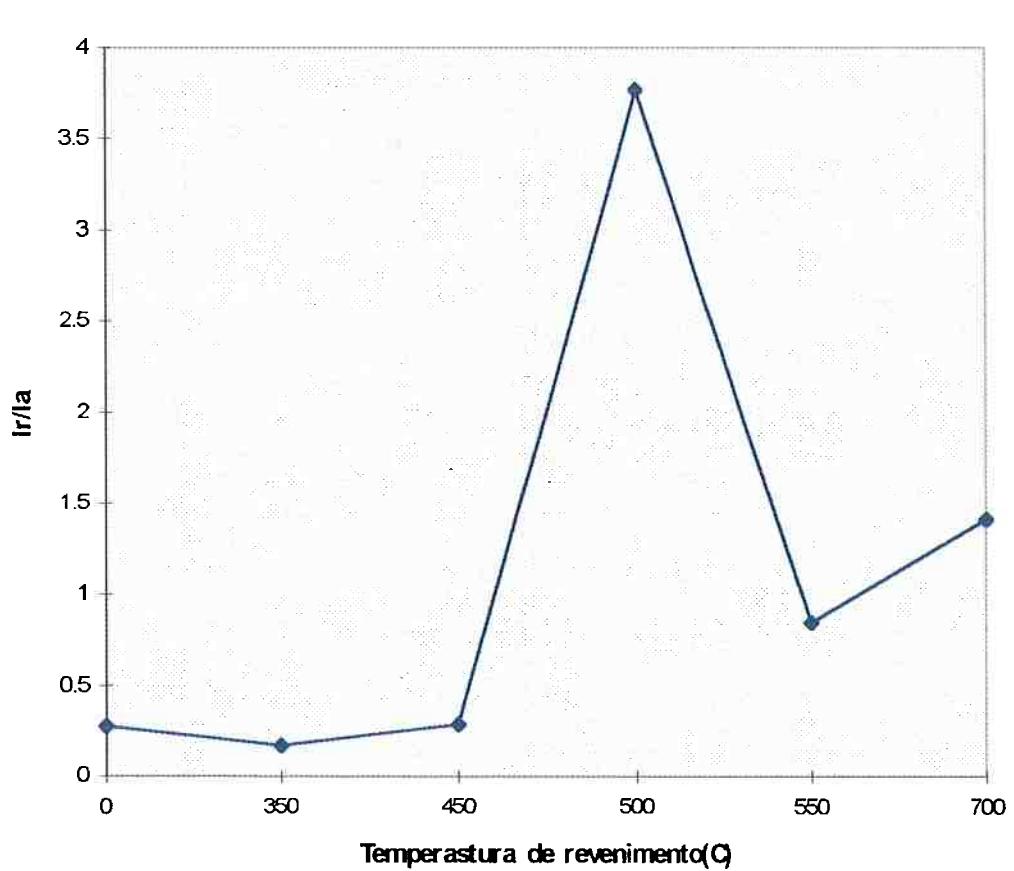


Gráfico 2. Variação da razão entre as correntes de reativação ativação com a temperatura de revenimento (média aritmética dos valores obtidos).

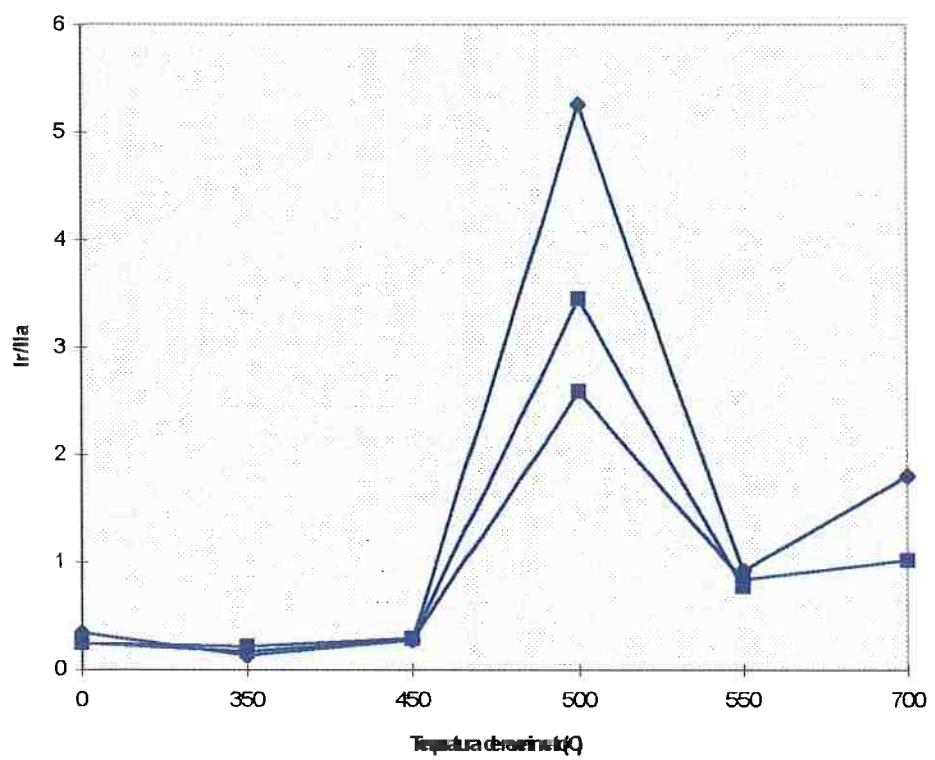


Gráfico 3. Variação da razão entre as correntes de reativação e ativação com a temperatura de revenimento para todos os ensaios realizados.

Referências bibliográficas

ABE, S; KANEBO, M. On the intergranular corrosion mechanism in stainless steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STAINLESS STEELS, 1991, Chiba. Proceedings... Tokyo: ISIJ, 1991. p. 272-279.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS(ASTM). 1988 c. Standard methods for determining the average grain size;E. 112-85 Philadelphia. Section 3, v. 03.01 p. 277-301.

CLARKE, W. L.; COWAN, R. L.; WALKER, W. L. Comparative methods for measuring degree of sensitization in stainless steel. In: SYMPOSIUM ON EVALUATION CRITERIA FOR DETERMINING THE SUSCEPTIBILITY OF STAINLESS STEELS TO INTERGRANULAR CORROSION, Toronto, 1977. Proceedings... Philadelphia: ASTM, 1978- p. 99-132. (ASTM STP 656).

CLARKE, W. L. ; ROMERO, V. M.; DANKO, J. C. Detection of sensitization in stainless steel using electrochemical techniques. Springfield: NTIS, 1977. paginação irregular.(NTIS GEAP 21382).

COLOMBIER, L.; HOCHMANN, J. Stainless and heat resisting steels. New York: St. Martin, 1968.

COWAN II, R. L.; TEDMON JR.,C. S. Intergranular corrosion of iron-nickel-chromium alloys. In: Advances in corrosion science technology. New York: Plenum, 1973, v.3, p. 362-363.

FRANCE JR., W. D.; GREENE, N. D. Interpretation of current maxima during polarization of stainless steels. Corrosion, Houston, v. 24, n. 12, p.403-406, Dec. 1968a.

FRANCE JR., W. D.; GREENE, N. D. Predicting the intergranular corrosion of austenitic stainlees steels. Corrosion science, Oxford, v.8, n.1, p.9-18, 1968b.

FUJI, A. et al. Stress corrosion cracking susceptibility of high strenght stainless steel in water gate services. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON EVALUATION OF MATERIALS PERFORMANCE IN SEVERE ENVIRONMENTS, 1989, Kobe. Proceedings.... Tokyo: ISIJ, 1989. p.249-256.

HAUSER, J.J.; CAPENOS, J.M.; BANERJEE, B. R. Submicroscopic structures in tempering 410 stainless steel. Transaction of the ASM, Metals Park, v.54 p.515-525, 1961.

HENTHORNE, M. Intergranular corrosion in iron and nickel base alloys. In: LOCALIZED CORROSION - CAUSE OF METAL FAILURE. Philadelphia: ASTM, 1972. p.66-119 (ASTM STP 516).

IRVINE, K. J.; CROWE, D. J.; PICKERING, F. B. The physical metallurgy of 12% chromium steels. Journal of the Iron and Steel Institute, London, v.195, n.4, p.386-414, Aug. 1960.

ITO, L. H.; DE LAZZARI, C. P.; GIOIELLI, P. Verificação da corrosão intergranular em aços inoxidáveis martensíticos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 47. Belo Horizonte, 1992. Anais... São Paulo: ABM, 1992. v.1 p.469-478.

IWABUCHI, Y. Temper embrittlement of type 13 Cr-4Ni cast steel. Transaction of the Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo. v.27, n.3, p. 211-217, Mar. 1987.

IWABUCHI, Y; SUZUKI, K. Study on a 13Cr-1Ni cast steel for a large hydraulic runner casting. Transactions of the American foundrymen's society, Chicago v.90, p.411-422, 1982.

LOVEJOY, P.T. Structure and constitution of wrought martensitic stainless steels. In: HANDBOOK of stainless steels. New York: McGraw Hill, 1977. p. 6.1- 6.23.

MAGRI,M. Métodos eletroquímicos para avaliação da sensitização no aço inoxidável martensítico AISI 410, São Paulo, 1995.

MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A. Potentiodynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steels. Corrosion, Houston, v.40, n.8, p.393-408, Aug. 1984a.

MAJIDI, A. P.; STREICHER M. A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. Corrosion, Houston, v.40, n.11, p.548-593, Nov. 1984b.

MAJIDI, A. P.; STREICHER M. A. Four nondestructive electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L stainless steels. Nuclear Technology, La Grange Park, v.75, n.12, p.356-369, Dec. 1986.

METALS handbook. 9. ed. Metals Park: ASM, 1987. p.1-12, v.3: Properties and selection: stainless steels, tool materials and special purpose metals.

OSOKAWA, K.; BOHNENKAMP, K.; ENGELL, H. J. Potentiostatic study on the intergranular corrosion of an austenitic chromium-nickel stainless steel. Corrosion Science, Oxford, v.6, n.9/10, p.421-433, 1966.

PICKERING, F.B. Physical metallurgy of stainless steel developments. International Metals Reviews, Metals Park, v.21, p.277-268, Dec. 1976.

PRAZAK, M. Evaluation of corrosion resistant steels using potentiostatic polarization curves. Corrosion, Houston, v.19, n.3, p.75t-80t, Mar. 1963.

RALPH, M.; DeBOLD, T.; JOHNSON, M.J. Corrosion of stainless steels. In: METALS handbook. Metals Park: ASM, 1987. p.145-163, v.13: Corrosion.

SEDRIKS,A.J. Corrosion of stainless steels, p.53-60, 1996.

SCHNEIDER, H. Investment casting of high-hot-strength 12% chrome steel. *Foundry Trade Journal*, London, v.108, n.2265, p. 562-563, May 1960.

SHERMAN, A.M.; ELDIS, G.T.; COHEN, M. The aging and tempering of iron-nickel-carbon martensites. *Metallurgical Transactions A*, Metals Park, v.14A, n.6, p.995-1005, June 1983.

SPEICH, G.R.; LESLIE W.C. Tempering of steel. *Metallurgical Transactions*, Metals Park, v.3, n.5, p.1043-1054, May 1972.

STREICHER, M.A. The time-factor in potentiostatic studies of intergranular corrosion of austenitic steels. *Corrosion Science*, Oxford, v.9, n.1, p.53-56, Jan. 1969.

TRUMAN, J.E. Corrosion resistance of 13% chromium steels as influenced by tempering treatments. *British Corrosion Journal*, London, v.11, p.92-96, 1976.

UEMURA, F.; AKASHI, M.; KAWAMOTO, T. Evaluation of IGSCC susceptibility of austenitic stainless steels using electrochemical reactivation method. *Corrosion Engineering*, Tokyo, v.29, p.163-169, 1980.