

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**



**Trabalho de Formatura 1997**

---

**Efeito do tempo de revenimento sobre a  
resistência à corrosão intergranular do aço  
AISI 420**

---

**Natan Finger**

**orientador: Neusa Alonso-Falleiros**

## *Sumário*

|                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....</i>                                  | <i>8</i>  |
| <i>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</i>                                 | <i>10</i> |
| <i>2.1. Introdução.....</i>                                           | <i>10</i> |
| <i>2.2. Metalurgia Física dos aços inoxidáveis martensíticos.....</i> | <i>13</i> |
| 2.2.1. Revenimento dos Aços Martensíticos .....                       | 15        |
| Etapa 0.....                                                          | 15        |
| Etapa 1 (até 200°C – 250°C).....                                      | 16        |
| Etapa 2 (entre 200°C e 300°C).....                                    | 16        |
| Etapa 3 (acima de 200°C) .....                                        | 16        |
| 2.2.2. Efeitos dos elementos de liga no revenimento.....              | 20        |
| <i>2.3. Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis .....</i>          | <i>26</i> |
| 2.3.1. Aços Inoxidáveis Martensíticos .....                           | 28        |
| <i>2.4. Técnicas para a Avaliação da Corrosão Intergranular.....</i>  | <i>31</i> |
| 2.4.1. Ataque em ácido oxálico.....                                   | 31        |
| 2.4.2. Métodos eletroquímicos.....                                    | 33        |
| Ataque Potenciostático.....                                           | 36        |
| Reativação potenciodinâmica.....                                      | 38        |
| SL-EPR.....                                                           | 38        |
| DL-EPR.....                                                           | 41        |
| S-EPR.....                                                            | 42        |
| Efeito da velocidade de varredura.....                                | 42        |
| Efeito do acabamento superficial.....                                 | 43        |
| <i>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</i>                                   | <i>44</i> |
| <i>3.1. Preparação dos Corpos de Prova.....</i>                       | <i>44</i> |
| <i>3.2. Métodos Utilizados .....</i>                                  | <i>45</i> |
| <i>4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</i>                               | <i>47</i> |
| <i>4.1. Considerações Gerais.....</i>                                 | <i>47</i> |
| <i>4.2. Temperatura de 500°C.....</i>                                 | <i>48</i> |

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5. DISCUSSÃO .....                                                                          | 58 |
| 5.1. Considerações Gerais.....                                                              | 58 |
| 5.2. Revenimento a 500°C.....                                                               | 59 |
| 5.3. Revenimento a 550°C.....                                                               | 63 |
| 5.4. Investigação sobre as densidades da corrente $I_a$ e $I_{2,mdx}$ .....                 | 66 |
| 5.4.1. Estudo do primeiro máximo de densidade de corrente da curva de polarização ( $I_a$ ) | 66 |
| 5.4.2. Estudo do segundo máximo de densidade de corrente da curva de polarização            |    |
| ( $I_{2,máx}$ ).....                                                                        | 67 |
| 5.4.3. Estudo dos carbonetos .....                                                          | 68 |
| 5.5. Comparação dos tratamentos a 500°C e 550°C .....                                       | 70 |
| 6. CONCLUSÃO .....                                                                          | 73 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                                         | 75 |

## *Índice de Figuras*

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1: DIAGRAMA FE-CR NO LADO RICO EM FERRO PARA LIGAS COM APROXIMADAMENTE 0,04%C E 0,02%N (LOVEJOY, 1977).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 13 |
| FIGURA 2: SEÇÃO CONSTANTE DO DIAGRAMA FE-CR-C PARA 0,05%C (LOVEJOY, 1977).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 14 |
| FIGURA 3: SEÇÃO CONSTANTE DO DIAGRAMA FE-CR-C PARA 0,20%C (LOVEJOY, 1977).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 15 |
| FIGURA 4: EFEITO DO REVENIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO AISI 420 (SEDRIKS, 1996).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 17 |
| FIGURA 5: ANÁLISE DOS CARBONETOS EXTRAÍDOS DE UM AÇO AISI 410 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO POR 2H. QUANTIDADE RELATIVA DOS DIFERENTES TIPOS DE CARBONETOS ENCONTRADOS (HAWSER; CAPENOS; BANERJEE, 1961).....                                                                                                                                                                                                                   | 18 |
| FIGURA 6: ANÁLISE DOS CARBONETOS EXTRAÍDOS DE UM AÇO AISI 410 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO POR 2H. ANÁLISE QUÍMICA DOS CARBONETOS EXTRAÍDOS E SUA PORCENTAGEM EM PESO (% RESÍDUO) (HAWSER; CAPENOS; BANERJEE, 1961).....                                                                                                                                                                                                       | 18 |
| FIGURA 7: EFEITO DO TEOR DE CARBONO NA CURVA DE DUREZA DO AÇO COM 0,1% DE N . TEMPERATURA EM K E TEMPO EM H (IRVINE, CROWE, PICKERING, 1960).....                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 21 |
| FIGURA 8: EFEITO DO TEOR DE CARBONO NA CURVA DE DUREZA DO AÇO COM 0,02% DE C . TEMPERATURA EM K E TEMPO EM H (IRVINE, CROWE, PICKERING, 1960).....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 21 |
| FIGURA 10: EFEITO DO REVENIMENTO NA RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE UM AÇO 13%Cr - 1%Ni FUNDIDO (PICKERING, 1976).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 23 |
| FIGURA 11: EFEITO DO TEOR DE FERRITA DELTA NAS PROPRIEDADES AO IMPACTO (IWABUCHI; SUZUKY, 1982).<br>.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 23 |
| FIGURA 12: EFEITO DA TEMPERATURA NA CORROSÃO DO AÇO AISI 347 EM 65%HN03 EM EBULIÇÃO (HENTHORNE, 1972).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 27 |
| FIGURA 13: EFEITO DO TEMPO DE TRATAMENTO NA CORROSÃO DO AÇO AISI 347 EM 65%HN03 EM EBULIÇÃO (HENTHORNE, 1972).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 27 |
| FIGURA 14: MICROESTRUTURA PRÓXIMA À FRATURA DE UM EIXO OSCILANTE FABRICADO EM AÇO AISI 420 TEMPERADO POR INDUÇÃO, APRESENTANDO FORTE ATAQUE INTERGRANULAR (MAGRI, 1995).....                                                                                                                                                                                                                                                              | 29 |
| FIGURA 15: TAXAS DE CORROSÃO PARA UM AÇO 420545 TESTADO EM 10% ÁCIDO NÍTRICO A 20°C POR UMA HORA, EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO (TRUMAN, 1976).....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 30 |
| FIGURA 16: REARRANJO DOS DADOS NA FORMA DE CONTORNOS DE ISO-TAXA DE CORROSÃO (TRUMAN, 1976).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 30 |
| FIGURA 17: 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).....                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 31 |
| FIGURA 18: CURVAS ANÓDICAS DE DIVERSOS AÇOS INOXIDÁVEIS. A: AÇO 18% Cr - 25% Ni - 3% Mo SOLUBILIZADO A 1250°C – SOMENTE $\gamma$ PRESENTE. B: AÇO 35% Cr - 30% Ni SOLUBILIZADO A 1250°C - $\gamma$ E $\alpha$ PRESENTES. C: AÇO 20% Cr - 12% Ni - 3% Mo SOLUBILIZADO E TRATADO 1H A 500°C - $\gamma$ E $\sigma$ PRESENTES. D: AÇO COM 33% Cr DEPOIS DE 400H A 650°C - $\alpha$ , $\sigma$ E $Cr_7C_3$ NA MICROESTRUTURA (WEST, 1970)..... | 34 |

|                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 19: ESQUEMA DE CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA DE UM AÇO INOXIDÁVEL NÃO SENSITIZADO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO.....                                                                                      | 35 |
| FIGURA 20: ESQUEMA DE COMO CADA FASE INDIVIDUAL QUE COMPÕE A MICROESTRUTURA CONTRIBUÍRIA PARA A CURVA DE POLARIZAÇÃO TOTAL DO AÇO(WEST, 1970) .....                                                             | 36 |
| FIGURA 21: POTENCIAIS OBTIDOS NOS TESTES QUÍMICOS NORMALIZADOS, COMPARADOS À CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA EM ÁCIDO SULFÚRICO PARA UM AÇO AISI 304 (HENTHORNE,1972).....                                         | 37 |
| FIGURA 22: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS COM DIFERENTES TEORES EM CROMO (ABE; KANEBO, 1991) .....                                                 | 37 |
| FIGURA 23: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MÉTODO DE REATIVAÇÃO POTENCIODINÂMICO COM "LOOP" SIMPLES (MAJIDI; STREICHER, 1984 A).....                                                                                    | 39 |
| FIGURA 24: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MÉTODO DE REATIVAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM "LOOP" (MAJIDI; STREICHER, 1984B) .....                                                                                            | 40 |
| FIGURA 25: DIAGRAMA ESQUEMÁTICA DO MÉTODO DE REATIVAÇÃO POTENCIODINÂMICA SIMPLIFICADO (MAJIDI; STREICHER, 1986) .....                                                                                           | 41 |
| FIGURA 26: EFEITO DA VELOCIDADE DE VARREDURA, PARA UM AÇO AISI 304, NO TESTE DL-EPR (MAJIDI; STREICHER, 1984A E 1984B).....                                                                                     | 42 |
| FIGURA 27: EFEITO DO ACABAMENTO SUPERFICIAL NO VALOR DA RAZÃO DE CORRENTES, $I_R/I_A$ , DE UM AÇO AISI 304 (MADDI; STREICHER, 1984B) .....                                                                      | 43 |
| FIGURA 28: REPRESENTAÇÃO MONO-LOG DA CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA UM AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS E REVENIDO À 550°C POR 2 HORAS.....                                | 47 |
| FIGURA 29: REPRESENTAÇÃO LINEAR DA CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA UM AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS E REVENIDO À 550°C POR 2 HORAS.....                                  | 47 |
| FIGURA 30: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 30 MINUTOS À 500°C ..... | 48 |
| FIGURA 31: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 1 HORA À 500°C .....     | 49 |
| FIGURA 32: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 2 HORAS À 500°C.....     | 49 |
| FIGURA 33: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 3 HORAS À 500°C.....     | 50 |
| FIGURA 34: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 4 HORAS À 500°C.....     | 50 |

|                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 35: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 5 HORAS À 500°C.....    | 51 |
| FIGURA 36: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 6 HORAS À 500°C.....    | 51 |
| FIGURA 37: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 17 HORAS À 500°C.....   | 52 |
| FIGURA 38: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 10 MINUTOS À 550°C..... | 53 |
| FIGURA 39: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 20 MINUTOS À 550°C..... | 53 |
| FIGURA 40: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 30 MINUTOS À 550°C..... | 54 |
| FIGURA 41: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 1 HORA À 550°C.....     | 54 |
| FIGURA 42: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 2 HORAS À 550°C.....    | 55 |
| FIGURA 43: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 3 HORAS À 550°C.....    | 55 |
| FIGURA 44: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 4 HORAS À 550°C.....    | 56 |
| FIGURA 45: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 5 HORAS À 550°C.....    | 56 |
| FIGURA 46: CURVA DE POLARIZAÇÃO DL-EPR E PRÁTICA A DA ASTM A 262 (250 VEZES DE AUMENTO) PARA UM CORPO DE PROVA AUSTENITIZADO À 1010°C POR 30 MINUTOS, TEMPERADO EM ÓLEO E REVENIDO POR 6 HORAS À 550°C.....    | 57 |
| FIGURA 47: ESQUEMA DO AUMENTO DA ÁREA SUPERFICIAL DO CORPO DE PROVA QUE SOFRE ATAQUE .....                                                                                                                     | 58 |
| FIGURA 48: CURVAS DE POLARIZAÇÃO DL-EPR OBTIDAS NOS CORPOS REVENIDOS À 500°C.....                                                                                                                              | 59 |

|                                                                                                                                                                                     |                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| FIGURA 49: ESQUEMA DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO INDIVIDUAIS DA MATRIZ E ZONA EMPOBRECIDA EM CROMO.                                                                                     |                                                              |
| (A) SOMA DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO                                                                                                                                                  | (B) FRAÇÕES DE ÁREA DE ZONA EMPOBRECIDA DE 0%, 5%, 20% ..... |
|                                                                                                                                                                                     | 60                                                           |
| FIGURA 50: VALORES DE $I_R/I_A$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REVENIMENTO PARA CORPOS TRATADOS À 500°C .....                                                                                | 61                                                           |
| FIGURA 51: VARIAÇÃO DE $I_{2,MÁX}/I_A$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REVENIMENTO PARA CORPOS TRATADOS À 500°C .....                                                                         | 62                                                           |
| FIGURA 52: CURVAS DE POLARIZAÇÃO DL-EPR OBTIDAS NOS CORPOS REVENIDOS À 550°C .....                                                                                                  | 63                                                           |
| FIGURA 53: VALORES DE $I_R/I_A$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REVENIMENTO PARA CORPOS TRATADOS À 550°C .....                                                                                | 64                                                           |
| FIGURA 54: VARIAÇÃO DE $I_{2,MÁX}/I_A$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REVENIMENTO PARA CORPOS TRATADOS À 550°C .....                                                                         | 65                                                           |
| FIGURA 55: ENSAIO POTENCIODINÂMICO REALIZADO NO PRIMEIRO MÁXIMO DE DENSIDADE DE CORRENTE DA CURVA DE ATIVAÇÃO COM CORPO DE PROVA REVENIDO POR 2 HORAS. A) 16X B) 250X C) 630X ..... | 67                                                           |
| FIGURA 56: ENSAIO POTENCIODINÂMICO REALIZADO NO SEGUNDO MÁXIMO DE DENSIDADE DE CORRENTE DA CURVA DE ATIVAÇÃO COM CORPO DE PROVA REVENIDO POR 2 HORAS. A) 16X B) 250X C) 630X .....  | 68                                                           |
| FIGURA 57: CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COMO RECEBIDO, ATAQUE COM NITAL – 250 VEZES DE AUMENTO .....                                                                                  | 68                                                           |
| FIGURA 58: DIAGRAMA DE FASE Fe-Cr-0,4% C PARA TEMPERATURA DE 1000°C .....                                                                                                           | 69                                                           |
| FIGURA 59: COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS TEMPERATURAS DE 500°C E 550°C PARA O PARÂMENTRO $I_R/I_A$ .....                                                                    | 70                                                           |
| FIGURA 60: COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS TEMPERATURAS DE 500°C E 550°C PARA O PARÂMENTRO $I_{2,MÁX}/I_A$ .....                                                              | 71                                                           |

## *Índice de Tabelas*

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS SEGUNDO CLASSIFICAÇÃO AISI<br>(RALPH;DEBOLD;JOHNSON, 1987)..... | 12 |
| TABELA 2: EFEITO DE ELEMENTOS DE LIGA NA FORMAÇÃO DE FERRITA DELTA (PICKERING, 1976).....                                       | 24 |
| TABELA 3: EFEITO DE ELEMENTOS DE LIGA NA TEMPERATURA Ms (PICKERING, 1976).....                                                  | 25 |
| TABELA 4: EFEITO DE ALGUNS ELEMENTOS DE LIGA NA TEMPERATURA Acl (PICKERING, 1976).....                                          | 26 |
| TABELA 5: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 420 UTILIZADO NO PRESENTE TRABALHO.....                                                | 44 |

## **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, que podem surgir com inadequações no projeto do componente, processo de fabricação, condicionamento superficial e manutenção. Uma das formas de ataque localizado que tem merecido bastante atenção de pesquisadores, fabricantes e usuários de aços inoxidáveis é a corrosão intergranular. Entretanto, a literatura básica faz pouca ou nenhuma menção a este problema com relação aos aços inoxidáveis martensíticos.

Foi realizado por MAGRI (1995) um estudo sobre a corrosão intergranular do aço inoxidável martensítico AISI 410. 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 sensibilizado ou não.

Após 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:

- A corrosão seria mais intensa?
- Qual seria a faixa de temperatura de revenido mais susceptível à corrosão?
- Como este fenômeno varia em função do tempo de revenimento ?

Algumas destas perguntas foram respondidas por SOARES (1996) indicando que as temperaturas críticas de revenimento, no tocante a corrosão intergranular, para os aços AISI 420 estão na faixa de 500°C a 550°C.

Desta forma o objetivo deste trabalho é observar a evolução desta sensitização em função do tempo de revenimento para estas duas temperaturas, comparando os resultados com os dados obtidos nos trabalhos de MAGRI (1995) e SOARES (1996).

## **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 inoxidáveis 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:

- 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;

- 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;
- 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;
- 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;
- 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                   |
| <b>403</b>   | 0,15           | 1,00 | 0,04  | 0,03     | 0,50 | 11,50-13,00 |           |           |                          |
| <b>410</b>   | 0,15           | 1,00 | 0,04  | 0,03     | 1,00 | 11,50-13,00 |           |           |                          |
| <b>414</b>   | 0,15           | 1,00 | 0,04  | 0,03     | 1,00 | 11,50-13,00 | 1,25-2,50 |           |                          |
| <b>416</b>   | 0,15           | 1,25 | 0,06  | 0,15 min | 1,00 | 12,00-14,00 |           | 0,60      |                          |
| <b>416Se</b> | 0,15           | 1,25 | 0,06  | 0,06     | 1,00 | 12,00-14,00 |           |           | 0,15 Se min              |
| <b>420</b>   | 0,15 min       | 1,00 | 0,04  | 0,03     | 1,00 | 12,00-14,00 |           |           |                          |
| <b>420F</b>  | 0,15 min       | 1,25 | 0,06  | 0,15 min | 1,00 | 12,00-14,00 |           | 0,60      |                          |
| <b>422</b>   | 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<br>0,75-1,25W |
| <b>431</b>   | 0,20           | 1,00 | 0,04  | 0,03     | 1,00 | 15,00-17,00 | 1,25-2,50 |           |                          |
| <b>440A</b>  | 0,60-0,75      | 1,00 | 0,04  | 0,03     | 1,00 | 16,00-18,00 |           | 0,75      |                          |
| <b>440B</b>  | 0,75-0,95      | 1,00 | 0,04  | 0,03     | 1,00 | 16,00-18,00 |           | 0,75      |                          |
| <b>440C</b>  | 0,95-1,20      | 1,00 | 0,04  | 0,03     | 1,00 | 16,00-18,00 |           | 0,75      |                          |

## 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  $0,3 \times 10^{12} \text{ cm/cm}^3$  a  $0,9 \times 10^{12} \text{ cm/cm}^3$ . 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 ( $M_s$ ), 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

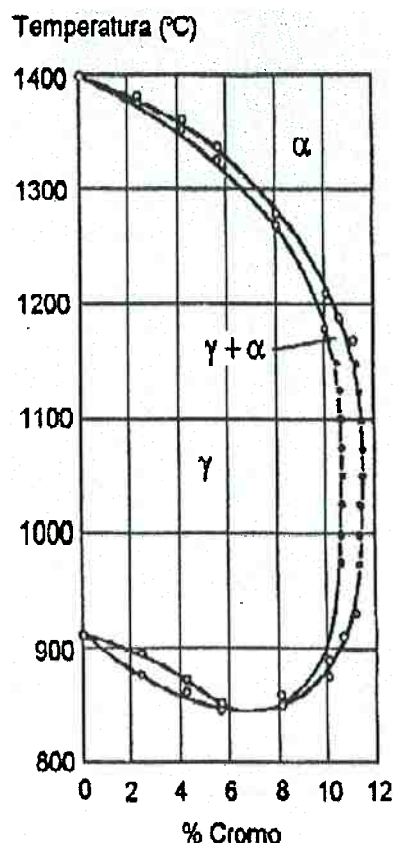


Figura 1: Diagrama Fe-Cr no lado rico em ferro para ligas com aproximadamente 0,04%C e 0,02%N (LOVEJOY, 1977)

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 figura 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

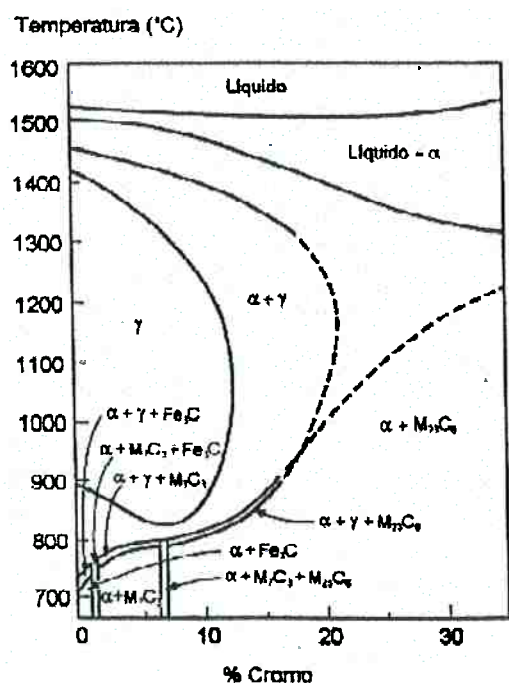


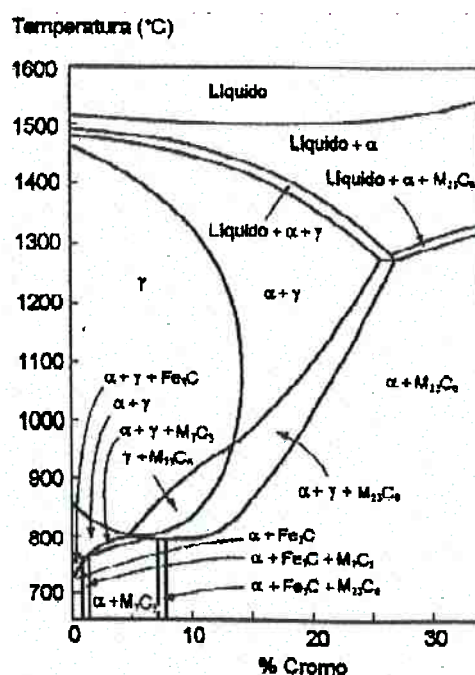
Figura 2: Seção constante do diagrama Fe-Cr-C para 0,05%C (LOVEJOY, 1977)

ternário Fe-Cr-C, mostrados nas figuras 2 e 3.

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 tomar 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,



*Figura 3: Seção constante do diagrama Fe-Cr-C para 0,20%C (LOVEJOY, 1977)*

recuperação e recristalização da estrutura martensítica. As reações do revenimento ocorrem aproximadamente em seqüência com a temperatura e o tempo de tratamento, e para os aços carbono, onde foram mais estudadas, é comum dividi-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  $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ , denominado carboneto  $\epsilon$ . (SWERMAN; 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 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e pode contribuir para a fragilização do aço. Esta reação é importante para os aços muito ligados, que têm temperatura  $M_s$  muito baixa, onde a quantidade de austenita retida é alta (SPEICH; LESLIE, 1972).

#### **Etapa 3 (acima de 200°C)**

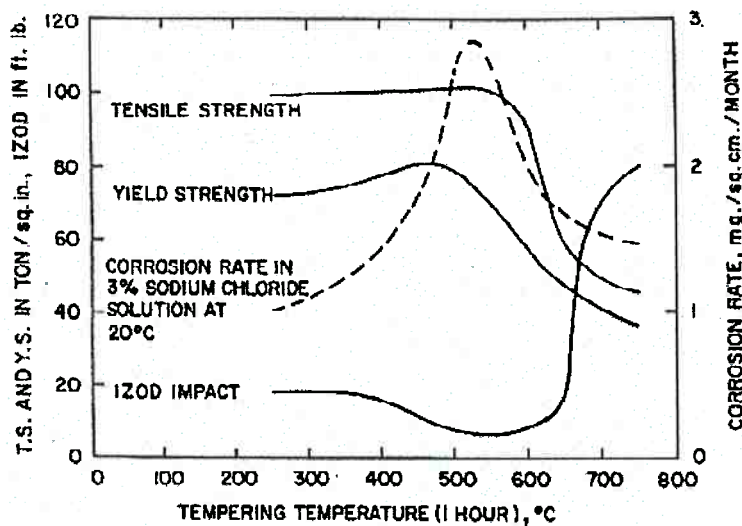
No terceiro estágio do revenimento, a cementita, ou carboneto teta, de estrutura ortorrômbica e composição  $\text{Fe}_3\text{C}$ , nucleia e cresce independentemente e

as custas do carboneto  $\epsilon$ , formando-se preferencialmente em contornos de macla contornos entre as agulhas de martensita ou ao longo do centro das agulhas maiores, dependendo da morfologia da martensita (SHERMAN; ELDtS; 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 seqüência 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 das figuras 2 e 3. A seqüência 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.



*Figura 4: Efeito do revenimento nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão do aço AISI 420 (SEDRIS, 1996)*

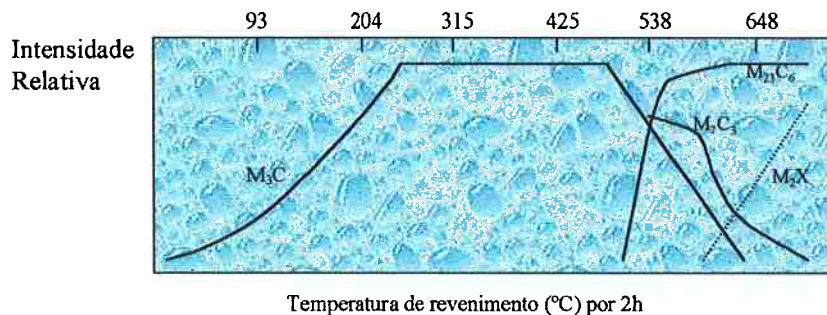
Aços inoxidáveis  
endurecidos por

transformação martensítica devem  
ser revenidos para que resultem

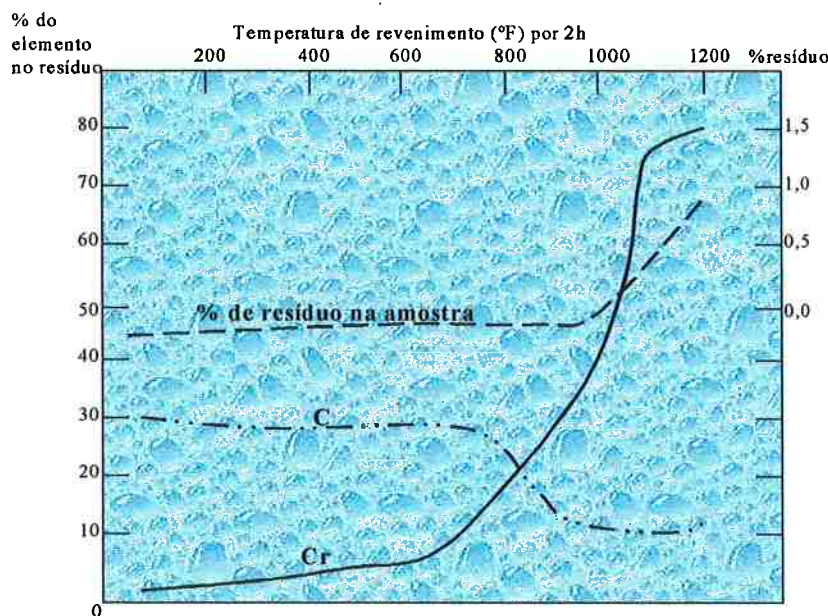
num estado final com propriedades úteis à engenharia. O efeito da temperatura de revenimento nas propriedades de tração, resistência ao impacto e na resistência à corrosão numa solução salina para um aço AISI 420 é mostrado na

figura 4. Certas considerações podem ser inferidas da ilustração. Revenimentos na faixa de 400-600°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 (SEDRIKS, 1996).



*Figura 5: Análise dos carbonetos extraídos de um aço AISI 410 em função da temperatura de revenimento por 2h. Quantidade relativa dos diferentes tipos de carbonetos encontrados (HAWSER; CAPENOS; BANERJEE, 1961)*



*Figura 6: Análise dos carbonetos extraídos de um aço AISI 410 em função da temperatura de revenimento por 2h. Análise química dos carbonetos extraídos e sua porcentagem em peso (% resíduo) (HAWSER; CAPENOS; BANERJEE, 1961)*

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 HAWSER; CAPENOS; BANERJEE (1961). As figuras 5 e 6 resumem os resultados obtidos por estes últimos autores, que utilizaram a técnica de extração de precipitados na análise dos carbonetos. Já na condição temperada, HAWSER; 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.

Endurecimento secundário foi obtido por IRVINE; CROWE; PICKERING (1960) com tratamentos mais longos na faixa de temperatura entre  $300^{\circ}C$  e  $400^{\circ}C$ . 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 o N, Mo e V, entre outros, esta fase é estabilizada e nas ligas 12% Cr-Ni-Nb, 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 HAWSER; CAPENOS; BANERJEE (1961) após o tratamento do aço a  $480^{\circ}C$  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. Aproximadamente  $540^{\circ}C$ , HAWSER, 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°C) . 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 7. 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 muito altos de carbono leva a uma queda bastante acentuada nas propriedades de tenacidade, resistência a corrosão e soldabilidade. Portanto, para fins estruturais, o teor de carbono é restrito a 0,1%. Os aços 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.

Dureza (HV)

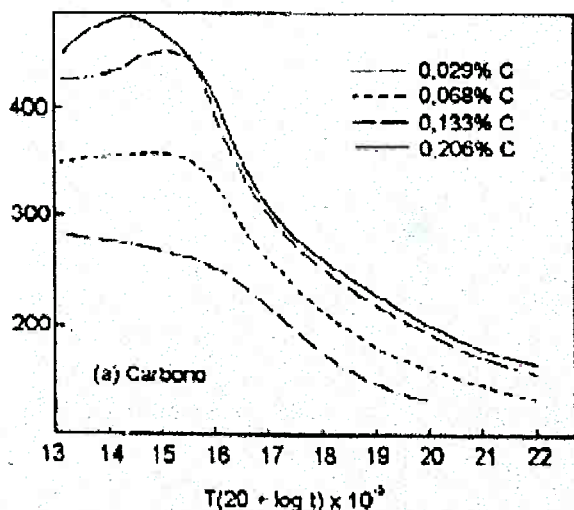


Figura 7: Efeito do teor de carbono na curva de dureza do aço com 0,1% de N. Temperatura em K e tempo em h (IRVINE, CROWE, PICKERING, 1960)

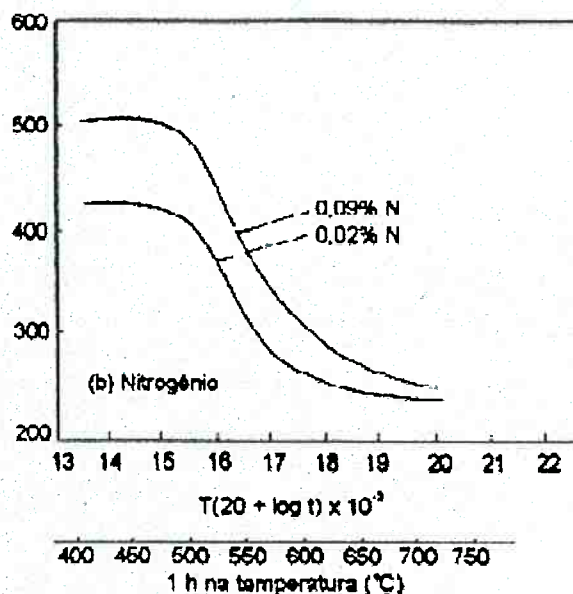
$M_7C_3$ .

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 10. Segundo IWABUCHI(1987), o mecanismo de fragilização de um aço fundido 13%Cr - 4%Ni, submetido a revenimentos entre 450°C e 550°C por 100h, está associado à precipitação de carbonetos em contornos de grão da

Figura 8: Efeito do teor de carbono na curva de dureza do aço com 0,02% de C. Temperatura em K e tempo em h (IRVINE, CROWE, PICKERING, 1960)

O efeito do nitrogênio é semelhante ao do carbono, como ilustrado na figura 8, 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 com o aumento no teor de nitrogênio causa um aumento na quantidade da fase  $M_2X$ , em relação ao carboneto

Dureza (HV)



antiga austenita. Quando se realiza revenimentos a temperaturas mais elevadas, atinge-se a condição superenvelhecida, onde as propriedades de tenacidade são restabelecidas, tanto como a resistência à corrosão e a resistência à corrosão-sob-tensão. Assim, para aços com aplicação estrutural, há boas razões para se desejar 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.

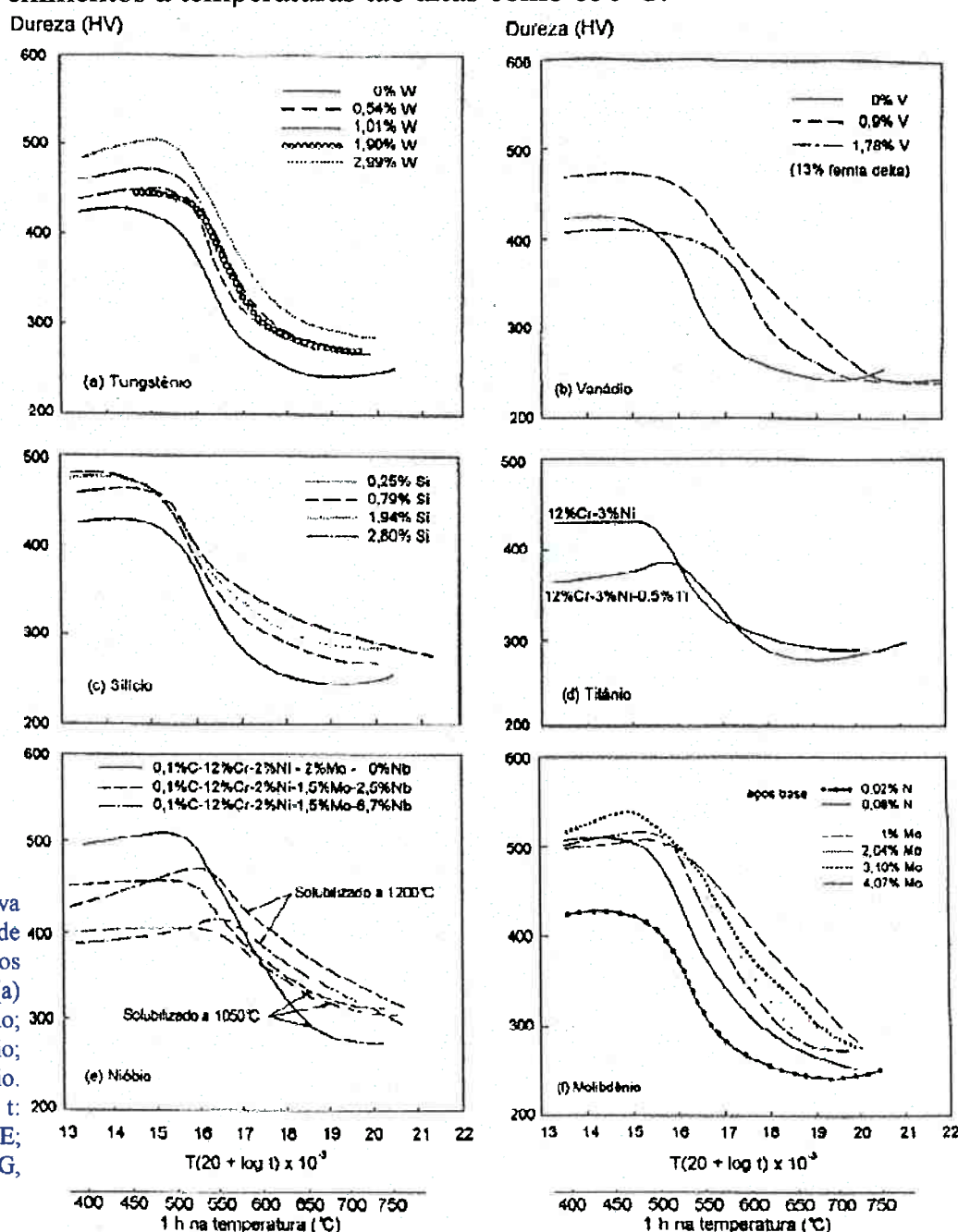


Figura 9: Efeito na curva de revenimento de elementos de liga em aços 1%C - 12%Cr. (a) tungstênio; (b) vanádio; (c) silício; (d) titânio; (e) níobio; (f) molibdênio. temperatura em K, t: tempo em h (IRVINE; RO WE; PICKERING, 1960)

Os elementos mais utilizados para conferir resistência ao revenimento são

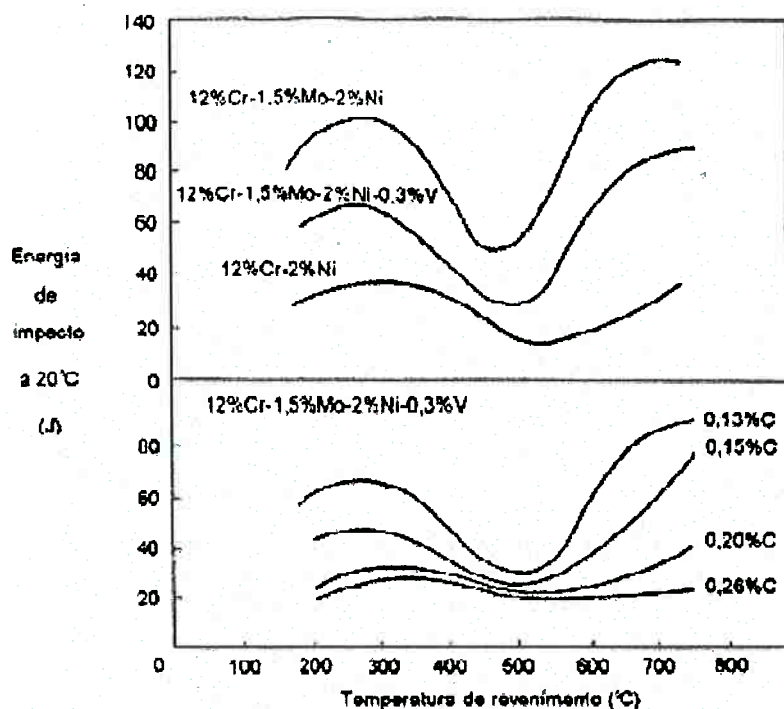


Figura 10: Efeito do revenimento na resistência ao impacto de um aço 13%Cr - 1%Ni fundido (PICKERING, 1976)

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 ductilidade do aço. A figura 11 apresenta o efeito da ferrita delta na

temperatura de transição FATT) de um aço.

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.

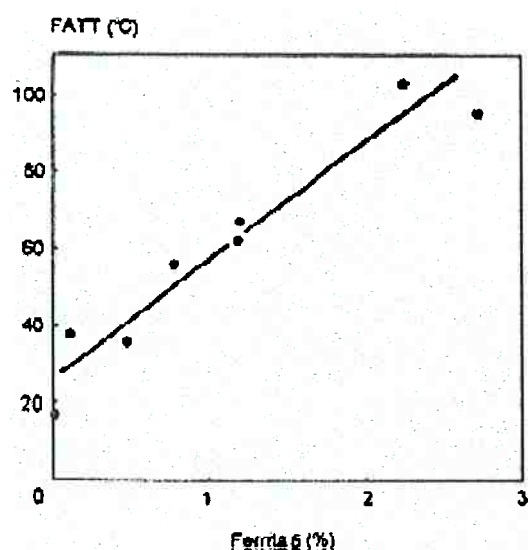


Figura 11: Efeito do teor de ferrita delta nas propriedades ao impacto (IWABUCHI; SUZUKY, 1982).

*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 fez 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):

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

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

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:

- possibilidade de haver distorção durante o revenimento, por causa da transformação da austenita retida;
- 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) |
|-----------|-------------------------------------|
| <b>C</b>  | -474                                |
| <b>Mn</b> | -33                                 |
| <b>Mo</b> | -21                                 |
| <b>Ni</b> | -17                                 |
| <b>Cr</b> | -17                                 |
| <b>W</b>  | -11                                 |
| <b>Si</b> | -11                                 |
| <b>Co</b> | 0                                   |

Obviamente, o carbono deve ser evitado, assim como o manganês, mas níquel pode ser usado de forma efetiva na redução da quantidade de ferrita delta durante o tratamento de austenitização, sem que haja grande abaixamento na temperatura  $M_s$ , como ilustrado na tabela 2. Contudo, adições de níquel causam decréscimo na temperatura que delimita a zona crítica ( $A_{cl}$ ), 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  $A_{cl}$  é mostrado na tabela 4.

*Tabela 4: Efeito de alguns elementos de liga na temperatura  $A_{cl}$  (PICKERING, 1976)*

| Elemento | Mudança na temperatura $A_{cl}$ (C / % de adição) |
|----------|---------------------------------------------------|
| Ni       | -30                                               |
| Mn       | -25                                               |
| Co       | -5                                                |
| Si       | +25                                               |
| Al       | +30                                               |
| Mo       | -11+25                                            |
| V        | -11+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  $A_{cl}$  em oposição a este efeito do níquel.

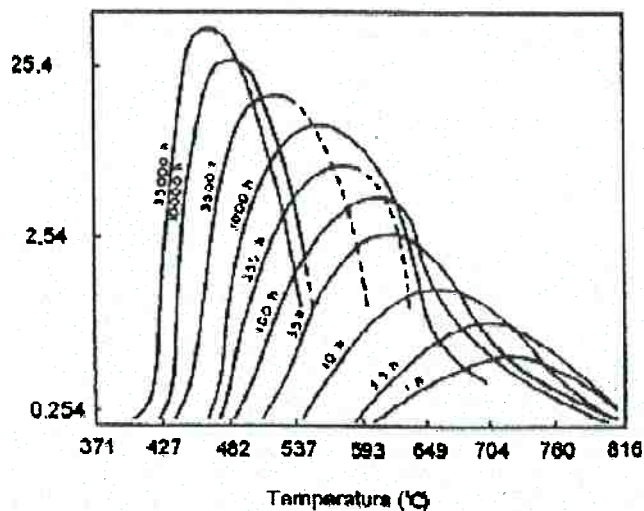
Nos itens que se seguem, será abordada a influência que as alterações microestruturais provocadas pela adição de elementos de liga e por tratamentos térmicos têm na resistência à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis.

### **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 a resistência à 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).

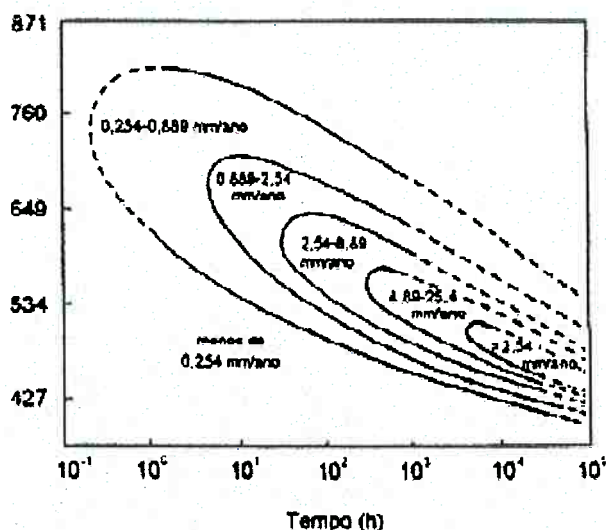
Taxa de corrosão (mm/ano)



*Figura 12: Efeito da temperatura na corrosão do aço AISI 347 em 65%HN03 em ebulição (HENTHORNE, 19 72)*

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 susceptível à corrosão intergranular. A exposição térmica necessária para se sensibilizar um aço pode ser relativamente

Temperatura (°C)



*Figura 13: Efeito do tempo de tratamento na corrosão do aço AISI 347 em 65%HN03 em ebulição (HENTHORNE, 19 72)*

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 nas figuras 12 e 13: Na fig. 12 através de curvas da evolução da

taxa de corrosão com a temperatura de tratamento; e na fig. 13 através de curvas de nível delimitando faixas de taxas de corrosão. Esta última representação é conhecida como diagrama TTS (TemperaturaTempo-Sensitização).

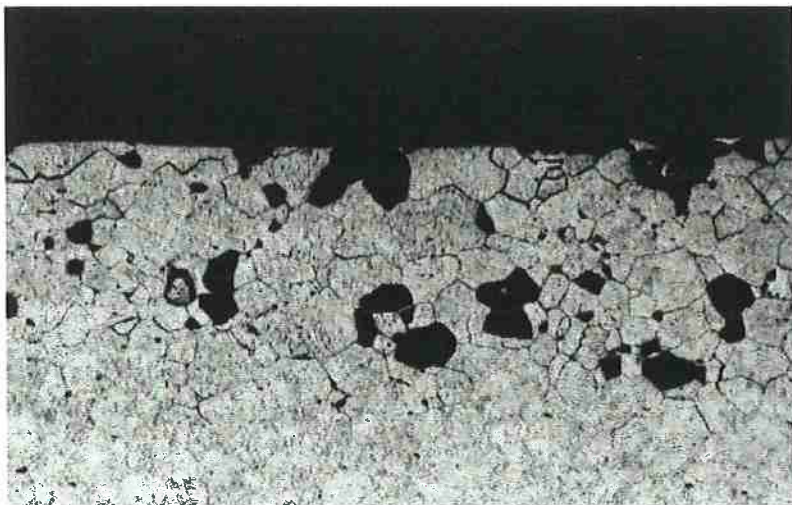
Os diversos tipos de aço inoxidável têm comportamento diferente no que se refere às condições que os tornam sensitizados e às formas de evitar isto. A seguir são apresentados os mecanismos propostos para a ocorrência da corrosão intergranular e as práticas utilizadas para evitá-la, no que se refere a 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 14 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 destacamento 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,



*Figura 14: Microestrutura próxima à fratura de um eixo oscilante fabricado em aço AISI 420 temperado por indução, apresentando forte ataque intergranular (MAGRI, 1995)*

quando uma temperatura de austenitização muito elevada é utilizada.

TRUMAN(1976)

discute três mecanismos

propostos para a ocorrência de corrosão preferencial em contornos de grão da austenita prévia em aços inoxidáveis martensíticos:

- 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 seqüência de reações de revenimento estabelecida para ligas Fe-12% Cr (discutida no item 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);
- 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;

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

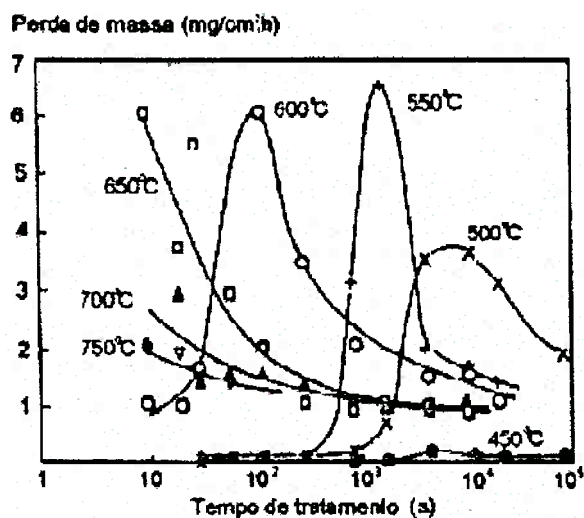


Figura 15: Taxas de corrosão para um aço 420S45 testado em 10% ácido nítrico a 20°C por uma hora, em função do tempo e da temperatura de revenimento (TRUMAN, 1976)

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 restabelecida. A figura 15 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

HAUSER; CAPENOS; BANERJEE (1961) que atribuíram o ataque preferencial nos contornos de grão à ocorrência de empobrecimento em cromo

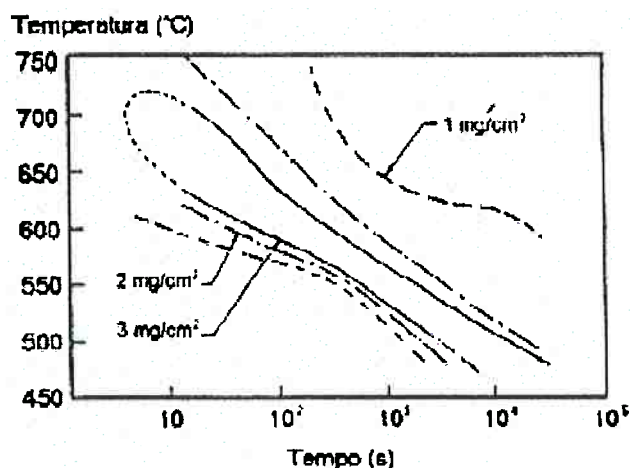
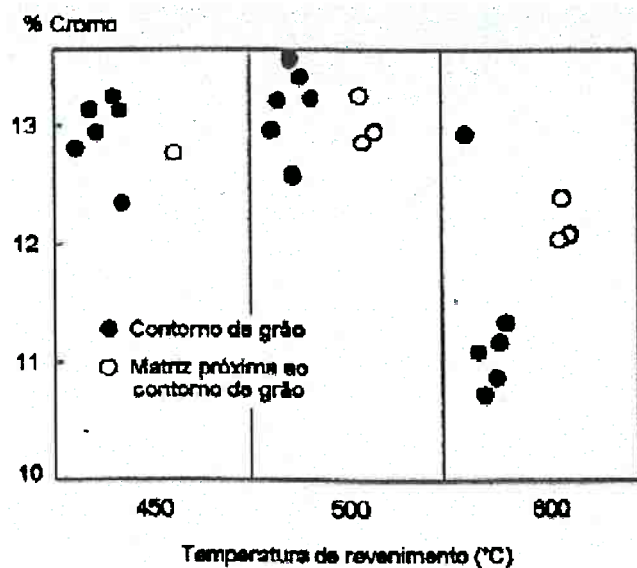


Figura 16: Rearranjo dos dados na forma de contornos de iso-taxa de corrosão (TRUMAN, 1976)

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



*Figura 17: 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)*

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 17. Com estas observações, a teoria da zona empobrecida em cromo, como causadora de susceptibilidade a

corrosão intergranular, fica estendida a todos os tipos de aços

inoxidáveis.

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  $1\text{A}/\text{cm}^2$ , em uma solução 10% em peso de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . 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 ditches", 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 tem 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

Os métodos normalizados para estudo e avaliação da corrosão intergranular têm o inconveniente de serem demorados, destrutivos (com exceção do teste em ácido oxálico) e, a menos que seja determinada a perda de massa, são apenas qualitativos. Os métodos eletroquímicos são alternativas interessantes para o estudo das características de corrosão de ligas metálicas em meios específicos, por causa da rapidez com que podem ser executados e pela quantidade de informações que podem ser extraídas de cada ensaio. Para a realização dos ensaios eletroquímicos, utiliza-se um aparelho denominado potenciostato, que permite impor e/ou medir potenciais e correntes do sistema em teste.

Antes de detalhar os métodos eletroquímicos existentes, apresenta-se, neste item, alguns aspectos eletroquímicos considerados relevantes para o caso dos aços inoxidáveis em geral. Uma característica importante para o estudo da corrosão de um metal em determinado meio é o potencial que o sistema adquire quando este é imerso no eletrólito. Tal potencial é conhecido como *potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão* ( $E^*$  ou  $E_o$ ). A alteração desse potencial, pela imposição de um potencial externo, é denominada *polarização* e, é na resposta do sistema ao potencial ou coeficiente aplicados que se baseiam as técnicas eletroquímicas. Por exemplo, para os aços inoxidáveis em soluções como 1N  $H_2SO_4$ , a imposição de um potencial maior que  $E^*$  é acompanhada por um aumento na taxa de dissolução do material que se traduz num aumento na densidade de corrente medida. Esta grandeza pode ser estimada pela equação de WAGNER; TRAULD (1938):

$$\Delta i = I^* [\exp(2,303 \cdot \Delta E / b_a) - \exp(2,303 \cdot \Delta E / b_c)]$$

onde:

- $\Delta i$ : densidade de corrente medida;
- $i^*$ : densidade de corrente de corrosão (corresponde ao potencial de corrosão,  $E^*$ );
- $\Delta E = E_{\text{aplicado}} - E^*$ ;
- $b_a = \frac{2,303.R.T}{\alpha.z.F}$ : declive de Tafel anódico;
- $b_c = -\frac{2,303.R.T}{(1-\alpha).z.F}$ : declive de Tafel catódico;
- $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$ : constante universal dos gases;
- $T$ : temperatura absoluta;
- $z$ : número de cargas elétricas envolvidas;
- $F = 96494 \text{ C/mol}$ : constante de Faraday;

- $\alpha$ : coeficiente de simetria da dupla camada elétrica ou pela equação de Tafel, se  $|\Delta E|$  for maior que 30 mV:

$$\Delta E = b \cdot \log \frac{\Delta i}{i^*}$$

A figura 18 ilustra uma curva de polarização anódica típica que

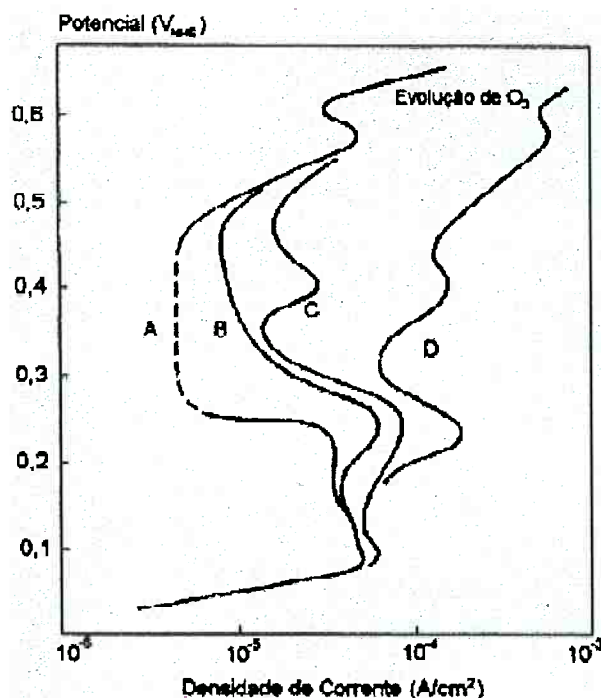


Figura 18: Curvas anódicas de diversos aços inoxidáveis. A: aço 18% Cr - 25% Ni - 3% Mo solubilizado a 1250°C – somente  $\gamma$  presente. B: aço 35% Cr - 30% Ni solubilizado a 1250°C -  $\gamma$  e  $\alpha$  presentes. C: aço 20% Cr - 12% Ni - 3% Mo solubilizado e tratado 1h a 500°C -  $\gamma$  e  $\sigma$  presentes. D: aço com 33% Cr depois de 400h a 650°C -  $\alpha$ ,  $\sigma$  e  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  na microestrutura (WEST, 1970)

seria obtida em potenciostato para um aço inoxidável não sensibilizado. Nota-se que a densidade de corrente aumenta rapidamente até que seja atingido o potencial correspondente ao equilíbrio da reação de formação de óxido. Acima deste potencial haverá a formação de um filme superficial, que confere proteção ao metal, reduzindo drasticamente a taxa de corrosão. Esta condição é denominada *passivação* e o potencial onde isto ocorre é chamado *potencial de passivação (EP)*. O potencial de passivação delimita duas regiões de potenciais: a *ativa* ( $E^* < E < E_{pp}$ ) e a *passiva* ( $E > E_{pp}$ ). A máxima taxa de corrosão obtida antes da passivação do aço é denominada *densidade corrente crítica* ( $\Delta i_{crit}$ ).

Em potenciais ainda mais elevados, a película de óxido pode se redissolver sob a forma de íons hidrolizados, no caso o íon  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Este fenômeno é conhecido como *transpassividade* e é acompanhado por um aumento da taxa de corrosão. A *passivação secundária*, é uma nova redução na taxa de aumento da corrente, provocada por uma forte

adsorção de oxigênio, ou mais provavelmente pela redeposição

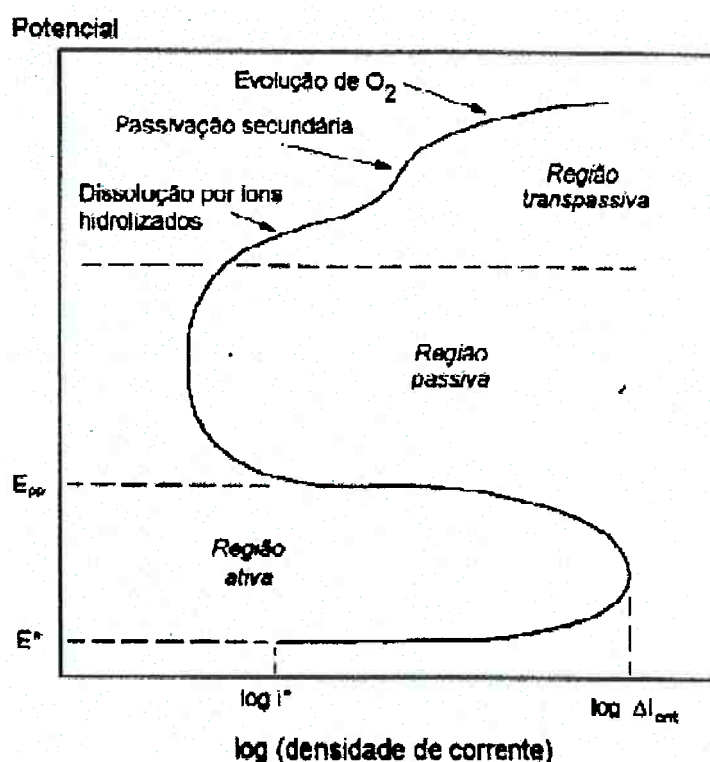
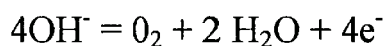


Figura 19: Esquema de curva de polarização anódica de um aço inoxidável não sensibilizado em solução de ácido sulfúrico



O potenciostato detecta um aumento de corrente por causa dos elétrons fornecidos pela reação acima e não porque o metal esteja dissolvendo a uma taxa elevada.

Com relação à presença de mais de uma fase na microestrutura, WEST (1970) propõe que a curva de polarização obtida é resultado da superposição das curvas de polarização das diversas fases que fazem parte da microestrutura, o que pode originar vários picos de corrente anódica. Tal comportamento é esquematizado na figura 20.

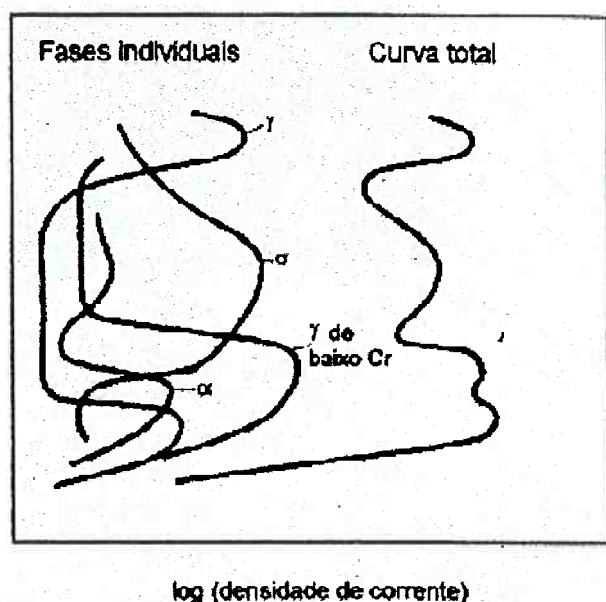


Figura 20: Esquema de como cada fase individual que compõe a microestrutura contribuiria para a curva de polarização total do aço (WEST, 1970)

A seguir serão apresentadas as principais técnicas eletroquímicas utilizadas, ou especialmente elaboradas, para a avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular.

#### Ataque Potenciostático

A partir do levantamento das curvas de polarização anódica, pode-se determinar quais potenciais que provocam maior ataque intergranular e realizar testes potenciostáticos de longa duração somente nestas regiões. Esta técnica foi estudada em detalhes por OSOZAWA; BOHNENKAMP; ENGELL (1966) e FRANCE; GREENE (1968b). UNDER (1969) apud HENTHORNE (1972) afirmam que os ataques potenciostáticos, 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

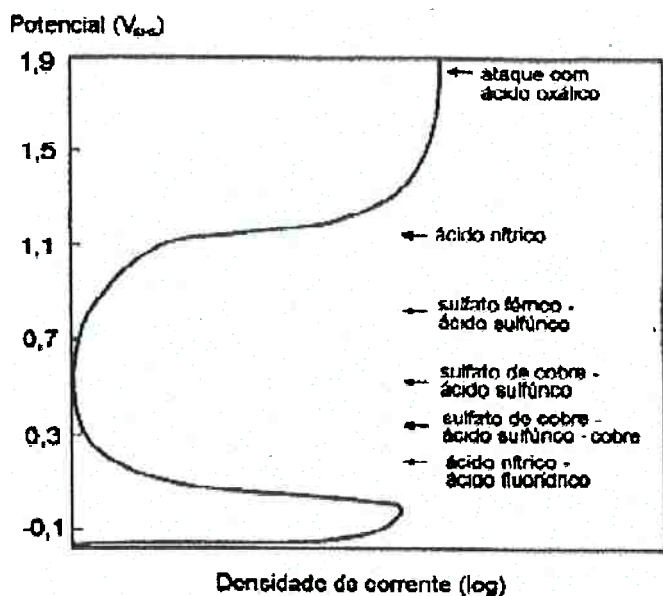


Figura 21: Potenciais obtidos nos testes químicos normalizados, comparados à curva de polarização anódica em ácido sulfúrico para um aço AISI 304 (HENTHORNE, 1972)

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 21 apresenta de forma esquemática a comparação entre os potenciais abrangidos peio testes normalizados e a curva de polarização anódica.

ABE; KANEBO (1991) afirmam que os ensaios de imersão normalizados são capazes de determinar 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. Potenciais mais pertencentes a região ativa do aço, delimitados pela zona I na figura 22, da 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.

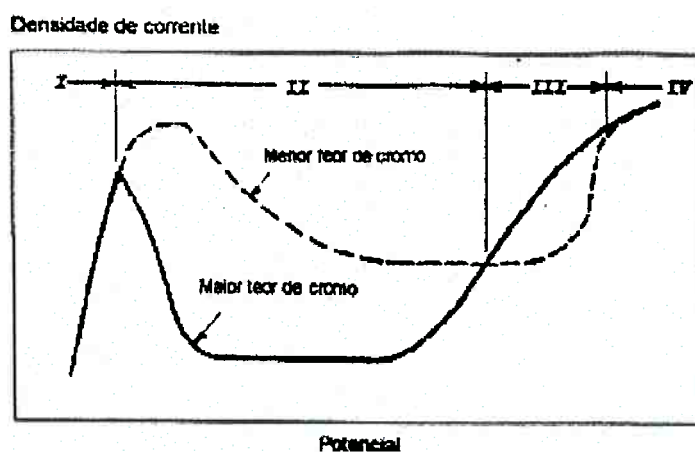


Figura 22: Ilustração esquemática das curvas de polarização anódicas dos aços inoxidáveis austeníticos com diferentes teores de cromo (ABE; KANEBO, 1991)

Na zona II da figura 22, 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.

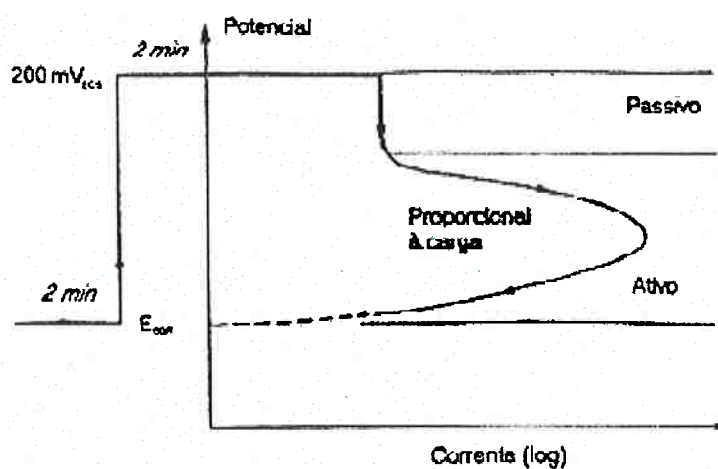
Na zona III, a região empobrecida em cromo apresenta densidades de corrente menores que aquela correspondente à matriz mais rica em cromo. Nestes potenciais, há a dissolução das fases intermetálicas e fosfetos presentes no contorno de grão. Desta forma, o ataque com ácido oxálico, que é realizado em potenciais referentes à zona III (vide figura 21), não causa corrosão preferencial das zonas empobrecidas em cromo, mas de diversos tipos de carbonetos que, quando presentes nos contornos de grão, podem levar à susceptibilidade à corrosão intergranular (COWAN II; TEDMON JR, 1973).

#### **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 primeiro em 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<sub>ec</sub> 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 mostrada na figura 23.



A área hachurada da figura 23 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 máximo, e portanto da carga  $Q$ , são pequenos.

*Figura 23: Diagrama esquemático do método de reativação potenciodinâmica com "loop" simples (MAJIDI; STREICHER, 1984 a)*

O grau de sensitização é avaliado pela carga normalizada,  $P_a$ , conforme a equação abaixo:

$$P_a = Q/(GBA) \text{ (Coulomb/cm}^2\text{)}$$

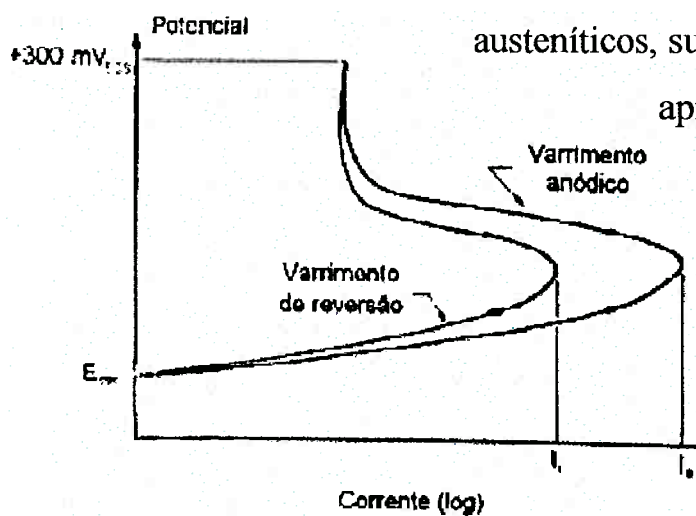
onde GBA é a área total dos contornos de grão e é dada por:

$$GBA = A_s.[5,0954.10^{-3}.\exp(0,34696.X)]$$

"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 sensibilizado 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 sensibilização 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 sensibilização, isto é, para valores de Pa de até 10 Coulomb/cm<sup>2</sup>. Estes materiais



austeníticos, submetidos ao ataque em ácido oxálico apresentam estruturas do tipo "step" ou "dual". Para graus de sensibilização que resultem em valores de Pa maiores que 10 Coulombs/cm<sup>2</sup>, o ensaio eletroquímico torna-se insensível sendo melhor determinado pelos testes em sulfato de cobre ou sulfato

*Figura 24: Diagrama esquemático do método de reativação potenciodinâmica com "loop" (MAJIDI; STREICHER, 1984b)*

férrico. Estes materiais apresentam estrutura do

tipo "ditch" após ataque em ácido oxálico (CLARKE; COWAN; WALKER, 1978 e MAJIDI; STREICHER, 1984a).

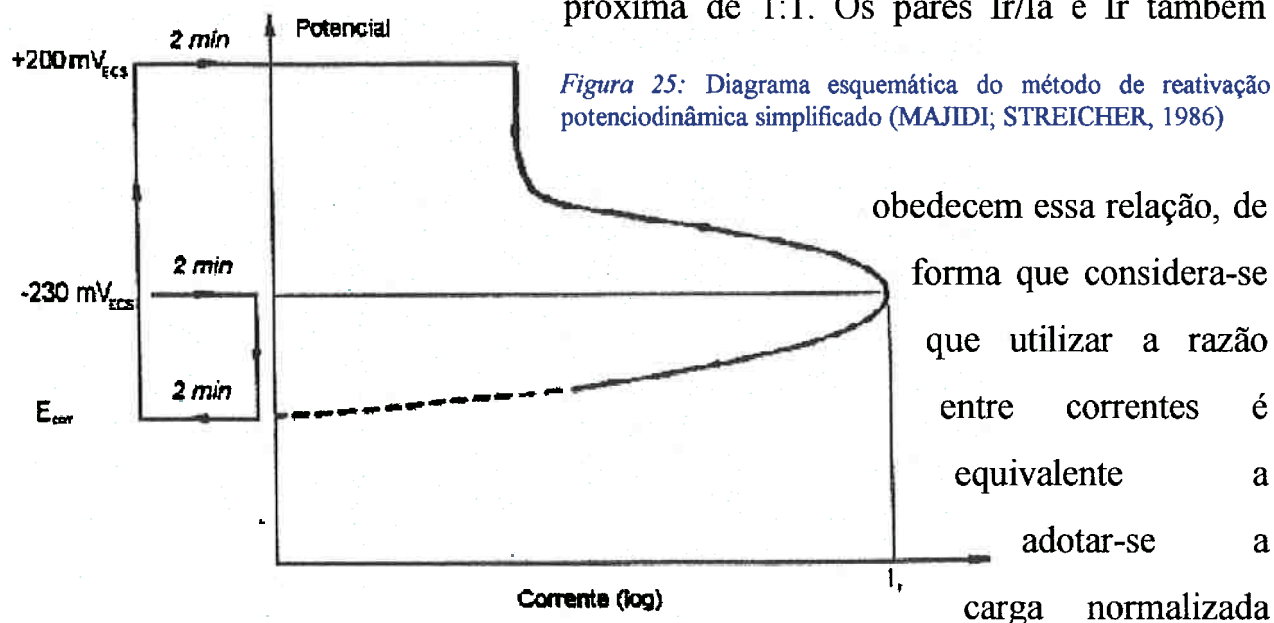
# DL-EPR

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 1 N  $H_2SO_4$ .

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 24.

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  $P_a$  são proporcionais numa razão

próxima de 1:1. Os pares  $I_r/I_a$  e  $I_r$  também



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.

#### 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 mVecs) por dois minutos. Como resultado, tem-se um polimento eletrolítico, que elimina a necessidade de se ter um bom acabamento superficial para 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 (IVLAJIDI, STREICHER, 1986). O esquema destes testes é mostrado na figura 25.

#### 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 26). Isso

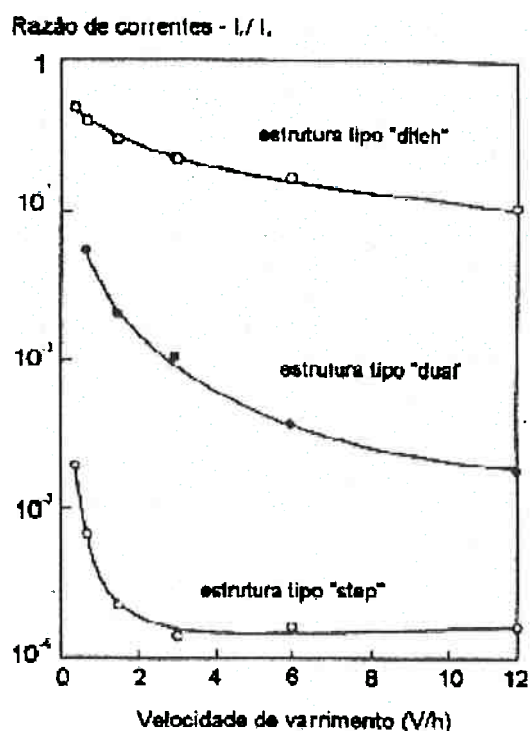


Figura 26: Efeito da velocidade de varredura, para um aço AISI 304, no teste DL-EPR (MAJIDI, STREICHER, 1984a e 1984b)

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).

#### 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 27. 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).

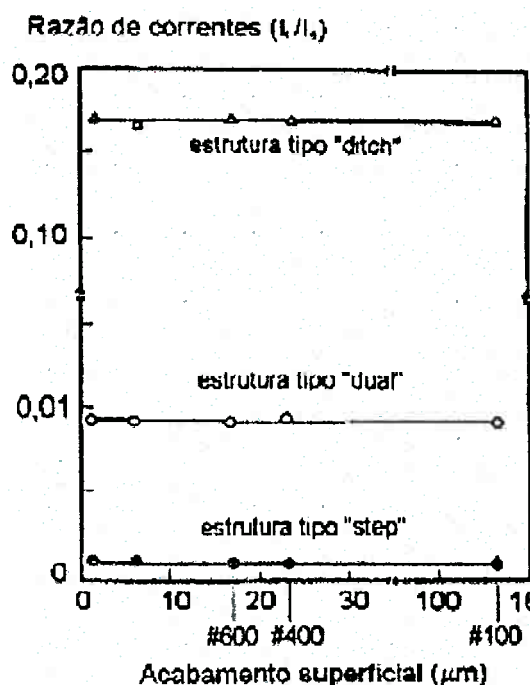


Figura 27: Efeito do acabamento superficial no valor da razão de correntes,  $I_r/I_a$ , de um aço AISI 304 (MADDI; STREICHER, 1984b)

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Preparação dos Corpos de Prova**

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*

| <i>C</i> | <i>Si</i> | <i>Mn</i> | <i>Cr</i> | <i>Ni</i> | <i>Mo</i> | <i>W</i> | <i>V</i> | <i>Co</i> | <i>Cu</i> | <i>Al</i> | <i>P</i> | <i>S</i> |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 0,34     | 0,28      | 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).

A seguir deu-se início ao revenimento dos corpos. Foram escolhidas as temperaturas de 500°C e 550°C por serem as temperaturas críticas de sensitização para o aço estudado (SOARES, 1996). Os corpos de prova foram tratados por intervalos de tempo diferentes para 500°C e 550°C:

- 500°C: 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas, 6 horas, 17 horas
- 550°C : 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas, 6 horas

Terminado o tratamento de revenimento, foi realizada uma decapagem para retirar a camada de óxido resultante do tratamento térmico para, a seguir, lixar os corpos de prova preparando-os para o embutimento. Os corpos de prova foram embutidos em baquelita tomando-se o devido cuidado para evitar qualquer tipo de frestas ou espaços na borda do corpo que poderiam interferir nos ensaios a serem realizados com o potenciostato.

### **3.2. Métodos Utilizados**

Antes de se realizar o ensaio eletroquímico foi realizado um ensaio de prática A da ASTM A 262, para observar a presença de carbonetos precipitados pelo revenimento. Após fotografar os resultados destes ensaios os corpos de prova foram novamente lixados até lixa #600 para que fossem perfurados (para haver contato elétrico).

Com os corpos lixados e perfurados, finalmente foi possível realizar os ensaios eletroquímicos. Foi utilizado o potenciostato PAR - Princeton Applied Research, modelo 273 acoplado a um microcomputador. É importante citar que a solução usada para os ensaios foi 1 N  $H_2SO_4$ , e que as amostras foram lixadas até lixa #600 imediatamente antes de serem imersas na solução de  $H_2SO_4$ .

O programa utilizado para controlar os parâmetros dos ensaios foi o "Corrosion Analysis Software 2.10 da EG&G Instruments". Os parâmetros adotados no "Setup" do software para os ensaios realizados seguem abaixo:

1. Velocidade de varrimento (Scan Rate): 1,67 mV/s;
2. Potencial Inicial (Initial Potential): 0 oc (= potencial de corrosão no instante inicial do ensaio);
3. Potencial Final (Final Potential): 0 oc (= potencial de corrosão no instante inicial do ensaio);
4. Vertex: 500 mV (potencial de início da reversão da polarização);
5. Eletrodo de Referência (Ref. Elec.): User (eletrodo de calomelano saturado);
6. Tempo de espera para início da polarização: 300 segundos.

Os ensaios realizados tiveram como objetivo a obtenção de curvas de polarização de onde serão 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.

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1. Considerações Gerais

Antes da apresentação dos resultados obtidos neste trabalho, faz-se algumas considerações sobre a forma escolhida para fazê-lo.

Um primeiro aspecto a ser levantado é o fato das micrografias obtidas nas Práticas A da ASTM A 262 serem apresentadas junto das curvas dos ensaios

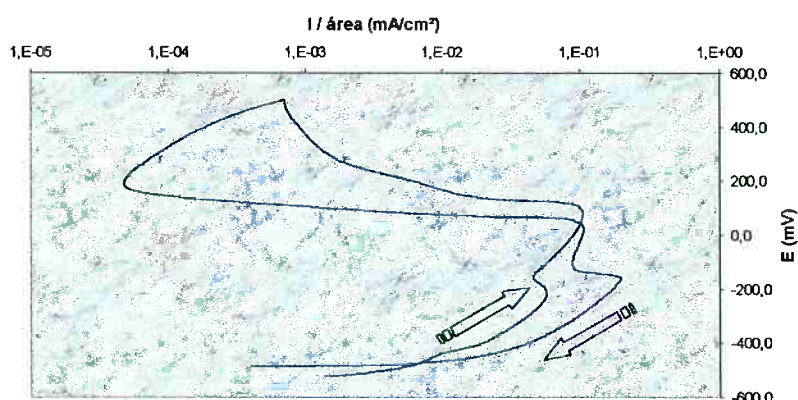


Figura 28: Representação mono-log da curva de polarização para um aço inoxidável martensítico AISI 420 austenitizado à 1010°C por 30 minutos e revenido à 550°C por 2 horas

DL-EPR. Esta forma de apresentação foi escolhida para que se possa fazer uma análise paralela de dois resultados que teoricamente devem ser

apresentar o mesmo grau de sensitização para uma mesma condição de tratamento térmico.

O segundo ponto relevante está relacionado apenas com as curvas DL-EPR, onde se optou pela apresentação das mesmas através de eixos cartesianos lineares e não através gráficos mono-log (normalmente o eixo de unidade de corrente é representado logaritmicamente, FIG. 28). Este formato (FIG. 29) foi

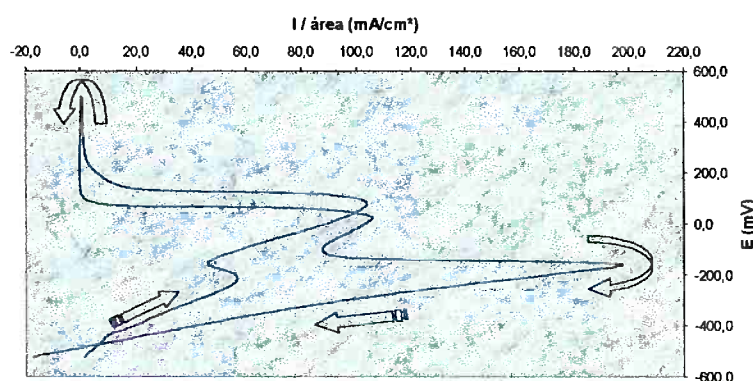
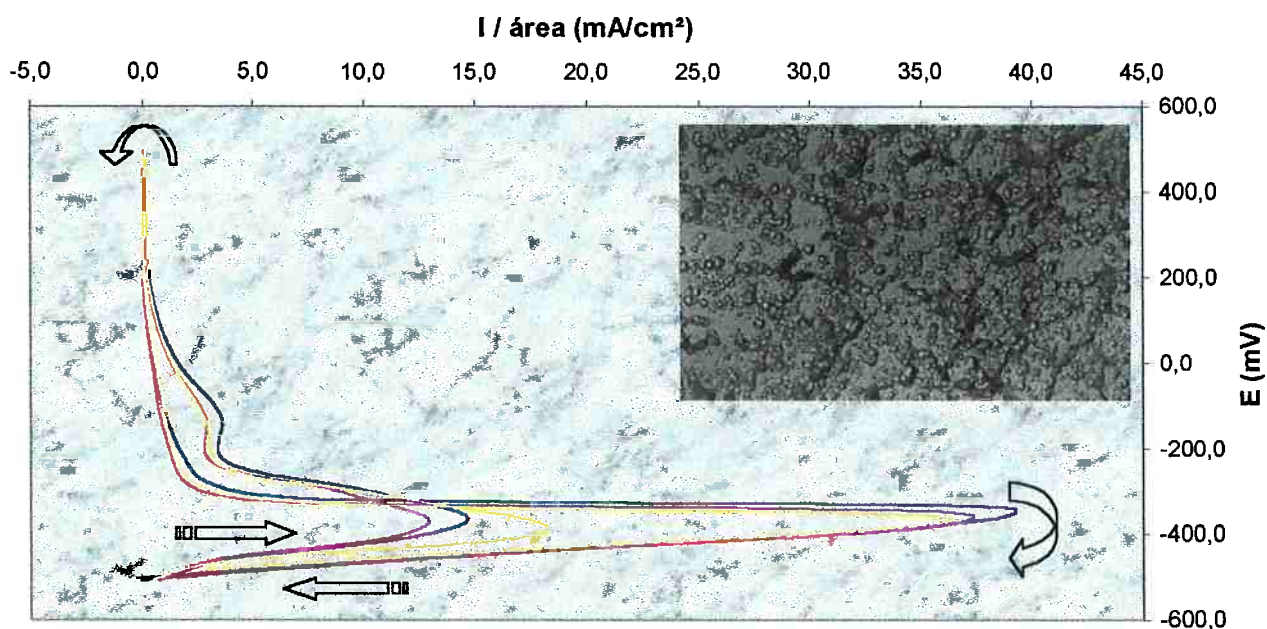


Figura 29: Representação linear da curva de polarização para um aço inoxidável martensítico AISI 420 austenitizado à 1010°C por 30 minutos e revenido à 550°C por 2 horas

escolhido pois ele realça os picos de ativação e reativação que são exatamente as regiões que se objetiva neste trabalho. Desta forma comparando-se as FIGS. 28 e 29, pode-se perceber como ficam mais evidentes estes picos, minimizando os erros na leitura dos mesmos. Além disso, fica também evidente a existência de mais dois picos de densidade de corrente para potenciais logo acima da região ativa, cujo significado será discutido mais adiante.

#### **4.2. Temperatura de 500°C**

A seguir, estão apresentadas as curvas obtidas com os ensaios DL-EPR e as micrografias obtidas com a Prática A da norma ASTM A 262, para os tratamentos térmicos de revenimento à 500°C por 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 17 h. Foram realizadas três medidas de cada amostra, para que fosse possível a realização de cálculos estatísticos, e conseqüentemente para que se tenha uma maior confiabilidade nos resultados finais.



*Figura 30: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 30 minutos à 500°C*

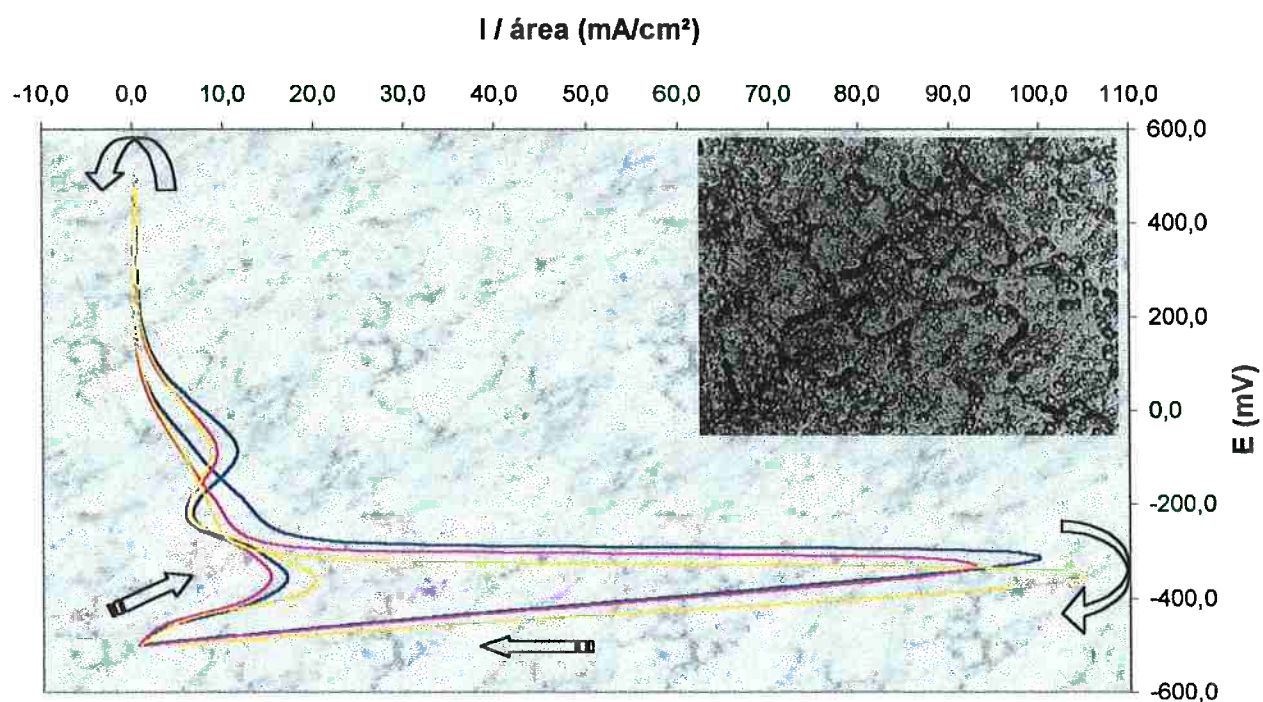


Figura 31: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 1 hora à 500°C

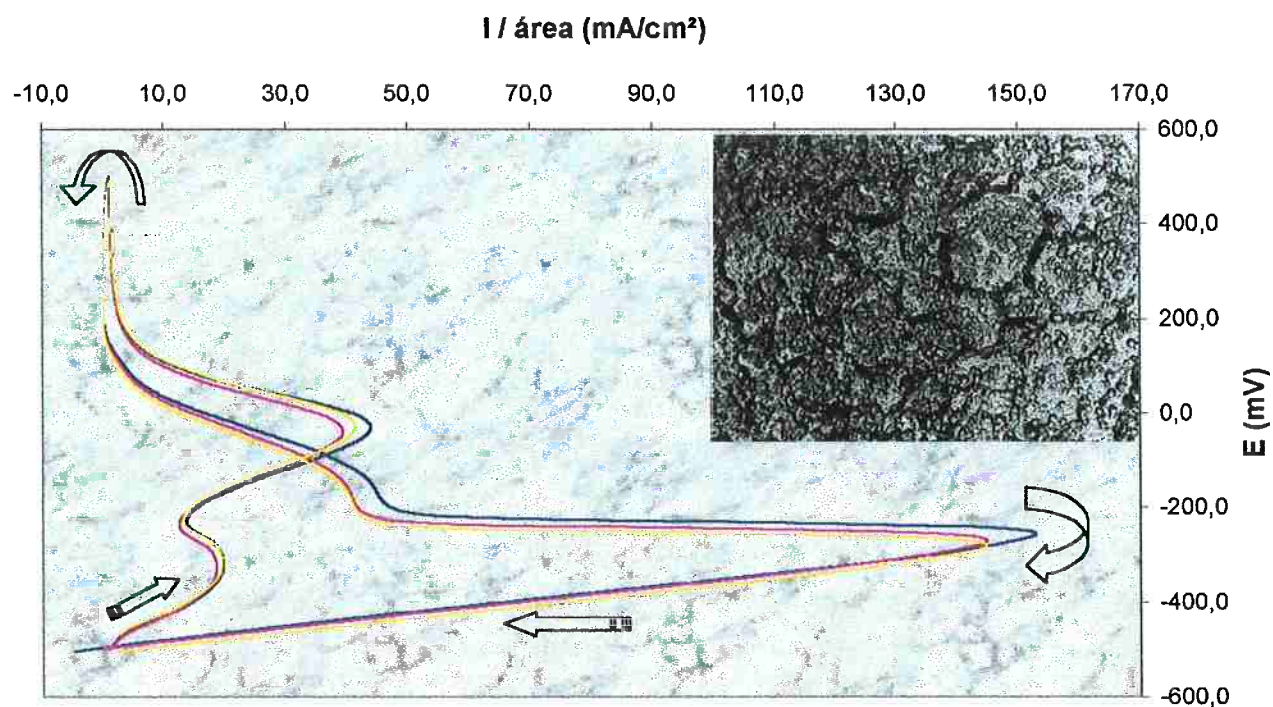


Figura 32: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 2 horas à 500°C

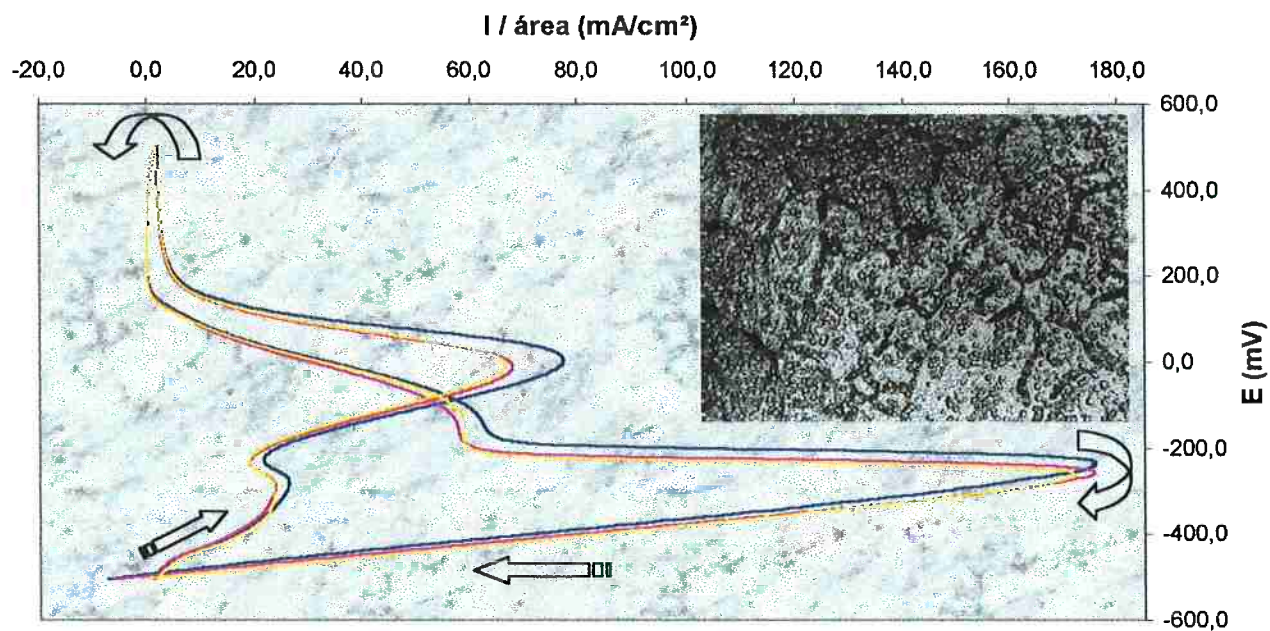


Figura 33: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 3 horas à 500°C

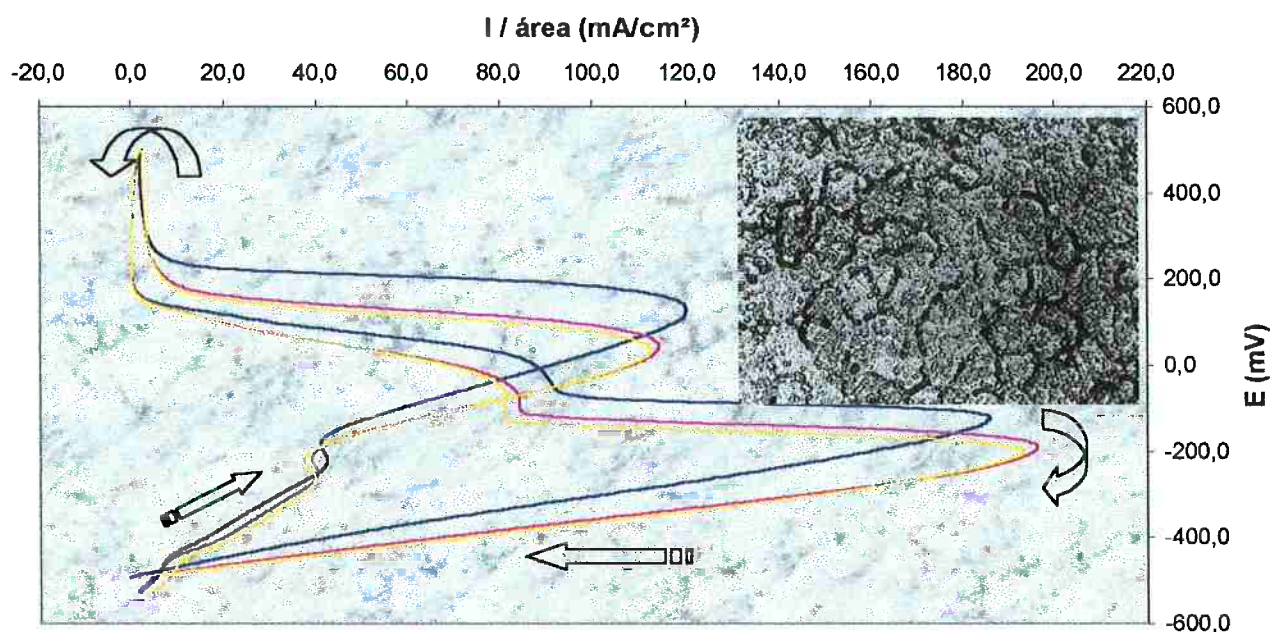
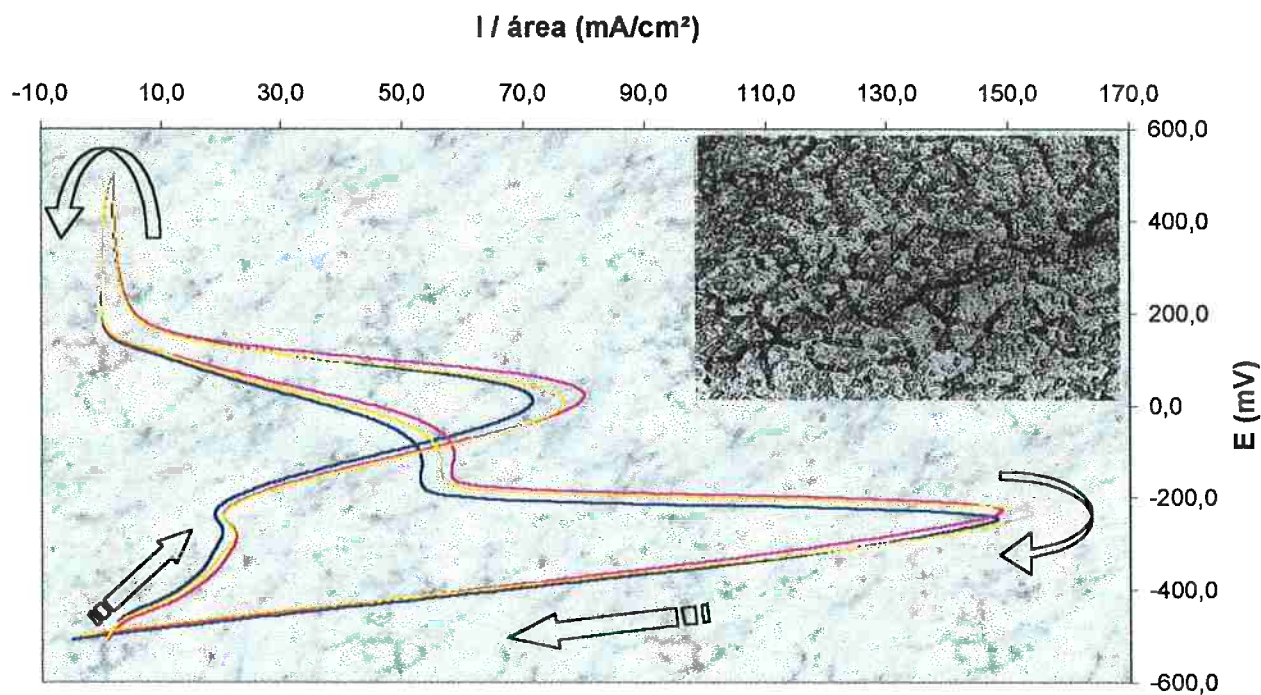
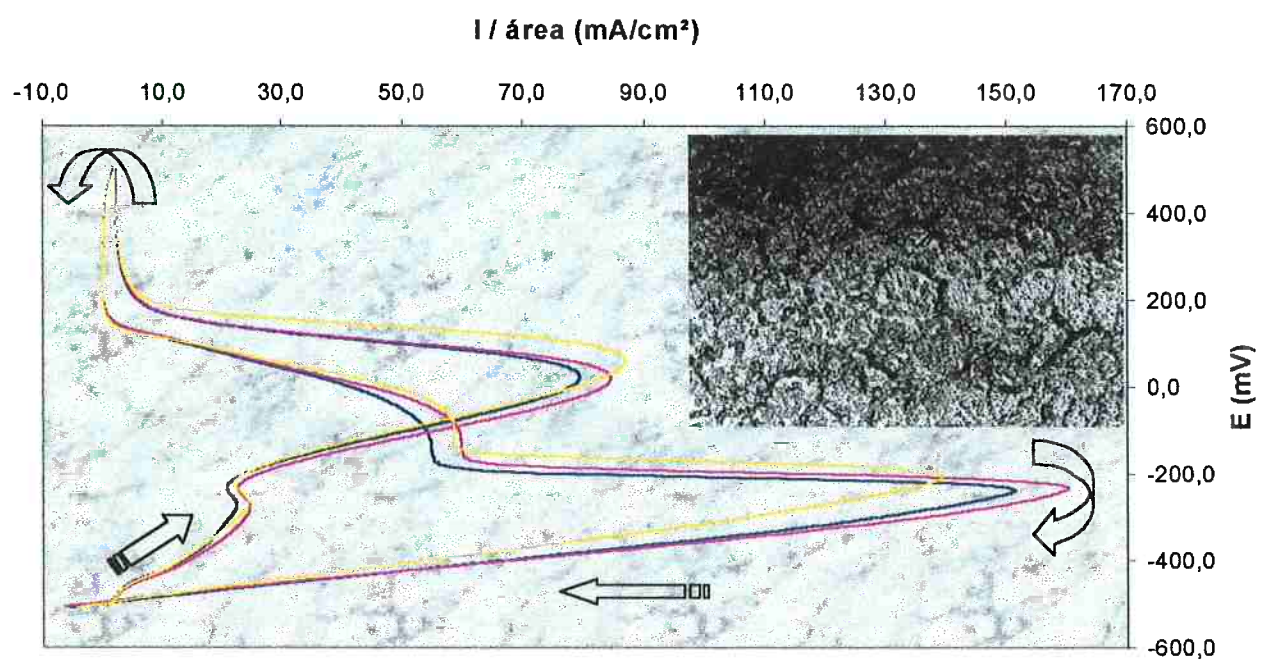


Figura 34: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 4 horas à 500°C



*Figura 35: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 5 horas à 500°C*



*Figura 36: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 6 horas à 500°C*

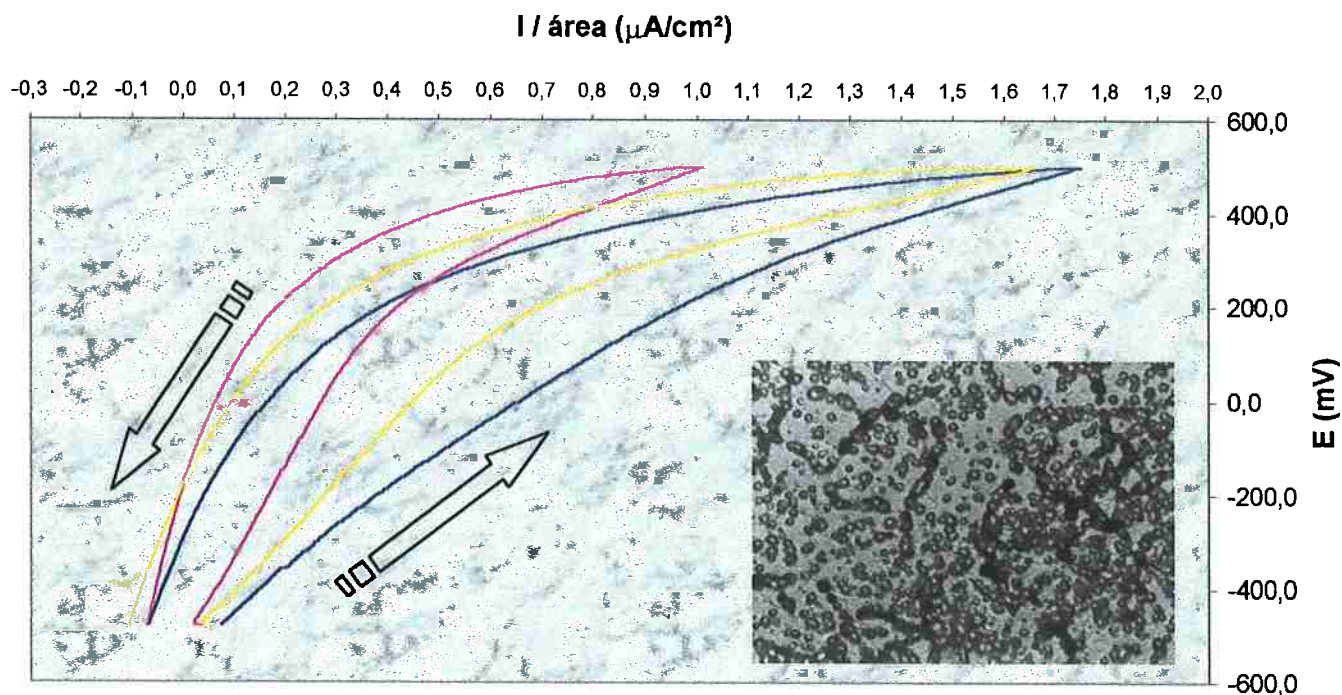
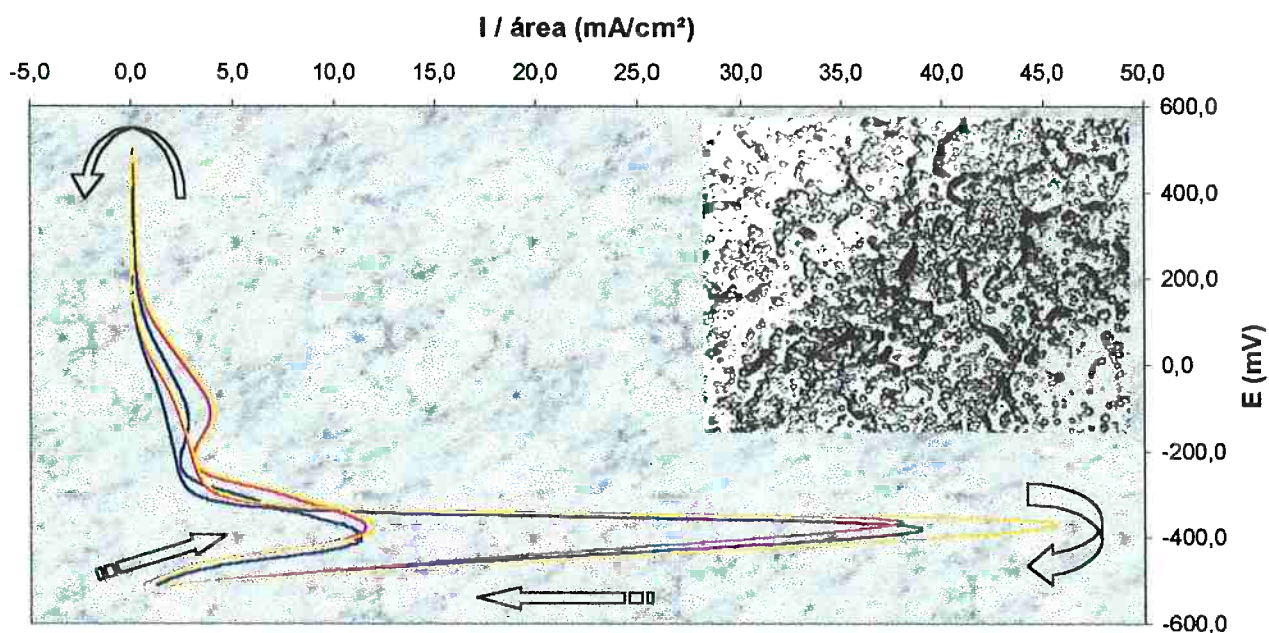


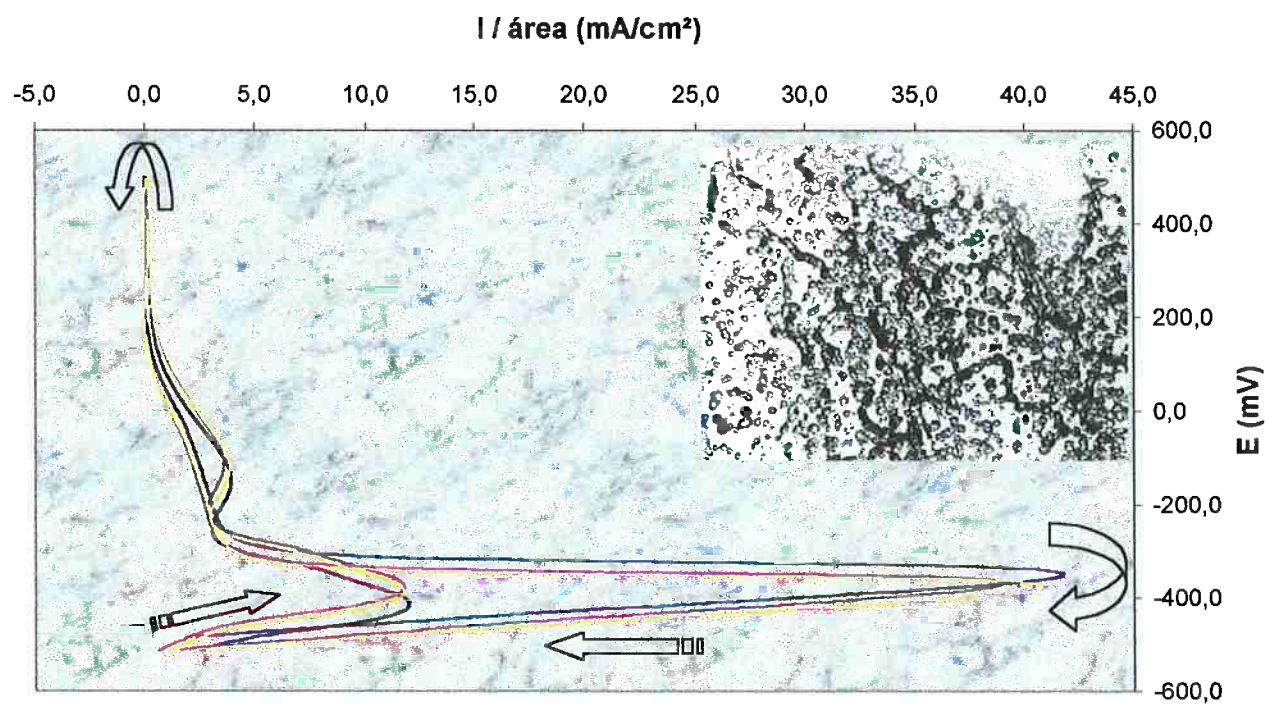
Figura 37: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 17 horas à 500°C

#### 4.3. Temperatura de 550°C

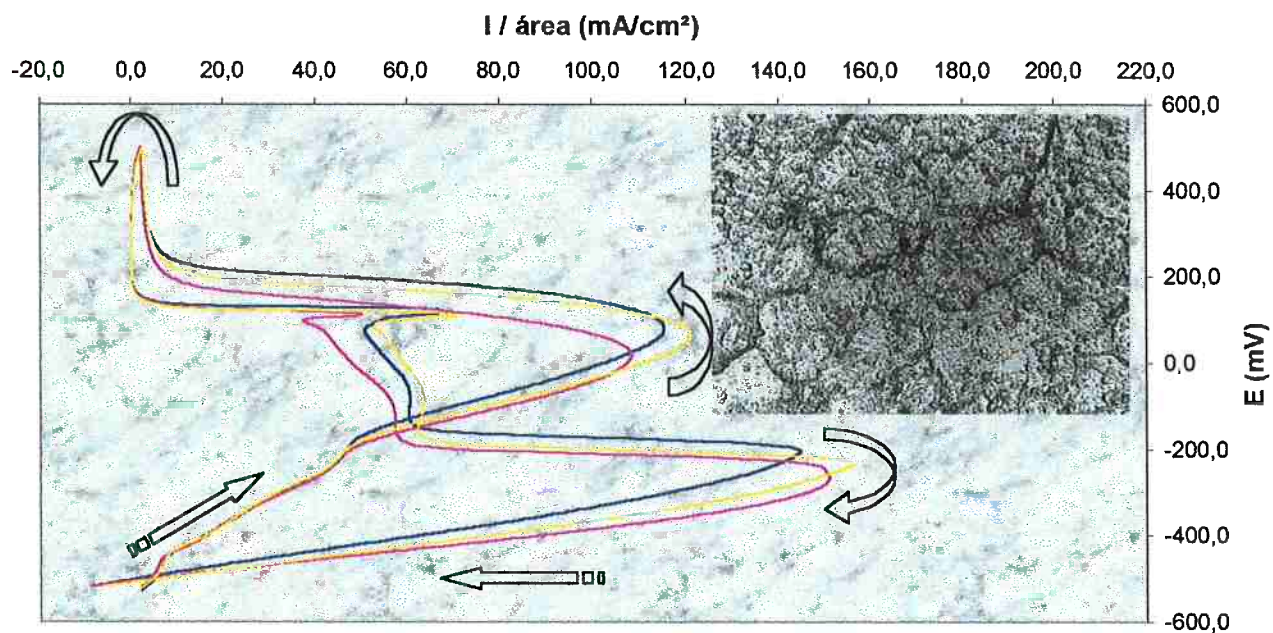
A seguir, estão apresentadas as curvas obtidas com os ensaios DL-EPR e com a Prática A da norma ASTM A 262, para os tratamentos térmicos de revenimento à 550°C por 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h. Foram realizadas três medidas de cada curva pelas mesmas razões abordadas anteriormente.



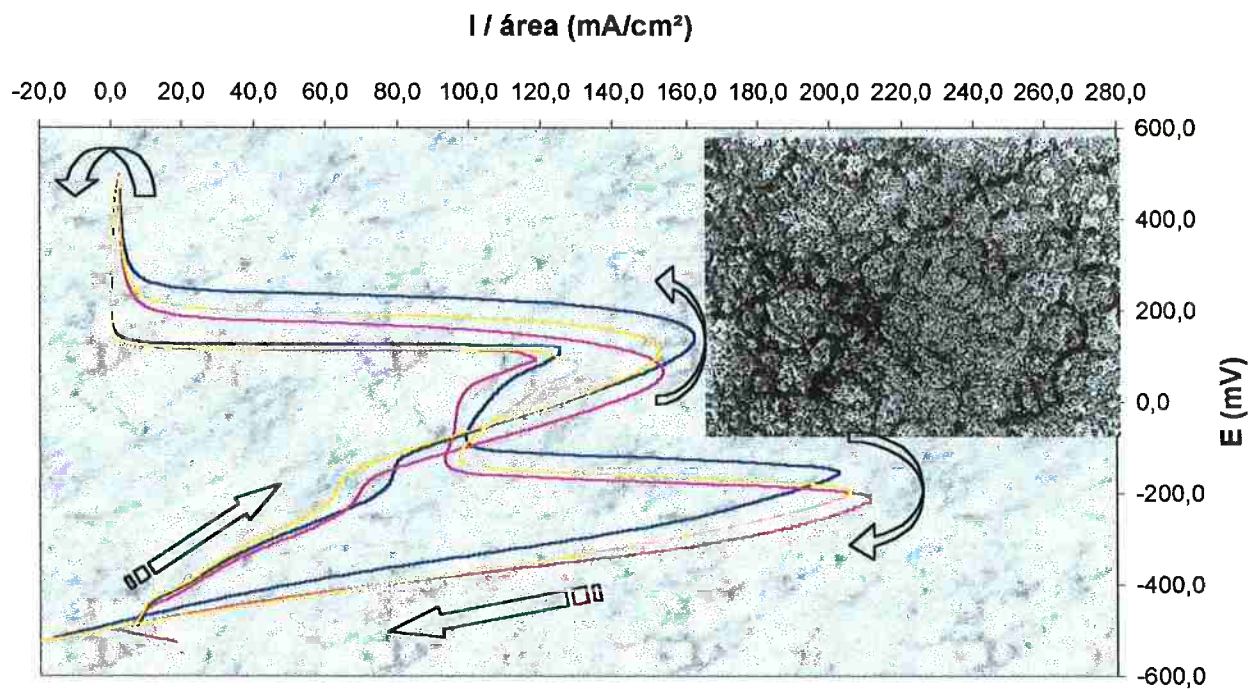
*Figura 38: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 10 minutos à 550°C*



*Figura 39: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 20 minutos à 550°C*



*Figura 40: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 30 minutos à 550°C*



*Figura 41: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 1 hora à 550°C*

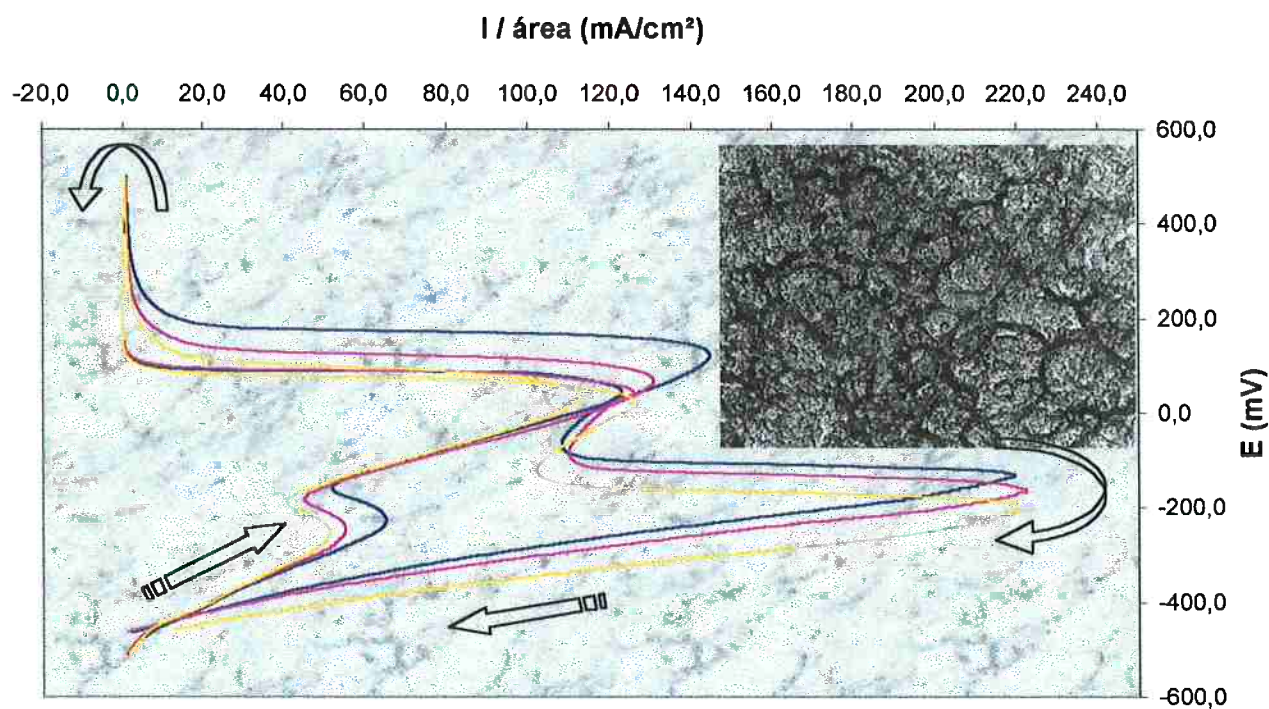


Figura 42: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 2 horas à 550°C

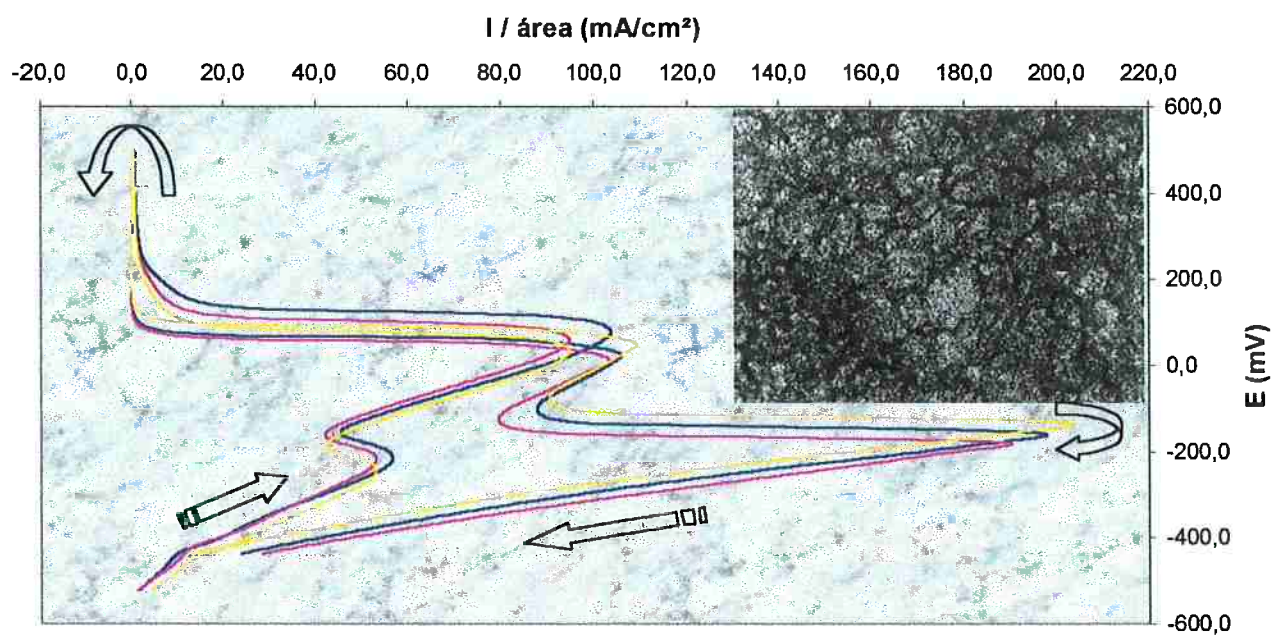
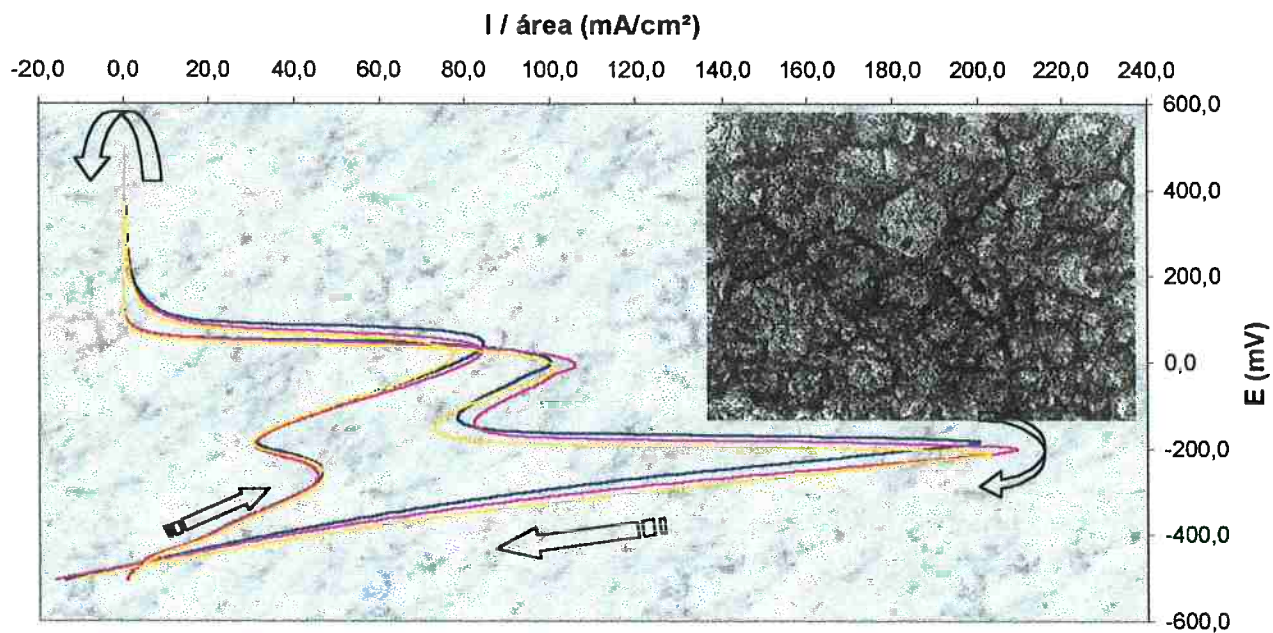
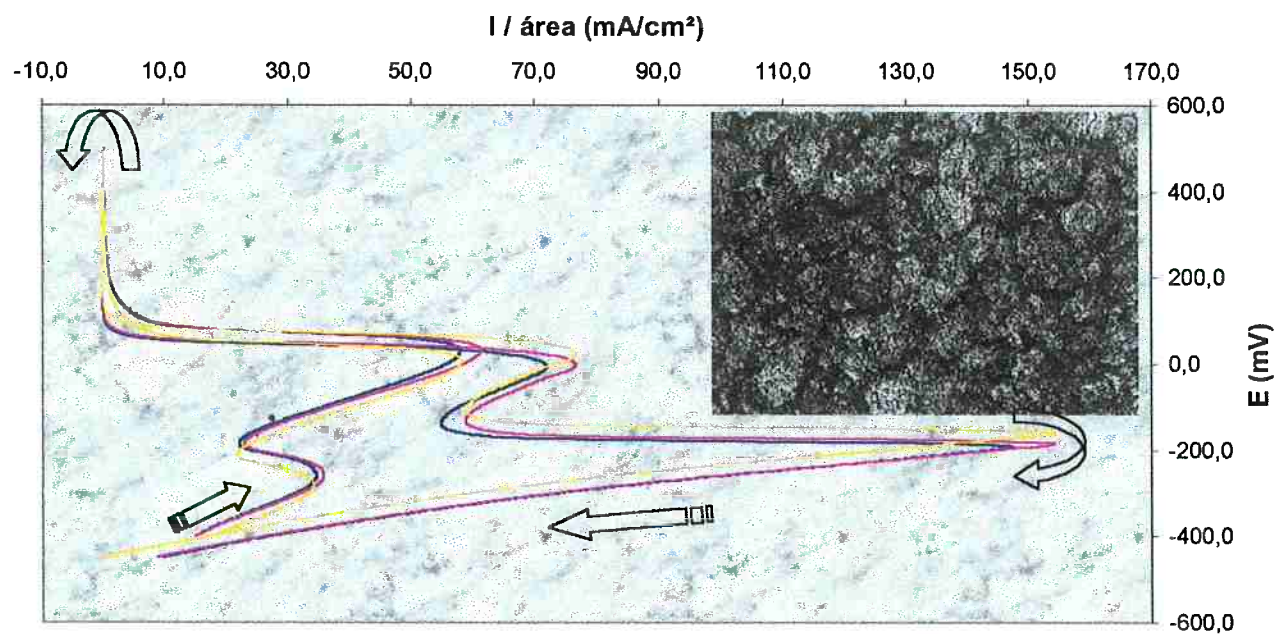


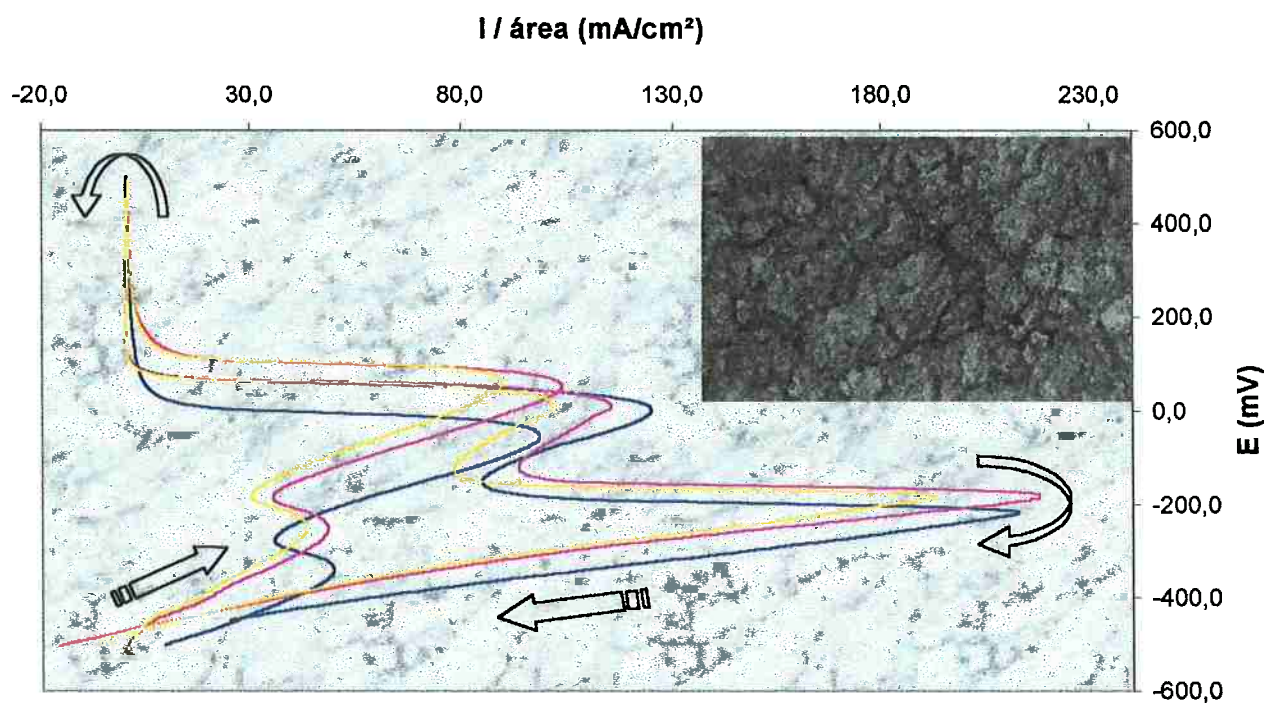
Figura 43: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 3 horas à 550°C



*Figura 44: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 4 horas à 550°C*



*Figura 45: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 5 horas à 550°C*



*Figura 46: Curva de polarização DL-EPR e Prática A da ASTM A 262 (250 vezes de aumento) para um corpo de prova austenitizado à 1010°C por 30 minutos, temperado em óleo e revenido por 6 horas à 550°C*

## 5. DISCUSSÃO

### 5.1. Considerações Gerais

Antes de dar início à discussão e conclusão sobre o efeito do tempo do revenimento sobre a resistência à corrosão intergranular, que é o objetivo principal deste trabalho, discute-se alguns resultados obtidos para todos os tratamentos térmicos. São eles:

- A reprodutibilidade das curvas DL-EPR é bastante satisfatória. Isto pode ser observado nas FIGS. 30 a 46 que apresentam as três curvas para cada caso; nota-se que estas são bastante coincidentes;
- Todas as curvas obtidas apresentam uma característica interessante que é o fato das curvas de reativação apresentarem picos de densidade de corrente de reativação mais altos que as respectivas curvas de ativação, isto é, o pico de densidade de corrente na subida é inferior ao pico de densidade de corrente na descida. Este fenômeno é explicado pelo fato da área do corpo de prova aumentar com o ataque no trecho da ativação, já que este irá ocorrer até uma certa profundidade, como podemos ver na figura 47. Sendo assim, no momento da curva de reativação a área do corpo de prova é sensivelmente maior causando este pico de corrente mais alto (MAGRI, 1995).



*Figura 47: Esquema do aumento da área superficial do corpo de prova que sofre ataque*

- O parâmetro utilizado para a avaliação da resistência à corrosão intergranular com o ensaio DL-EPR é a relação  $I_r/I_a$  (densidade de corrente de reativação sobre densidade de corrente de ativação). No entanto, MAGRI (1995) mostrou a partir do levantamento de curvas de polarização

potenciodinâmicas, que um segundo pico de densidade de corrente anódica ( $I_{2,máx}$ ) que surge logo acima do trecho ativo da curva de polarização é um indicativo da ocorrência de regiões empobrecidas em cromo nos aços tipo AISI 410 em solução 1N  $H_2SO_4$ . Além disso, MAGRI (1995) demonstrou que a relação entre  $I_{2,máx}$  e a densidade de corrente crítica (que no presente trabalho é a própria  $I_a$ ) também é um parâmetro que avalia com precisão o grau de sensitização do material. Por tal motivo, no presente trabalho, serão avaliadas as quantidades  $I_r/I_a$  e  $I_{2,máx}/I_a$ .

Depois de calculados os parâmetros para cada curva, foram calculados os valores médios e desvios padrão com os quais se construíram os gráficos  $I_r/I_a$  versus tempo e  $I_{2,máx}/I_a$  versus tempo, para cada temperatura de revenimento.

## 5.2. Revenimento a 500°C

Uma primeira análise feita com as micrografias tiradas nos ensaios da Prática A da ASTM A 262 indicava uma evolução da corrosão intergranular até 3 horas de revenimento, já que é possível observar uma certa profundidade (valetas) no que aparenta ser o contorno de grão da antiga austenita. Para 4 horas de revenimento estas valetas vão perdendo a profundidade e a superfície parece menos atacada, até que a partir das 5 horas de revenimento inicia-se um ataque à matriz como um todo e não somente em regiões localizadas, caracterizando o aparecimento de uma

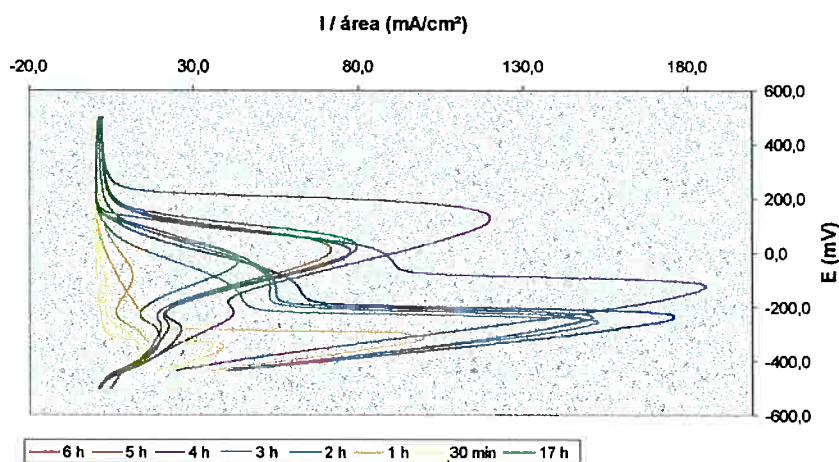
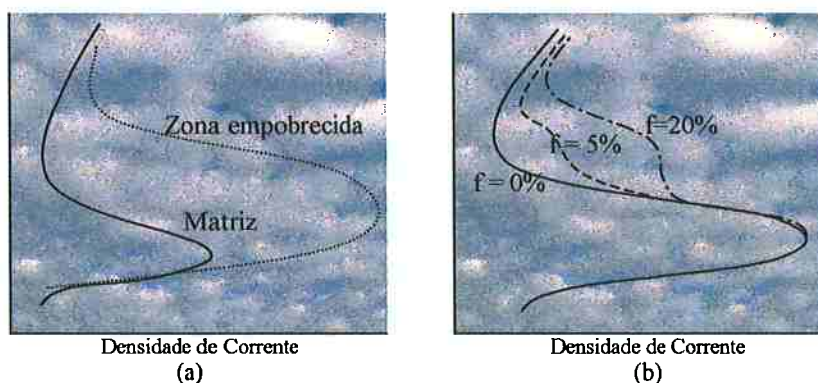


Figura 48: Curvas de polarização DL-EPR obtidas nos corpos revenidos à 500°C

corrosão generalizada. Já o ensaio de 17 horas de revenimento indica erroneamente um corpo de prova sensitizado, já que o ensaio DL-EPR demonstrará que esta amostra está totalmente recuperada.

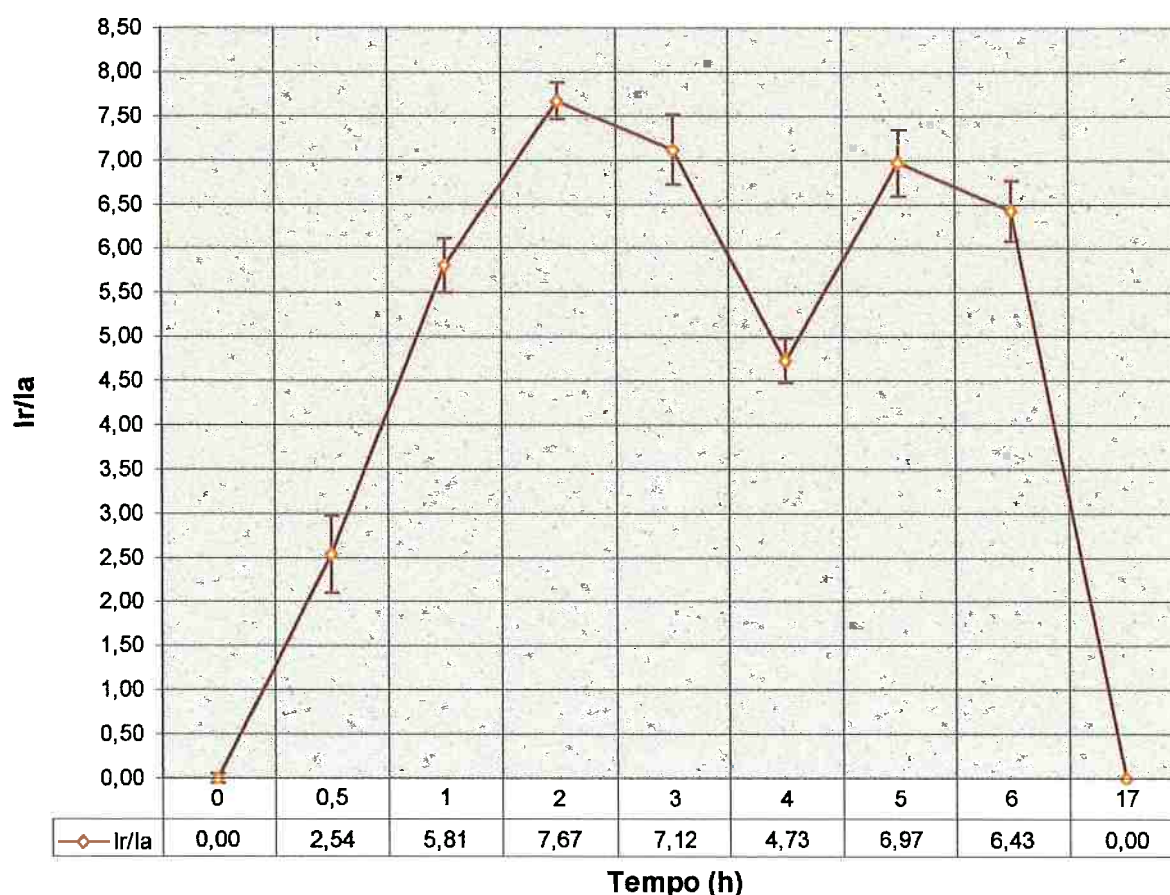
A figura 48 apresenta num mesmo gráfico uma curva DL-EPR para cada tempo de revenimento estudado. Nota-se claramente que existe influência do tempo de revenimento sobre a forma da curva obtida. Seu principal efeito é o aumento gradativo do segundo pico de densidade de corrente anódica na curva de ativação ( $I_{2,m\acute{a}x}$ ). Conforme mencionado anteriormente, este segundo pico é consequência da existência de regiões mais pobres em cromo. Portanto, o tempo de revenimento está de fato diminuindo o teor de cromo de determinadas áreas. Tais áreas são aquelas ao redor dos carbonetos de cromo. No entanto, nos aços martensíticos, os carbonetos precipitam tanto no contorno de grão da antiga austenita quanto nas interfaces das plaquetas de martensita. Isto provavelmente torna a diminuição do teor de cromo mais homoganeamente distribuída, ou seja, a corrosão deixou de ter uma caráter localizado (em contorno de grão) para assumir um caráter mais generalizado. Este efeito do empobrecimento do teor de cromo sobre o  $I_{2,m\acute{a}x}$  pode ser compreendido através da figura 49 (MAGRI, 1995).



*Figura 49: Esquema das curvas de polarização individuais da matriz e zona empobrecida em cromo. (a) Soma das curvas de polarização (b) frações de área de zona empobrecida de 0%, 5%, 20%*

Por sua vez, o parâmetro  $I_r/I_a$  (FIG. 50) indica uma evolução da corrosão intergranular até 3 horas de revenimento até que se observa uma queda que indicaria a recuperação do material. A partir de 5 horas o valor do parâmetro volta a subir até que o corpo de prova revenido por 17 horas apresente uma curva

sem máximos de corrente de ativação ou reativação, isto é, o corpo de prova esta totalmente recuperado.

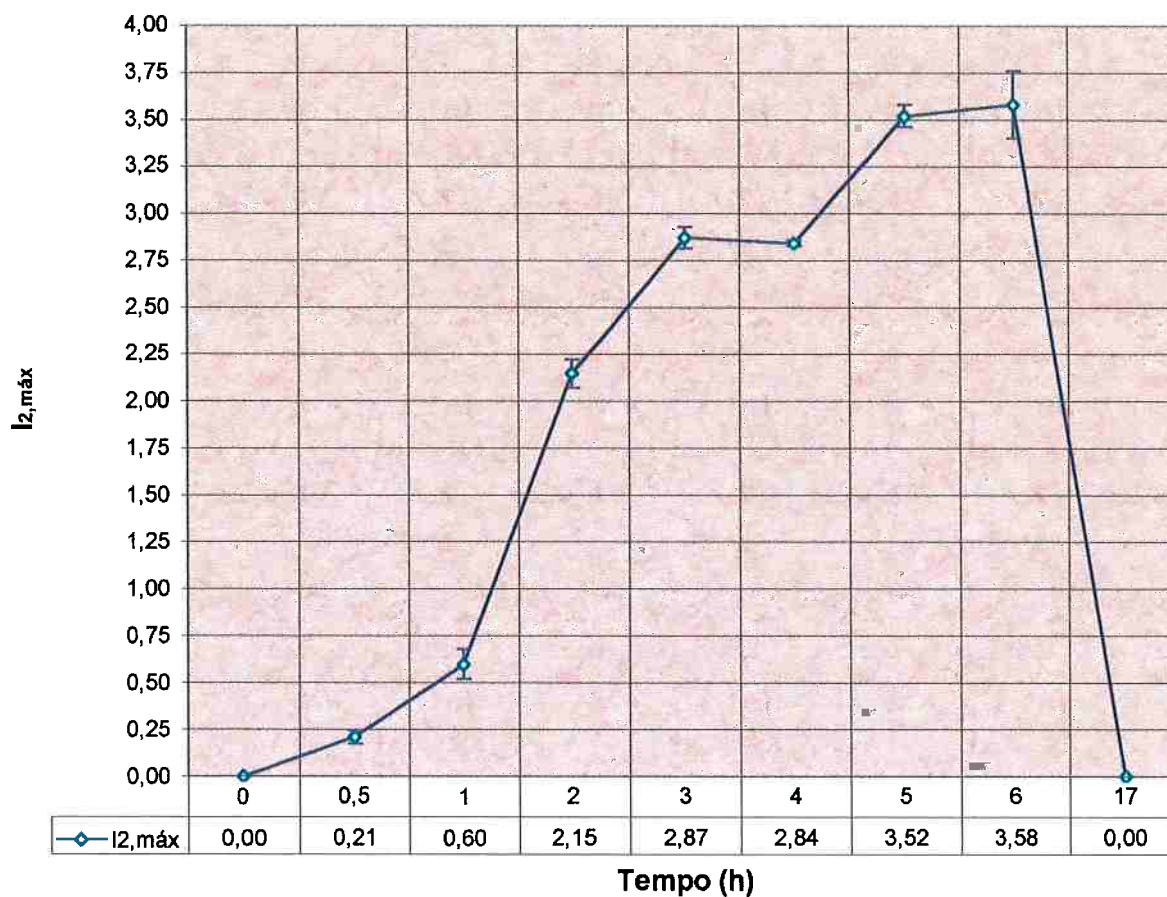


*Figura 50: Valores de Ir/Ia em função do tempo de revenimento para corpos tratados à 500°C*

No caso do estudo do parâmetro  $I_{2,máx}/I_a$  (FIG. 51), novamente notamos a evolução da corrosão intergranular no aço até se observar uma estagnação no intervalo entre 3 e 4 horas, onde estaria acontecendo a recuperação do material, e a partir de 5 horas o parâmetro volta a subir. Também neste caso o parâmetro seria a soma da corrosão intergranular com a corrosão generalizada. Para 17 horas de revenimento, como citado anteriormente, o corpo de prova se apresenta totalmente recuperado.

Neste ponto é importante salientar que a Prática A da ASTM A 262 não é capaz de diferenciar o material recuperado daquele sensitizado, pois como os

carbonetos estão presentes em ambos os casos, a micrografia fica idêntica nos dois casos, já que a Prática A revela a presença dos carbonetos.



*Figura 51: Variação de  $I_{2,máx}/I_a$  em função do tempo de revenimento para corpos tratados à 500°C*

### 5.3. Revenimento a 550°C

De uma forma bem diferente dos corpos de prova revenidos a 500°C, as amostras revenidas a 550°C apresentam resultados bem particulares.

Os resultados das micrografias tiradas nos ensaios da Prática A da ASTM A 262 indicavam

que durante os intervalos de 10 e 20

minutos observa-se a presença de corrosão intergranular, mas a partir de 30 minutos aparecem valas pouco profundas, sugerindo uma leve presença de corrosão intergranular associada à corrosão generalizada

Novamente comprova-se através da figura 52, que o aumento do tempo de revenimento aumenta o  $I_{2,máx}$ , com as mesmas conseqüências já discutidas para a temperatura de 500°C.

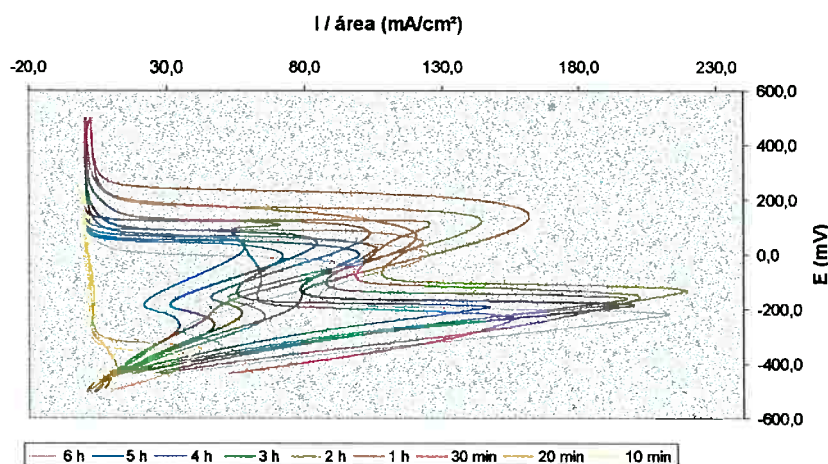


Figura 52: Curvas de polarização DL-EPR obtidas nos corpos revenidos à 550°C

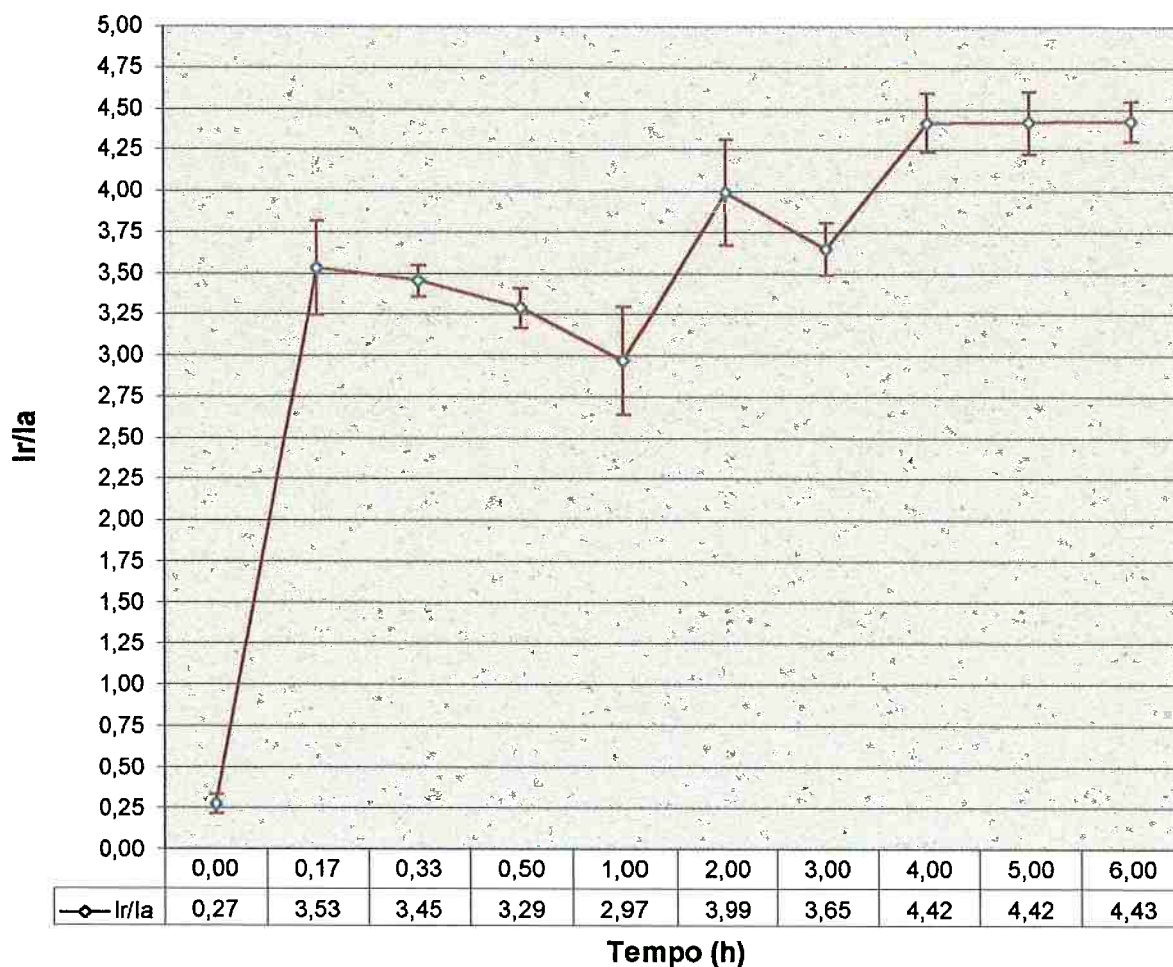
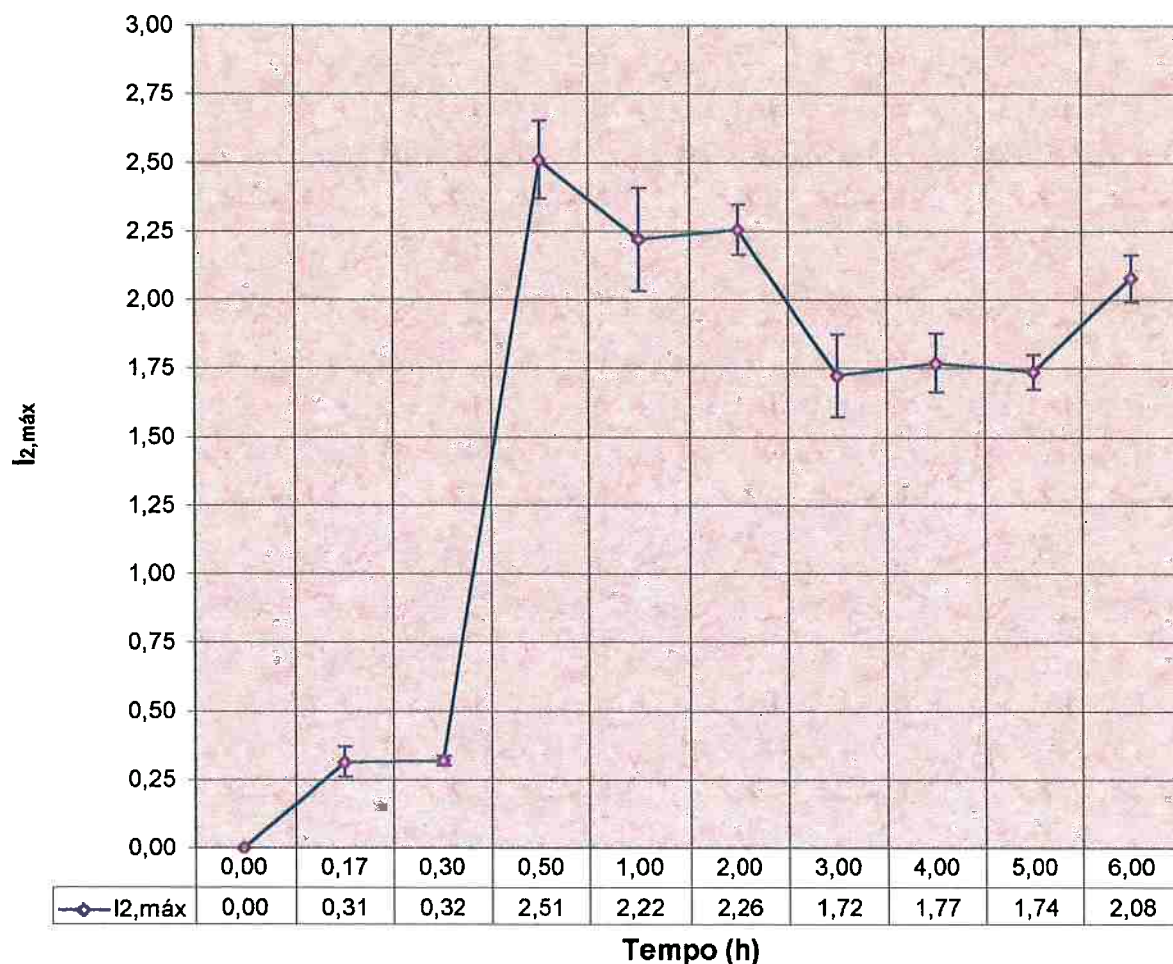


Figura 53: Valores de Ir/Ia em função do tempo de revenimento para corpos tratados à 550°C

No caso do parâmetro Ir/Ia (FIG. 53), observa-se que apesar da Prática A da norma ASTM A 262 indicar uma leve corrosão intergranular para 10 e 20 minutos, o parâmetro Ir/Ia colocou todos os tempos de tratamento térmico praticamente no mesmo nível. Ou seja, neste caso, o parâmetro Ir/Ia não foi capaz de distinguir as diferenças na resistência à corrosão intergranular do material em função do tempo de revenimento, enquanto que a Prática A diferenciou os tempos de 10 e 20 minutos (embora apenas qualitativamente).

Novamente a causa mais provável para este fenômeno é a provável presença da corrosão intergranular somada a corrosão generalizada, o que causa

uma limitação do uso deste parâmetro para medir somente a corrosão intergranular do material.



*Figura 54: Variação de  $I_{2,máx}/I_a$  em função do tempo de revenimento para corpos tratados à 550°*

No caso do estudo do parâmetro  $I_{2,máx}/I_a$  (FIG. 54), nota-se que este parâmetro se adapta melhor à realidade da Prática A da norma ASTM A 262, já que os pontos relativos a 10 e 20 minutos indicam uma leve presença da corrosão intergranular até que a partir de 30 minutos todos os tempos indicam resultados iguais, o que novamente pode ser explicado pela suposta presença da corrosão intergranular se desenvolver junto com a corrosão generalizada.

#### **5.4. Investigação sobre as densidades da corrente $I_a$ e $I_{2,máx}$**

Na tentativa de entender melhor o processo de corrosão predominante em cada máximo de densidade de corrente da curva DL-EPR foram realizados ensaios potenciodinâmicos específicos. Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica com velocidade de varrimento de 1,67 mV/s para corpos de prova polidos metalograficamente (até diamante). Estes corpos de prova foram em seguida observados em microscópio óptico. As condições de polarização foram as seguintes:

➤ Para região de  $I_a$ :

Potencial inicial = potencial de circuito aberto

Potencial final = -200 mV<sub>ECS</sub>

➤ Para a região de  $I_{2,máx}$ :

Potencial inicial = -200 mV<sub>ECS</sub>

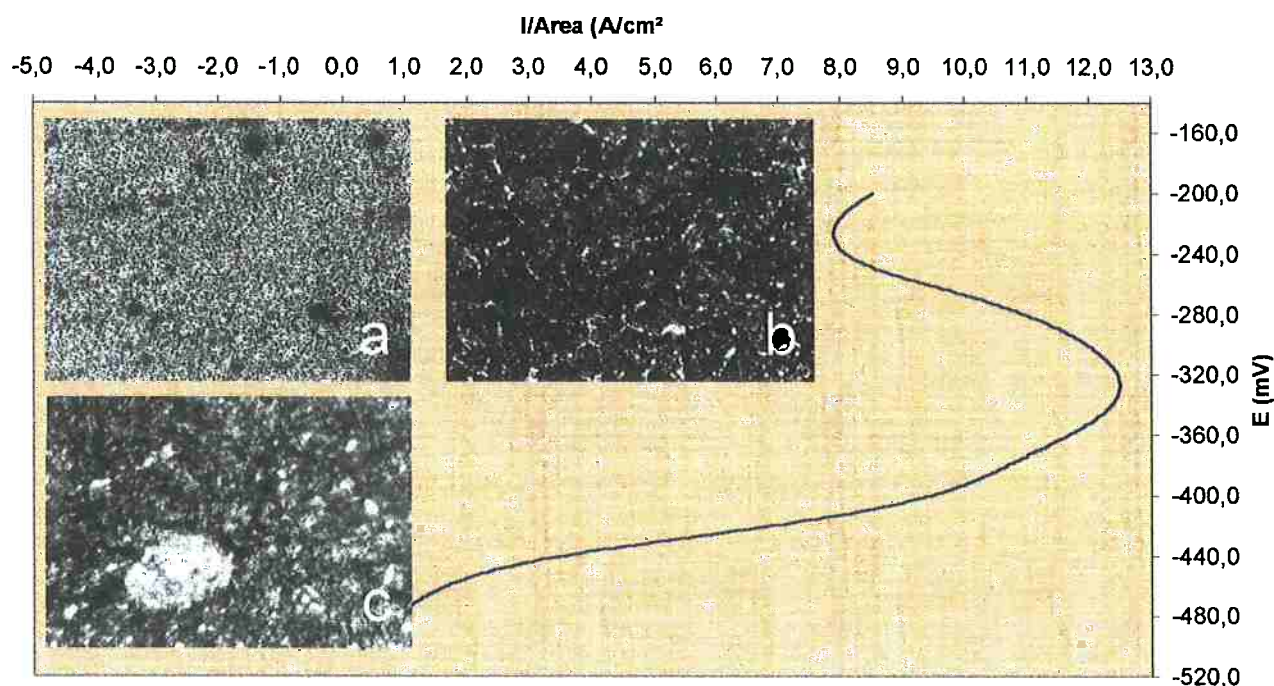
Potencial final = +100 mV<sub>ECS</sub>

A condição escolhida para estes ensaios foi a de revenimento por 2 horas a 500°C. Esta escolha se deu baseada nos valores de  $I_r/I_a$  e  $I_{2,máx}/I_a$  obtidas, que mostram uma condição de evolução da corrosão intergranular e que ainda não sofreu a recuperação.

##### **5.4.1. Estudo do primeiro máximo de densidade de corrente da curva de polarização ( $I_a$ )**

Nota-se nas micrografias da figura 55 que a matriz é fortemente atacada quando o corpo de prova é submetido aos potenciais relativos ao primeiro máximo de densidade de corrente, indicando que não há um ataque localizado nos contornos de grão. Um ponto interessante a ser observado é a presença de

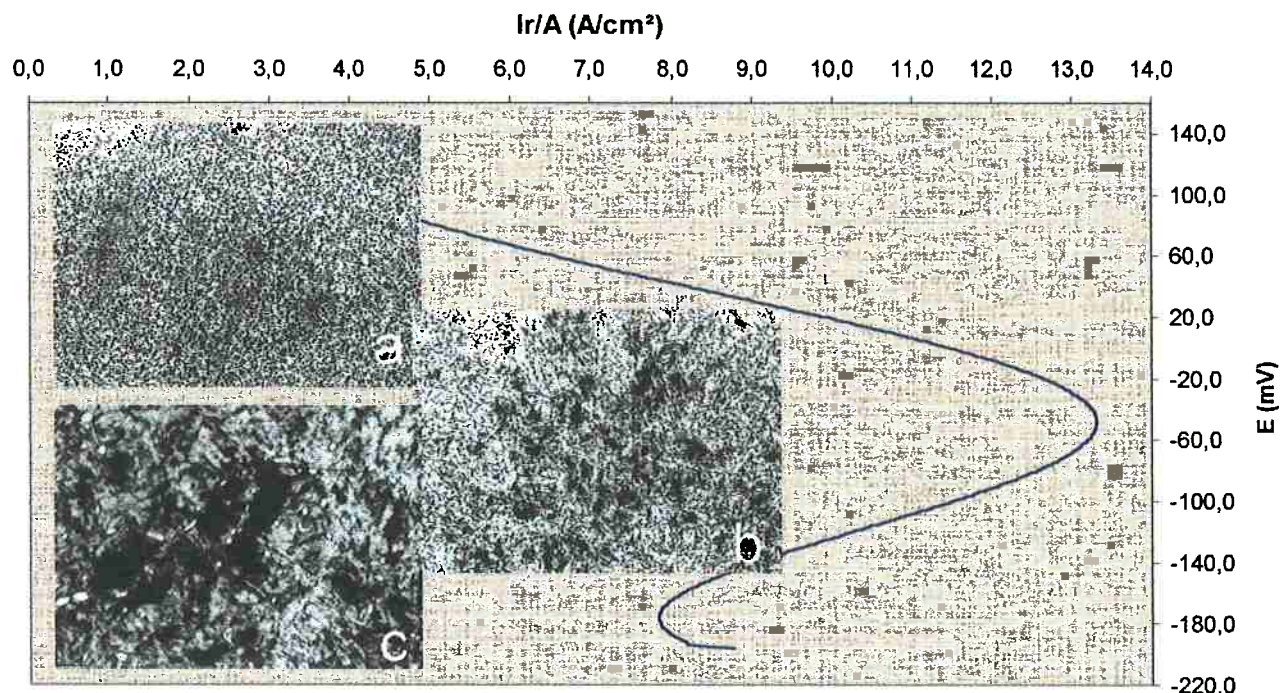
carbonetos (pontos brancos nas fotografias b e c) que não foram atacados. Estes carbonetos receberão uma atenção maior nos próximos itens.



*Figura 55: Ensaio potenciodinâmico realizado no primeiro máximo de densidade de corrente da curva de ativação com corpo de prova revenido por 2 horas. a) 16x b) 250x c) 630x*

#### 5.4.2. Estudo do segundo máximo de densidade de corrente da curva de polarização ( $I_{2,máx}$ )

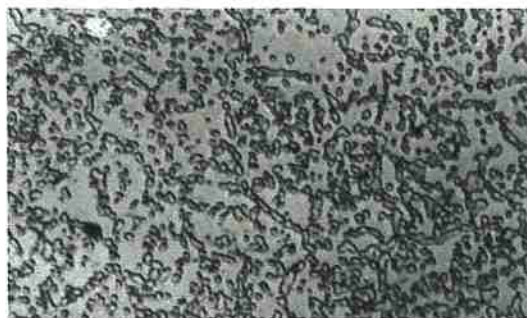
Com o ensaio potenciodinâmico realizado no segundo máximo de densidade de corrente da curva de ativação (FIG. 56), observou-se um comportamento diferente daquele observado no primeiro máximo. Observou-se um processo de corrosão localizada em algumas regiões (semelhante a pites), o que pode ter contribuído para o elevado valor da densidade de corrente observado. Além disso, a superfície sofreu um ataque do tipo metalográfico, revelando a matriz martensítica e a presença de carbonetos (já observados na figura 55 b e c).



*Figura 56: Ensaio potenciodinâmico realizado no segundo máximo de densidade de corrente da curva de ativação com corpo de prova revenido por 2 horas. a) 16x b) 250x c) 630x*

#### 5.4.3. Estudo dos carbonetos

Através dos ensaios potenciodinâmicos dos itens 5.4.1 e 5.4.2, foi observada a presença de carbonetos relativamente grandes na matriz martensítica do aço. Para esclarecer a origem destes carbonetos foi realizada uma micrografia do material AISI 420 tal como recebido (FIG. 57). A microestrutura do material provavelmente é de uma matriz ferrítica com vários carbonetos (alguns formando uma rede, sugerindo o antigo contorno de grão da austenita e outros distribuídos pela matriz) típica de material recozido.



*Figura 57: Caracterização do material como recebido, ataque com Nital – 250 vezes de aumento*

Comparando-se esta microestrutura com a obtida nas FIGURAS 55 e 56, conclui-se que os carbonetos observados neste material na condição revenida são carbonetos que não foram dissolvidos no tratamento de austenitização realizado.

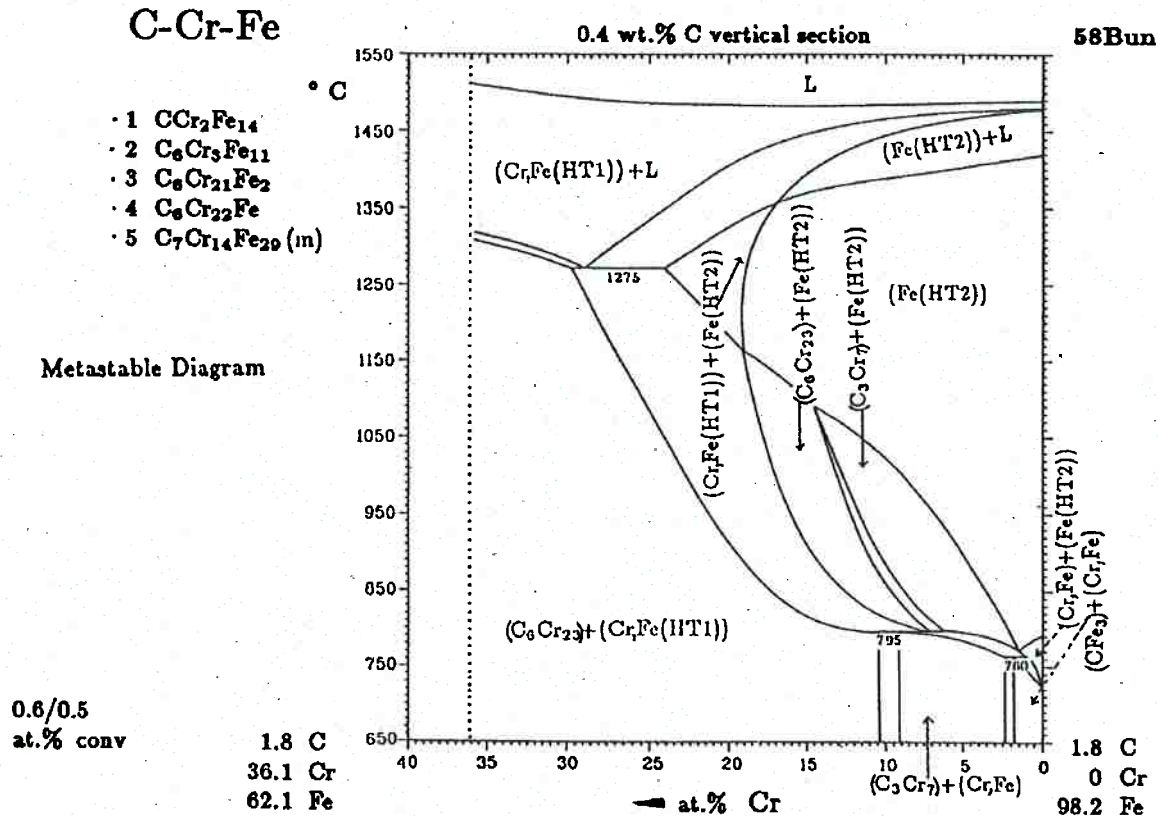
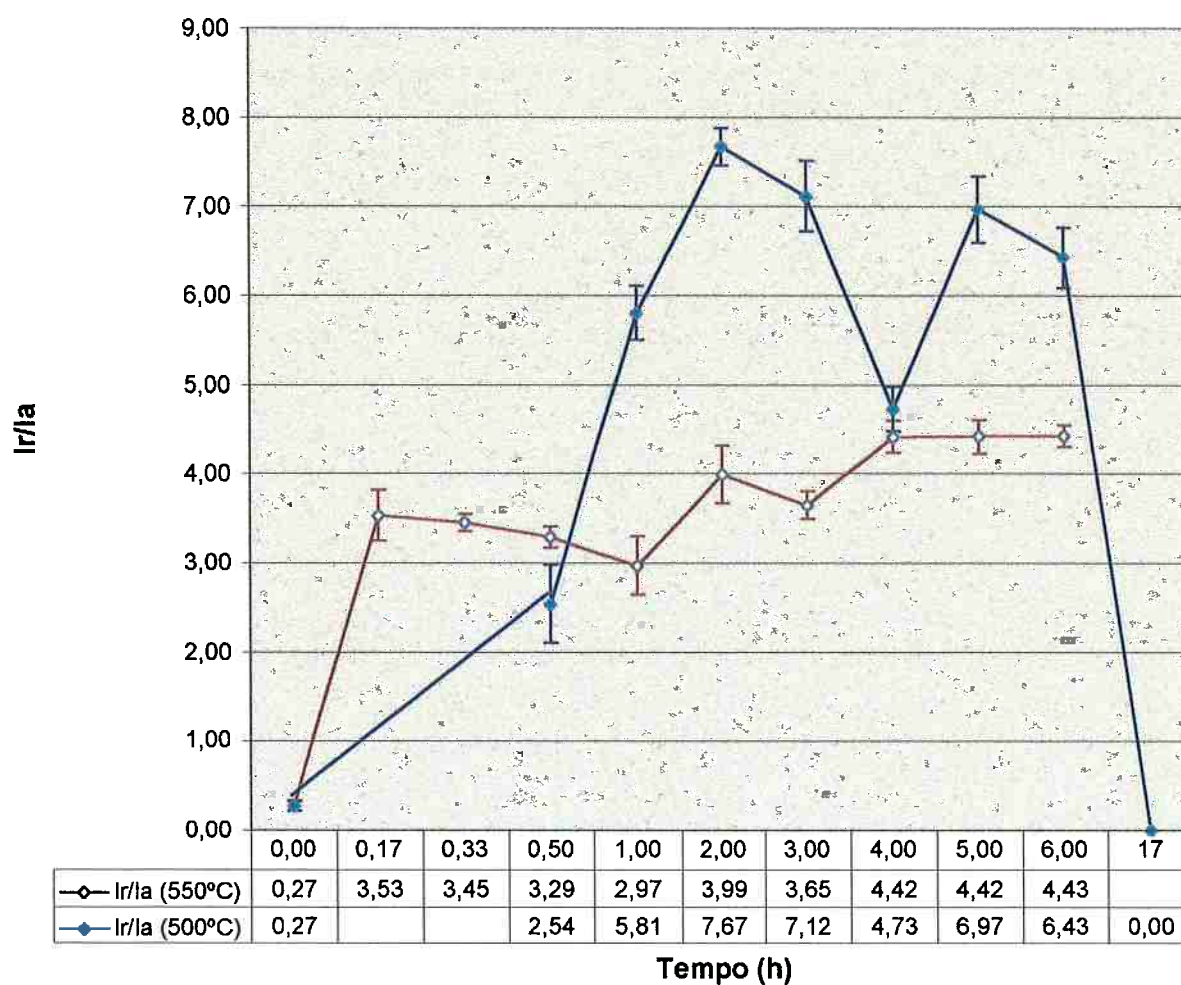


Figura 58: Diagrama de fase Fe-Cr-0,4% C para temperatura de 1000°C

Consultando-se o diagrama de equilíbrio da figura 58 nota-se que para o sistema Fe-Cr-0,4% C, as fases estáveis na temperatura de 1010°C são a austenita e o carboneto  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Isto também leva à conclusão que os carbonetos presentes no material revenido são os originais que não foram dissolvidos, com a possibilidade de formação e/ou crescimento de carbonetos  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

### 5.5. Comparação dos tratamentos a 500°C e 550°C

Para que possa ser feita uma comparação direta entre as duas temperaturas de revenimento estudadas, segue abaixo os parâmetros  $I_r/I_a$  e  $I_{2,máx}/I_a$  encontrados para cada temperatura, mas apresentados no mesmo gráfico.



*Figura 59: Comparação dos resultados obtidos nas temperaturas de 500°C e 550°C para o parâmetro  $I_r/I_a$*

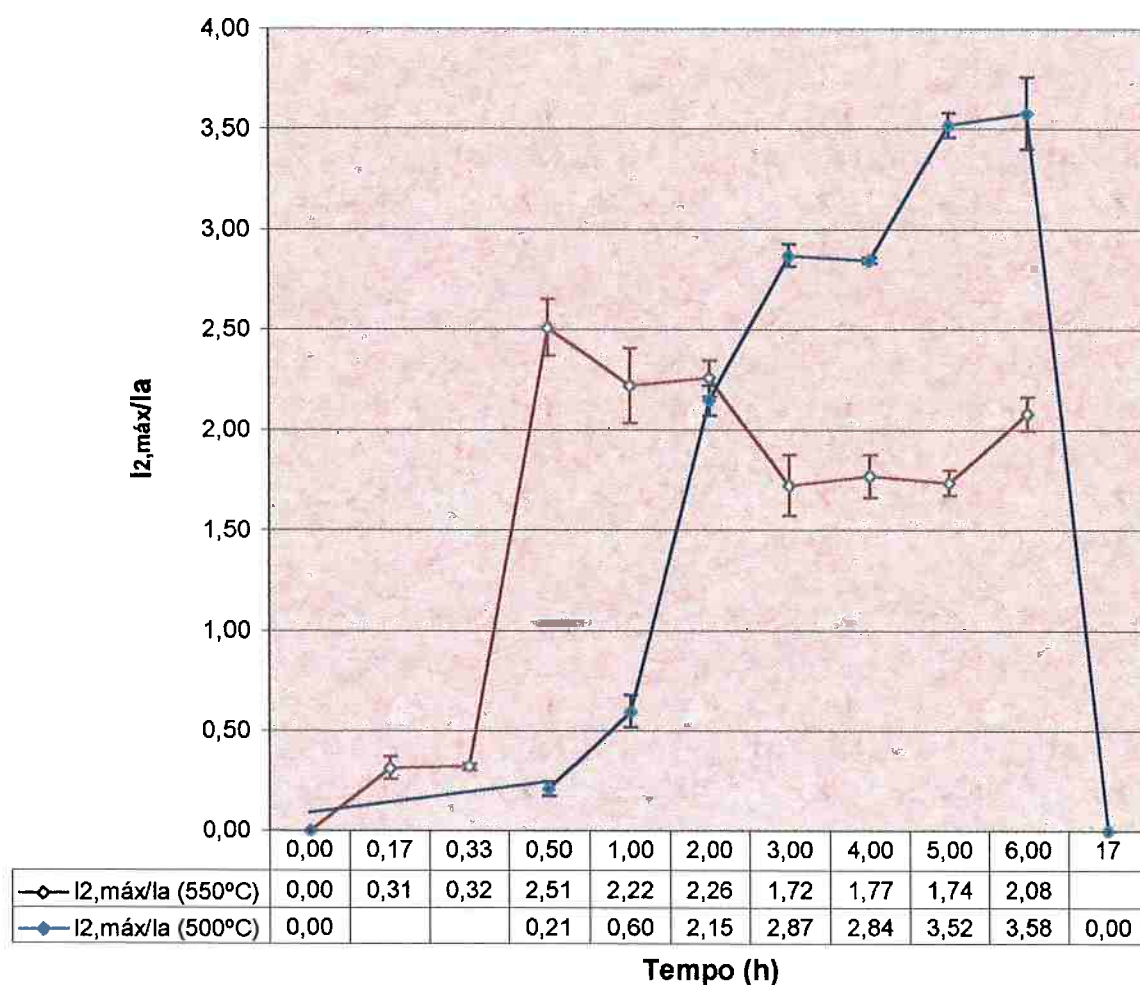


Figura 60: Comparação dos resultados obtidos nas temperaturas de 500°C e 550°C para o parâmetro  $I_{2,máx}/I_a$

A comparação dos parâmetros  $I_r/I_a$  e  $I_{2,máx}/I_a$ , para as duas temperaturas, mostra que os valores obtidos para 500°C são maiores, mas os picos de máxima densidade de corrente observados para 550°C nas curvas DL-EPR (somente o  $I_r$  e  $I_a$ ), são superiores. Uma possível explicação para tais resultados é a observação de maior corrosão intergranular no material revenido à 500°C enquanto que a corrosão generalizada somada à corrosão intergranular fornece uma perda total de material maior para a temperatura de 550°C, mas a contribuição da corrosão intergranular é menor do que aquela observada à 500°C. Um fato que concorda com esta hipótese é a forte corrosão generalizada observada nas micrografias obtidas com a Prática A para a temperatura de 550°C comparativamente àquela de 500°C.

Pode-se comparar os resultados das Figuras 59 e 60 com a Figura 15 apresentada na revisão bibliográfica deste trabalho. A Figura 15 apresenta os resultados de perda de massa obtidos por TRUMAN (1976) para um aço 13,22%Cr – 0,29%C ensaiado a 10% de ácido nítrico a 20°C por 1 hora.

Observa-se que, a perda de massa mostrou uma maior sensitização para a temperatura de 550°C e os ensaios eletroquímicos para a de 500°C.

Para 500°C, o progresso da sensitização seguida de recuperação foi observada para tempos semelhantes na perda de massa, bem como nos ensaios eletroquímicos.

No caso da temperatura de 550°C, a perda de massa mostra que a sensitização é máxima para aproximadamente 0,3 h. Este resultado se aproxima daquele obtido com o parâmetro  $I_{2máx}/I_a$ , sendo que o parâmetro  $I_r/I_a$  não conseguiu mostrar este progresso da sensitização com o tempo de tratamento térmico: todos os tratamentos apresentaram  $I_r/I_a$  semelhantes. Por sua vez, nenhum destes dois parâmetros eletroquímicos conseguiu mostrar o processo de recuperação do aço a 550°C, e a perda de massa mostra claramente que antes de 3 horas de tratamento o aço já está totalmente recuperado.

## **6. CONCLUSÃO**

As principais conclusões deste trabalho são as seguintes:

- É possível identificar o processo de sensitização para o aço AISI 420 pela técnica DL-EPR.
- A Prática A da norma ASTM A 262 não é capaz de separar amostras recuperadas daquelas sensitizadas.
- A sensitização a 500°C pode ser totalmente recuperada. Tratamentos de 17 h apresentam estrutura totalmente recuperada. Este comportamento é facilmente observado pela técnica DL-EPR. A Prática A identifica erroneamente este material como sensitizado .
- A sensitização a 550°C só pode ser detectada para os tempos de revenimento de 10 e 20 minutos através da prática A e do parâmetro  $I_{2,max}/I_a$ . A partir de 30 minutos não é possível identificar os mecanismos de corrosão que estão atuando já que os valores de todos os parâmetros apresentam valores próximos e a prática A indica corrosão generalizada.
- O parâmetro  $I_r/I_a$  não se mostrou adequado para avaliar a temperatura de 550°C, já que os valores são próximos para todos os intervalos de tempo usados, chegando inclusive a ser incoerente com a prática A e com o parâmetro  $I_{2,max}/I_a$ .
- Este trabalho permitiu constatar que a técnica DL-EPR aplicada ao aço AISI 420 muito sensitizado apresenta algumas limitações. Esta técnica originalmente foi desenvolvida para aços inoxidáveis austeníticos da série 3XX, sua aplicação ao aço AISI 410 (MAGRI, 1995) exigiu algumas modificações do eletrólito: diminuição da temperatura e a não adição de tiocianato de potássio. Talvez, para sua aplicação ao aço AISI 420 seja

necessário estudar mais algumas modificações do eletrólito para que se consiga identificar o mecanismo de sensitização sem interferência da corrosão generalizada e assim obter-se parâmetros que de fato quantifiquem a corrosão intergranular do material.

## **7. 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). 1988c. *Standard methods for determining the average grain size*; E. 112-85 Philadelphia. Section 3, v. 03.01 p. 277-301;
- BUNGARDT, K.; KUNSE, E.; HORN, E. *Untersuchungen uber den Aufbau des Systems Eisen-Chrom\_Kohlenstoff*, 193-203, 1958;
- 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 stainless steels*. Corrosion science, Oxford, v.8, n.1, p.9-18, 1968b.
- FUJI, A. et al. *Stress corrosion cracking susceptibility of high strength 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;
- HAWSER, 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.; *Potenciodynamic 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;
- SOARES, L.; *Corrosão Intergranular em aço inoxidável martensítico AISI 420*, 1996;
- 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 eletrochemical reactivation method*. Corrosion Engineering, Tokyo, v.29, p.163-169, 1980.