

APLICAÇÃO DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA PARA AVALIAÇÃO DE DIFERENTES GRAUS DE SENSITIZAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS¹

Fernanda M. Sousa²
Adriana D. Barbosa³
Jose Antônio N. Carvalho⁴
Luiz C. Cândido⁵

Resumo

Este trabalho teve como finalidade avaliar o grau de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos AISI: 430; 439; 444 e um tipo modificado (P430). Os ensaios consistiram em variar as condições do tratamento térmico, ou seja, as amostras foram submetidas a temperaturas de 900°C e 950°C por tempos de 10 e 20 minutos, com resfriamentos em forno, ao ar, em água, óleo e nitrogênio líquido. Os resultados foram obtidos empregando-se as técnicas de ensaios de corrosão intergranular, Prática W (NORMA ASTM A 763-93) e utilizando o método de reativação potenciodinâmica na versão “Double Loop” (DL-EPR). Observou-se que em condições de resfriamentos mais lentos ocorreu maior grau de sensitização para os aços AISI 430 e P430. No entanto, nos outros aços não detectou-se precipitação de carbonetos em contorno de grão.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis ferríticos; Sensitização; Técnicas eletroquímicas.

APPLICATION OF DIFFERENT ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES FOR EVALUATION OF THE CONDITIONS OF SENSITIZATION OF FERRITICS STAINLESS STEELS

Abstract

The degree of sensitization in ferritics stainless steels AISI: 430; 439; 444 and an altered type, P430, was evaluated by electrochemical reactivation method DL-EPR (cyclical polarization with double loop) and by techniques of intergranular corrosion, W Practice (ASTM 763 – 93). The samples of stainless steel were treated at 900°C and 950°C (in times of 10 and 20 minutes) and cooled at different rates in the furnace, to air, in water, in oil and liquid nitrogen. The results of the DL-EPR test show that the sensitization degree varies in function of cooling. The steel P430 has presented bigger sensitization degree during the slow cooling.

Key words: Ferritics stainless steels; Sensitization; Electrochemical techniques

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Aluna de Iniciação Científica do Curso de Eng. Metalúrgica – DEMET/Escola de Minas/UFOP; fernanda@metalurgia.em.ufop.br

³ Eng. Controle e Automação; Mestranda da REDEMAT/UFO; didinizz@yahoo.com.br

⁴ Eng. Metal.; M.Sc. – ACESITA S.A.; jancarvalho@acesita.com.br

⁵ Membro da ABM; Eng. Metal; M.Sc.; D.Sc.; Prof. Adjunto do Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais/Escola de Minas/UFOP – REDEMAT; candido@em.ufop.br

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis se caracterizam por um teor de mínimo de aproximadamente 10,5 % (peso) de cromo em sua composição e por isso possuem uma maior resistência à corrosão em relação a outros aços. Esta resistência à corrosão se deve fundamentalmente à capacidade que possuem de formarem um filme passivo em ambientes oxidantes. Os aços inoxidáveis ferríticos (AIF) são ligas que contêm entre 10,5% e 30% de cromo⁽¹⁾ o que lhes confere uma resistência à corrosão normalmente maior que dos martensíticos, mas inferior a dos austeníticos. Estes aços apresentam excelente resistência à corrosão sob tensão e boa resistência à corrosão generalizada, por pite e frestas quando se aumenta o teor de cromo das ligas.⁽²⁾ Os aços inoxidáveis ferríticos sofrem sensibilização quando submetidos a temperaturas em torno de 925°C e posterior resfriamento. Independente do resfriamento a que o material é submetido, seja em água ou ar, não é possível impedir a precipitação dos carbonetos de cromo em contornos de grão.⁽³⁾ Os aços inoxidáveis ferríticos contendo teores reduzidos de carbono e nitrogênio, não sofrem sensibilização após resfriamento rápido em temperaturas superiores a 925°C.⁽⁴⁾ O mecanismo que melhor explica a suscetibilidade a corrosão intergranular dos AIF é a teoria de empobrecimento do teor de cromo nas vizinhanças de precipitados de carbonetos de cromo.^(5,6) A Prática W da Norma ASTM A763⁽⁷⁾ apresenta os procedimentos do ensaio para avaliar o grau de sensibilização em meio contendo ácido oxálico.

Empregou-se nesse trabalho o método de Reativação Potenciodinâmica por Duplo Loop (DL-EPR) para avaliar o grau de sensibilização dos aços estudados.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material foi recebido na forma de chapas com espessura de aproximadamente 1 mm. A Tabela 1 apresenta a composição química dos aços analisados.

Tabela 1 – Composição química dos aços (% peso).

AÇOS	C	Cr	Mo	Nb	Ti	Ni	Mn	Si	P	S
P430 ^(*)	0,024	16,160	0,019	0,026	0,106	0,170	0,260	0,350	0,028	0,002
AISI 444	0,009	17,680	1,810	0,170	0,140	0,200	0,140	0,360	0,027	0,002
AISI 430	0,049	16,160	0,016	0,016	0,010	0,200	0,400	0,310	0,028	0,002
AISI 439	0,010	17,230	0,020	0,190	0,180	0,180	0,170	0,440	0,025	0,001

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

Foram cortadas amostras quadradas de aproximadamente 80 mm de lado e amostras circulares com diâmetro de 10 mm. As amostras do aço P430 e AISI 430 sofreram tratamento térmico a 900°C e os aços AISI 439 e AISI 444 a 950°C, durante 10 e 20 minutos, com resfriamentos em forno, ar, óleo, água e nitrogênio líquido. Todas as amostras, após o tratamento térmico foram lixadas até a lixa de granulometria 600#.

Os ensaios em ácido oxálico foram realizados segundo os procedimentos da Prática W da norma ASTM A763. As amostras foram atacadas eletroliticamente em solução aquosa contendo 10% H₂C₂O₄.2H₂O (ácido oxálico), preparada com água destilada e reagente padrão analítico, a uma densidade de corrente de 1 A/cm², durante 90s. Após os ensaios os corpos-de-prova (CPs) foram analisados em microscópio óptico e fotografados.

Os ensaios eletroquímicos foram feitos em um potenciostato/galvanostato PAR, modelo 273A. O método DL-EPR foi realizado utilizando-se aproximadamente 300ml de solução aquosa aerada, contendo 0,5M H₂SO₄, preparada a partir de reagente padrão analítico e água destilada, a temperatura ambiente. Foram utilizados uma célula plana, com eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), e um contra-eletrodo de platina. As amostras foram lixadas e desengraxadas imediatamente antes de serem imersas no eletrólito, onde permaneceram por 5 minutos estabilizando o potencial de corrosão. O material foi polarizado anodicamente a partir do potencial de corrosão (E_{cor}) até 300 mV_{ECS} (zona de passivação). Posteriormente, fez-se a reversão até o potencial de corrosão do sistema aço/meio. Tanto na ativação quanto na reversão a velocidade de varredura empregada foi de 1,67 mV/s. A área ensaiada das amostras foi de 1 cm². Ao término dos ensaios foram obtidos os valores de densidade de corrente máxima I_a (processo de ativação), e a densidade de corrente máxima I_r (processo de reversão). O grau de sensitização (GS) foi obtido através do quociente entre os dois máximos de densidade de corrente, I_r/I_a . Essa técnica é abordada em maior profundidade por Wolyne⁽⁸⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1-4 mostram fotomicrografias de CPs dos aços P430 e AISI 430 submetidos a tratamentos térmicos a 900°C durante 10 minutos, após emprego da Prática W. As amostras resfriadas ao ar (Figura 1 e 2) e água (Figura 3 e 4) apresentaram resultados com ataques diferentes, onde alguns contornos de grão apresentaram maior incidência de precipitados em toda sua extensão, alguns em menor proporção e outros uma quantidade mínima.

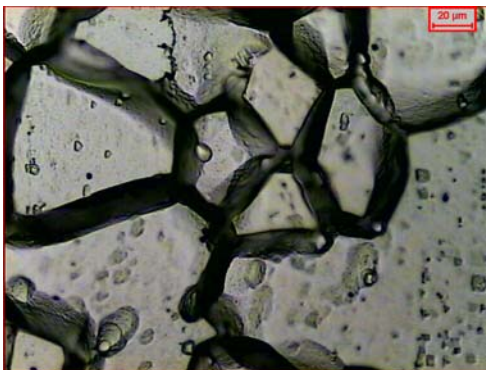


Figura 1 - Microestrutura de um aço P430; 900°C - 10 minutos; resfriamento ao ar; após Prática W; 500X.

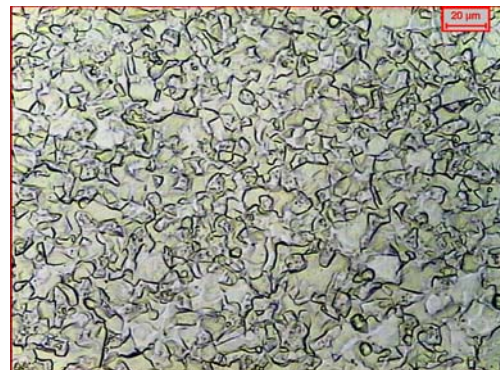


Figura 2 - Microestrutura de um aço AISI 430; 900°C - 10 minutos; resfriamento ao ar; após Prática W; 500X.

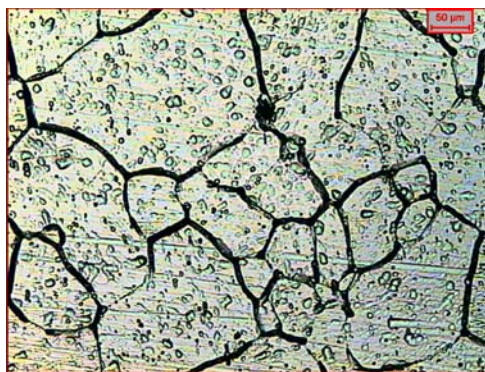


Figura 3 - Microestrutura de um aço P430; 900°C - 10 min. resfriamento em água; após Prática W; 200X.

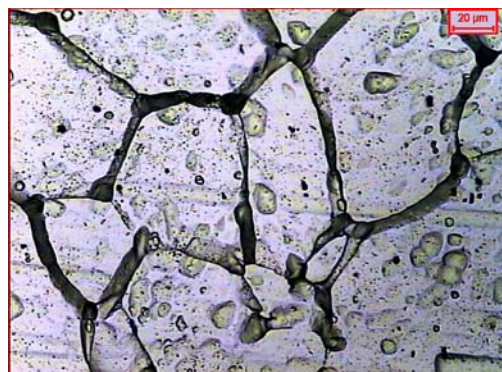


Figura 4 - Microestrutura de um aço P430; 900°C - 10min. resfriamento em água; após Prática W; 500X.

Nota-se na Figura 1, a existência de valas devido ao ataque em decorrência da precipitação de carbonetos de cromo, que da mesma forma foi constatado para o resfriamento em água. Este comportamento também foi observado por Giraldo et al.⁽¹⁰⁾ que utilizaram um aço inoxidável ferrítico UNS S43000, tratado termicamente a 1.200°C, durante 20 minutos. Observaram que o resfriamento em água, Figuras 3 e 4, revelou grãos de ferrita recristalizados, com contornos de grão atacados em diferentes intensidades na mesma amostra; alguns dos contornos apresentaram valas profundas, outras mais rasas e ainda algumas com apenas um leve ataque. Outra característica importante, é que não encontraram nenhum grão totalmente envolvido por valas. Eles notaram que o resfriamento em água produziu microestruturas totalmente ferríticas.

Giraldo et al.,⁽⁹⁾ observaram também que, para o resfriamento ao forno, foram encontradas valas nos contornos de grão da ferrita e nos contornos ferrita/austenita, o que indicava a ocorrência de precipitação de carbonetos de cromo. Além disso, no caso do resfriamento ao forno, encontraram grãos totalmente envolvidos por valas, o que justificou o encaminhamento das amostras para outras práticas (X, Y ou Z), visto que, as já ensaiadas pela Prática W não seriam aceitas pelos critérios da Norma ASTM A763-93. Para o caso de resfriamento em água, notou-se um ataque intermediário entre os resfriamentos ao ar e ao forno no aço P430. Já o aço AISI 430, para ambos resfriamentos (ar e água), apresentou um ataque intenso, o que dificultou uma análise mais detalhada da microestrutura. No caso dos aços AISI 439 e 444 não foi observado ataque intergranular.

Observou-se que as amostras, após a Prática W, apresentaram intensidades de ataque diferenciadas, o que indica a presença de diferentes quantidades de carbonetos de cromo precipitados em contornos de grão, porém, pouco se pode concluir sobre o grau de sensitização das amostras. Para isso, foram realizados ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética do tipo Duplo *Loop* (método DL-EPR), dos quais, alguns resultados estão apresentados nas Figuras 5-9. No entanto, em alguns casos observou-se a ocorrência de dois máximos de densidade de corrente. Giraldo et al.⁽¹⁰⁾ também observaram esse comportamento, porém empregaram aquecimento a 600°C. As curvas para o aço do tipo AISI 444 e AISI 439, em duas condições extremas de resfriamento, forno e nitrogênio líquido mostraram que não ocorreu o aparecimento do segundo “joelho” na curva durante a reversão, portanto, ausência de I_r . Pode-se considerar que praticamente não houve sensitização para ambos os aços. Esse fato pôde ser comprovado com emprego da Prática W (ataque com ácido oxálico). A Tabela 2 mostra valores do grau de sensitização para os sistemas analisados.

A Figura 5 mostra que ocorreu sensitização no aço P430, resfriado ao forno; isso pode ser notado pela existência da densidade de corrente de reativação, I_r . Comportamento semelhante também foi observado em condições de resfriamento ao ar e em óleo. O maior grau de sensitização pôde ser constatado no resfriamento ao forno (10 minutos) e ao ar (20 minutos), Tabela 2.

O aço P430 resfriado em água (Figura 6), apresentou grau de sensitização próximo ao resfriamento em nitrogênio. Para o tempo de 10 minutos em ambos resfriamentos não foi observada a sensitização, já para o tempo de 20 minutos, tanto para o resfriamento em água quanto para o resfriamento em nitrogênio, foi constatada a sensitização, um pouco maior para o nitrogênio que para a água o que reforça a teoria da instabilidade ocorrida durante o resfriamento em nitrogênio líquido.

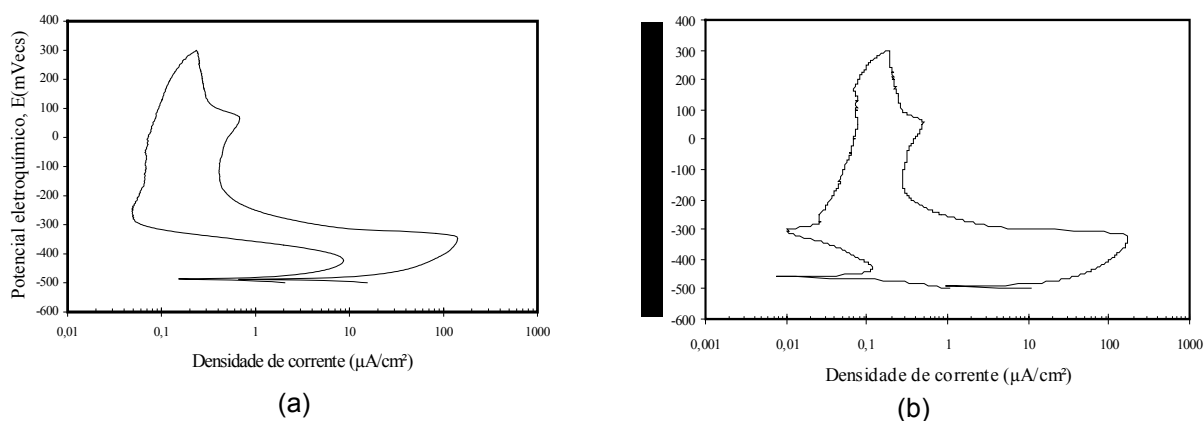


Figura 5 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H_2SO_4 ; resfriamento ao forno após aquecimento a $900^\circ C$ durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

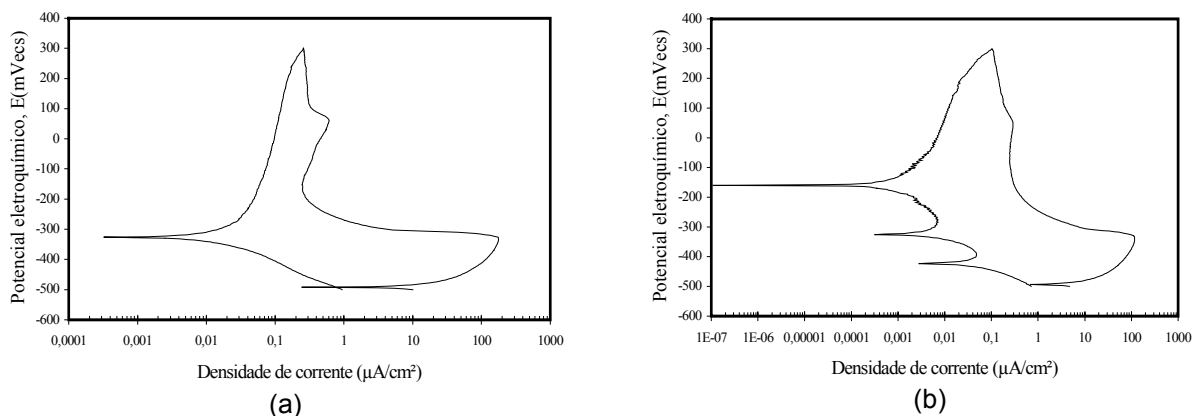


Figura 6 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H_2SO_4 ; resfriamento em água após aquecimento a $900^\circ C$ durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

O grau de sensitização, GS, para o aço AISI 444, após tratamento térmico, não foi observado em todos resfriamentos durante os tempos de 10 e 20 minutos, como exemplificado para um dos resfriamentos (Figura 7).

Para o tempo de tratamento térmico de 10 minutos e resfriamento ao forno (Figura 8), o aço AISI 430 obteve resultado semelhante de sensitização para os resfriamentos ao ar, óleo, água e nitrogênio líquido. Também foi observado esse comportamento após tratamento térmico durante o tempo de 20 minutos para todos resfriamentos do aço AISI 430. É importante ressaltar que o maior grau de sensitização foi observado no resfriamento em nitrogênio líquido, o que reforça a instabilidade ocorrida durante esse ensaio, que também foi constatada no aço P430.

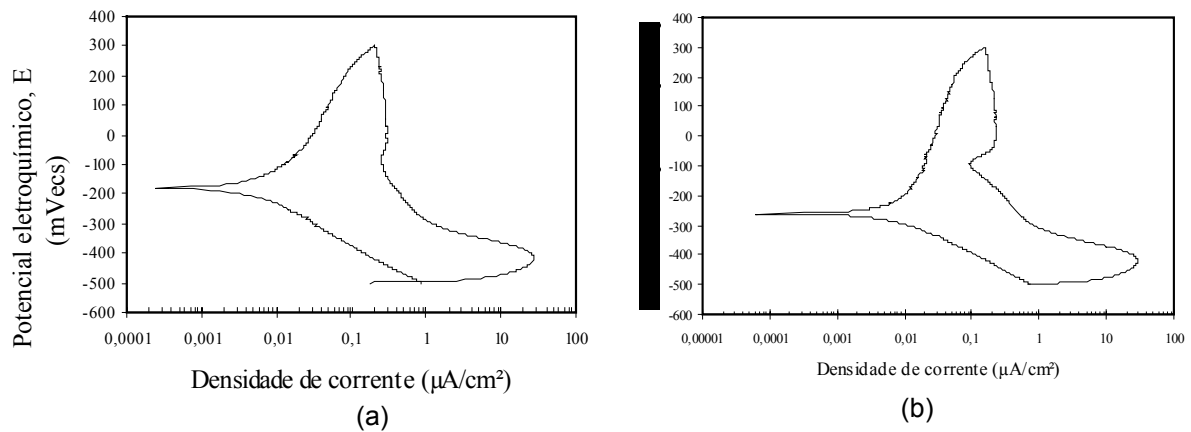


Figura 7 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 444 / 0,5M H_2SO_4 ; resfriamento ao forno após aquecimento a $950^\circ C$ durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

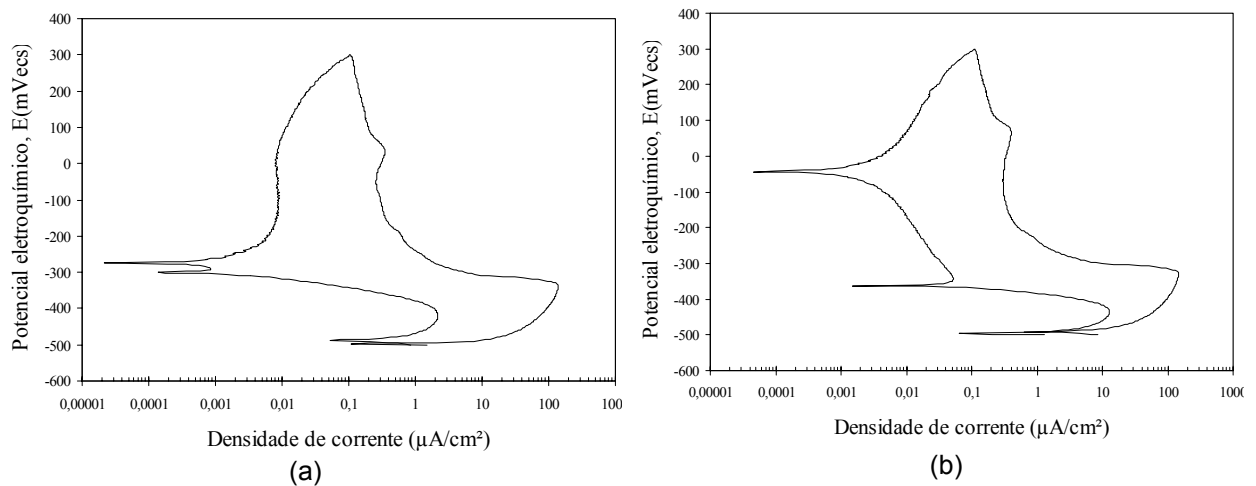


Figura 8 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H_2SO_4 ; resfriamento ao forno após aquecimento a $900^\circ C$ durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

Assim como o aço AISI 444, o aço AISI 439, após tratamento térmico a $950^\circ C$, em todos resfriamentos durante os tempos de 10 e 20 minutos, não foi observado o grau de sensitização, GS. A Figura 9 mostra este resultado com a inexistência do máximo da densidade de corrente de reativação, I_r .

Pode-se observar que o aço P430 apresentou suscetibilidade a sensitização em quase todas as condições de resfriamento e tempo, principalmente com 20 minutos de permanência no forno, quando o aço P430 foi aquecido durante 10 minutos. No entanto, para a mesma condição, porém em 20 minutos obteve-se um valor de GS baixo, inclusive inferior aos outros meios. Provavelmente, devido a uma recuperação da resistência à corrosão intergranular do aço. Já o aço AISI 430 apresentou alto grau de sensitização em todas condições de resfriamento que foi submetido durante 20 minutos de tratamento térmico e um valor menor para 10 minutos.

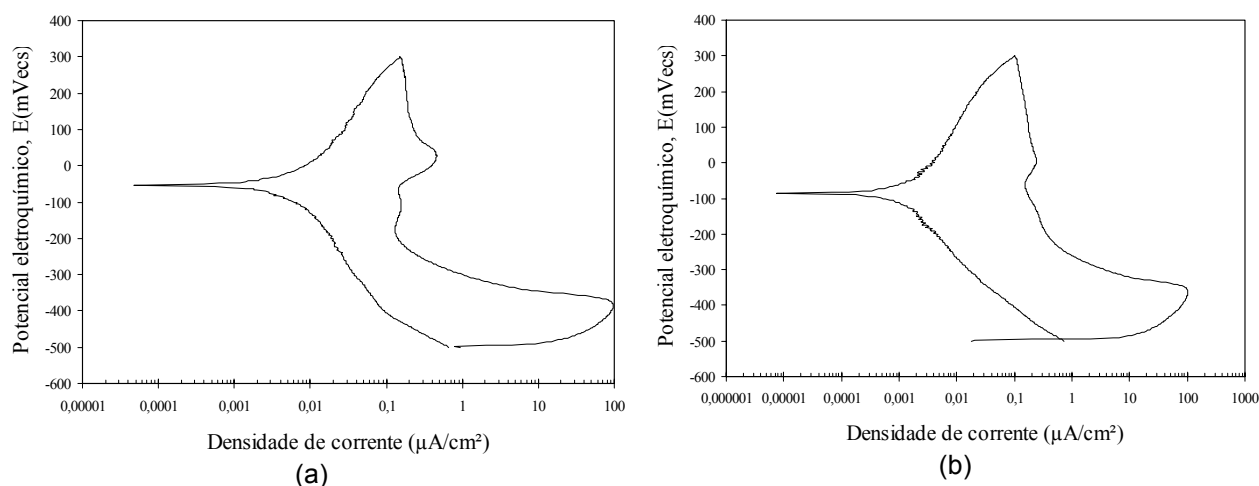


Figura 9 - Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 439 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento ao forno após aquecimento a 950°C durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

Tabela 2 - Graus de sensitização dos aços empregando-se o método DL-EPR; tempos de permanência no forno: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

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

(a)

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

(b)

Giraldo et al.,⁽¹¹⁾ a partir de um aço inoxidável ferrítico do tipo UNS S43000 solubilizado a 1.200°C, resfriado em água, e tratado isotermicamente a temperaturas entre 500°C e 700°C em tempos variados, observaram que a condição solubilizada apresentou um valor de grau de sensitização, $GS = I_r / I_a = 0,0025 \pm 0,0026$. Em temperaturas de 500, 550, 600, 650 e 700°C houve grande variação do GS em função do tempo e temperatura de tratamento térmico. No entanto, a 700°C ocorreu recuperação do aço, indicando baixos valores de GS. No presente trabalho, obteve-se o valor do GS, para o aço P430, com tratamento a 900°C, durante 10 minutos, resfriado ao forno, de 0,0612 e de 0,016 para o aço AISI 430.

Na avaliação do GS através do resfriamento em nitrogênio líquido foi possível constatar que o aço P430 e AISI 430 apresentaram suscetibilidade a sensitização, embora exista dificuldade no sistema de resfriamento devido à atmosfera gasosa presente.

Giraldo et al.⁽¹²⁾ fizeram um estudo para o aço UNS S43000 correlacionando o ensaio de imersão (Prática X – Norma ASTM A763-93) com o ensaio de reativação eletroquímica DL-EPR, onde observaram maior grau de sensitização na faixa de temperatura entre 500 e 650°C. Acima de 700°C notaram que o aço recuperou a resistência à corrosão intergranular. No entanto, para os aços P430 e AISI 430, na temperatura de 900°C, em diferentes condições de resfriamento, notou-se sensitização.

Um estudo comparativo, porém em aço inoxidável austenítico do tipo AISI 304 foi realizado por Lopes⁽¹³⁾ e Lopes et al.,⁽¹⁴⁾ que empregaram as mesmas técnicas, porém com prática específica para aços austeníticos (Norma ASTM A262-93, Prática A). Eles também observaram uma maior sensibilidade através do emprego do método DL-EPR para avaliação do grau de sensitização de um material.

CONCLUSÕES

1. O grau de sensitização dos aços P430 e AISI 430 analisados variou em função do tempo e temperatura de tratamento térmico. O ataque com ácido oxálico (Prática W) e o método DL-EPR mostraram variações principalmente no que diz respeito ao tipo de resfriamento.
2. Observou-se que o aço P430 apresentou maior grau de sensitização quando aquecido durante 10 minutos e resfriado ao forno. Já o aço AISI 430 apresentou maior grau de sensitização quando aquecido durante 20 minutos e resfriado também ao forno.
3. Os aços do tipo AISI 444 e AISI 439 não apresentaram sensitização nos meios de resfriamento trabalhados.
4. Os resultados obtidos mostraram que o emprego da Prática W mostrou-se menos sensível para avaliação do grau de sensitização dos materiais em relação ao método DL-EPR.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ACESITA/Grupo Arcelor pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 STAINLESS STEEL HANDBOOK. ASM, 1994. Materials Park, Ohio. P 5-20.
- 2 CAMPBELL, R.D. Ferritic Stainless Steel Welding Metallurgy. Key Engineering Materials. V 69 & 70, 1990. P 167-216.
- 3 SEDRIKS, A.J. Corrosion of Stainless Steel: Intergranular Corrosion, 2ª edition, 1996, Princeton. New Jersey. P 254-257.
- 4 DEMO, J.J.; BOND, A.P. Intergranular Corrosion and Enbuttlement of Ferritic Stainless Steel. Corrosion, V 31, n.1, P 21-22, January 1975.
- 5 BOND, A.P. Mechanisms of Intergranular Corrosion in Ferritic Stainless Steel. Transactions of the metallurgical Society of AIME, V 245, P 2127-2134, October.1969.
- 6 LEE, J.B.; SMITH, J.F.; GEIGER, A.L. and KAH, D.H. An Analytical Electron Microscope Examination of Sensitized AISI 430 Stainless Steel. Corrosion. V 41. Nº 2. February 1985. P 76-80.

- 7 AMERICAN SOCIETY TESTING MATERIALS . “Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in ferritic stainless steel”: A763-93. Philadelphia, 1999.
- 8 WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. EDUSP, 2003, 165p.
- 9 GIRALDO, C. A. S.; ALONSO-FALLEIROS, N. Efeito da temperatura na resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000. In: 59º Congresso Anual da ABM, 2004, pp. 445-454.
- 10 GIRALDO, C. A. S.; MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Avaliação da resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000 após tratamento térmico a 600°C. In: 58º Congresso Anual da ABM, 2003, pp. 373-382.
- 11 GIRALDO, C. A. S.; ALONSO-FALLEIROS, N. Avaliação da corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico através de método de reativação eletroquímica. In: 59º Congresso Anual da ABM, 2004, pp. 482-491.
- 12 GIRALDO, C. A. S.; ALONSO-FALLEIROS, N. Corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: correlação entre ensaio de imersão e ensaio de reativação eletroquímica DL-EPR. In: 60º Congresso Anual da ABM, 2005, pp. 491-500.
- 13 LOPES, J. A. M. Avaliação de técnicas eletroquímicas para quantificação de graus de sensibilização de um aço AISI 304. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação da REDEMAT, 2004, 77p.
- 14 LOPES, J. A. M.; CÂNDIDO, L. C. Measurement of sensitized structures obtained by brief time thermal treatment in austenitic stainless steel. Proceedings of COBEM 2005, 18th International Congress of Mechanical Engineering by ABCM, Ouro Preto, MG, 2005, pp.1-5.