

APLICAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SENSITIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS (AISI: 430; 439; 444)¹

Adriana Diniz Barbosa²
Fernanda Martins Sousa³
Jose Antonio Nunes Carvalho⁴
Carlos Roberto Araújo⁵
Luiz Cláudio Cândido⁶

Resumo

Avaliou-se o estado de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos AISI: 430; 439; 444, e um do tipo modificado (P430). Variaram-se as condições de temperatura e tempo de permanência em um forno, e mediram-se os resultados empregando-se as técnicas de ensaios de corrosão intergranular, Prática W (Norma ASTM A 763 – 93), e técnicas não destrutivas, quantitativas, de reativação eletroquímica potenciocinética (polarização cíclica com duplo *loop*). A partir de temperatura de 900°C, empregaram-se tempos de 10 e 20 minutos, com resfriamentos em forno, ao ar, em água, óleo e nitrogênio líquido. Para caracterizar qualitativamente a precipitação de carbonetos, utilizou-se um microscópio ótico. Notou-se que em condições de resfriamentos mais lentos ocorreu maior grau de sensitização para os aços AISI 430 e P430, nos outros aços não detectou-se precipitação de carbonetos em contornos 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 (AISI: 430; 439; 444)

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 apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Eng. Controle e Automação; Mestranda da REDEMAT/UFO; didinizz@yahoo.com.br

³ Aluna de Iniciação Científica do Curso de Eng. Metalúrgica – DEMET/Escola de Minas/UFOP; fernanda@metalurgia.em.ufop.br

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

⁵ Eng. Metal.; M.Sc.; carlosroberto_araujo@yahoo.com.br

⁶ Membro da ABM; Eng. Metal; M.Sc.; D.Sc.; Prof. Adjunto do Dep. Eng. Metal. e de Materiais/Escola de Minas/UFOP – REDEMAT; candido@em.ufop.br

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis convencionais podem ser suscetíveis à corrosão intergranular após determinados tratamentos térmicos.⁽¹⁾ Os aços inoxidáveis ferríticos não estabilizados apresentam um obstáculo considerável na sua utilização em decorrência da suscetibilidade à corrosão intergranular. Através de técnicas de EPR (Reativação Eletroquímica Potenciocinética), o grau de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos, estabilizados, semi-estabilizados e não estabilizados, foram avaliados nesse trabalho. Este método já vem sendo aplicado com sucesso para aços inoxidáveis austeníticos e recentemente para os martensíticos, mas para os ferríticos, existem poucos dados sobre sua aplicação.⁽⁴⁾ A necessidade de um estudo aprofundado sobre a utilização de materiais sensitizados, fenômeno que pode causar precipitação de carbonetos de cromo resultando em ataque intergranular, deu-se devido à não aceitação dessa utilização em determinados processos quando se tratando de aços inoxidáveis ferríticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras para análises e ensaios foram retiradas a partir de chapas de aços inoxidáveis ferríticos, no estado de entrega. A Tabela 1 apresenta a composição química dos materiais.

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.

O material foi recebido na forma de chapas com espessuras de aproximadamente 1 mm. Foram cortadas amostras quadradas de tamanhos aproximados de 80 mm de lado e amostras circulares com diâmetro de 10 mm. Foi feito tratamento térmico, em forno do tipo *mufla*, a 900°C no aço P430 e AISI 430, e a 950°C no aço AISI 444 e AISI 439, durante 10 e 20 minutos, com resfriamentos em forno, ar, óleo, água e nitrogênio líquido.

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram lixadas até lixa com granulometria 600 e desengraxadas. 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, à temperatura ambiente. Foi utilizada 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 Wolyneec.⁽⁵⁾

Os ensaios em ácido oxálico foram realizados segundo os procedimentos da Prática W (Norma ASTM A763-93).⁽⁶⁾ As amostras foram lixadas até lixa com granulometria 600 e atacadas eletroliticamente em solução aquosa contendo 10% H₂C₂O₄.2H₂O (ácido oxálico), a uma densidade de corrente de 1 A/cm², durante aproximadamente 90s. Após ataque com ácido oxálico, foi realizada análise microestrutural com microscopia ótica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram fotomicrografias de CPs dos aços P430 e AISI 430 submetidos a tratamento térmico a 900°C durante 10 minutos, após emprego da Prática W. As amostras resfriadas ao ar 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.

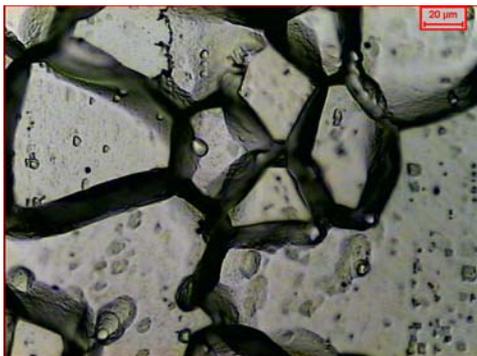


Figura 1. Microestrutura de um aço P430; resfriamento ao ar; após Prática W; 500X - 900°C -10 minutos.

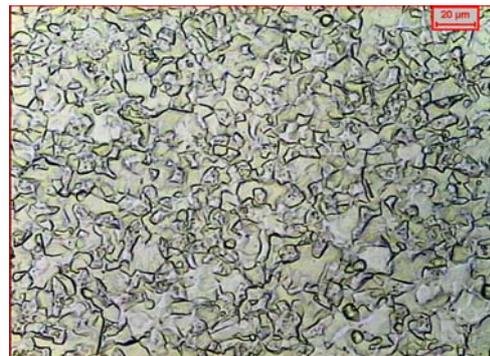


Figura 2. Microestrutura de um aço AISI 430; resfriamento ao ar; após Prática W; 500X - 900°C -10 minutos.

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.⁽⁴⁾ que utilizaram um aço inoxidável ferrítico UNS S43000, tratado termicamente a 1.200°C, durante 20 minutos. Observaram que o resfriamento em água revelou grãos de ferrita recristalizados, com contornos de grão atacados 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.,⁽⁴⁾ 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.⁽⁶⁾

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 revela a presença de diferentes quantidades de carbonetos de cromo precipitados nos contornos de grão, porém, pouco se pode concluir sobre o grau de sensibilização 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 3-7. No entanto, em alguns casos observou-se a ocorrência de dois máximos de densidade de corrente. Giraldo et al.⁽⁷⁾ 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 sensibilização 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 sensibilização para os sistemas analisados.

A Figura 3 mostra que ocorreu sensibilização no aço P430, resfriado ao forno, devido a existência da densidade de corrente de reativação, I_r . Comportamento semelhante também foi observado em condições de resfriamento ao ar e em óleo. O maior grau de sensibilização pôde ser constatado no resfriamento ao forno (10 minutos) e ao ar (20 minutos), Tabela 2.

O aço P430 após resfriamento em água (Figura 4), obteve um resultado para o grau de sensibilização semelhante ao resfriamento em nitrogênio. Para o tempo de 10 minutos em ambos resfriamentos não foi observada a sensibilização, já para o tempo de 20 minutos, tanto para o resfriamento em água quanto para o resfriamento em nitrogênio, foi constatada a sensibilização, um pouco maior para o nitrogênio que para a água o que reforça a teoria da instabilidade ocorrida durante o resfriamento em nitrogênio líquido.

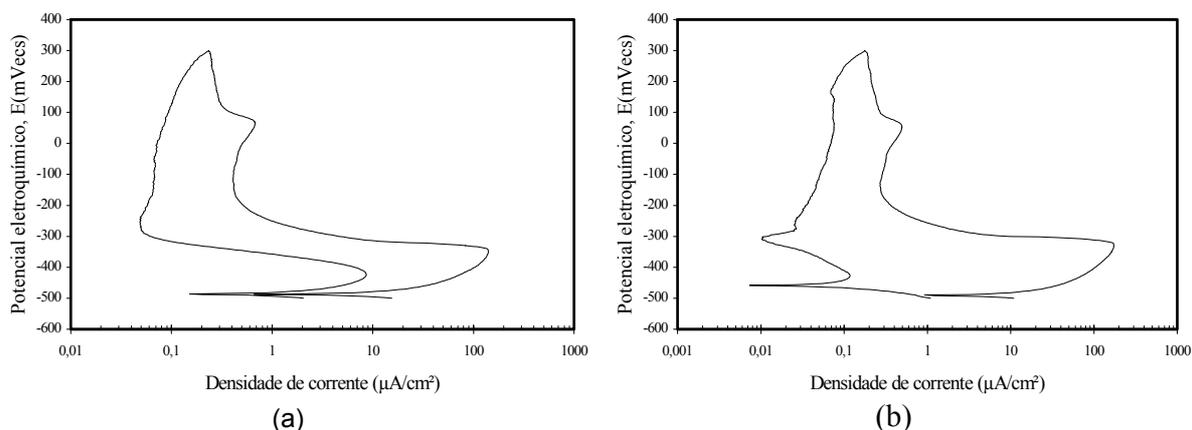


Figura 3. Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento ao forno após aquecimento a 900°C durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

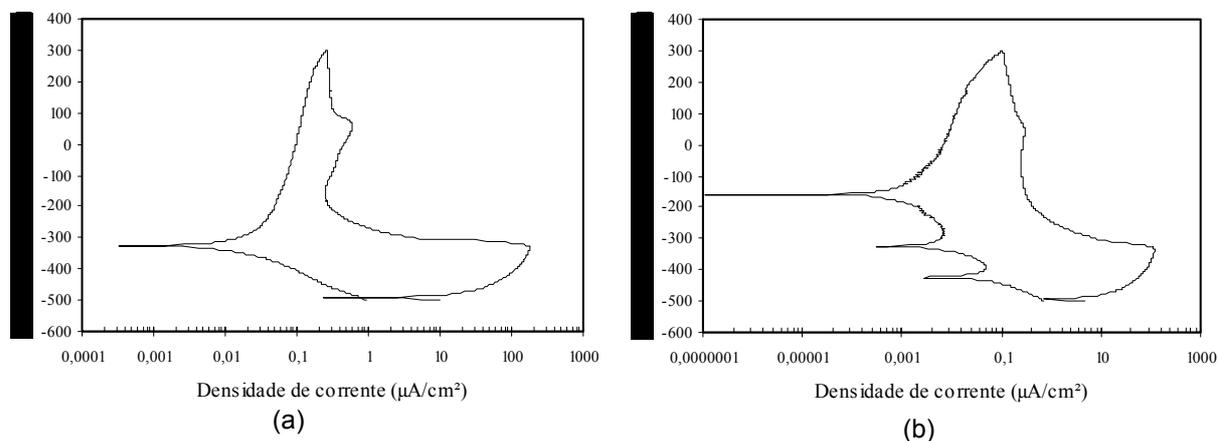


Figura 4. Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento em água após aquecimento a 900°C durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

O grau de sensibilização, 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 5).

Para o tempo de tratamento térmico de 10 minutos e resfriamento ao forno (Figura 6), o aço AISI 430 obteve resultado semelhante de sensibilização para os resfriamento 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 sensibilização foi observado no resfriamento em nitrogênio líquido, o que reforça a instabilidade ocorrida durante esse ensaio, que também foi constatada no aço P430.

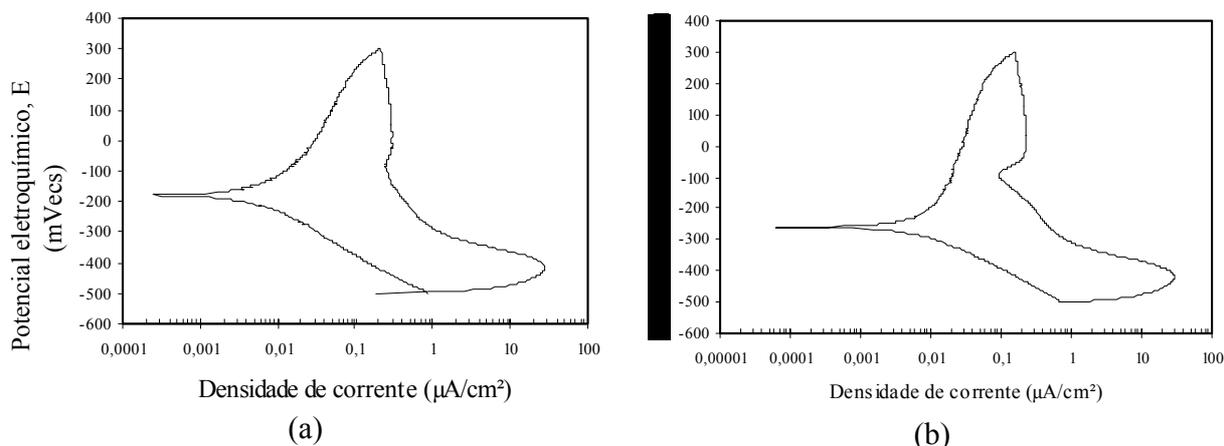


Figura 5. Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 444 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento ao forno após aquecimento a 950°C durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

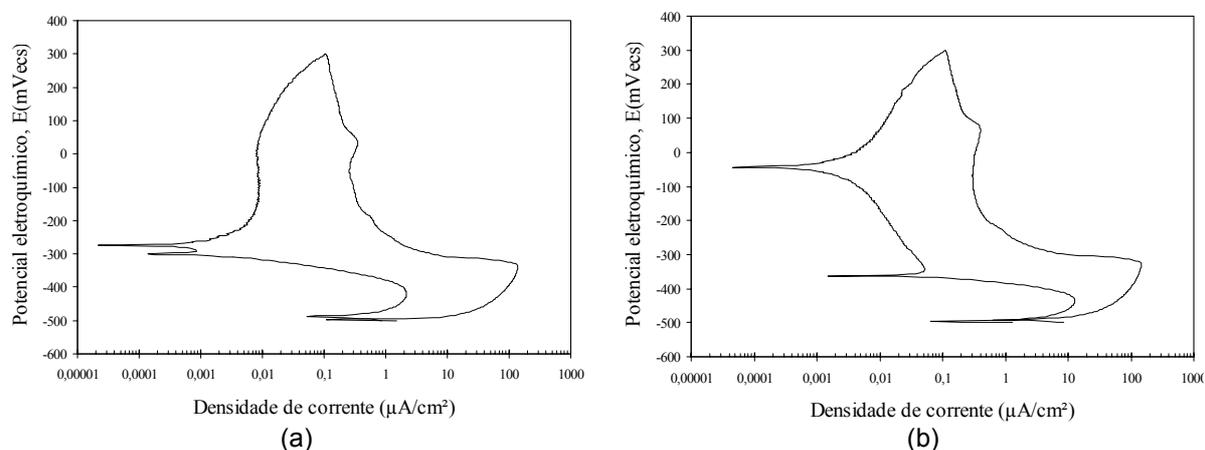


Figura 6. Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento ao forno após aquecimento a 900°C durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

Assim como o aço AISI 444, o aço AISI 439, após tratamento térmico a 950°C, em todos resfriamentos durante os tempos de 10 e 20 minutos, não foi observado o grau de sensitização, GS. A Figura 7 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. Destaca-se o alto grau de sensitização para o resfriamento em 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 elevado grau de sensitização em todas condições de resfriamento que foi submetido durante 20 minutos de tratamento térmico e um valor menor para 10 minutos.

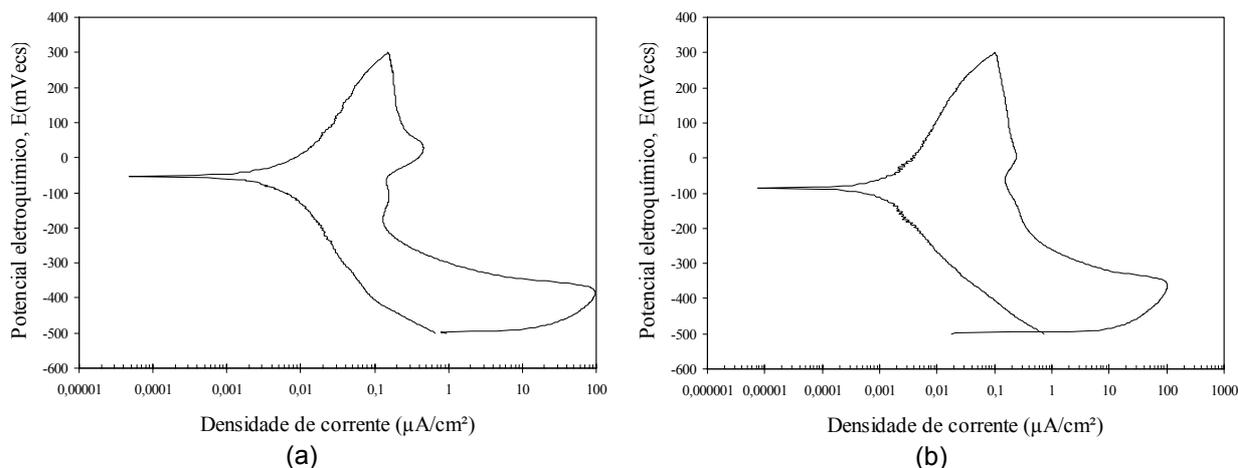


Figura 7. Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 439 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento ao forno após aquecimento a 950°C durante: (a) 10 minutos; (b) 20 minutos.

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	61,17x10 ⁻³	3,87x10 ⁻³	0,26x10 ⁻³	---	---
	950°C	AISI 444	---	---	---	---	---
	900°C	AISI 430	15,83x10 ⁻³	43,86x10 ⁻³	32,18x10 ⁻³	1,09x10 ⁻³	66,79x10 ⁻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	0,68x10 ⁻³	3,28x10 ⁻³	2,32x10 ⁻³	0,41x10 ⁻³	2,12x10 ⁻³
	950°C	AISI 444	---	---	---	---	---
	900°C	AISI 430	87,89x10 ⁻³	73,07x10 ⁻³	85,10x10 ⁻³	30,94x10 ⁻³	66,53x10 ⁻³
	950 °C	AISI 439	---	---	---	---	---

(b)

Giraldo et al.,⁽⁸⁾ 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.

Um estudo comparativo, porém em aço inoxidável austenítico do tipo AISI 304 foi realizado por Lopes⁽⁹⁾ e Lopes et al.,⁽¹⁰⁾ que empregaram as mesmas técnicas, porém com prática específica para aços austeníticos (Norma ASTM A262-93, Prática A).⁽⁹⁾ Eles também observaram uma maior sensibilidade do método DL-EPR para avaliação do grau de sensitização do material.

Girardo 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.

CONCLUSÕES

1. 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.
2. Os aços do tipo AISI 444 e AISI 439 não apresentaram sensitização nos meios de resfriamento trabalhados.
3. 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.
4. Para avaliar o grau de sensitização do material, o método DL-EPR mostrou-se mais sensível que a Prática W. Os parâmetros utilizados neste método são efetivos na identificação das regiões empobrecidas em cromo produzidas por precipitados em contornos de grão.
5. No método DL-EPR foi observado, em alguns casos, um segundo máximo de densidade de corrente para os aços P430 e AISI 430.
6. Atribui-se a sensitização ocorrida para os aços P430 e AISI 430, quando resfriados em nitrogênio líquido, ao fato de não haver tempo suficiente para redifusão de cromo recuperando-se zonas anteriormente empobrecidas durante o tratamento térmico.

REFERÊNCIAS

- 1 ASM INTERNATIONAL, Stainless Steels. 1ª ed., Editor Davis & Associates, 1994, 577p.
- 2 CHAWLA, S.L.; GUPTA, R.K. Materials selection for corrosion control, Editora ASM International, 1993, pp. 24-27, 65-73, 128-131.
- 3 SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels: Intergranular Corrosion. 2ª Edição, 1996, 437p.
- 4 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.
- 5 WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. EDUSP, 2003, 165p.
- 6 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). "Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferric Stainless Steels": A763-93. (1999).
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 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.
- 11 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). "Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels": A262-1986.
- 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.