

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
INTERGRANULAR DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO
ASTM F138

CAIQUE AUGUSTO TEIXEIRA ALBERTO

SÃO CARLOS - SP
2023

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO INTERGRANULAR DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ASTM F138

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Carlos Alberto Della Rovere

Coorientador: Alexandre Bellegard Farina

São Carlos-SP
2023



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Caique Augusto Teixeira Alberto

RA: 744371

TÍTULO: Avaliação da resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico ASTM F138

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

CO-ORIENTADOR(A): Dr. Alexandre Bellegard Farina

DATA/HORÁRIO: 23/03/2023, 09h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere	10	10
Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga	10	10
Média	10	10

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga

*Aos meus pais e irmãos por todo o suporte incondicional na minha vida.
À minha madrinha, Ana Elisa, que infelizmente foi uma das vítimas fatais da COVID-19*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, por ter permitido que eu tenha saúde para conquistar o que hoje sou. Agradeço também a minha família, em especial ao meu pai Walter de Assis Alberto, minha mãe, Maria Luisa Teixeira Alberto e aos meus irmãos Caio Henrique Teixeira Alberto e Camilly Teixeira Alberto. Sem o apoio e educação que minha família me concedeu, não seria possível chegar até esse momento.

Ao meu orientador Dr. Carlos Alberto Della Rovere por todo o apoio e ensinamentos na área de corrosão ao longo de toda a graduação, em especial às suas aulas de corrosão, que sem dúvida, me permitiram realizar este trabalho de conclusão de curso neste campo da metalurgia. Ao meu coorientador Dr. Alexandre Bellegard Farina pelo profundo ensinamento de metalurgia física e metodologia científica durante o período de estágio. Agradeço também ao meu amigo e pesquisador de aços inoxidáveis Luiz Antunes por todo o suporte e discussões realizadas acerca deste estudo.

Gostaria de agradecer também à empresa Villares Metals S.A. pela oportunidade de realizar o estágio nos setores de pesquisa e engenharia, além de todo o suporte laboratorial para a realização desta pesquisa. Agradeço aos meus amigos técnicos da Villares Metals: José Carlos, Paulo Henrique e Vinicius Elias, que me apoiaram durante este projeto e me ensinaram extensivamente sobre a arte da metalografia.

Por fim, agradeço também aos meus amigos de graduação por todo o suporte nestes últimos 6 anos de convivência. As ótimas recordações que guardo sobre a graduação só foram possíveis pela presença de vocês durante este período.

RESUMO

O aço inoxidável austenítico ASTM F138 é utilizado na forma de placas e parafusos como implantes cirúrgicos permanentes. Por conta de sua aplicação crítica, quando comparado ao AISI 316, esse aço contém rota de processamento com refusão por eletroescória (ESR – *Electro Slag Remelting*), redução no teor de impurezas como enxofre e fósforo, e redução no teor de carbono (< 0,03 % peso). Esta última alteração objetiva aumentar a resistência à corrosão intergranular do aço pela redução na cinética de precipitação de carbonetos ricos em cromo, em especial o $M_{23}C_6$ que são conhecidos pelo fenômeno de sensitização em aços inoxidáveis. Ainda assim, estudos sobre a susceptibilidade à corrosão intergranular devem ser realizados para garantir a ausência desta fase que poderia causar a falha prematura do material em condições de serviço. Neste presente estudo, amostras do aço ASTM F138 foram envelhecidas por tempos de até 24 h a 675 °C. Ensaios em solução de ácido oxálico de acordo com a norma ASTM A262 método A (A262/A) associado a utilização da técnica de reativação potenciocinética de duplo ciclo (DL-EPR - *Double-Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Technique*) foram realizados. A faixa de varredura, parâmetro de ensaio do DL-EPR, foi ajustada para permitir a avaliação do aço ASTM F138. Os resultados do ensaio A262/A mostraram a alteração da morfologia microestrutural de *step*, para *dual* e, finalmente, *ditches* com o aumento no tempo de envelhecimento. Adicionalmente, os ensaios de DL-EPR exibiram ausência de reativação para as amostras com morfologia *step*, mas presença de reativação para as amostras com morfologias *dual* e *ditches*. Nesse sentido, a redução na faixa de varredura permitiu a correlação e concordância entre as técnicas A262/A e DL-EPR para a avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos com teor de carbono reduzido, como o ASTM F138.

Palavras-chave: ASTM F138. ASTM A262/A. DL-EPR. Corrosão intergranular.

ABSTRACT

ASTM F138 austenitic stainless steel is used in the form of plates and screws as permanent surgical implants. Due to its critical application, when compared to AISI 316, this steel contains a processing route with Electro Slag Remelting (ESR), a reduction in the impurities content such as sulfur and phosphorus, and a reduction in the carbon content (< 0.03 weight %). This last change aims to increase the intergranular corrosion resistance of ASTM F138 by reducing the precipitation kinetics of chromium-rich carbides, especially $M_{23}C_6$, which are known for the sensitization phenomena in stainless steels. Nevertheless, studies on the susceptibility to intergranular corrosion must be carried out to ensure the absence of this phase that could cause premature failure of the material under service conditions. In this study, ASTM F138 steel samples were aged for up to 24 h at 675 °C. Oxalic acid solution test according to ASTM A262 method A (A262/A) associated with the use of the Double-Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation technique (DL-EPR) were performed. The sweep range, one of the control parameters of the DL-EPR test, was adjusted to allow the evaluation of ASTM F138 steel. A262/A test results showed a change in microstructural morphology from step, to dual, and, finally, ditches with increasing aging time. In addition, DL-EPR test showed absence of reactivation for samples with step morphology, but presence of reactivation for samples with dual and ditches. The correlation and agreement between A262/A and DL-EPR tests after the sweep range adjustment allowed to evaluate the susceptibility to intergranular corrosion of low carbon austenitic stainless steels like ASTM F138.

Keyword: ASTM F138. ASTM A262/A. DL-EPR. Intergranular corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ductilidade em função da resistência mecânica para os principais aços inoxidáveis.....	4
Figura 2 - Resistência à corrosão por pites em função do preço por kg dos principais aços inoxidáveis.	5
Figura 3 – Curva TTT das possíveis segundas fases para o AISI 316L em função da temperatura de solubilização.....	7
Figura 4 - Curva TTT do $M_{23}C_6$ para o AISI 304 em função do teor de carbono.....	9
Figura 5 - Curva TTT do $M_{23}C_6$ para o AISI 316L em diferentes sítios de nucleação.	10
Figura 6 – Efeito da precipitação de $M_{23}C_6$ no contorno de grão nos teores dos elementos Cr, Ni e Fe para o AISI 304.....	12
Figura 7 – Curvas de polarização anódica dos metais puros Cr, Fe e Mo e dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430 e AISI 444 em solução de $(COOH)_2$ 10 %p em temperatura ambiente.	14
Figura 8 – Morfologias microestruturais após ataque com ácido oxálico segundo norma ASTM A262/A: (a) step, (b) dual e (c) ditches.....	15
Figura 9 - Curvas de polarização anódica em 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSNK para diferentes tempos de sensitização a 675 °C.	16
Figura 10 - Representação esquemática da curva de ensaio DL-EPR com presença de reativação.....	18
Figura 11 - Desenho esquemático das etapas relacionadas às preparações das amostras para os ensaios, sendo L a seção longitudinal das barras.	20
Figura 12 - Equipamentos utilizados para os ataques eletrolíticos: (a) ASTM A262 método A e (b) ataque eletroquímico em solução de HNO_3	21
Figura 13 - Potenciostato Autolab PGSTAT302N utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos.....	22
Figura 14 - (a) Célula de três eletrodos e (b) Exemplo de montagem dos eletrodos para a realização dos ensaios de DLEPR.....	22
Figura 15 - Microestruturas após ataque eletrolítico em solução de 40 % HNO_3 , tensão de 5 V e tempo de 20 s. (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 6 h e (d) 24 h.	25
Figura 16 - Microestruturas em menor (esquerda) e maior magnificação (direita) após	

ensaio segundo ASTM A262/A. (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 6 h e (d) 24 h.	26
Figura 17 - Curvas de DL-EPR para diferentes tempos de envelhecimento.	28
Figura 18 - Microestruturas resultantes dos ensaios eletroquímicos de DL-EPR. (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 6 h e (d) 24 h.....	29
Figura 19 – Micrografias em menor (a) e maior (b) magnificação obtidas por elétron secundário da amostra com 0 h pós-ensaio DL-EPR.....	30
Figura 20 - Desenho esquemático das regiões de ataque em material sensitizado com os ensaios A262/A e DL-EPR.	33
Figura 21 - Comparação entre curvas DL-EPR com diferentes faixas de varredura para a amostra com 24 h de tratamento térmico a 675 °C. Solução de ensaio de 0,5 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN e taxa de varredura de 6 V/h.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação da composição química em peso (%p) dos aços AISI 316, AISI 316L e ASTM F138.	6
Tabela 2 - Composição química em %p da barra redonda refundida e solubilizada de material ASTM F138 fornecido pela empresa Villares Metals S.A.	19
Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de DL-EPR da Figura 17. Valores de potencial em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl _{3M}	27
Tabela 4 - Análise elementar em %p por EDS das regiões demarcadas na Figura 19a.	30

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Aços inoxidáveis austeníticos	3
2.1.1 ASTM F138	5
2.1.2 Fases deletérias no ASTM F138	6
2.1.2.1 Fases intermetálicas	6
2.1.2.2 $M_{23}C_6$	8
2.1.3 Tratamentos térmicos	10
2.2 Sensitização	11
2.2.1 Como evitar	13
2.2.2 Técnicas para avaliação da sensitização	13
2.2.2.1 ASTM A262 – Prática A	13
2.2.2.2 Polarização anódica	16
2.2.2.3 Polarização potenciocinética de duplo ciclo (DL-EPR)	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Preparação das amostras	19
3.2 Ataques eletrolíticos	20
3.3 Ensaio eletroquímico de DL-EPR	21
4 RESULTADOS	25
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
5.1 Correlação dos ensaios A262/A e DL-EPR	31
5.2 Cinética de precipitação do carboneto $M_{23}C_6$	34
5.3 Parâmetros do ensaio de DL-EPR e grau de sensitização	35
6 CONCLUSÕES	37
REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos se destacam dentre as outras famílias de inoxidáveis pela combinação de propriedades únicas como ductilidade, resistência à fluência, resistência à corrosão e tenacidade mesmo em temperaturas criogênicas (PLAUT et al., 2007). De modo a melhorar ainda mais a resistência à corrosão, em especial à corrosão intergranular, novas classes de inoxidáveis austeníticos foram desenvolvidas pela adição de elementos estabilizantes e/ou redução do teor de carbono (C) no aço. Nesse sentido, o aço ASTM F138 (ou AISI 316LVM) é um aço inoxidável austenítico comumente utilizado na forma de placas e parafusos como implantes cirúrgicos permanentes e que contém rota de processamento por refusão por eletroescória (ESR – *Electro Slag Remelting*), redução no teor de impurezas como enxofre (S) e fósforo (P) e composição química com teor de C reduzido (< 0,03 % peso).

Simultaneamente, técnicas para avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular devem ser utilizadas para avaliar a condição de fornecimento deste aço e garantir a ausência de fases deletérias, em especial os carbonetos ricos em cromo (Cr) do tipo $M_{23}C_6$. Dentre as diversas técnicas empregadas na literatura, duas se destacam: a avaliação qualitativa de acordo com a norma ASTM A262 método A (A262/A) e a avaliação quantitativa do grau de sensitização pela técnica de reativação potenciocinética de duplo ciclo (DL-EPR - *Double-Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Technique*) de acordo com a norma ISO 12732.

O DL-EPR, no entanto, é uma técnica altamente dependente do conjunto de parâmetros utilizados quanto à composição do eletrólito, taxa de varredura e faixa de varredura, de modo que a utilização de parâmetros desajustados para o material em análise pode induzir avaliações incorretas acerca do real estado. Nesse sentido, a norma ISO 12732 estabelece um conjunto de parâmetros para os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, AISI 321 e AISI 347, mas não para os aços com teor de carbono reduzido, como o AISI 304L, AISI 316L e o ASTM F138.

Com o propósito de abordar esse problema e avaliar a resistência à corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos com baixo carbono, a literatura concentra no ajuste da composição do eletrólito, mantendo a faixa de varredura demarcada pela norma ISO 12732 (AYDOĞDU; AYDINOL, 2006). Este presente estudo objetiva avaliar a situação contrária à comumente abordada pela literatura,

isto é, a manutenção da composição do eletrólito associada com o ajuste da faixa de varredura, visando, então, a avaliação da resistência à corrosão intergranular de aços inoxidáveis com teor de carbono reduzido, em especial o ASTM F138.

2 REVISÃO DE LITERATURA

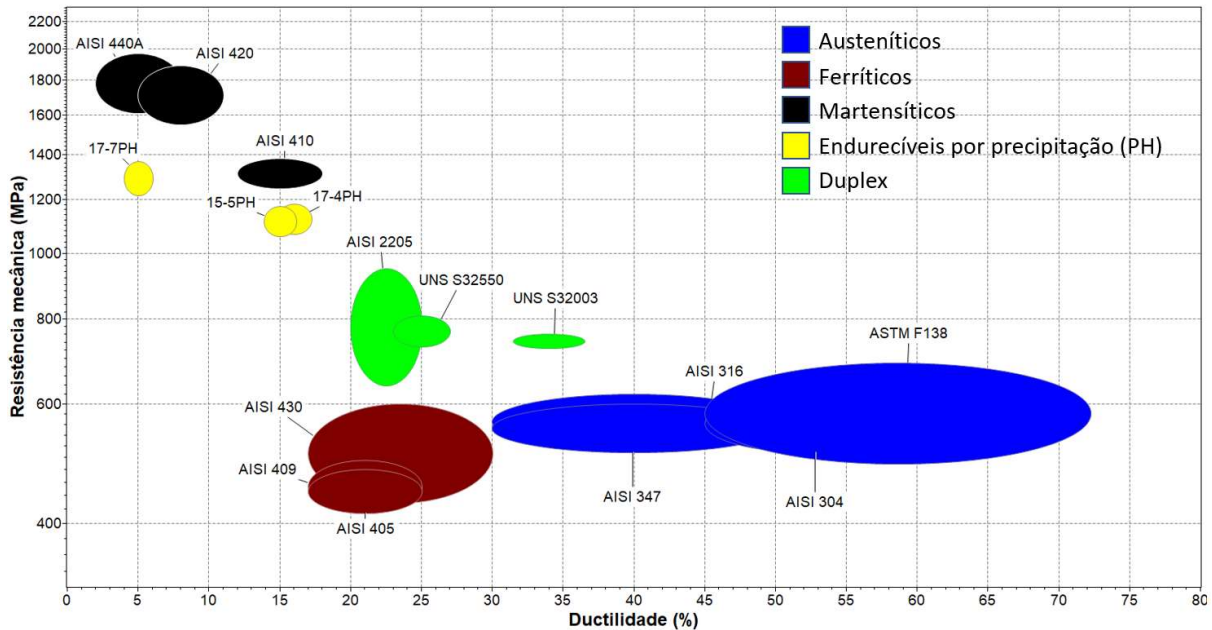
2.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis são uma alternativa eficiente aos aços carbono em aplicações que envolvem a combinação de resistência mecânica com resistência à corrosão. A microestrutura em temperatura ambiente desempenha um papel importante na classificação dos aços inoxidáveis em cinco diferentes famílias: ferríticos, martensíticos, duplex, endurecíveis por precipitação (PH) e austeníticos.

A *American Iron and Steel Institute* (AISI) separa a classe dos aços inoxidáveis austeníticos entre as séries 300 e 200. A série 300 é composta, em sua maioria, de ligas ternárias Fe-Cr-Ni com possíveis adições em menor teor de molibdênio (Mo), titânio (Ti), nióbio (Nb) e nitrogênio (N). Por outro lado, a série 200 é composta de ligas quaternárias Fe-Cr-Ni-Mn, sendo o manganês (Mn) adicionado no intuito de reduzir o teor de níquel (Ni) da liga e, conseqüentemente, diminuir o custo da liga com relativo comprometimento da resistência à corrosão e à oxidação em comparação com a série 300. Em ambas as séries, no entanto, a combinação em maior teor de elementos austenitizantes proporciona a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) nestes aços, sendo esta estrutura fundamental para algumas propriedades a serem discutidas.

A Figura 1 compara as propriedades mecânicas de resistência e ductilidade dos principais aços inoxidáveis das cinco diferentes famílias. Note que os aços inoxidáveis austeníticos apresentam valores de resistência medianos, mas se destacam por sua elevada ductilidade frente às outras classes. A elevada ductilidade associada à capacidade de encruamento destes aços proporciona a intensa tenacidade observada nos aços inoxidáveis austeníticos e que se mantém mesmo em temperaturas criogênicas. De fato, materiais com estrutura cristalina CFC não apresentam transição dúctil-frágil em baixas temperaturas como os materiais com estrutura cúbica de corpo centrada (CCC), o que justifica a manutenção das propriedades de impacto em temperaturas negativas.

Figura 1 - Ductilidade em função da resistência mecânica para os principais aços inoxidáveis.



Fonte: Granta EduPack (2023)

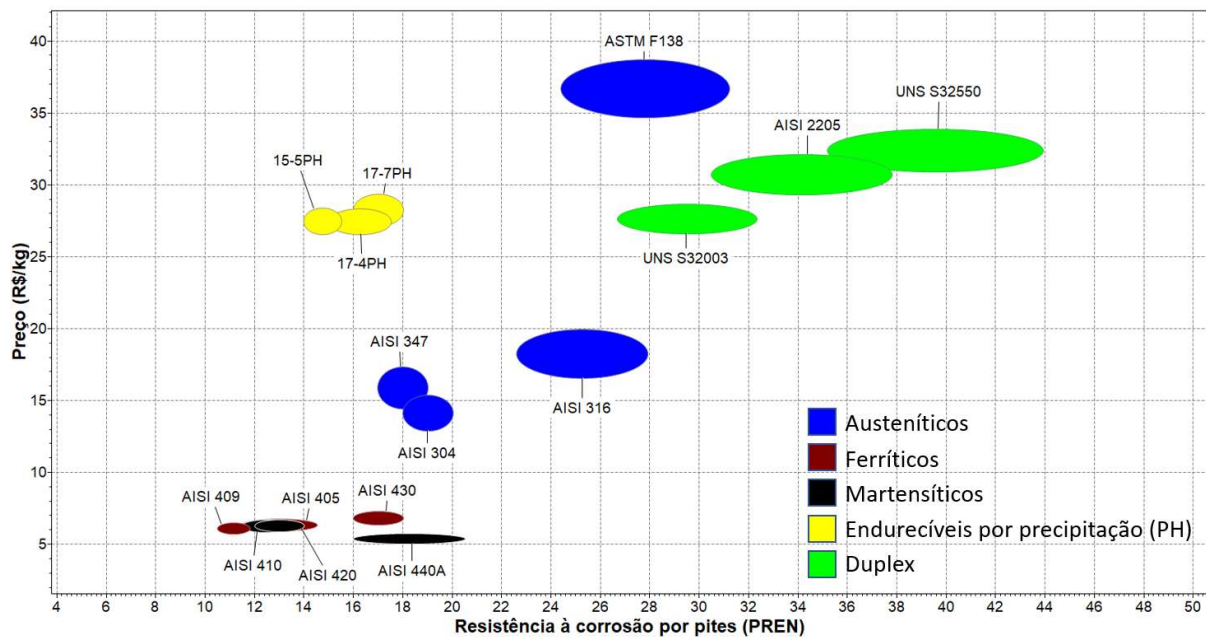
Em adição, outra propriedade na qual os aços inoxidáveis austeníticos se destacam dentre as outras classes de inoxidáveis é a resistência à corrosão em ambientes ácidos e marinhos. Neste último ambiente, a presença de íons cloretos proporciona a corrosão por pites em materiais com capacidade de passivação, como os aços inoxidáveis. Para avaliar a resistência a este tipo de corrosão localizada, criou-se uma fórmula empírica que contabiliza a presença de elementos que fornecem resistência à essa corrosão, denominada de PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*). Existem diferentes formas de calcular o PREN, sendo uma das mais utilizadas expressa pela Equação 1 em função dos teores em peso dos elementos Cr, Mo e N.

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3\text{Mo} + 16\text{N} \quad (1)$$

A Figura 2 classifica os principais aços inoxidáveis utilizados das cinco diferentes famílias em função do PREN e do preço por quilograma (kg). De primeiro momento, se observa uma proporcionalidade entre estas duas grandezas, o que pode ser justificado pelo relativo custo superior dos elementos que fornecem a resistência

à corrosão por pites. Nesse sentido, os aços inoxidáveis austeníticos apresentam PREN e custo superior aos ferríticos, martensíticos, mas inferior aos duplex.

Figura 2 - Resistência à corrosão por pites em função do preço por kg dos principais aços inoxidáveis.



Fonte: Granta EduPack (2023).

Dessa forma, a combinação de propriedades mecânicas razoáveis com excelente ductilidade, tenacidade em temperaturas criogênicas e resistência à corrosão justifica a parcela de quase 75 % da produção mundial dos aços inoxidáveis composta apenas pela família dos austeníticos (WORLDSTAINLESS, 2022).

2.1.1 ASTM F138

O ASTM F138 ou AISI 316LVM (*Low carbon Vacuum Melted*) é um aço inoxidável austenítico destinado para aplicações de implantes cirúrgicos permanentes. Por conta da aplicação mais crítica, a rota de processamento deste material deve conter refusão por eletroescória de modo a reduzir impurezas, segregações e inclusões em sua microestrutura. Em adição, objetivando melhorar a resistência à corrosão deste aço, sua composição química apresenta teor de C reduzido e teores de Cr, Ni e Mo superiores ao respectivo AISI 316, como ilustrado

pela Tabela 1. Dessa forma, o aço ASTM F138 se assemelha ao AISI 316L com a diferença principal na redução dos teores das impurezas S e P, o que por sua vez é obtido tanto no processo de refusão como também no controle de matéria prima utilizada na fusão do aço. Nesse sentido, a presença em maior teor dos elementos que fornecem resistência à corrosão aliado ao controle mais rigoroso de processo e matéria prima justifica o alto valor de PREN e preço observado na Figura 2.

Tabela 1 - Comparação da composição química em peso (%p) dos aços AISI 316, AISI 316L e ASTM F138.

	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	S	P
316	Bal.	0 – 0,08	16 - 18	10 - 14	2 - 3	0 - 2	<0,03	<0,045
316L	Bal.	0 – 0,03	16 - 18	10 - 14	2 - 3	0 - 2	<0,03	<0,045
F138	Bal.	0 – 0,03	17 - 19	13 - 15	2,25 – 3,2	0 - 2	<0,01	<0,025

Fonte: ASTM A276/A276M (2017) e ASTM F138 (2019)

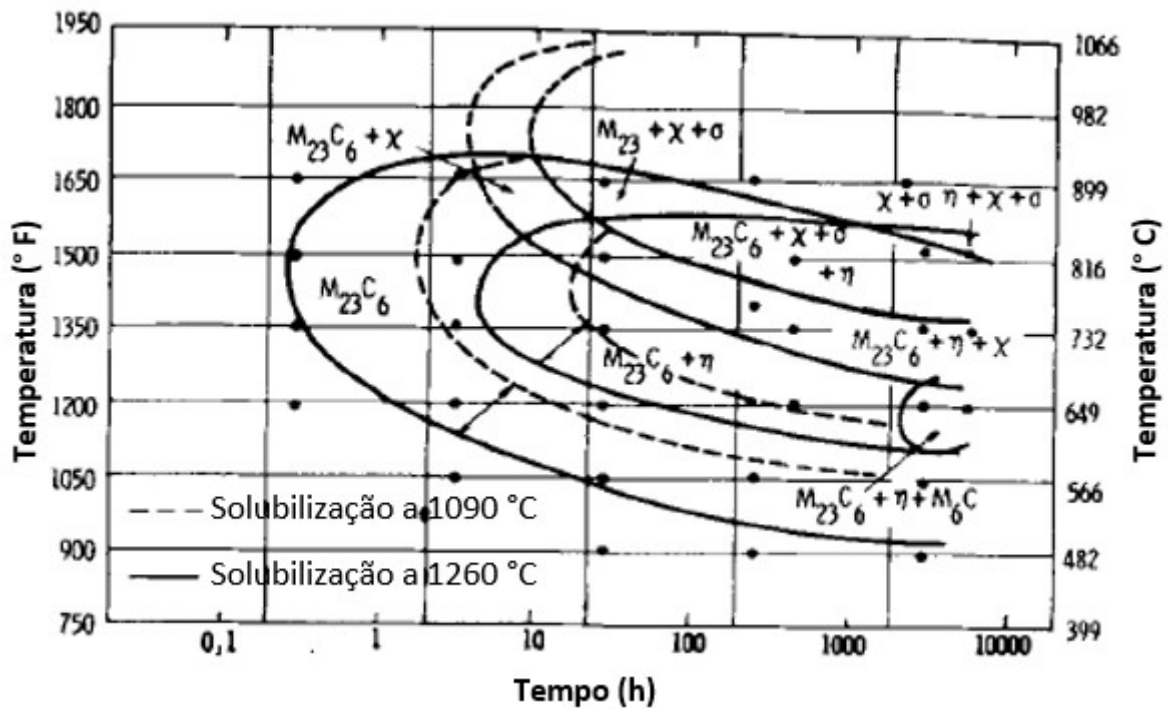
2.1.2 Fases deletérias no ASTM F138

Weiss e Stickler (1972) estudaram a cinética de precipitação das segundas fases no aço inoxidável austenítico AISI 316L. Para a construção das curvas tempo-temperatura-transformação (TTT), os autores envelheceram o aço entre as faixas de temperatura de 400 a 900 °C com tempos variando de 1 min a 3000 h. Quatro principais fases foram encontradas: três intermetálicos (σ , χ e η) e o carboneto de Cr do tipo $M_{23}C_6$.

2.1.2.1 Fases intermetálicas

Enquanto a nucleação dos carbonetos envolve a difusão de elementos substitucionais e intersticiais, as fases intermetálicas nucleiam mediante a difusão única de elementos substitucionais. Por esse motivo, estas fases apresentam uma cinética de precipitação relativamente mais lenta quando comparada aos carbonetos. A Figura 3 mostra a curva TTT para o AISI 316L para duas diferentes temperaturas de solubilização. De fato, enquanto os autores (WEISS e STICKLER, 1972) observaram carbonetos $M_{23}C_6$ em tempos inferiores a 1 h, as fases intermetálicas só foram inicialmente observadas em tempos superiores a 10 h.

Figura 3 – Curva TTT das possíveis segundas fases para o AISI 316L em função da temperatura de solubilização.



Fonte: Adaptado de WEISS e STICKLER (1972)

A fase σ apresenta estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), parâmetros de rede $a_0 = 8,828 \text{ \AA}$ e $c_0 = 4,597 \text{ \AA}$ e composição química nominal em peso de 29Cr-11Mo-55Fe-5Ni. A nucleação da fase σ envolve elevada energia de ativação por conta da interface energética γ/σ , fato que pode ser explicado quanto a discrepância entre estruturas cristalinas e parâmetros de rede destas duas fases. Nesse sentido, esse intermetálico é inicialmente encontrado, após longos tempos de envelhecimento, em pontos triplos de contornos de grão e, então, em contornos de grão de alto ângulo (WEISS e STICKLER, 1972). Os efeitos da precipitação desta fase são: decréscimo da resistência à corrosão pela formação de uma zona empobrecida em Cr e Mo ao redor da σ e queda significativa da tenacidade em temperatura ambiente devido ao caráter frágil deste intermetálico.

A fase χ apresenta estrutura cristalina CCC com parâmetro de rede $a_0 = 8,878 \text{ \AA}$ e composição química nominal em peso reportada de 22Mo-21Cr-52Fe-5Ni. Sua precipitação precede a fase σ em contornos de grão de alto ângulo e contornos de macla incoerentes (WEISS e STICKLER, 1972). A precipitação de fase χ afeta principalmente a resistência à corrosão da liga associado ao empobrecimento local

de Mo, elemento adicionado nos aços AISI 316 e AISI 316L objetivando melhora na resistência à corrosão do material.

A fase η ou fase de Laves é um intermetálico com estrutura cristalina hexagonal do tipo AB_2 e parâmetro de rede $a_0 = 4,744 \text{ \AA}$ e $c_0 = 7,725 \text{ \AA}$. Nos aços inoxidáveis com adições de Mo como o AISI 316/AISI 316L, essa fase é reportada na estequiometria Fe_2Mo , sendo encontrada pelos autores (WEISS e STICKLER, 1972) na forma de pequenas partículas equiaxiais intragranulares após longos tempos de envelhecimento. Devido a morfologia de partículas dispersas no interior do grão, a precipitação da fase de Laves pode proporcionar aumento da resistência mecânica e de vida em fluência do material.

A análise dos tempos necessários para a precipitação das fases σ , χ e η pela Figura 3, assim como suas características gerais comentadas acima, permite inferir que as fases intermetálicas são encontradas apenas após tratamentos térmicos de envelhecimento ou em aplicações que envolvem a utilização do material sob elevada temperatura por longos tempos. Nesse sentido, as condições de aplicação de implantes em temperatura corporal associado a uma rota de processamento com refusão e solubilização impossibilitam, em condições normais, a precipitação destas fases no ASTM F138.

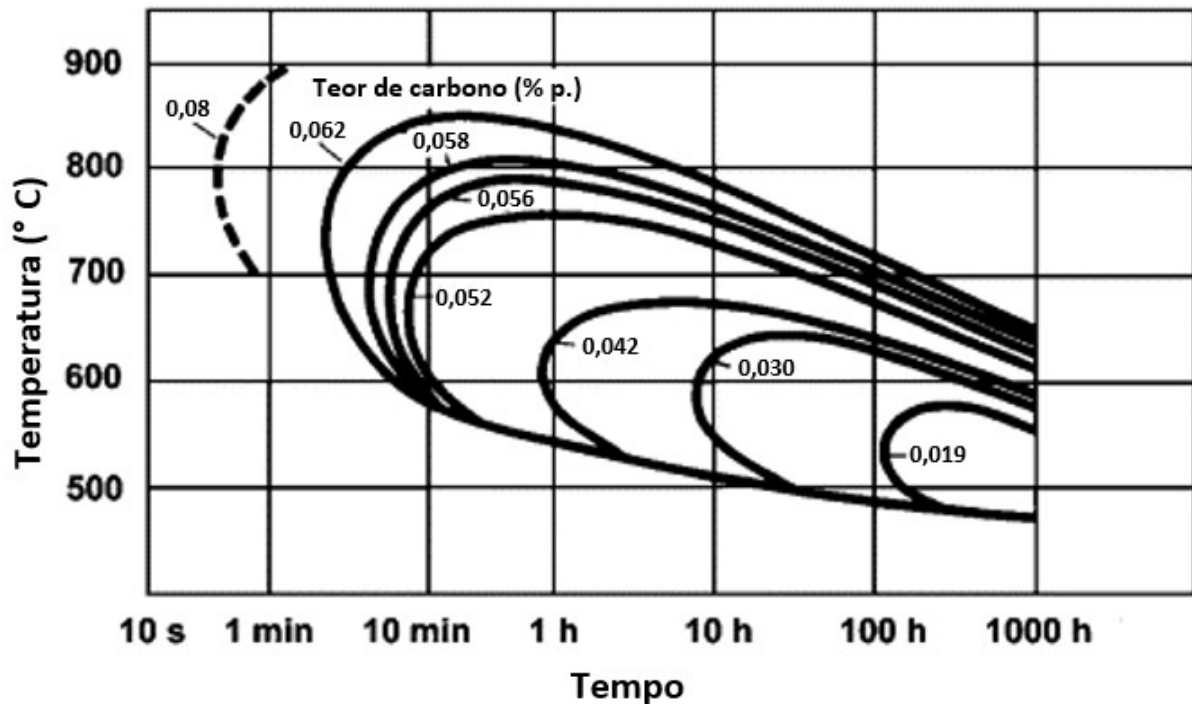
2.1.2.2 $M_{23}C_6$

O carboneto de Cr do tipo $M_{23}C_6$ é o principal carboneto formado em aços inoxidáveis não estabilizados, isto é, ausentes de microadições de Nb, Ti ou V (vanádio). Apresenta estrutura cristalina CFC com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e parâmetro de rede variando entre 10,57 e 10,68 \AA , valor este três vezes superior ao parâmetro de rede da matriz austenítica (SOURMAIL, 2001).

Weiss e Stickler (1972) observaram a seguinte composição química em peso dos elementos substitucionais para este carboneto no AISI 316L: 63Cr-14Mo-18Fe-5Ni. Esse resultado mostra a possibilidade dos elementos Mo e Fe substituírem o Cr na estrutura cristalina do carboneto; por esse motivo, o $M_{23}C_6$ é comumente encontrado na literatura na forma de $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ (PLAUT et al., 2007; SOURMAIL, 2001). Nesse sentido, para um mesmo teor de Cr e C, materiais com adições de Mo, como o AISI 316, apresentam cinética de precipitação mais rápida do $M_{23}C_6$ por conta da substituição parcial do Cr (SOURMAIL, 2001).

Em adição ao efeito dos elementos substitucionais como Cr e Mo, sabe-se que o teor de C também desempenha papel fundamental na cinética de precipitação deste carboneto. A Figura 4 exibe a curva TTT para a precipitação de $M_{23}C_6$ no AISI 304 em função do teor de carbono.

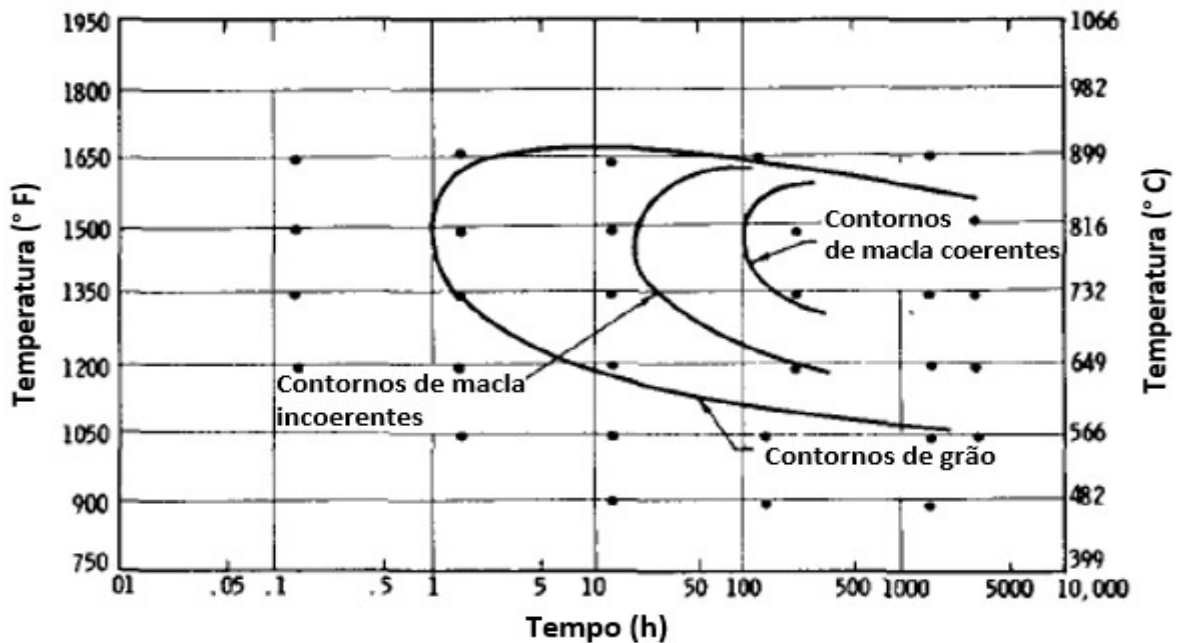
Figura 4 - Curva TTT do $M_{23}C_6$ para o AISI 304 em função do teor de carbono.



Fonte: Adaptado de WEMAN (2012).

Embora o AISI 304 não contenha teores de Mo, a Figura 4 ilustra que materiais com baixos teores de C (<0,03 %p) necessitam de tempos de exposição em alta temperatura superiores a 10 h para a precipitação do carboneto. Ainda assim, nos estudos de Weiss e Stickler (1972) sobre a cinética de precipitação de $M_{23}C_6$ no AISI 316L, carbonetos de morfologia cuboidal foram encontrados em tempos próximos a 1 h em regiões de contornos de grão, como ilustrado pela Figura 5. Essa disparidade de tempo ilustra o efeito conjunto dos elementos Mo e C na cinética de precipitação do $M_{23}C_6$.

Figura 5 - Curva TTT do $M_{23}C_6$ para o AISI 316L em diferentes sítios de nucleação.



Fonte: Adaptado de WEISS e STICKLER (1972).

2.1.3 Tratamentos térmicos

Assim como os aços inoxidáveis ferríticos e duplex, os aços inoxidáveis austeníticos apresentam dois principais tratamentos térmicos: recozimento de recristalização e solubilização (PINEDO, 2021). Embora exista diferença nos propósitos destes tratamentos, muitas das vezes eles são realizados simultaneamente no material.

O recozimento de recristalização corresponde ao tratamento térmico pós-conformação termomecânica do material objetivando a recristalização primária da microestrutura. O processamento do material em alta ou baixa temperatura condiciona a microestrutura com grãos deformados saturados de discordâncias. Como a discordância é um defeito linear que aumenta a energia livre do sistema, a microestrutura pós-conformação apresenta elevado potencial elástico em virtude da alta densidade de discordâncias. Nesse sentido, a redução deste potencial é a força motriz do processo de recristalização primária com a formação de uma microestrutura de grãos livres de deformação compostos majoritariamente de contornos de alto ângulo (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009). A recristalização no aço inoxidável ASTM F138 acontece de forma dinâmica durante o seu processamento à quente.

O tratamento térmico de solubilização objetiva a dissolução de fases

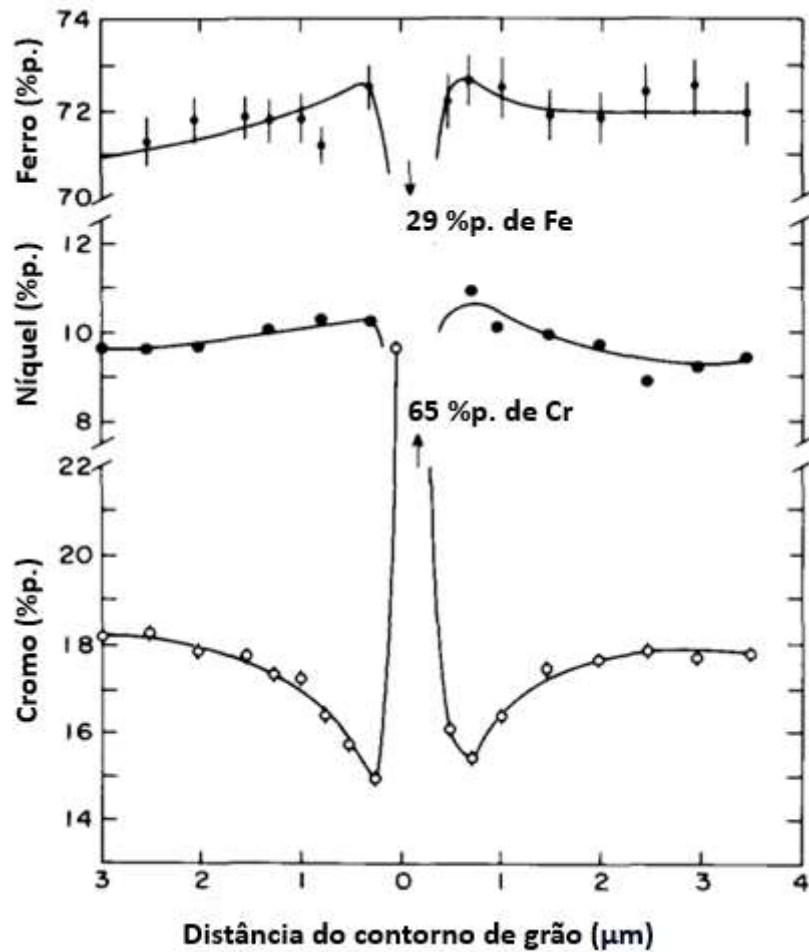
secundárias (intermetálicos e carbonetos) de modo a retornar os elementos substitucionais e intersticiais na forma de solução sólida em uma matriz austenítica. Nos aços inoxidáveis austeníticos, esse tratamento é geralmente realizado na faixa de temperatura próxima a 1020 – 1100 °C (PINEDO, 2021). Para o aço ASTM F138, o tratamento térmico de solubilização objetiva principalmente a dissolução de carbonetos de Cr do tipo $M_{23}C_6$ que podem precipitar durante o processo de conformação à quente e/ou resfriamento do material. Fases intermetálicas, como discutido no tópico 2.1.2.1, não precipitam em condições normais de processamento.

2.2 Sensitização

Para que o aço se torne inoxidável com conseqüente formação de sua camada passiva de óxido, um teor próximo de 12 %p de Cr em solução sólida é necessário. Nesse sentido, o aço inoxidável desempenha sua máxima resistência à corrosão quando os elementos protetores se encontram na forma de solução sólida e não presentes em fases secundárias. De fato, análises composicionais das fases deletérias discutidas no tópico 2.1.2 ilustram o enriquecimento de Cr e Mo em suas estruturas cristalinas e, conseqüentemente, o empobrecimento destes elementos na matriz adjacente a estas fases.

Dentre as fases deletérias discutidas anteriormente, os carbonetos de Cr do tipo $M_{23}C_6$ se destacam por dois motivos: rápida cinética de precipitação (Figura 5) e composição química rica em Cr (63Cr-14Mo-18Fe-5Ni, segundo estudos de Weiss e Stickler, 1972). No caso da precipitação desta fase nanométrica no contorno de grão, a região adjacente ao carboneto se torna empobrecida principalmente de Cr, elemento essencial para o caráter inoxidável do aço. A Figura 6 exhibe a variação do teor de Cr, Ni e Fe provocada pela precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ no contorno de grão do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico de envelhecimento por 48 h a 800 °C.

Figura 6 – Efeito da precipitação de $M_{23}C_6$ no contorno de grão nos teores dos elementos Cr, Ni e Fe para o AISI 304.



Fonte: Adaptado de PANDE et al. (1977)

Três principais modelos são propostos para a corrosão intergranular associada ao mecanismo de sensitização: (1) teoria do empobrecimento de Cr; (2) teoria do efeito nobre do carboneto e (3) teoria da segregação. Dentre estes três modelos, o empobrecimento de Cr é o mais aceito e utilizado na literatura (COWAN e TEDMON, 1973). Segundo essa teoria, a região adjacente ao carboneto $M_{23}C_6$ se torna empobrecida em Cr até teores ou incapazes de formar filme passivo, ou com a formação de filme passivo de menor estabilidade quando comparado à matriz com teor normal de Cr. Em ambos os casos, a corrosão será preferencial nestas regiões empobrecidas de Cr (MCCAFFERTY, 2010).

2.2.1 Como evitar

A literatura (REVIE; UHLIG, 2008) aponta três principais formas de evitar/resolver o fenômeno de sensitização e, conseqüentemente, a corrosão intergranular do material:

- 1) Tratamento térmico de solubilização em temperaturas de 1050 °C a 1100 °C seguido de rápido resfriamento. É uma ação corretiva que visa dissolver carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados no material em etapas anteriores de processo.
- 2) Redução do teor de carbono no material de modo a reduzir a cinética de precipitação do $M_{23}C_6$, como ilustrado pela Figura 4. É uma estratégia preventiva adotada nos aços AISI 304L, AISI 316L e ASTM F138.
- 3) Adição de elementos estabilizadores do C e N como Ti, V e Nb para formação de carbonitretos estáveis do tipo $M(C,N)$ e, conseqüentemente, reduzir o teor de C livre para a precipitação de carbonetos de elementos de liga responsáveis pela resistência à corrosão (Cr e Mo). É uma estratégia preventiva adotada nos aços AISI 321 (adição de Ti) e AISI 347 (adição de Nb).

2.2.2 Técnicas para avaliação da sensitização

Dentre as diversas técnicas/ensaios empregados na literatura para avaliação da sensitização em aços inoxidáveis, três se destacam:

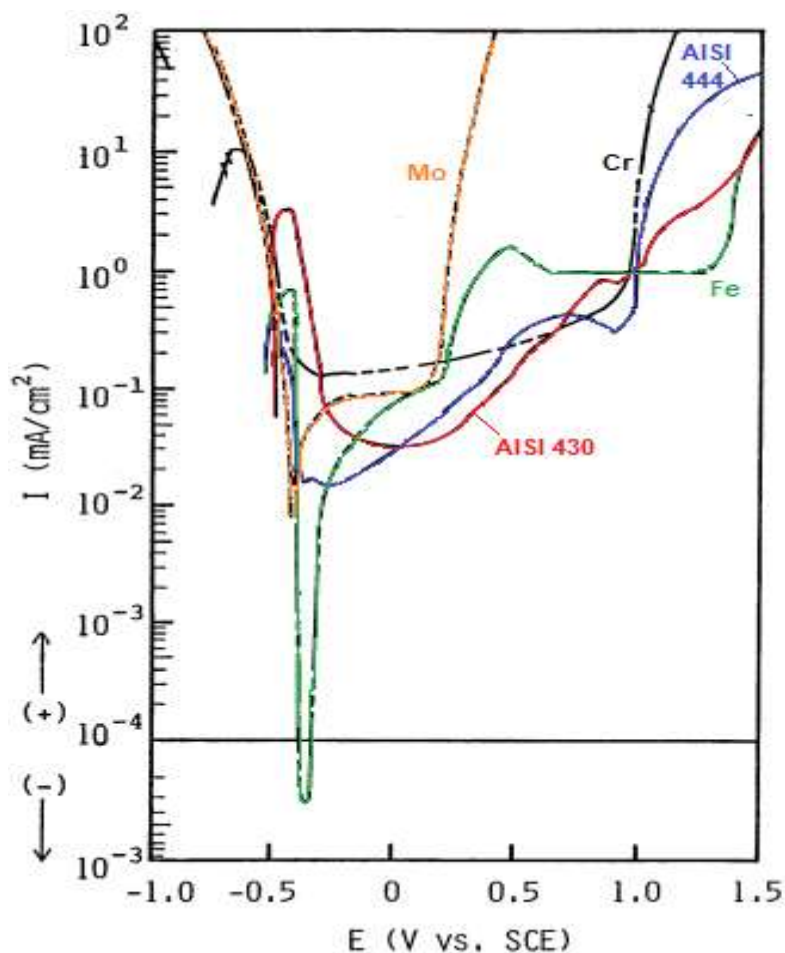
- i. Ataque eletrolítico com ácido oxálico segundo a norma ASTM A262/A;
- ii. Alteração dos parâmetros eletroquímicos na curva de polarização;
- iii. Técnica de reativação potenciocinética de duplo ciclo (DL-EPR).

2.2.2.1 ASTM A262 – Prática A

Sekine e Okano (1989) estudaram o comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430 e AISI 444, assim como os metais puros Fe, Cr e Mo, em solução de ácido oxálico $(COOH)_2$ 10 %p por meio de curvas de polarização. A Figura 7 ilustra as curvas de polarização encontradas pelos autores. Note que embora o Mo apresente início de dissolução ativa em potenciais próximos a 0,2 V vs. SCE, não foi observado acréscimo na corrente nas curvas de polarização dos aços AISI 430 e AISI 444. Por outro lado, o Fe apresenta dois picos de dissolução ativa

correspondendo à oxidação de Fe para Fe^{2+} e de Fe^{2+} para Fe^{3+} nas faixas de potenciais respectivas de - 0,5 a - 0,4 V vs. SCE e de + 0,2 a + 0,5 V vs. SCE; em ambos os casos, acréscimos de corrente são observados nas curvas dos aços AISI 430 e AISI 444.

Figura 7 – Curvas de polarização anódica dos metais puros Cr, Fe e Mo e dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430 e AISI 444 em solução de $(\text{COOH})_2$ 10 %p em temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de SEKINE e OKANO (1989)

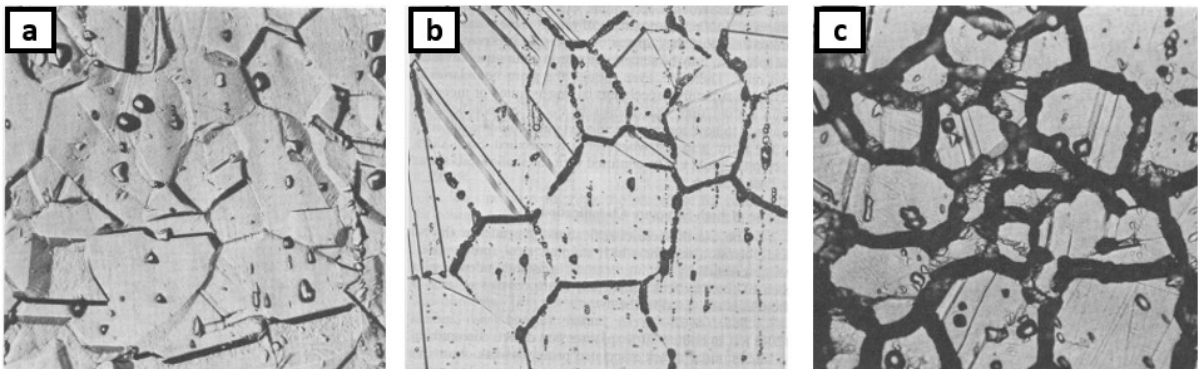
O principal resultado observado nas curvas da Figura 7 é o comportamento eletroquímico do Cr em solução de 10 %p de $(\text{COOH})_2$. De fato, o Cr apresenta início de dissolução ativa em potenciais superiores a 1,0 V vs. SCE. Simultaneamente, a análise das curvas de polarização dos aços AISI 430 e AISI 444 mostram significativo aumento de corrente para valores superiores a 1,0 V vs. SCE, indicando, portanto,

que o aumento na taxa de corrosão se deve à dissolução do Cr.

A norma ASTM A262 prática A (A262/A) se baseia na interação acima entre o ácido oxálico com o Cr nos aços inoxidáveis. De fato, o ensaio A262/A requer a utilização de ataque eletrolítico com densidade de corrente de 1 A/cm²; para alcançar esse valor de densidade de corrente, valores de potenciais superiores a 1 V são necessários. Nesse sentido, a literatura sugere (COWAN e TEDMON, 1973; ALONSO-FALLEIROS, MAGRI, FALLEIROS, 1999) que os potenciais alcançados no ensaio em ácido oxálico de acordo com a norma ASTM A262/A objetiva a dissolução de fases ricas em Cr, em especial os carbonetos do tipo M₂₃C₆. Consequentemente, intensa corrosão será observada nos contornos de grão pós-ataque eletrolítico, permitindo, então, que a microestrutura possa ser utilizada como indicativo qualitativo da presença ou ausência de carbonetos de Cr no material.

Dessa forma, a norma ASTM A262/A classifica as microestruturas de aços austeníticos conformados em três principais morfologias pós-ataque: *step*, *dual* e *ditches*. A Figura 8 exibe essas morfologias. Enquanto a morfologia *step* é caracterizada pela presença de relevos entre os grãos devido à corrosão heterogênea por orientações cristalográficas distintas, os *ditches* se manifestam como valas causadas pela intensa corrosão intergranular associada à precipitação de carbonetos ricos em Cr nos contornos. Adicionalmente, a morfologia *dual* é identificada pela presença de poucas valas nos contornos desde de que estas não se manifestem por todo o contorno de grão. Apenas as morfologias *step* e *dual* aprovam o material segundo a norma ASTM A262/A.

Figura 8 – Morfologias microestruturais após ataque com ácido oxálico segundo norma ASTM A262/A: (a) *step*, (b) *dual* e (c) *ditches*.



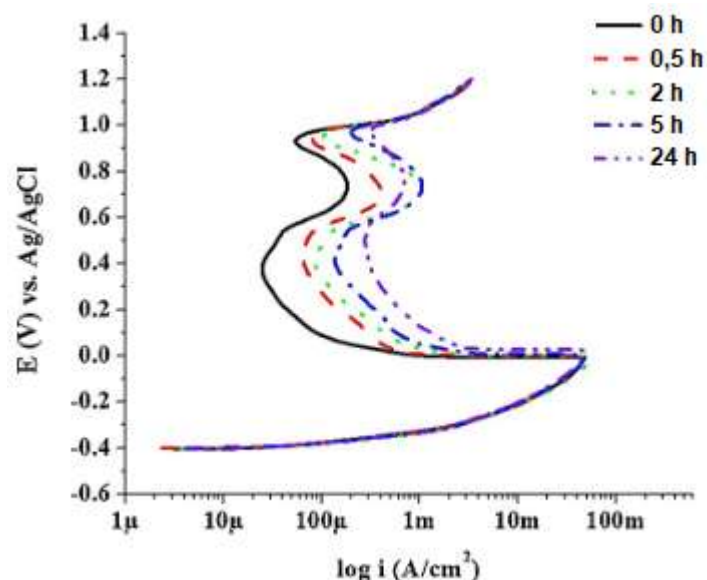
Fonte: ASTM A262 (2021)

2.2.2.2 Polarização anódica

Uma segunda alternativa para avaliação da sensitização no material é pela variação dos parâmetros eletroquímicos obtidos através da curva de polarização. Morshed-Behbanani et al. (2018) utilizaram de técnicas eletroquímicas para estudar o efeito do tempo de sensitização no aço inoxidável austenítico estabilizado AISI 321H.

A Figura 9 mostra as curvas de polarização encontradas pelos autores (MORSHED-BEHBAHANI et al., 2018) para diferentes tempos de sensitização a 675 °C. Note que a densidade de corrente passiva (i_{pass}) aumenta com o aumento do tempo de sensitização, indicando, portanto, que a qualidade do filme passivo é inversamente proporcional à intensidade da sensitização. De fato, para que o aço se torne inoxidável e forme camada passiva, um teor próximo a 12 %p em Cr é necessário; simultaneamente, à medida que a fração dos carbonetos de Cr do tipo $M_{23}C_6$ aumenta com a progressão da sensitização, menor é o teor de Cr presente em solução sólida na matriz austenítica e, conseqüentemente, mais difícil é a formação de camada passiva no material e menor é a qualidade desta camada passiva.

Figura 9 - Curvas de polarização anódica em 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN para diferentes tempos de sensitização a 675 °C.



Fonte: Adaptado de MORSHED-BEHBAHANI et al. (2018)

2.2.2.3 Polarização potenciocinética de duplo ciclo (DL-EPR)

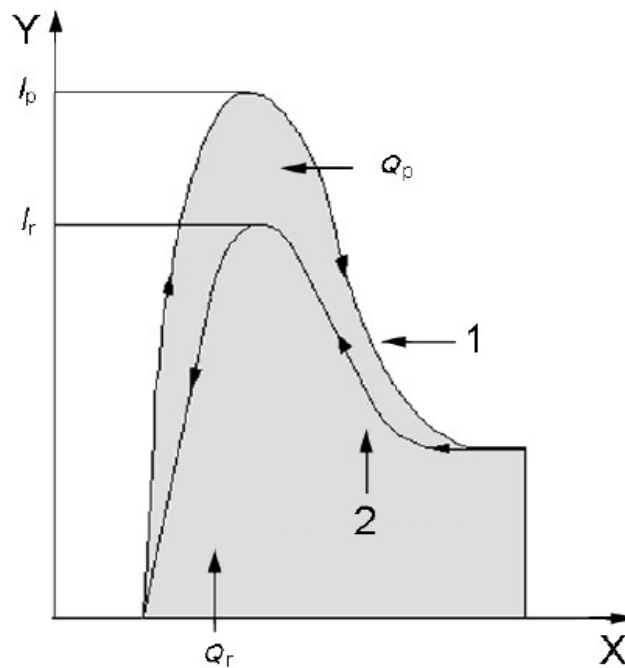
O DL-EPR é uma técnica eletroquímica fundamentada pelos estudos de Číhal (1980) e exposta na norma ISO 12732. Ao contrário das técnicas anteriores como a ASTM A262/A que fornece resultados qualitativos acerca da presença ou ausência de carbonetos de Cr, o DL-EPR possibilita avaliações quantitativas das zonas empobrecidas em Cr através do grau de sensibilização obtido pelo ensaio.

A técnica se baseia na realização de uma polarização anódica até potenciais superiores ao potencial primário de passivação (E_{pp}), permitindo a formação de camada passiva durante o ensaio. Em seguida, os potenciais são revertidos em direção ao potencial de corrosão (E_{corr}) de modo a possibilitar a reativação do material. A escolha dos parâmetros de ensaio é fundamental em dois pontos:

- 1) O eletrólito composto de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e tiocianato de potássio (KSCN) promove, em aços inoxidáveis, o E_{corr} na região ativa, permitindo que o material passive durante o ensaio com a aplicação do sobre-potencial positivo (i.e., polarização anódica).
- 2) A velocidade de varredura de 6 V/h é suficientemente rápida para que permita a reativação do material apenas em zonas empobrecidas em Cr e, portanto, sensibilizadas.

A Figura 10 exibe a curva obtida no ensaio de DL-EPR com a presença de um pico de reativação durante a reversão do sentido de varredura de potencial a partir da região passiva (trecho 2). O grau de sensibilização pode ser determinado pela razão entre correntes e/ou cargas de reativação e ativação.

Figura 10 - Representação esquemática da curva de ensaio DL-EPR com presença de reativação.



Fonte: ISO 12732, (2006)

De acordo com a norma ISO 12732, valores de grau de sensitização inferiores a 1 % são considerados ausentes de sensitização, valores entre 1 % a 5 %, levemente sensitizado e valores superiores a 5 %, sensitizado. Entretanto, esta classificação é estabelecida mediante um conjunto de parâmetros eletroquímicos do ensaio DL-EPR para os aços inoxidáveis AISI 304, AISI 321 e AISI 347. Nesse sentido, a alteração dos parâmetros de ensaio descritos pela norma assim como a utilização de aços inoxidáveis discrepantes dos abordados acima podem inviabilizar tal faixa de classificação. Para estes casos, torna-se necessário a criação de um padrão específico para o aço em estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Barras redondas refundidas de diâmetro 15,88 mm do aço inoxidável austenítico ASTM F138 foram fornecidas no estudo solubilizado pela empresa Villares Metals S.A. A composição química da barra recebida é expressa pela Tabela 2 e se encontra de acordo com os limites determinados pela norma ASTM F138 (2019).

Tabela 2 - Composição química em %p da barra redonda refundida e solubilizada de material ASTM F138 fornecido pela empresa Villares Metals S.A.

	C	Cr	Ni	Mo	Mn	S	P
Norma	0 – 0,03	17 - 19	13 - 15	2,25 – 3,2	0 - 2	<0,01	<0,025
Amostra	0,018	17,44	14,70	2,86	1,82	0,001	0,018

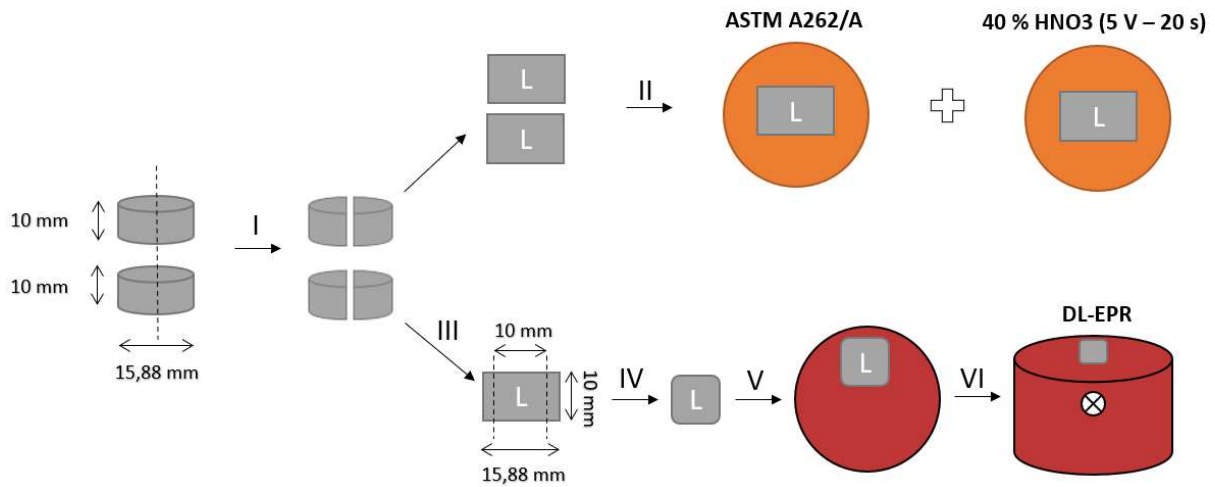
Fonte: Autor (2023)

3.1 Preparação das amostras

De modo a estudar acerca da cinética de precipitação de $M_{23}C_6$ no aço inoxidável austenítico ASTM F138, amostras com diâmetro de 15,88 mm foram caracterizadas no estado solubilizado e após tratamento térmico de envelhecimento a 675 °C por tempos de 1 h, 6 h e 24 h e, então, resfriadas em água. Duas amostras com 10 mm de comprimento foram utilizadas para cada estado, totalizando 2 amostras solubilizadas, nomeadas de 0 h, e 6 amostras envelhecidas que foram nomeadas com seus respectivos tempos de tratamento. Em adição, a escolha da temperatura se fundamenta na norma ASTM A262 (2021) que exige a sensitização de aços estabilizados e aços baixo carbono a 675 °C por 1 h previamente à realização dos ensaios.

As amostras de ASTM F138 em diferentes estados foram caracterizadas por meio de análises microestruturais e ensaios eletroquímicos. A Figura 11 ilustra a sequência de etapas realizadas para a preparação das amostras.

Figura 11 - Desenho esquemático das etapas relacionadas às preparações das amostras para os ensaios, sendo L a seção longitudinal das barras.



Fonte: Autor (2023)

Após os respectivos tratamentos térmicos, os cilindros foram inicialmente cortados na metade (Etapa I). As metades de uma amostra foram embutidas na seção longitudinal em baquelite para a realização do ensaio A262/A e para a revelação da microestrutura por ataque eletrolítico em solução de 40 % de HNO₃ (Etapa II).

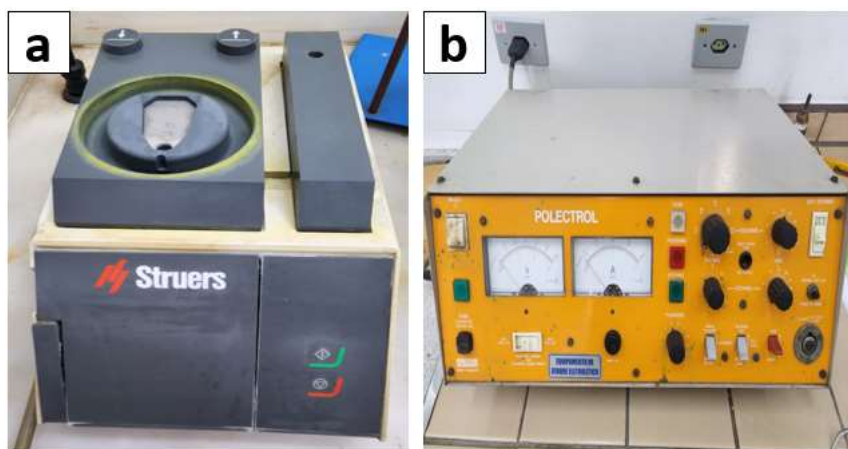
A metade do outro cilindro foi novamente cortada de modo a obter quadrados de 10 mm de comprimento (Etapa III). Os quadrados tiveram seus cantos suavizados para evitar a formação de frestas durante o ensaio (Etapa IV). Após a suavização, as amostras foram embutidas na longitudinal com deslocamento de centro em resina adequada para o ensaio de corrosão (Etapa V), isto é, que fornece maior compactação e, conseqüentemente, dificulta a formação de frestas. Finalmente, furos foram realizados na baquelite na extremidade oposta ao posicionamento da amostra para permitir a conexão com o eletrodo de trabalho (Etapa VI).

3.2 Ataques eletrolíticos

Após o embutimento e preparação inicial de acordo com a Figura 11, todas as amostras foram lixadas nas granulações de #120, #320, #600 e #1200 e, então, polidas em pasta de diamante de 6 µm e 1 µm. O ataque eletrolítico determinado pela norma ASTM A262/A foi realizado com o equipamento LectroPol da marca Struers

(Figura 12a) em solução de 10 %p de ácido oxálico, densidade de corrente de 1 A/cm² e tempo de 90 segundos. Em adição, o ataque eletrolítico para revelação da microestrutura foi realizado com o equipamento Polectrol Polishing da marca Struers (Figura 12b) em solução de 40 % HNO₃, voltagem de 5 V e tempo de 20 segundos. As microestruturas de ambos os ataques foram registradas com o uso do microscópio Zeiss AX10 com câmera Axiocam 506.

Figura 12 - Equipamentos utilizados para os ataques eletrolíticos: (a) ASTM A262 método A e (b) ataque eletroquímico em solução de HNO₃.



Fonte: Autor (2023)

3.3 Ensaios eletroquímicos de DL-EPR

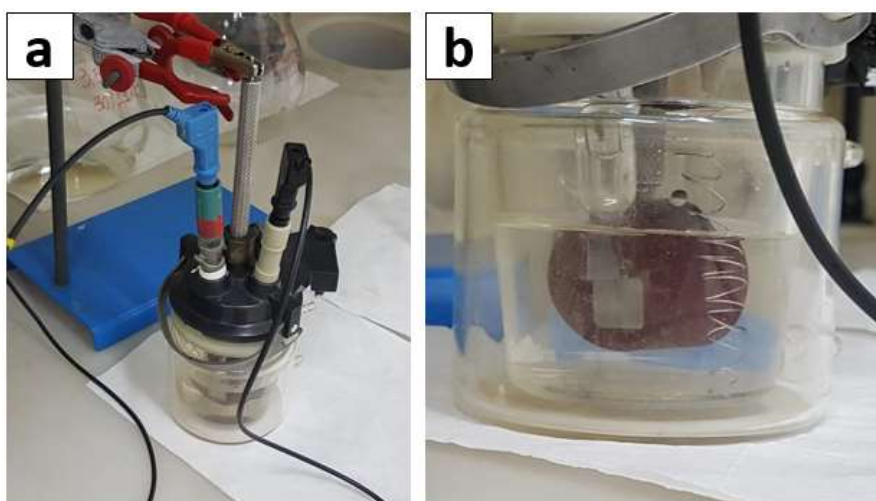
Os ensaios de DL-EPR foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos com o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Figura 13) e software de controle eletroquímico NOVA 2.0. O eletrodo de trabalho, de referência e contra eletrodo utilizados nos ensaios foram respectivamente as amostras do aço ASTM F138, Ag/AgCl/KCl_{3M} e platina. As Figuras 14a e 14b ilustram nessa ordem a célula de três eletrodos e a montagem dos mesmos para os ensaios de DL-EPR. Todos os testes foram realizados em duplicata e com solução aerada de 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN a 25 °C.

Figura 13 - Potenciostato Autolab PGSTAT302N utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos.



Fonte: Autor (2023)

Figura 14 - (a) Célula de três eletrodos e (b) Exemplo de montagem dos eletrodos para a realização dos ensaios de DLEPR.



Fonte: Autor (2023).

Antes da realização dos ensaios eletroquímicos de DL-EPR, as amostras de corrosão foram lixadas nas granulações de #120, #320, #600 e #1200 e, então, polidas em pasta de diamante de 6 μm e 1 μm . Imediatamente após o polimento, as amostras foram conectadas ao eletrodo de trabalho e imersas na solução do DL-EPR para evitar possível passivação ao ar. Mesmo com essa agilidade, notou-se

inicialmente dificuldade em aferir o E_{corr} durante os ensaios. Para materiais com elevada facilidade de passivação, a norma ISO 12732 sugere a aplicação de uma polarização catódica previamente ao ensaio de DL-EPR, visando remover resquícios de camada passiva. Dessa forma, a aplicação de potencial $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ por 6 segundos foi eficaz na determinação do E_{corr} em até 10 min para todas as amostras.

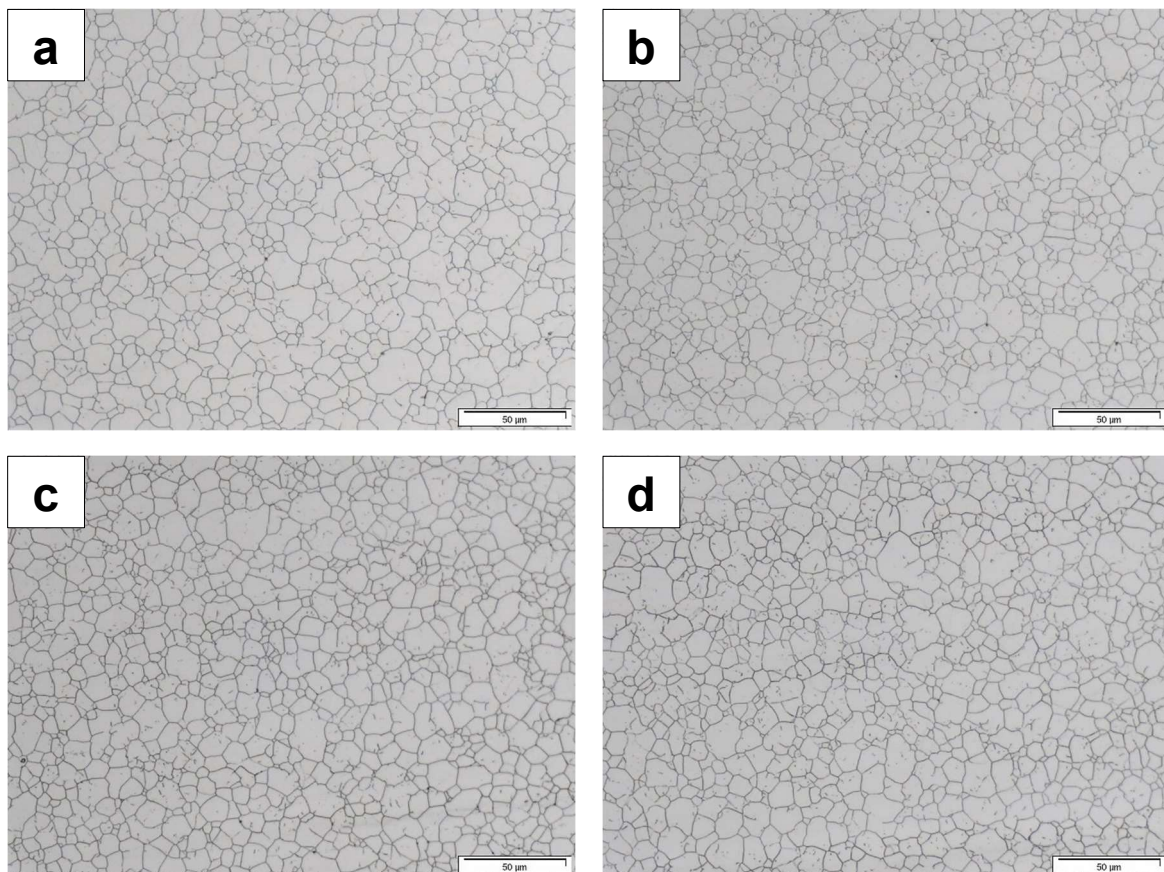
Com a determinação do E_{corr} , as amostras foram polarizadas na direção anódica com taxa de varredura de 6 V/h até o potencial de $-0,03 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$. Após atingir esse valor, o potencial foi então revertido novamente em direção ao E_{corr} . O potencial primário de passivação (E_{pp}) para as amostras de ASTM F138 na solução utilizada se mostrou próximo de $-0,125 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ e, portanto, inferior ao potencial de reversão, permitindo, assim, a passivação do material durante o ensaio. A escolha de um potencial de reversão superior a $-0,03 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ como sugerido pela norma ISO 12732 (em torno de $+0,335 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ para os aços inoxidáveis AISI 304, AISI 321 e AISI 347) provocaria apenas o espessamento da camada passiva e impediria a reativação do material. A escolha da faixa de varredura reduzida será novamente abordada no tópico de discussões.

Logo após o término do ensaio de DL-EPR, o grau de sensitização foi obtido pela razão entre a corrente máxima de reativação com a máxima de ativação. As microestruturas pós-ensaio foram registradas com o uso do microscópio Zeiss AX10 com câmera AxioCam 506 color de modo a avaliar possível corrosão intergranular de maneira qualitativa. Adicionalmente, a amostra com 0 h pós-ensaio DL-EPR foi analisada na microsonda eletrônica JXA 8230 com detector de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

4 RESULTADOS

A Figura 15 exibe as microestruturas obtidas após ataque eletroquímico em solução de 40 % HNO_3 . O tamanho de grão médio mensurado pelo método dos interceptos linear médio segundo a norma ASTM E112 é 10 ASTM. Adicionalmente, a Figura 15 também ilustra uma marcação levemente mais intensa dos contornos de grão para as amostras de 6 h e 24 h do que para as amostras com 0 h e 1 h. Esse resultado mostra que mesmo com a manutenção da tensão, tempo e área superficial entre as amostras no ataque eletrolítico, a corrente de dissolução que circulou para as amostras de 6 h e 24 h foi maior, indicando uma possível menor resistência à corrosão intergranular.

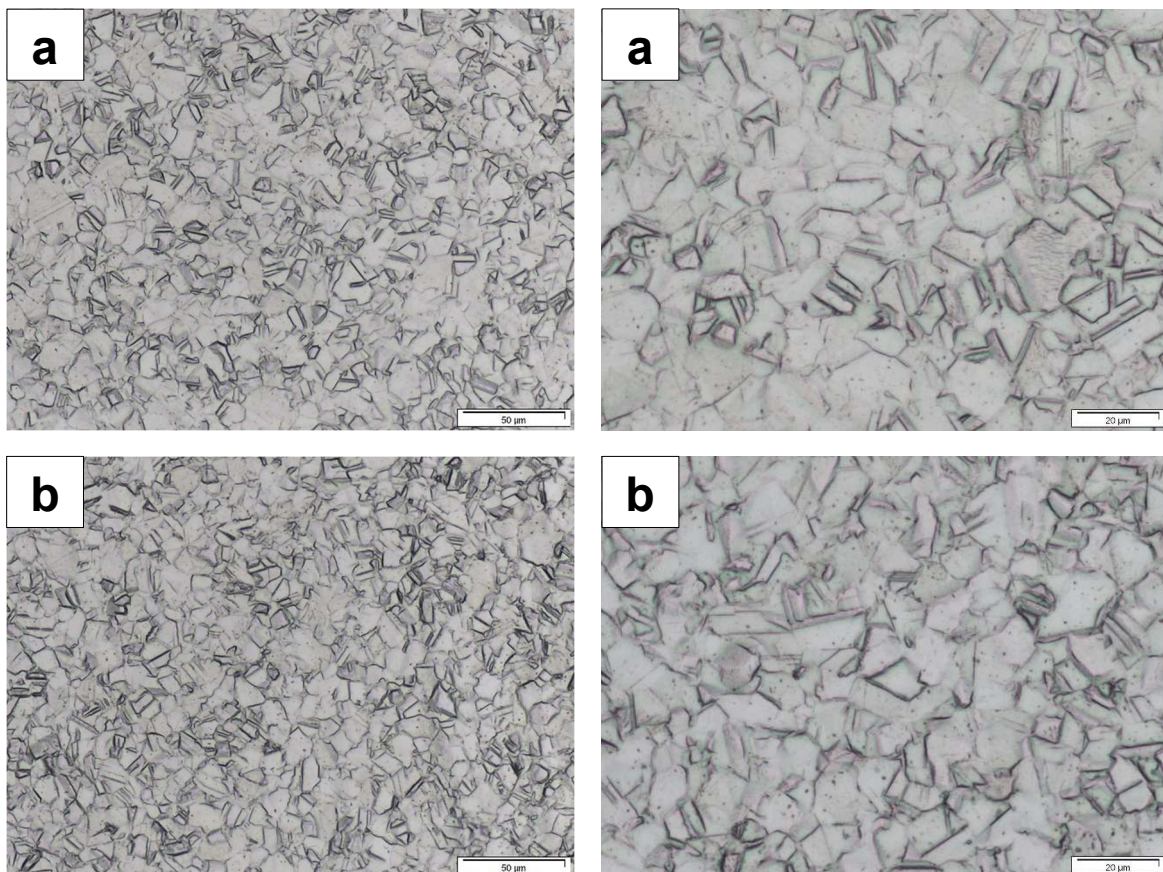
Figura 15 - Microestruturas após ataque eletrolítico em solução de 40 % HNO_3 , tensão de 5 V e tempo de 20 s. (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 6 h e (d) 24 h.

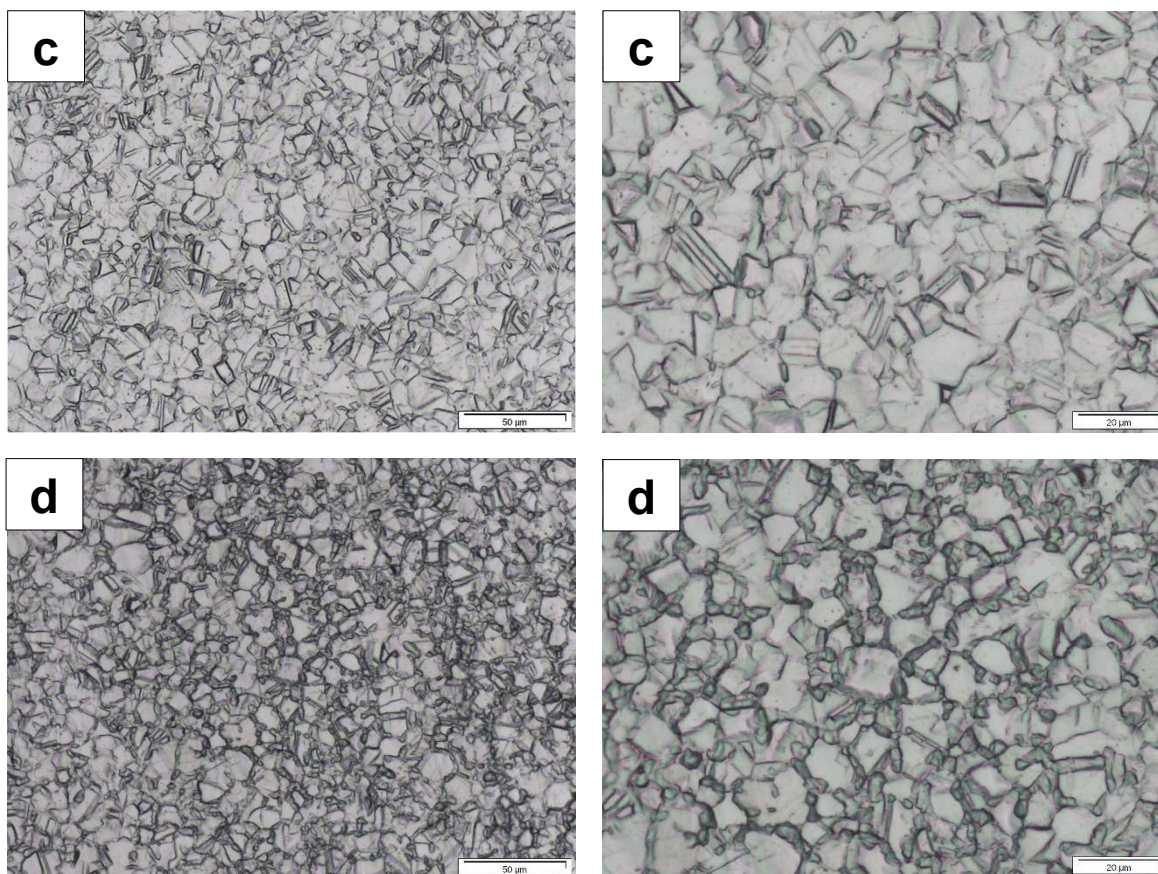


Fonte: Autor (2023)

A Figura 16 ilustra as microestruturas em menor (à esquerda) e maior (à direita) magnificação obtidas após o ataque eletrolítico em ácido oxálico de acordo com a norma ASTM A262/A. As amostras com 0 h (Figura 16a) e 1 h (Figura 16b) exibem a morfologia aprovada do tipo *step*. Com 6 h de tratamento térmico (Figura 16c) é possível visualizar o início de pontos de corrosão intergranular em algumas regiões do contorno de grão; ainda assim, a morfologia de 6 h também é considerada aprovada por ser configurada com morfologia *dual*, uma vez que a corrosão não se manifesta por todo o contorno. Por outro lado, o ataque intergranular se torna significativo por quase todos os contornos de grão com 24 h de tratamento térmico (Figura 16d), caracterizando a morfologia não aprovada do tipo *ditches* segundo a norma ASTM A262/A.

Figura 16 - Microestruturas em menor (esquerda) e maior magnificação (direita) após ensaio segundo ASTM A262/A. (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 6 h e (d) 24 h.





Fonte: Autor (2023)

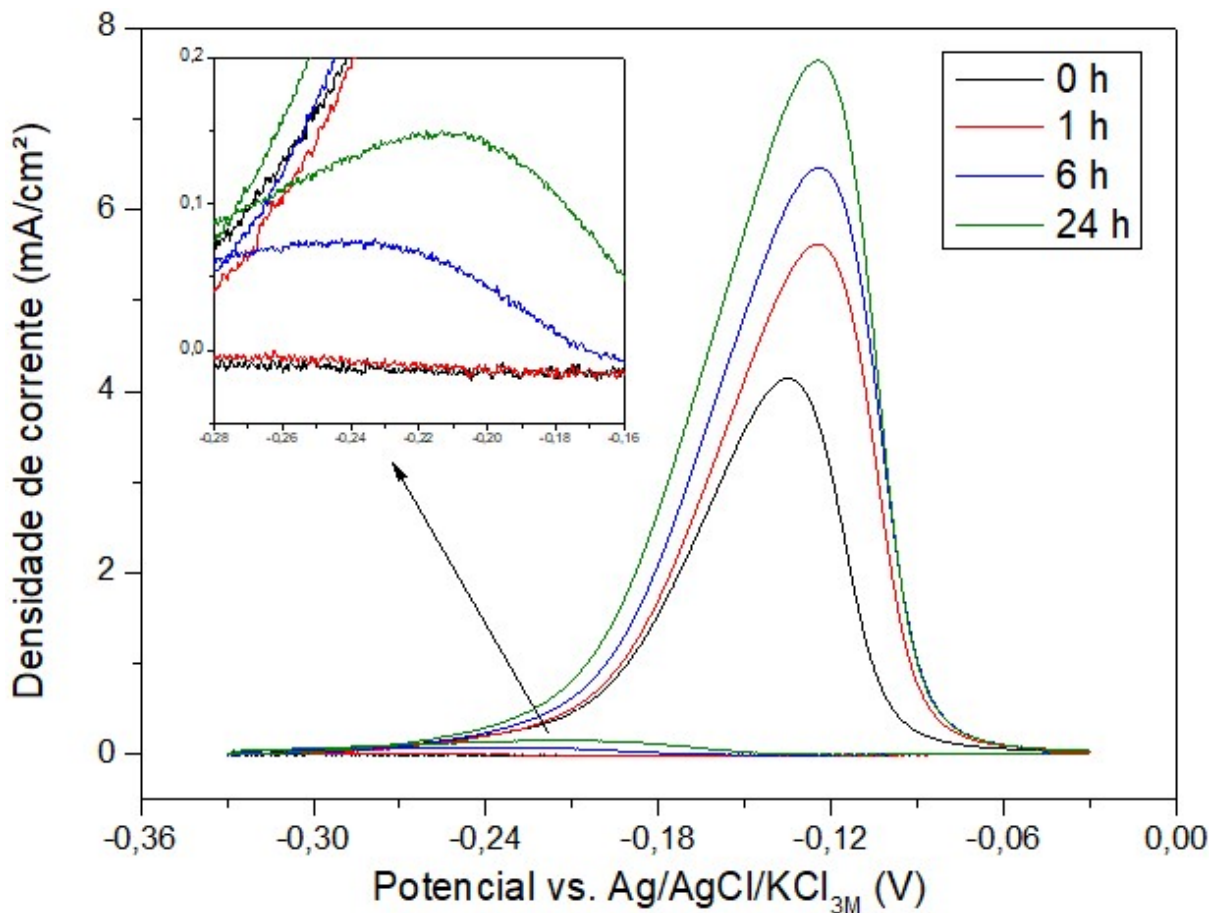
A Figura 17 ilustra as curvas obtidas após o ensaio eletroquímico de DL-EPR para as amostras de corrosão com diferentes tempos de envelhecimento a 675 °C. Enquanto as amostras com 0 h e 1 h apresentaram corrente negativa ao longo da reversão do potencial, as amostras com 6 h e 24 h exibiram picos de reativação e, conseqüentemente, graus de sensitização de 0,95 % e 1,95 % respectivamente. A Tabela 3 resume, em valores médios, os principais parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas da Figura 17.

Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de DL-EPR da Figura 17. Valores de potencial em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl_{3M}.

Tempo (h)	E _{corr} (V)	I _{crit} (mA/cm ²)	E _{pp} (V)	E _{reat} (V)	DOS (%)
0	- 0,320	4,27 ± 0,18	- 0,135	-	-
1	- 0,314	5,51 ± 0,15	- 0,125	-	-
6	- 0,312	6,51 ± 0,07	- 0,124	- 0,240	0,95 ± 0,26
24	- 0,321	7,59 ± 0,08	- 0,124	- 0,210	1,95 ± 0,01

Fonte: Autor (2023)

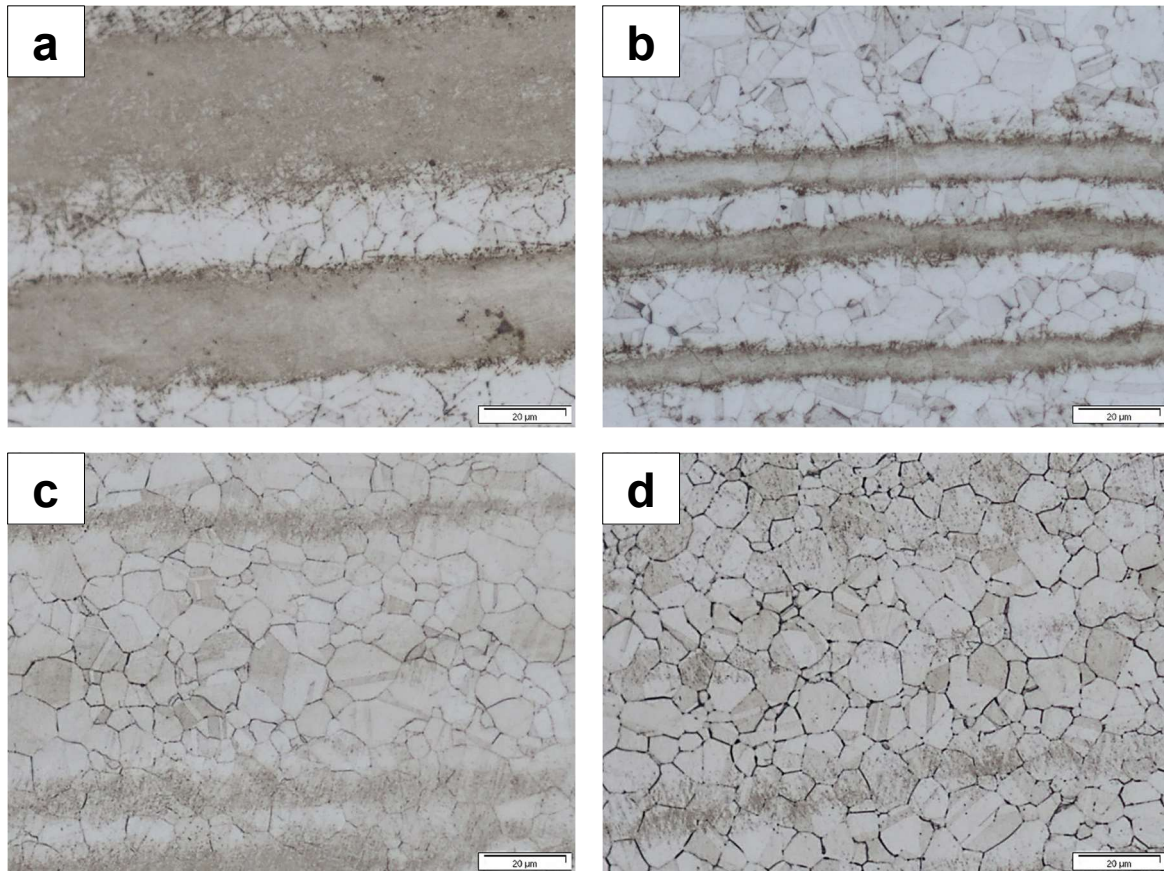
Figura 17 - Curvas de DL-EPR para diferentes tempos de envelhecimento.



Fonte: Autor (2023)

A Figura 18 exibe as microestruturas resultantes dos ensaios eletroquímicos de DL-EPR mostrados na Figura 17. De primeiro momento, nota-se que a profundidade do ataque intergranular decorrente do ensaio intensifica com o aumento do tempo de envelhecimento e se torna significativo para as amostras com 6 h (Figura 18c) e, principalmente, com 24 h (Figura 18d). Em adição, observa-se a presença de uma camada acinzentada paralela à direção de laminação para a amostra de 0 h, mas que reduz em sua espessura com o aumento do tempo de envelhecimento (Figuras 18a - 18d).

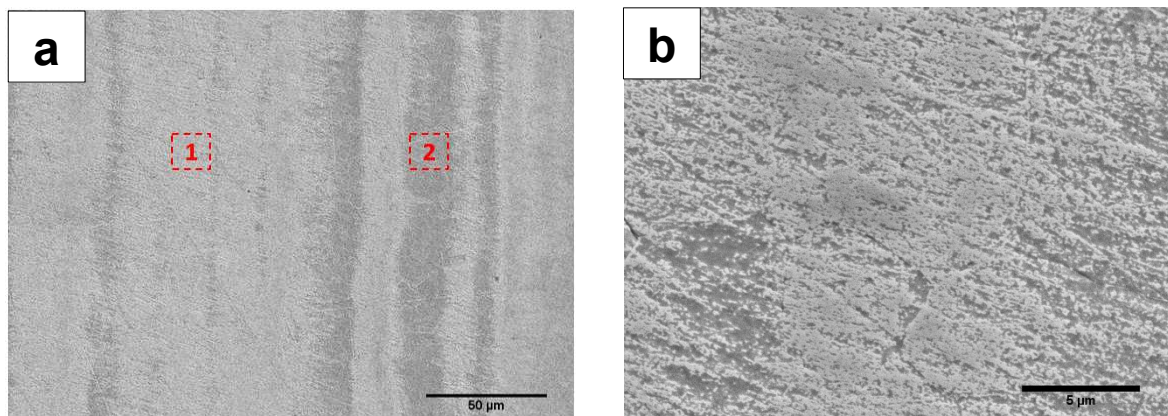
Figura 18 - Microestruturas resultantes dos ensaios eletroquímicos de DL-EPR. (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 6 h e (d) 24 h.



Fonte: Autor (2023)

De modo a identificar essa camada obtida pós-ensaio DL-EPR, a amostra com 0 h de envelhecimento foi analisada com o uso de microsonda com detector de EDS. A Figura 19a ilustra por elétron secundário a microestrutura em menor magnificação ilustrando as camadas alternadas, enquanto a Figura 19b exibe, em maior magnificação, apenas a camada mais espessa demarcada pela região 1. Adicionalmente, a Tabela 4 expõe a análise composicional em %p das regiões demarcadas 1 e 2 pela Figura 19a.

Figura 19 – Micrografias em menor (a) e maior (b) magnificação obtidas por elétron secundário da amostra com 0 h pós-ensaio DL-EPR.



Fonte: Autor (2023)

Tabela 4 - Análise elementar em %p por EDS das regiões demarcadas na Figura 19a.

Área	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	3,76	19,12	1,50	60,76	11,31	3,53
2	2,96	18,24	2,00	59,35	13,64	3,81

Fonte: Autor (2023)

Os resultados composicionais apresentados pela Tabela 4 mostram a presença de oxigênio (O) para ambas as regiões e indicam a presença de uma camada de óxido residual formada durante o ensaio de DL-EPR. Entretanto, a região 1 da Figura 19a, que apresenta uma camada de óxido visivelmente mais espessa, apresenta teores relativamente superiores de O, Cr e Fe, mas inferior de Ni, quando comparada à região 2. Esses resultados indicam que a camada de óxido cresce de maneira desigual entre bandas longitudinais, as quais devem provavelmente estar relacionadas a um possível histórico de deformação provocado durante a laminação das barras.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Correlação dos ensaios A262/A e DL-EPR

O Quadro 1 resume os principais resultados observados nas Figuras 15 a 18. De primeiro momento, a alteração da morfologia microestrutural exibida na Figura 16 de *step* para *dual* e, finalmente, *ditches*, ilustra o efeito do envelhecimento a 675 °C em induzir a precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos.

Quadro 1 - Resumo dos resultados ilustrados pelas Figuras 15 a 18.

Tempo de envelhecimento (h)	Tamanho de grão ASTM	Morfologia ASTM A262/A	Intensidade da corrosão intergranular	Grau de sensitização (%)
0	10	<i>Step</i>	Leve	-
1	10	<i>Step</i>	Leve	-
6	10	<i>Dual</i>	Média	$0,95 \pm 0,26$
24	10	<i>Ditch</i>	Alta	$1,95 \pm 0,01$

Fonte: Autor (2023)

Os resultados observados pela norma ASTM A262/A na Figura 16 corroboram com os ensaios eletroquímicos de DL-EPR e microestruturas pós-ensaio ilustrados respectivamente pelas Figuras 17 e 18. De fato, as amostras com 0 h e 1 h, que apresentaram a morfologia *step*, não exibiram picos de reativação durante a reversão do potencial, assim como não mostraram corrosão intergranular significativa em suas microestruturas (Figuras 18a e 18b). Por outro lado, a amostra com 6 h de tratamento térmico, que apresentou morfologia *dual*, exibiu um pequeno pico de reativação no ensaio de DL-EPR e contornos de grão relativamente profundos em sua microestrutura (Figura 18c). Finalmente, com 24 h, a morfologia não aprovada de acordo com a prática A da ASTM A262 de *ditches* é justificada tanto pelo pico de reativação superior ao encontrado com 6 h, como também pela relativa corrosão intergranular mais profunda em sua microestrutura pós-ensaio DL-EPR (Figura 18d).

A análise dos parâmetros eletroquímicos expostos pela Tabela 3 indicam que o aumento do tempo de envelhecimento à 675 °C acarretou no acréscimo da densidade de corrente necessária para a passivação (I_{crit}), isto é, dificultou o processo

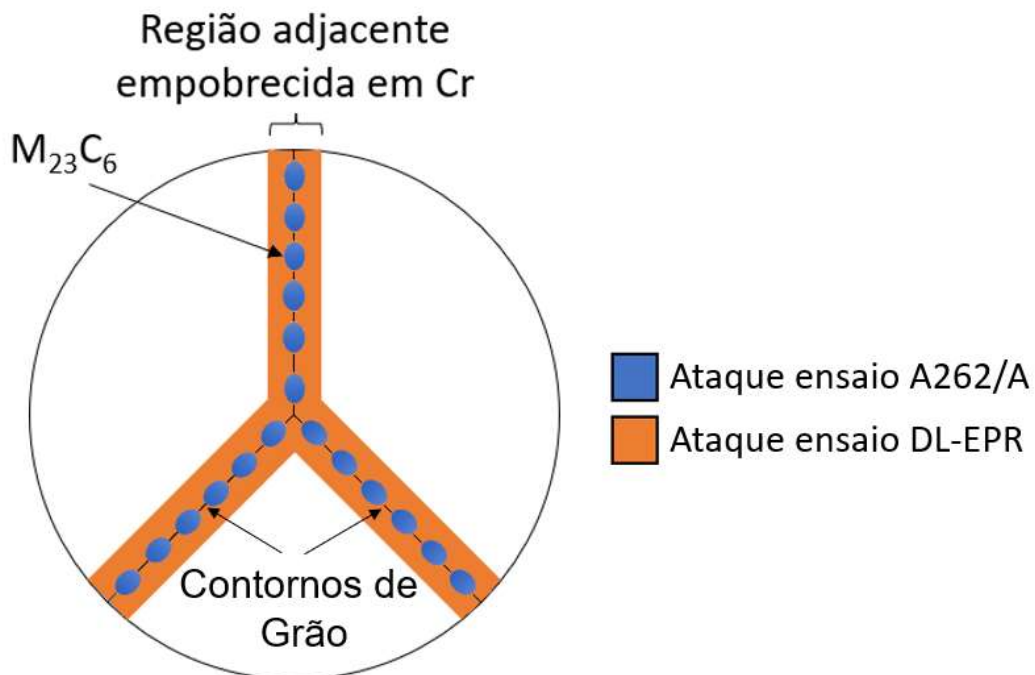
de formação de camada passiva no material. Como mencionado anteriormente, para que o aço inoxidável forme camada passiva, teores próximos a 12 %p de Cr em solução sólida são necessários. Nesse sentido, à medida que a precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ ocorre, menor é o teor de Cr disponível em solução sólida para a passivação do material e, conseqüentemente, mais difícil é o processo de formação de camada passiva.

De acordo com a Tabela 3, os E_{corr} e E_{pp} não apresentaram alterações significativas em função do tratamento térmico. Por outro lado, a amostra com 24 h apresentou pico de potencial de reativação (E_{reat}) em $-0,210$ V vs. Ag/AgCl/KCl_{3M}, em contrapartida de $-0,240$ V vs. Ag/AgCl/KCl_{3M} para a amostra de 6 h. Esse resultado ilustra menor estabilidade da camada passiva para a amostra de 24 h quando comparada à de 6 h, visto que maiores valores de E_{reat} , em relação ao potencial no trecho passivo, já foram suficientes para a reativação do material.

Os resultados dos ensaios eletroquímicos de DL-EPR ilustram a necessidade da avaliação conjunta deste ensaio com a norma ASTM A262/A. De fato, é necessário determinar para o conjunto material/eletrólito, o valor de grau de sensitização crítico para impedir a aprovação do material pelo ensaio A262/A. Nesse sentido, foi observado que o valor de 0,95 % de grau de sensitização obtido para a amostra de 6 h não é suficiente para condicionar a microestrutura de *ditches*; em contrapartida, o valor de 1,95 % encontrado para a amostra de 24 h foi suficiente em impedir a aprovação do material de acordo com o ensaio A262/A.

Por fim, embora ambas as microestruturas pós-ensaio A262/A e DL-EPR apresentem corrosões intergranulares, seus mecanismos de ataque das soluções que compõem os dois ensaios acima aparentam ser diferentes quanto à região alvo como ilustrado pela Figura 20.

Figura 20 - Desenho esquemático das regiões de ataque em material sensibilizado com os ensaios A262/A e DL-EPR.



Fonte: Autor (2023)

De fato, como já discutido anteriormente, a literatura sugere que a corrosão causada na solução de ácido oxálico se concentra nos carbonetos $M_{23}C_6$ devido ao seu elevado teor de Cr (COWAN e TEDMON, 1973; ALONSO-FALLEIROS, MAGRI, FALLEIROS, 1999). Por outro lado, sabe-se que nas regiões empobrecidas de Cr, a camada passiva resultante é relativamente menos estável do que nas regiões com teores normais deste elemento; em vista disso, a corrosão resultante do ensaio DL-EPR na região empobrecida será relativamente superior tanto na etapa de passivação, como também na reativação (visto pelo pico observado durante à reversão do potencial a partir do trecho passivo). Desse modo, além da diferenciação entre resultados qualitativos e quantitativos, os distintos mecanismos de corrosão ilustram que as técnicas ASTM A262/A e DL-EPR são complementares e não substitutas e, por esse motivo, devem ser utilizadas simultaneamente quando se é necessário avaliar a resistência à corrosão intergranular do material.

5.2 Cinética de precipitação do carboneto $M_{23}C_6$

Como os carbonetos de Cr do tipo $M_{23}C_6$ relacionados ao processo de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos apresentam dimensões nanométricas, técnicas de microscopia eletrônica por varredura e/ou transmissão são necessárias para visualizar essa segunda fase e determinar o início da precipitação com exatidão. Em contrapartida, as técnicas empregadas neste trabalho permitem realizar possíveis inferências a respeito da cinética de precipitação deste carboneto. Nesse sentido, a existência de pontos de corrosão intergranulares observados na amostra de 6 h de tratamento térmico, mas ausentes para a amostra de 1 h, ilustram um possível início da precipitação deste carboneto no intervalo de tempo entre 1 h e 6 h para o tratamento térmico a 675 °C.

A inferência acima se aproxima dos resultados expostos nos trabalhos dos autores Weiss e Stickler (1972) que encontraram carbonetos $M_{23}C_6$ em tempos superiores à 1 h para o AISI 316L. Em contrapartida, tanto os resultados observados neste estudo como também os dos autores acima, discordam com a curva TTT em função do teor de carbono para o AISI 304 (Figura 4). De fato, a análise composicional exposta pela Tabela 2 exibiu teor de C de 0,018 %p para a barra de aço ASTM F138 utilizada neste estudo; simultaneamente, a Figura 4 ilustra início de precipitação de $M_{23}C_6$ com tempos próximos a 100 h para este teor de C. Dois fatores podem explicar essa discordância de tempo: o tamanho de grão e o efeito do Mo.

Sabe-se que o tamanho de grão é inversamente proporcional a área de contorno de grão, isto é, grãos mais refinados apresentam maior área desta interface. Em visto disso, as microestruturas pós-ataque eletrolítico em solução de HNO_3 (Figura 15) exibem granulações extremamente refinadas com tamanho de grão 10 ASTM para a barra do aço ASTM F138 utilizada. Nesse sentido, o refino microestrutural pode ser um dos fatores que explica a cinética de precipitação relativamente mais rápida para este aço quando comparado ao AISI 304L.

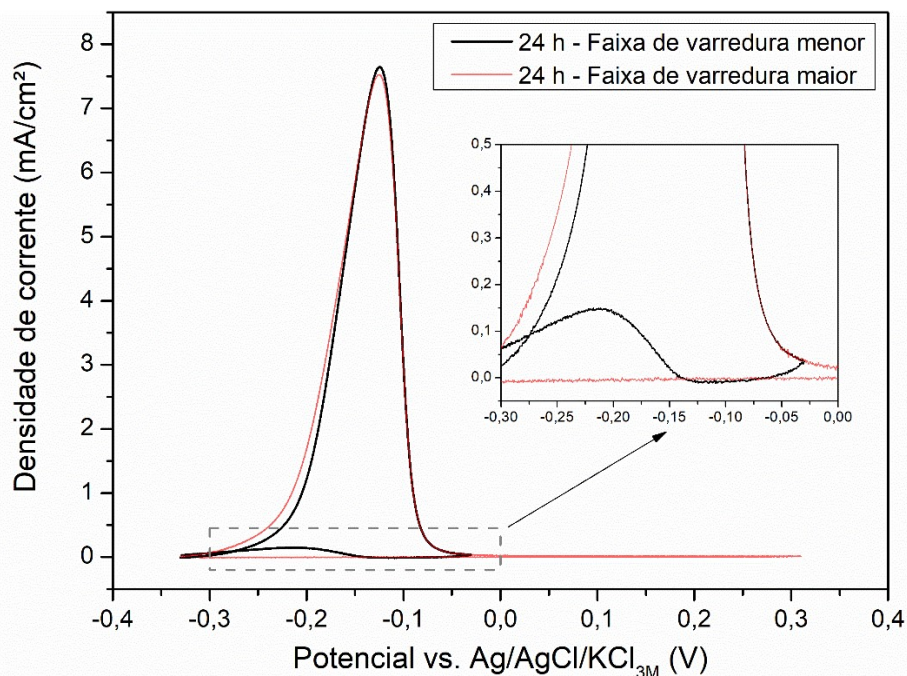
Adicionalmente, a possibilidade de o Mo substituir o Cr na estrutura cristalina do $M_{23}C_6$ também pode explicar a relativa cinética de precipitação superior do AISI 316L e ASTM F138 quando comparado ao AISI 304L. Segundo estudos de Sourmail (2001), a cinética de precipitação do $M_{23}C_6$ é afetada pela presença do Mo que estabiliza o carboneto e acelera sua formação. De fato, o carboneto $M_{23}C_6$ é comumente encontrado na literatura na forma de $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ (Weiss e Stickler,

1972; PLAUT et al., 2007; SOURMAIL, 2001).

5.3 Parâmetros do ensaio de DL-EPR e grau de sensibilização

A escolha dos parâmetros de varredura é fundamental para a realização do ensaio DL-EPR. A norma ISO 12732 informa o seguinte conjunto de parâmetros a ser utilizado para os aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 304, AISI 321 e AISI 347: (i) solução de 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN; (ii) taxa de varredura de 6 V/h e (iii) faixa de potencial variando do E_{corr} até +0,335 V vs. Ag/AgCl/KCl_{3M}. A Figura 21 compara duas curvas de DL-EPR em função da faixa de varredura de potencial para a amostra com 24 h de tratamento térmico a 675 °C, que por sua vez apresenta morfologia não aprovada de *ditches* segundo a norma ASTM A262/A. Os ensaios foram realizados para a mesma solução e taxa de varredura sugerida acima, alterando apenas o valor do potencial de reversão.

Figura 21 - Comparação entre curvas DL-EPR com diferentes faixas de varredura para a amostra com 24 h de tratamento térmico a 675 °C. Solução de ensaio de 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN e taxa de varredura de 6 V/h.



Fonte: Autor (2023)

Note que o pico de reativação existente para a varredura menor (de E_{corr} até -0,03 V vs. Ag/AgCl/KCl_{3M}) desaparece quando realizado a varredura maior (de E_{corr} até 0,335 V vs. Ag/AgCl/KCl_{3M}) de acordo com os parâmetros recomendados pela norma ISO 12732. Uma vez que a amostra atinge o E_{pp} próximo a -0,15 V vs. Ag/AgCl/KCl_{3M}, a aplicação de potenciais superiores a este provoca apenas o espessamento da camada passiva. A camada passiva mais espessa associada a presença de Mo e à relativa menor fração de carbonetos $M_{23}C_6$ para o ASTM F138 por conta de seu teor de carbono reduzido, provocam maior estabilidade da camada passiva e, conseqüentemente, impedem a reativação do material com a reversão do potencial.

Dessa forma, a Figura 21 ilustra que os mesmos conjuntos de parâmetros utilizados para o AISI 304, AISI 321 e AISI 347 não podem ser aplicados para o ASTM F138, sendo então necessário ajustes em pelo menos um destes três parâmetros. Uma vez realizado o ajuste, deve-se criar uma tabela padrão própria para o material que correlacione o grau de sensitização com a morfologia obtida com o ensaio A262/A. De fato, o valor de sensitização encontrado para a amostra de 24 h com morfologia não aprovada de *ditches* foi de $1,95 \pm 0,01$, valor este considerado levemente sensitizado de acordo com a norma ISO 12732.

Dentre os parâmetros de ajuste do ensaio DL-EPR, a alteração na composição do eletrólito em função dos teores de H₂SO₄ e KSCN é amplamente utilizada na literatura para avaliar aços menos susceptíveis à corrosão intergranular. Aydogdu e Aydinol (2006) estudaram a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço AISI 316L por DL-EPR e A262/A. Os autores mantiveram a faixa de varredura sugerida pela norma ISO 12732 (E_{corr} até 0,3 V vs. SCE ou 0,335 V vs. Ag/AgCl/KCl_{3M}), mas variaram os teores de H₂SO₄ e KSCN, assim como a taxa de varredura, resultando em 21 distintas combinações dos parâmetros. A melhor concordância de resultados entre o DL-EPR e o A262/A ocorreu com os parâmetros de 1 M de H₂SO₄, 0,005 M de KSCN e taxa de varredura a 0,833 mV/s.

Por fim, o ajuste na faixa de varredura, parâmetro não alterado pelos autores acima, também se mostrou efetivo em classificar amostras com graus de sensitização distintos. Dessa forma, os resultados deste estudo mostraram que a faixa de varredura também pode ser considerada como parâmetro de ajuste para analisar aços mais resistentes à corrosão intergranular, como o ASTM F138.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados e discussões realizados acima, destacam-se as seguintes conclusões:

1. As morfologias microestruturais obtidas após o ensaio em solução de ácido oxálico de acordo com a ASTM A262 método A para as amostras envelhecidas a 675 °C nos tempos de 0 h, 1 h, 6 h e 24 h foram respectivamente: *step*, *step*, *dual* e *ditch*.
2. Somente as amostras de 6 h e 24 h, que apresentaram pontos de corrosão intergranular em sua microestrutura pós-ensaio A262/A, exibiram valores de corrente de reativação e, conseqüentemente, graus de sensitização nos ensaios de DL-EPR. Adicionalmente, a amostra de 24 h apresentou maior facilidade de reativação visto seu potencial de reativação superior ao encontrado para a amostra de 6 h.
3. O aumento no tempo de envelhecimento a 675 °C causou acréscimo na densidade de corrente crítica para passivação, indicando, portanto, maior dificuldade de formação da camada passiva. Simultaneamente, as micrografias pós-ensaio DL-EPR também ilustraram aumento na intensidade de corrosão intergranular com o prosseguimento do envelhecimento.
4. Os resultados dos ensaios A262/A e DL-EPR mostram que a precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ deve ter iniciado no intervalo de tempo entre 1 h a 6 h de tratamento térmico a 675 °C. O refino microestrutural associado à adição de Mo no aço podem ter acelerado a cinética de precipitação deste carboneto.
5. Os parâmetros do ensaio DL-EPR dispostos pela norma ISO 12732 para os aços AISI 304, AISI 321 e AISI 347 não podem ser aplicados da mesma forma para o aço ASTM F138. Nesse sentido, pelo menos um dos parâmetros de ensaio deve ser ajustado para avaliar o aço ASTM F138.
6. A redução na faixa de varredura se mostrou eficiente em avaliar e classificar o aço inoxidável austenítico ASTM F138 em diferentes condições de envelhecimento.

Adicionalmente, trabalhos futuros podem ser realizados tanto na comprovação do ataque localizado nos carbonetos ricos em Cr com o ensaio em ácido oxálico da norma ASTM A262/A, assim como também na avaliação da alteração simultânea da faixa de varredura com a composição do eletrólito no ensaio de DL-EPR. De fato,

neste presente estudo, a composição de H₂SO₄ e KSCN utilizada se baseou no limite inferior determinado pela norma ISO 12732, o que provocou um eletrólito menos agressivo para o ensaio de DL-EPR, e por sua vez, pode explicar a ausência de reativação para a amostra de 24 h quando sob varredura total de acordo com a Figura 21. Nesse sentido, estudos sobre a utilização do limite superior de ácido e sal depassivante associada à alteração da faixa de varredura pode fornecer resultados valiosos para o melhor entendimento da técnica de DL-EPR na avaliação de aços inoxidáveis austeníticos com teor de carbono reduzido, em especial o ASTM F138.

REFERÊNCIAS

ALONSO-FALLEIROS, N.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I. G. S. Intergranular Corrosion in a Martensitic Stainless Steel Detected by Electrochemical Tests. **CORROSION**, v. 55, n. 8, p. 769–778, ago. 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F138-19: Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673)**. West Conshohocken, 2019, 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A262-15: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels**. West Conshohocken, 2015, 20 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A276/A276M: Standard Specifications for Stainless Steel Bars and Shapes**. West Conshohocken, 2017, 8 p.

Ansys GRANTA EduPack software, ANSYS, Inc., Cambridge, UK, 2023 (www.ansys.com/materials).

AYDOĞDU, G. H.; AYDINOL, M. K. Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel. **Corrosion Science**, v. 48, n. 11, p. 3565–3583, Nov. 2006.

ČÍHAL, V. A potentiokinetic reactivation method for predicting the I.C.C. and I.G.S.C.C. sensitivity of stainless steels and alloys. **Corrosion Science**, v. 20, n. 6, p. 737–744, Jan. 1980.

COWAN, R. L.; TEDMON, C. S. Intergranular Corrosion of Iron-Nickel-Chromium Alloys. **Advances in Corrosion Science and Technology**. Boston, MA: Springer US, 1973. p. 293–400.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12732: Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method)**. Geneva, 2006, 14 p.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. 1. ed. New York, NY: Springer New York, 2010, 575 p.

MORSHED-BEHBAHANI, K. et al. An electrochemical study on the effect of stabilization and sensitization heat treatments on the intergranular corrosion behaviour of AISI 321H austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 138, p. 28–41, 1 Jul. 2018.

PANDE, C. S. et al. Direct evidence of chromium depletion near the grain boundaries in sensitized stainless steels. **Scripta Metallurgica**, v. 11, n. 8, p. 681–684, Ago. 1977.

PINEDO, C. E. **Tratamentos térmicos e superficiais dos aços**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2021, 325 p.

PLAUT, R. L. et al. A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 453-460, Oct. 2007.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009, 520 p.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering**. 4. ed. Hoboken New Jersey: Wiley-Interscience, 2008, 490 p.

SEKINE, I.; OKANO, C. Corrosion Behavior of Mild Steel and Ferritic Stainless Steels in Oxalic Acid Solution. **CORROSION**, v. 45, n. 11, p. 924–932, nov. 1989.

SOURMAIL, T. Literature review Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 453-460, June 2007.

WEISS, B.; STICKLER, R. Phase Instabilities During High Temperature Exposure of 316 Austenitic Stainless Steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 851-865, Apr. 1972.

WEMAN, K. The weldability of steel. **Welding Processes Handbook**, p. 191–206, 1 jan. 2012.

WORLDSTAINLESS. **Stainless steel in figures**. Disponível em: <https://www.worldstainless.org/statistics/stainless-steel-in-figures/>. Acesso em: 12 nov. 2022.