

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO INTERGRANULAR DE AÇOS INOXIDÁVEIS
POR MEIO DE NORMAS E DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM ALTOS
POTENCIAIS**

Silvia Midori Higa

**São Carlos
2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO INTERGRANULAR DE AÇOS INOXIDÁVEIS
POR MEIO DE NORMAS E DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EM ALTOS
POTENCIAIS**

Silvia Midori Higa

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

H634ac

Higa, Sílvia Midori.

Avaliação da corrosão intergranular de aços inoxidáveis por meio de normas e de ensaios eletroquímicos em altos potenciais / Sílvia Midori Higa. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 72 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Corrosão. 2. Aço inoxidável. 3. Resistência à corrosão. 4. Corrosão por pites. I. Título.

CDD: 620.11223 (20^º)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SILVIA MIDORI HIGA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 04/04/2011.

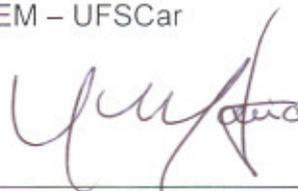
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

ORIENTADOR

PPGCEM – UFSCar



Prof.ª Dr.ª Neide Aparecida Mariano

ICT – UNIFAL/MG



Prof. Dr. Oscar Balancin

PPGCEM - UFSCar

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, à minha querida irmã Angela, ao Rafael e a todos os amigos que me permitem ver em si minha extensão.

Curriculum Vitae

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, 2008.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri pela orientação e dedicação durante este trabalho.

Aos grandes amigos Carlos Alberto Della Rovere e Thaís de Paula Busquim pela significativa ajuda e atenção dada para realização deste trabalho.

Aos amigos do LabCorr José Henrique Alano, Mariana S. Barce e Rodrigo da Silva.

Aos professores, funcionários e todos os amigos do DEMA.

Aos professores Dr. Oscar Balancin e Dr. Claudemiro Bolfarini pela participação e contribuição para o enriquecimento do trabalho no exame de qualificação.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e à Comissão de Pós-Graduação da Universidade Federal de São Carlos.

Ao CNPq pela concessão de bolsa.

RESUMO

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é dada pela formação de um filme de Cr_2O_3 na superfície do metal, inibindo seu contato com o meio agressivo. A sensitização que ocorre nesses aços em temperaturas na faixa de 500 a 800°C é responsável pela corrosão devido à precipitação de carbonetos nos contornos de grão, que torna as regiões adjacentes empobrecidas de cromo. As normas utilizadas nas indústrias para avaliar os aços inoxidáveis quanto à susceptibilidade à corrosão são baseadas em ensaios de imersão seguidos de análise microestrutural. Os ensaios eletroquímicos fornecem uma análise mais profunda do grau de sensitização que muitas vezes não é detectado por meio de ensaios de imersão. O presente trabalho teve como objetivo avaliar as diferentes técnicas para se determinar a susceptibilidade à corrosão localizada, por pite e intergranular, em aços inoxidáveis em diferentes temperaturas de sensitização e compará-las com as normas vigentes. Foram utilizados os aços inoxidáveis austeníticos tipo AISI 304, AISI 304L, AISI 316L e o inoxidável martensítico AISI 420. A avaliação da corrosão foi feita por meio de ensaios de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo e polarização anódica cíclica, além da classificação de acordo com os critérios da norma ASTM A 262, prática A. Os ensaios eletroquímicos forneceram uma análise adicional à norma baseada no ensaio de imersão. O grau de sensitização obtido nos ensaios eletroquímicos mostrou um comprometimento da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis que, de acordo com os critérios da norma estariam aceitos quanto à susceptibilidade à corrosão intergranular.

Palavras – chave: aço inoxidável, corrosão localizada, ensaios eletroquímicos.

**ASSESSMENT OF INTERGRANULAR CORROSION OF STAINLESS STEEL
BY MEANS OF TESTING AND STANDARDS ELECTROCHEMICAL
IN HIGH POTENTIAL**

ABSTRACT

The corrosion resistance of stainless steels is given by the formation of a Cr_2O_3 film on the metal surface, inhibiting its contact with the aggressive medium. The sensitization that occurs in these steels at temperatures ranging from 500 to 800°C is responsible for corrosion due to carbide precipitation at grain boundaries, which makes the adjacent regions depleted of chromium. The standards used in industries to assess the stainless steels in their susceptibility to corrosion is based on immersion tests followed by microstructural analysis. The electrochemical tests provide a deeper analysis of the degree of sensitization that is often not detected by tests of immersion. This study aimed to evaluate the different techniques to determine the susceptibility to localized corrosion, pitting and intergranular in stainless steels to sensitization at different temperatures and compare them with current standards. Were used austenitic stainless steel AISI 304, AISI 304L, AISI 316L and martensitic stainless steel AISI 420. The evaluation of corrosion was carried out by potentiodynamic reactivation tests and double-loop cyclic anodic polarization, besides the classification according to the criteria of ASTM A 262 practice A. The electrochemical tests have provided a further analysis based on the standard immersion tests. The degree of sensitization obtained in the electrochemical tests showed an impairment of corrosion resistance of stainless steels, which, according to the criteria of the standard would be accepted for susceptibility to intergranular corrosion.

Keywords: stainless steel, pitting corrosion, electrochemical tests.

PUBLICAÇÕES

HIGA, S.M.; KURI, S.E.; ROVERE, C.A.D. Avaliação da Corrosão Intergranular dos Aços Inoxidáveis por Análise Microestrutural e Reativação Ponteciodinâmica. In: 11^a COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 10-13 out. 2011, Porto de Galinhas/PE. **Anais...** Pernambuco, 2011.

HIGA, S.M.; KURI, S.E.; ROVERE, C.A.D. Avaliação Comparativa da Corrosão Localizada de Aços Inoxidáveis através de medidas eletroquímicas em altos potenciais. In: 19^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 21-25 nov.. 2011, Campos do Jordão/SP. **Anais...** Campos do Jordão, 2011.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
PUBLICAÇÕES	xi
SUMÁRIO	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	03
2.1 Objetivos Gerais	03
2.2 Objetivos Específicos	03
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	04
3.1 Aços Inoxidáveis	04
3.2 Corrosão dos Aços inoxidáveis	10
3.3 Eletroquímica da Corrosão	14
3.3.1 Corrosão Localizada	19
3.4 Técnicas Eletroquímicas	24
4 REVISÃO DA LITERATURA	31
5 MATERIAIS E MÉTODOS	37
5.1 Materiais	37
5.2 Corpos de Prova	38
5.3 Tratamentos Térmicos	38
5.4 Caracterização Microestrutural	39
5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	39
5.5 Ensaio Eletroquímico	40
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1 Avaliação da Corrosão Localizada do Aço AISI 304	43
6.2 Avaliação da Corrosão Localizada do Aço AISI 304L	48

6.3	Avaliação da Corrosão Localizada do Aço AISI 316L	55
6.4	Avaliação da Corrosão Localizada do Aço AISI 420	60
7	CONCLUSÕES	68
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 3.1	Composição química dos aços inoxidáveis austeníticos [3]	05
Tabela 3.2	Propriedades físicas e mecânicas dos tipos AISI 304 e AISI 304L [3]	07
Tabela 3.3	Propriedades físicas e mecânicas do aço inoxidável dos tipos AISI 316 e AISI 316L [3]	07
Tabela 3.4	Composição química dos aços inoxidáveis martensíticos [5]	08
Tabela 3.5	Propriedades físicas e mecânicas do aço inoxidável tipo AISI 420 [3]	09
Tabela 5.1	Composição química dos aços inoxidáveis em porcentagem em massa	37
Tabela 6.1	Grau de sensitização do aço inoxidável AISI 304 em diferentes temperaturas de sensitização	45
Tabela 6.2	Valores dos potenciais de pite do aço AISI 304	47
Tabela 6.3	Grau de sensitização do aço inoxidável AISI 304L em diferentes temperaturas de sensitização	52
Tabela 6.4	Valores dos potenciais de pite do aço AISI 304L	53
Tabela 6.5	Grau de sensitização do aço inoxidável AISI 316L em diferentes temperaturas de sensitização	57
Tabela 6.6	Valores dos potenciais de pite do aço AISI 316L	59
Tabela 6.7	Grau de sensitização do aço inoxidável AISI 420 em diferentes temperaturas de revenido	63
Tabela 6.8	Resumo dos resultados obtidos de acordo com a norma ASTM A 262 e ensaios eletroquímicos	66

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 3.1	Diagrama de Schaeffler [4]	06
Figura 3.2	Microestrutura típica de um aço inoxidável AISI 316 e um inoxidável duplex [6]	10
Figura 3.3	Diagrama tempo-temperatura-precipitação para o aço inoxidável austenítico tipo AISI 316, contendo 0,066% de carbono [7]	12
Figura 3.4	Efeito do revenido nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico do tipo AISI 420 [7]	12
Figura 3.5	Cinética de precipitação dos aços inoxidáveis austenítico e superaustenítico [9]	13
Figura 3.6	Aço duplex envelhecido a 700°C por 240min: (a) formação de precipitados intermetálicos, (b) formação de pites nos contornos e na fase ferrítica [10]	14
Figura 3.7	Representação gráfica da soma da corrente anódica e catódica expressa pela equação de Butler-Volmer	18
Figura 3.8	Curva esquemática de polarização do aço inoxidável em solução H ₂ SO ₄ [7]	19
Figura 3.9	Curva típica de polarização anódica mostrando a presença do potencial de pite, E _p . Curva baseada em medidas para o alumínio em solução de NaCl [12]	21
Figura 3.10	Curva típica de polarização anódica mostrando a presença do potencial de pite, E _p , e potencial de repassivação, E _r [12]	22
Figura 3.11	Curva típica de polarização anódica mostrando a presença do potencial de pite, E _p , e potencial de inibição, E _i . Curva baseada nas medidas para aço inoxidável em solução de NaNO ₃ + NaCl [12]	22
Figura 3.12	Classificação das microestruturas após o ataque com ácido oxálico de acordo com a norma ASTM A 262 para aços inoxidáveis austeníticos [13]	24

	Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para determinação do potencial de pite E_p [11]	25
Figura 3.13		
	Curvas representativas da polarização potenciodinâmica cíclica de duas ligas, determinadas a 25°C na solução de 3,5% NaCl (ASTM G 61, 1993) [11]	26
Figura 3.14		
	Curvas de decaimento de corrente típicas, obtidas através da técnica potencioestática para a determinação do potencial de pite E_p [11]	27
Figura 3.15		
	Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética do ciclo simples (SL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado e não sensibilizado (ASTM G108, 1994) [11]	28
Figura 3.16		
	Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado [11]	30
Figura 3.17		
	Grau de sensibilização de amostras aquecidas a 1000-1100°C por 0-2h e então sensibilizadas a 700°C por 48h obtida por EPR [16]	33
Figura 4.1		
	Grau de sensibilização das amostras aquecidas a 1100°C por 1h e sensibilizadas a 60-700°C por 0-72h obtidos por EPR [17]	34
Figura 4.2		
	Diagrama esquemático do teste DL-EPR. Avaliação dada por $I_r:I_a$ [19]	35
Figura 4.3		
	Potencial vs corrente obtida no teste DL-EPR para materiais sensibilizados (AISI 304) [19]	35
Figura 4.4		
	Ciclo Tempo x Temperatura para os aços inoxidáveis da série AISI 300	38
Figura 5.1		
	Ciclo Tempo x Temperatura para os aços inoxidáveis da série AISI 400	39
Figura 5.2		
	Microestrutura do aço AISI 304 (a) aprovado pela Norma ASTM A 262, prática A, (b) microestrutura rejeitada pela	41
Figura 5.3		

	Norma devido à presença de “ditches”	
	Microestrutura resultante do ataque eletrolítico do aço AISI 304 com diferentes tratamentos térmicos (a) amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora, (b) sensibilizado a 600°C (c) e (d) sensibilizado a 700°C com duas ampliações diferentes, por 2 horas	44
Figura 6.1		
	Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo – DL/EPR para o aço AISI 304 em diferentes temperaturas de sensibilização	45
Figura 6.2		
	Relação entre o grau de sensibilização e a temperatura de tratamento térmico para o aço AISI 304	46
Figura 6.3		
	Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica do aço AISI 304 em diferentes temperaturas de sensibilização	47
Figura 6.4		
	Relação entre o potencial de pite e temperatura de sensibilização do aço AISI 304	48
Figura 6.5		
	Microestrutura resultante do ataque eletrolítico do aço AISI 304L com diferentes tratamentos térmicos (a) amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora, sensibilizado por 2 horas a (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C e (e) 700°C	50
Figura 6.6		
	Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo – DL/EPR para o aço AISI 304L em diferentes temperaturas de sensibilização	51
Figura 6.7		
	Relação entre o grau de sensibilização e a temperatura do tratamento térmico para o aço AISI 304L	52
Figura 6.8		
	Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica do aço AISI 304L em diferentes temperaturas de sensibilização	53
Figura 6.9		
	Relação entre o potencial de pite e temperatura de sensibilização do aço AISI 304L	54
Figura 6.10		
	Microestrutura do aço inoxidável AISI 316L resultantes do ataque eletrolítico com diferentes tratamentos térmicos (a) amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora, sensibilizados por 2 horas a (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C e (e) 700°C	56
Figura 6.11		

Figura 6.12	Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo – DL/EPR para o aço AISI 316L em diferentes temperaturas de sensitização	57
Figura 6.13	Relação entre o grau de sensitização e a temperatura do tratamento térmico para o aço AISI 316L	58
Figura 6.14	Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica do aço AISI 316L em diferentes temperaturas de sensitização	59
Figura 6.15	Relação entre potencial de pite e temperatura de sensitização do aço AISI 316L	60
Figura 6.16	Microestrutura do aço inoxidável AISI 420 resultante do ataque eletrolítico em diferentes temperaturas de tratamento térmico (a) amostra temperada a 1040°C, por 1 hora, amostra revenida por 2 horas a (b) 550°C, (c) 600°C e (d) 650°C	62
Figura 6.17	Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo - DL/EPR para o aço AISI 420 em diferentes temperaturas de revenido	63
Figura 6.18	Relação entre o grau de sensitização e a temperatura do tratamento térmico para o aço AISI 420	64
Figura 6.19	Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica do aço AISI 420 em diferentes temperaturas de revenido	65

1 INTRODUÇÃO

Dentre a gama de materiais metálicos, os aços inoxidáveis se sobressaem devido à ampla variedade de propriedades mecânicas combinada a uma excelente resistência à corrosão. A resistência à corrosão é dada pela formação de uma fina camada de óxido sobre a superfície do metal, inibindo o contato com o meio agressivo ao qual está exposto. Nos inoxidáveis essa camada passiva é composta basicamente pelo óxido Cr_2O_3 e as suas características protetoras estão ligadas às propriedades elétricas e eletrônicas do filme de óxido. São vários os tipos de corrosão, podendo ser de forma generalizada, ocorrendo a remoção uniforme da camada superficial, ou localizada, quando há um rompimento do filme óxido protetor de forma pontual, gerando, por exemplo, a corrosão por pite e intergranular.

As técnicas eletroquímicas constituem um avanço na caracterização desses materiais e com freqüência identificam uma susceptibilidade à corrosão que não é observada pelas normas utilizadas atualmente. Além disso, os parâmetros eletroquímicos obtidos através de curvas de polarização são variados e as interpretações que permitem avaliar a resistência à corrosão requerem uma análise comparativa de todos os parâmetros utilizados. As normas da ASTM estabelecidas para aceitar ou rejeitar esses materiais quanto à sua susceptibilidade à corrosão são baseadas em ensaios nos quais o aço é imerso em uma solução determinada, sendo posteriormente sua microestrutura analisada. Alguns ensaios eletroquímicos também são utilizados e fornecem o grau de susceptibilidade à corrosão, principalmente no caso da corrosão localizada, assim como a taxa de corrosão uniforme num determinado ambiente também pode ser determinada através de técnicas eletroquímicas, por meio de curvas de polarização.

Quando se compara os dados obtidos pela norma com os dados obtidos através de técnicas eletroquímicas encontram-se, com freqüência, conflitos de avaliação entre as normas que se baseiam na análise microestrutural com as normas que utilizam as técnicas eletroquímicas. De uma forma geral esse conflito de avaliação está relacionado com os limites aceitáveis para uso de

materiais em campo embora com significativo prejuízo na resistência à corrosão. No caso da corrosão intergranular, a norma ASTM A 262, prática A que analisa a susceptibilidade à corrosão intergranular considera o material não aprovado somente se existir uma precipitação de carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) envolvendo totalmente os contornos de grão. É possível, entretanto, que uma precipitação de menor intensidade, que não envolva todo o grão, mas que esteja localizada espaçadamente no contorno de grão, prejudique consideravelmente a resistência à corrosão. Nesse caso, a redução da resistência à corrosão pode ser avaliada por técnicas eletroquímicas.

A proposta desse trabalho é então realizar uma análise comparativa entre os resultados extraídos da norma com os dados eletroquímicos, destacando os avanços possíveis de serem alcançados através das técnicas eletroquímicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Os objetivos gerais deste trabalho são:

- Avaliar os aços sensitizados de acordo com as normas atuais, que utilizam ensaios de imersão;
- Avaliar os aços sensitizados através de curvas de polarização potenciodinâmicas;
- Avaliar quantitativamente o grau de sensitização dos aços através do ensaio de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR);
- Comparar os resultados obtidos pelo ensaio de imersão com os dados extraídos pelos ensaios eletroquímicos.

2.2 Objetivo Específico

Avaliar se existem divergências entre os resultados obtidos através da aplicação de normas que utilizam o ensaio de imersão com os resultados obtidos através de ensaios de polarização potenciodinâmicas e, destacar os possíveis avanços com a utilização dos ensaios eletroquímicos.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Inicialmente são descritos os aços inoxidáveis tradicionais, austeníticos e martensíticos quanto às suas propriedades mecânicas, tratamentos térmicos e sua relação com a resistência à corrosão. São abordadas também os aspectos eletroquímicos, as formas de corrosão e as técnicas eletroquímicas utilizadas para avaliar a susceptibilidade à corrosão desses materiais.

3.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis possuem uma ampla gama de aplicações devido às propriedades físicas, mecânicas e principalmente pela elevada resistência à corrosão, inclusive em temperaturas mais altas e ambientes agressivos. De uma forma geral, esses aços possuem como elemento de liga predominante o cromo, com concentração mínima de 11%, sendo que a adição de outros elementos de liga como o níquel e o molibdênio atua na melhora da resistência à corrosão. Para acompanhar a tendência da produção “offshore” da indústria de petróleo a gás, tem-se ampliado o uso das chamadas LRCs – Ligas de Alta Resistência à Corrosão, devido à exploração desses recursos ocorrer em ambientes extremamente agressivos e em grandes profundidades, o que leva a uma difícil manutenção dos equipamentos. Dentre as ligas, destacam-se o aço inoxidável e as ligas de níquel. Uma grande importância tem sido dada aos inoxidáveis austeníticos, martensíticos, duplex e superduplex [1].

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem como principais elementos de liga o cromo e o níquel, além do manganês. Os dois primeiros elementos são responsáveis pela elevada resistência à corrosão em ambientes altamente agressivos enquanto o Mn atua como elemento estabilizador da fase austenítica ainda que tenha grande influência na formação de pites. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam como principais características, boa tenacidade e soldabilidade e também são empregados em trabalhos a elevadas temperaturas. São materiais não magnéticos e apresentam estrutura

austenítica cúbica de face centrada (CFC). Por essas razões, o aço inoxidável austenítico possui grande aplicação industrial.

Dentro da classe dos austeníticos, os aços são classificados de acordo com sua composição química. Os elementos de liga adicionados têm como principal objetivo melhorar as propriedades específicas desses aços. A composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos está mostrada na Tabela 3.1. De acordo com a AISI (American Iron and Steel Institute), os aços inoxidáveis austeníticos são classificados em duas séries: 200 e 300. A série AISI 200 possui como principais elementos além do cromo, quantidades significativas de manganês, enquanto que a série 300, destaca-se pelo teor de níquel. As propriedades mecânicas desses aços é uma função da sua composição química e também do processo utilizado para a conformação do produto.

Tabela 3.1 Composição química dos aços inoxidáveis austeníticos [2].

Composição Nominal (%)						
Tipo	C	Mn	Si	Cr	Ni	Outros
AISI	máx.	máx.	máx.			
304	0,08	2,00	1,00	18,00 – 20,00	8,00 – 12,00	-
304L	0,03	2,00	1,00	18,00 – 20,00	8,00 – 12,00	-
316	0,08	2,00	1,00	16,00 – 18,00	10,00 – 14,00	2,00/3,00 Mo
316L	0,03	2,00	1,00	16,00 – 18,00	10,00 – 14,00	2,00/3,00 Mo

A microestrutura resultante de um aço inoxidável em função da composição pode ser prevista através do diagrama de Schaeffler, o qual relaciona as quantidades dos elementos de liga semelhantes ao cromo e níquel equivalente com as fases estabilizadas. No caso dos inoxidáveis austeníticos, o Ni, C, N e Mn são os elementos estabilizadores da austenita. A determinação do cromo equivalente é dada pela soma ponderada dos elementos Cr, Si, Mo e Nb, multiplicado pelo fator que expressa sua influência relativamente ao cromo. Analogamente, o níquel equivalente é calculado pela soma ponderada de Ni, C e Mn, mostrado respectivamente nas equações 3.1 e 3.2 [3].

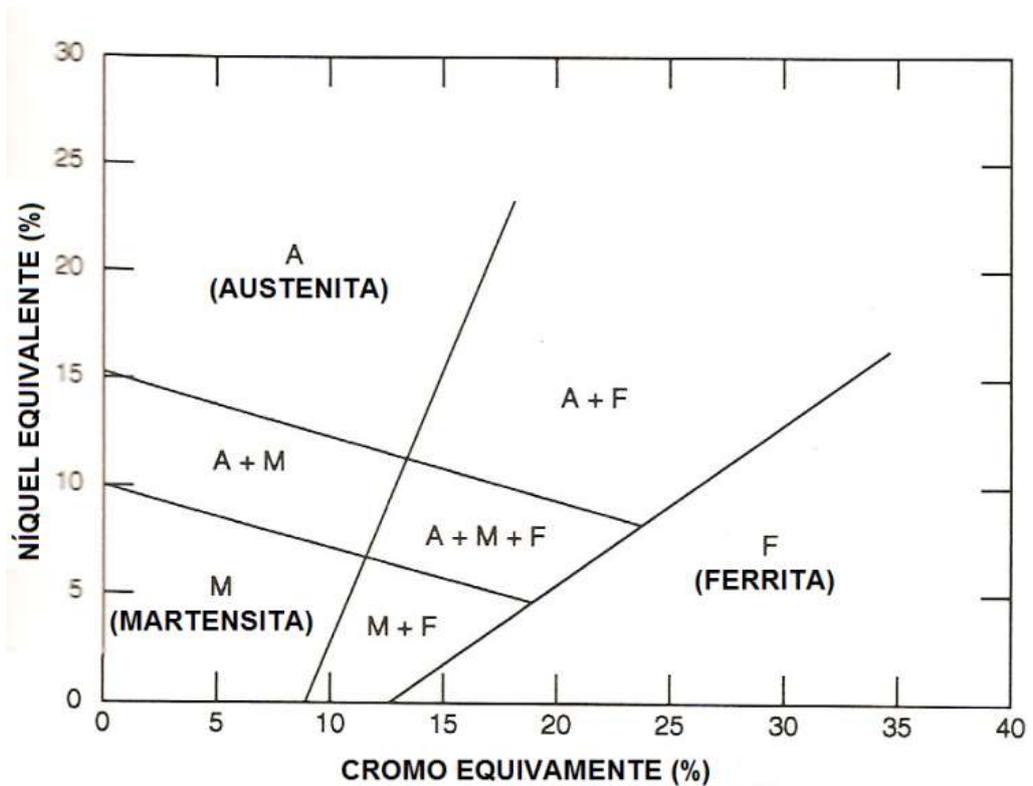


Figura 3.1 Diagrama de Schaeffler [3].

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30(\%C + \%N) \quad (3.1)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (3.2)$$

Os aços inoxidáveis austeníticos não são endurecidos por tratamento térmico, mas podem ter sua dureza elevada através do trabalho a frio. Esses materiais apresentam uma ampla gama de aplicações; o aço inoxidável AISI 304 destaca-se na aplicação em equipamentos para a indústria química e naval, farmacêutica, têxtil, papel e celulose, refinaria de petróleo, permutadores de calor, válvulas e peças de tubulações, tanques de estocagem de bebidas; enquanto o tipo AISI 316 destaca-se no uso em peças que exigem alta resistência à corrosão localizada, equipamentos de indústrias química, farmacêutica, têxtil, petróleo, papel, celulose, borracha, construção naval, cubas de fermentação, instrumentos cirúrgicos, etc.

As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam as propriedades físicas e mecânicas dos aços austeníticos do tipo AISI 304 e AISI 316.

Tabela 3.2 Propriedades físicas e mecânicas dos tipos AISI 304 e AISI 304L [2].

Propriedade	Tipo AISI 304	Tipo AISI 304L
Módulo de elasticidade (GPa)	193,2	193,2
Resistência a tração (MPa)	586,5	552
Densidade (g/cm ³)	8,03	8,03
Condutividade térmica a 100°C (W.m ² /K)	53,4	53,4

Tabela 3.3 Propriedades físicas e mecânicas do aço inoxidável dos tipos AISI 316 e AISI 316L [2].

Propriedade	Tipo AISI 316	Tipo AISI 316L
Módulo de elasticidade (GPa)	193,2	193,2
Resistência à tração (MPa)	517,5	483
Densidade (g/cm ³)	7,95	7,95
Condutividade térmica (W.m ² /K)	-	-
a 22°C	52,8	52,8
a 816°C	70,4	70,4

As propriedades dos aços inoxidáveis martensíticos são obtidas através do aquecimento acima da temperatura crítica de 1600°F (870°C) e resfriados rapidamente para que a estrutura martensítica seja obtida. Essas ligas possuem teores maiores que 12% de cromo, elementos de liga como o níquel e molibdênio e uma quantidade de carbono na faixa de 0,1 – 1,0%, teor necessário e suficiente para promover o endurecimento através da transformação martensítica. Ocorrendo uma ativação térmica suficiente, a martensita metaestável se decompõe em duas fases estáveis; ferrita e carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$. A tenacidade desses aços tende a diminuir com o aumento da dureza. Essas ligas possuem temperatura de transição frágil-ductil, na qual a ductilidade cai bruscamente, sendo que tal efeito depende principalmente da composição e tratamento térmico. Uma das principais características dos aços inoxidáveis martensíticos é a resistência à abrasão, devido à sua elevada dureza.

Esses aços possuem resistência à corrosão moderada, resistência mecânica relativamente alta e boa propriedade quanto à fadiga, que dependerão tanto do tratamento térmico quanto do design da peça e principalmente do meio corrosivo em que é exposto.

Os aços inoxidáveis martensíticos são classificados como a série AISI 400. Assim como para os aços austeníticos, são subdivididos sendo que cada tipo de aço possui uma determinada composição química, como mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Composição química dos aços inoxidáveis martensíticos [4].

Liga	C*	Mn*	Cr	Ni	Mo*	Si*	Outro
Tipo AISI 410	0,15	1,00	11,5/13,5	-	-	1,00	-
Tipo AISI 420	>0,15	1,00	12,0/14,0	-	-	1,00	-
Tipo AISI 400 C	0,95/1,20	1,00	16,0/18,0	-	0,75	1,00	-

* Valor máximo.

O tipo AISI 420 é um aço inoxidável martensítico com 12% de cromo, com elevada resistência mecânica, dureza e resistência ao desgaste. De acordo com essas características, essa liga é muito empregada em artigos para cutelaria, instrumentos cirúrgicos, ímãs, moldes, válvulas, etc.

A Tabela 3.5 apresenta as propriedades físicas e mecânicas do aço tipo AISI 420. Os aços inoxidáveis martensíticos, quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, apresentam maiores valores de resistência à tração e módulo de elasticidade, porém, apresentam menor resistência à corrosão.

A martensita é caracterizada pela sua elevada dureza e fragilidade. Dessa maneira, para proporcionar certo grau de ductilidade e tenacidade ao aço após a têmpera, realiza-se o tratamento de revenido. Durante esse tratamento, ocorre a precipitação de carbonetos na estrutura martensítica, exercendo grande influência na resistência à corrosão dos aços AISI 420.

Tabela 3.5 Propriedades físicas e mecânicas do aço inoxidável tipo AISI 420 [2].

Propriedade	Tipo AISI 420
Módulo de elasticidade (GPa)	200
Resistência à tração (MPa)	-
Recozido	655,5
Densidade (g/cm ³)	7,76
Condutividade térmica (W.m ² /K)	982,3

A partir dos aços inoxidáveis tradicionais, foram desenvolvidos os novos aços inoxidáveis que apresentam uma composição química melhorada, com o objetivo de superar o desempenho em aplicações que exijam maior resistência mecânica e elevada resistência à corrosão. Dentre esses materiais, destacam-se os aços inoxidáveis superausteníticos, os aços duplex e superduplex. Esses materiais são muito utilizados em aplicações na indústria petrolífera.

O aço superaustenítico ao contrário dos austeníticos não apresenta ferrita residual em sua microestrutura. O teor de alguns elementos de liga como o molibdênio é aumentado com o propósito de se elevar a resistência à corrosão por pite e por frestas desses materiais.

Os aços inoxidáveis duplex apresentam uma microestrutura bifásica, composta por aproximadamente 50% de fase ferrítica e 50% de fase austenita, e, portanto com a fração volumétrica dessas fases aproximadamente igual, como mostrado na Figura 3.2. Por apresentarem uma combinação entre elevada resistência mecânica e resistência à corrosão, os duplex são empregados na indústria química e petroquímica, de papel e celulose, siderúrgicas, alimentícias e de geração de energia. Eles são classificados como de baixa liga, média liga e alta liga, também chamados de superduplex. A microestrutura é obtida a partir de variações na composição química, com o objetivo de se controlar os teores dos elementos estabilizadores de austenita e ferrita, e por tratamento termomecânico, geralmente realizado em temperaturas de 1000 e 1250°C onde se tem um comportamento próximo ao equilíbrio estável ou metaestável.

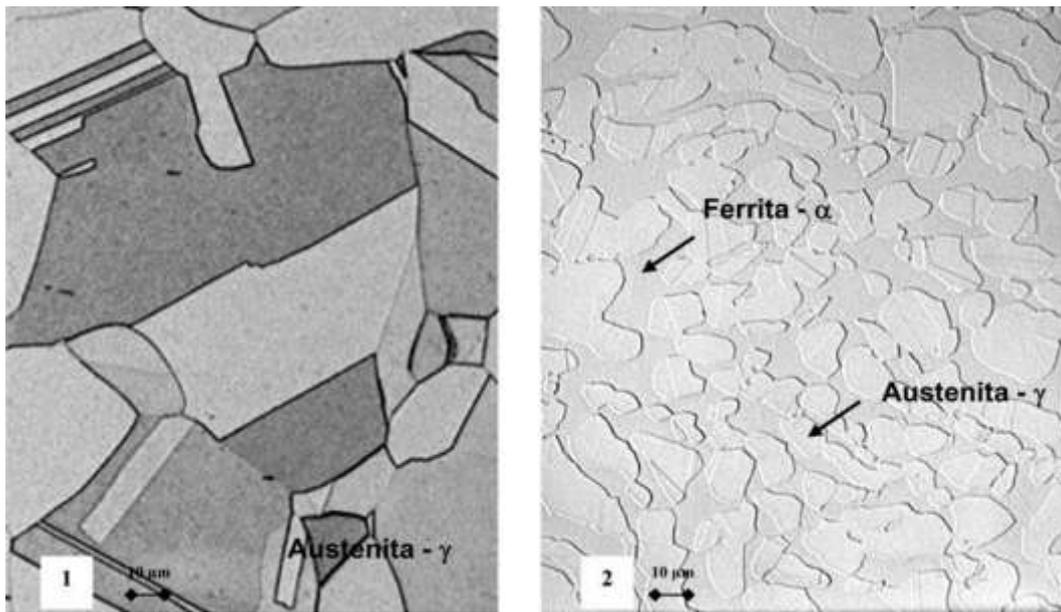


Figura 3.2 Microestrutura típica de um aço inoxidável AISI 316 e um inoxidável duplex [5].

3.2 Corrosão dos Aços Inoxidáveis

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está relacionada com a formação de um filme fino de Cr_2O_3 da ordem de 10 a 50 nm. A corrosão ocorre quando há a quebra e conseqüentemente a remoção uniforme ou localizada do filme, deixando o material exposto ao meio agressivo, desencadeando uma série de reações químicas e eletroquímicas. A susceptibilidade à corrosão depende da estabilidade do filme passivo que é influenciado pela composição química, microestrutura e com as características do ambiente (pH, temperatura, etc). A ruptura do filme passivo é um fenômeno que ocorre em determinadas circunstâncias e depende da presença de MnS , interface de fases diferentes, concentração de cloretos e outros ânions (principalmente flúor, bromo e iodo) além de efeitos físicos como ranhuras, estagnação de solução corrosiva, entre outros.

Os aços austeníticos da série AISI 300 partem da composição clássica 18/08 (18% Cr - 8% Ni). A partir de algumas variações em sua composição é possível melhorar a resistência à corrosão, como por exemplo, com a adição de molibdênio que aumenta a resistência à corrosão por pite e por frestas; a

redução do teor de carbono ou também a adição de estabilizadores como o titânio ou nióbio para reduzir a corrosão intergranular em materiais soldados; adição de níquel e cromo para aumentar a resistência à corrosão em elevadas temperaturas e por fim, a adição de níquel para elevar a resistência à corrosão sob tensão. A adição de cromo e níquel tem como objetivo minimizar a formação da delta-ferrita (δ), responsável pela diminuição da resistência à corrosão por pite [6].

Geralmente os aços inoxidáveis austeníticos estão sujeitos à sensitização, que corresponde à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, tornando as regiões próximas ao contorno pobres em elementos de liga como o cromo e mais susceptível à corrosão, devido a uma diminuição do teor de cromo em solução sólida. A sensitização provoca uma corrosão intergranular, que corresponde à corrosão gerada pela precipitação de Cr_{23}C_6 no contorno de grão com conseqüentemente descromatização das regiões adjacentes ao contorno. A precipitação também pode ocorrer no interior do grão que leva à formação de pites. No caso do aço inoxidável austenítico tipo AISI 316 sensitizado, além da precipitação de carboneto de cromo, ocorre a precipitação de outras fases como χ , η (Laves) e principalmente a fase σ em elevadas temperaturas por longos períodos de tempo. A formação dessas fases é representada no diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitado) como na Figura 3.3 a seguir.

O tipo AISI 316 apresenta além de cromo e níquel, uma faixa de 2 a 3% de molibdênio responsável pelo aumento da resistência à corrosão por pite e por frestas em ambientes que contém cloretos e outros elementos halogênios. Em geral, essas ligas são mais resistentes que o tipo AISI 304.

O tipo AISI 316 apresenta além de cromo e níquel, uma faixa de 2 a 3% de molibdênio responsável pelo aumento da resistência à corrosão por pite e por frestas em ambientes que contém cloretos e outros elementos halogênios. Em geral, essas ligas são mais resistentes que o tipo AISI 304.

Nos aços inoxidáveis martensíticos, a precipitação na estrutura martensítica ocorre de forma mais complexa, provavelmente no interior e através das placas de martensita [7].

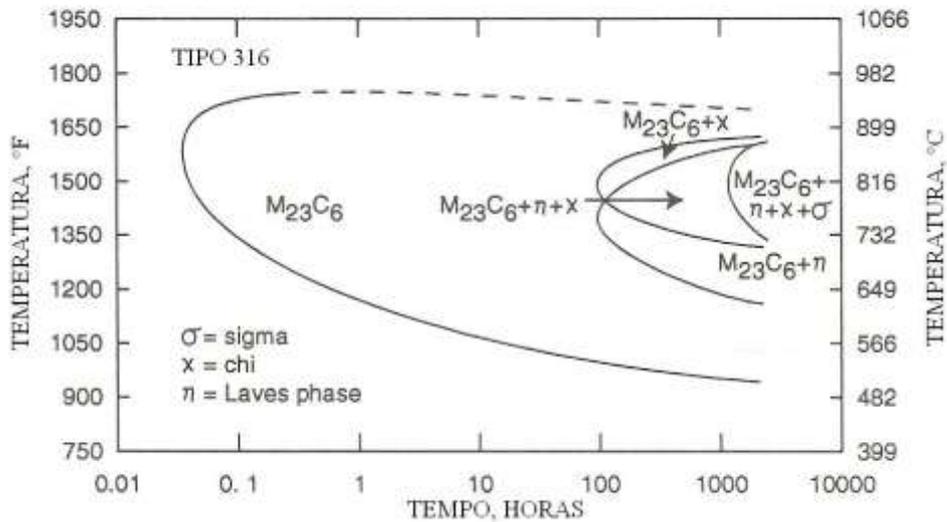


Figura 3.3 Diagrama tempo-temperatura-precipitação para o aço inoxidável austenítico tipo AISI 316, contendo 0,066% de carbono [6].

A precipitação geralmente ocorre durante o revenido e é responsável por uma sensível queda na resistência à corrosão, devido à precipitação de carbonetos de cromo na faixa de 450 – 600°C, como indica a Figura 3.4.

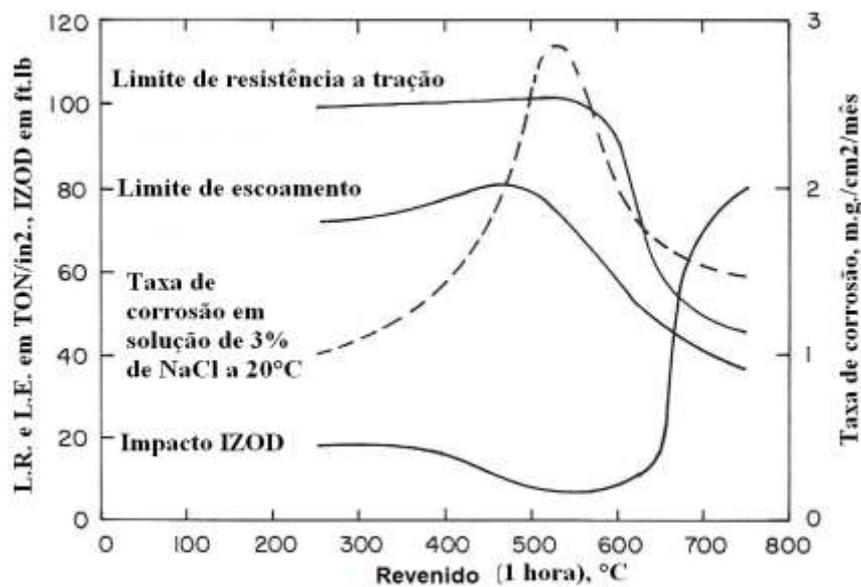


Figura 3.4 Efeito do revenido nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico do tipo AISI 420 [6].

O aço inoxidável superaustenítico tem sido aplicado em ambientes de corrosão severa, principalmente com elevadas concentrações de cloretos.

Nesses ambientes, apresenta maior resistência à corrosão quando comparado ao inoxidável superduplex, sendo equivalente a resistência das ligas de níquel, porém com um menor custo. A formação de fases secundárias e precipitados durante o processo de fabricação pode afetar a resistência mecânica, assim como a resistência à corrosão do superaustenítico, ocorrendo na faixa de temperatura de 650 a 980°C. A Figura 3.5 mostra que o tempo para precipitação de fases secundárias é menor para esse aço quando comparado com o inoxidável austenítico.

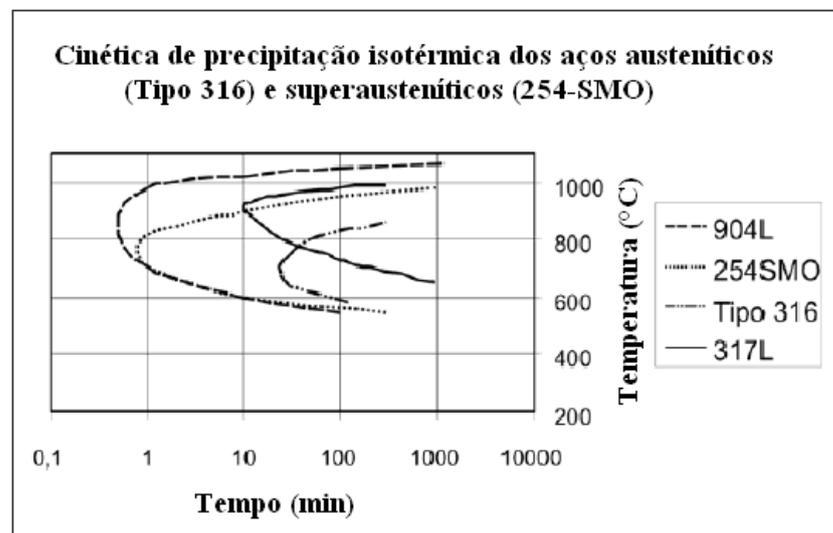


Figura 3.5 Cinética de precipitação dos aços inoxidáveis austenítico e superaustenítico [8].

Os aços inoxidáveis duplex embora apresentem elevada resistência à corrosão combinada com boa resistência mecânica quando submetido a ciclos térmicos que levam a precipitação da fase σ e fase α' tem suas propriedades mecânicas e a resistência à corrosão comprometida (Figura 3.6). Na faixa de 700 a 900°C ocorre a precipitação da fase σ , dada como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando também austenita secundária. Entre 300 a 550°C, precipita a fase α' a partir da ferrita presente, por nucleação e crescimento da ferrita original. Dessa forma, ocorre em ambas às situações, o empobrecimento de cromo e molibdênio da matriz não

taxa de dissolução e mesmo tempo, incentiva a deposição de íons metálicos dissolvidos na solução para o metal, como numa reação inversa (3.3). A continuidade da dissolução e deposição faz com que o metal atinja um potencial estável no qual a taxa de deposição iguala-se a taxa de dissolução. Esse potencial é chamado de potencial reversível (E_r), cujo valor depende da concentração dos íons dissolvidos e do potencial padrão (E_0) pela atividade dos íons metálicos dissolvidos, dado pela equação de Nernst (3.4) [6].



Onde: (I) átomo na superfície do metal, (II) íon na solução e (III) elétrons no metal.

$$E_{r, M^{n+}/M} = E_{0, M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (3.4)$$

Onde R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons transferidos por íon.

Uma vez que o potencial alcança o potencial reversível, a dissolução do metal deixa de ocorrer. Porém, íons metálicos positivos podem ser removidos do metal através de outras reações. Em soluções ácidas, os elétrons podem reagir com íons de hidrogênio, adsorvidos da superfície do metal a partir da solução, produzindo gás hidrogênio (3.5) [6].



A ocorrência da reação (3.5) permite a passagem de uma quantidade de íons do metal para a solução, levando à corrosão do metal. Dessa forma, o potencial reversível da reação é dado por:

$$E_{r,H^+/H_2} = E_{0\ H^+/H_2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}} \quad (3.6)$$

Onde p_{H_2} é a fugacidade ou pressão parcial do gás hidrogênio. Se a pressão parcial do hidrogênio for mantida, então o potencial reversível é atingido. Caso contrário, se o hidrogênio escapar do sistema, o potencial resultante é mais negativo que o potencial reverso, resultando na continuidade da corrosão. Em soluções neutras onde a concentração de hidrogênio é menor, não permitindo que a reação (3.5) ocorra na mesma taxa, os elétrons no metal podem reagir com as moléculas de oxigênio, produzindo íons hidroxila (3.7) [6].



Assim, as reações de corrosão envolvem a transferência de elétrons e íons entre o metal e a solução numa determinada taxa equivalente a uma corrente elétrica, que dependerá da diferença de potencial entre o metal e a solução. A relação entre o potencial e o fluxo de corrente são representadas pelas curvas de polarização.

Do ponto de vista da cinética eletroquímica, as velocidades das reações anódicas e catódicas são expressas em função da concentração das espécies oxidadas e reduzidas, na interface eletrodo/solução. De acordo com a Lei de Faraday, quando as reações apresentam um caráter eletroquímico, ocorre a passagem de corrente elétrica através da interface eletrodo/solução. Nesse caso, as velocidades de reação são substituídas por uma corrente elétrica i , dada por [6]:

$$\vec{i}_a = F\vec{k}C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (3.8)$$

$$\vec{i}_c = F\vec{k}C_r \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (3.9)$$

As equações 3.8 e 3.9 correspondem às correntes na direção anódica e catódica respectivamente, sendo k os fatores pré-exponenciais, ΔG^* a energia livre e C_0 e C_r a concentração das espécies oxidadas e reduzidas. No estado de equilíbrio, as espécies iônicas são simultaneamente oxidadas e reduzidas na superfície do eletrodo após transpor a situação mais energética. Nesse caso, o fluxo de íons na interface metal/solução constitui duas correntes elétricas iguais e opostas, uma que entra no metal, chamada de catódica e, uma que sai do metal, denominada de anódica. Dessa maneira, as correntes de oxidação e de redução no estado de equilíbrio podem ser representadas pela densidade de corrente de troca, i_0 , dada pela equação 3.10 [6].

$$\vec{i}_a = \vec{i}_c = i_0 = \tau \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} \quad (3.10)$$

Quando a interface metal/solução é perturbada pela passagem de uma corrente elétrica, se diz que o sistema está polarizado. A polarização anódica ou catódica altera o perfil da energia livre do sistema e com isso, altera o potencial no equilíbrio termodinâmico. Essa diferença entre o novo potencial e o potencial de equilíbrio com uma corrente nula é conhecido como sobrepotencial (η). Considerando que a corrente total líquida que circula pelo sistema é a diferença entre a corrente anódica e a catódica, a relação entre a corrente total fluindo em um eletrodo, i_{total} e o sobrepotencial, é expressa pela equação de Butler-Volmer [6].

$$i_{total} = \vec{i}_a - \vec{i}_c = i_0 \left[\exp \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \quad (3.11)$$

Sendo α um fator de simetria que define o máximo da curva do complexo ativado (mais energético). A corrente total e as correntes anódica e catódica que circulam no material pelo eletrodo são representadas graficamente na Figura 3.7.

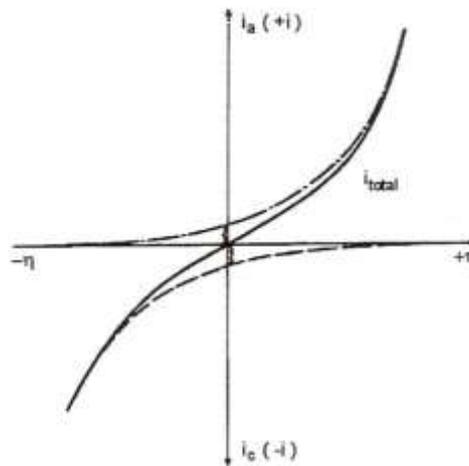


Figura 3.7 Representação gráfica da soma da corrente anódica e catódica expressa pela equação de Butler-Volmer [6].

O crescimento de um filme óxido pelas reações de transferência de carga na interface metal/solução passa a controlar os mecanismos de dissolução através da interface metal-óxido-solução, sendo que a relação entre potencial e a corrente já não segue as relações de Butler-Volmer, dependendo assim, das características do filme.

Para o estudo da corrosão de aços inoxidáveis, as curvas de polarização anódica são comumente utilizadas. A técnica baseia-se na varredura de potenciais, com velocidade de varredura constante e conhecida, onde se obtém a densidade de corrente líquida que flui na interface metal/solução. A Figura 3.8 mostra um esquema de uma curva típica de polarização de um aço inoxidável em meio de ácido sulfúrico.

Inicialmente o aço imerso na solução ácida encontra-se no potencial de corrosão, E_{corr} , num estado ativo. A aplicação de uma varredura anódica provoca um aumento na densidade de corrente até um valor crítico, i_{crit} , chamado de densidade de corrente crítica, ocorrendo no potencial de passivação primário, E_{pp} . A partir deste potencial, ocorre a formação de um filme de óxido na superfície da amostra, agindo como uma proteção, onde se observa a queda da densidade de corrente até um valor mínimo, chamado de passivo, i_{pass} , permanecendo neste valor até atingir um potencial de transpassivação, E_t , no qual o filme óxido pode se redissolver sob a forma de

íons hidrolisados, no caso do íon CrO_4^{2-} . Essa técnica permite o estudo da influência da composição química e da microestrutura nas formas da curva de polarização, correlacionando assim, com a corrosão desses materiais.

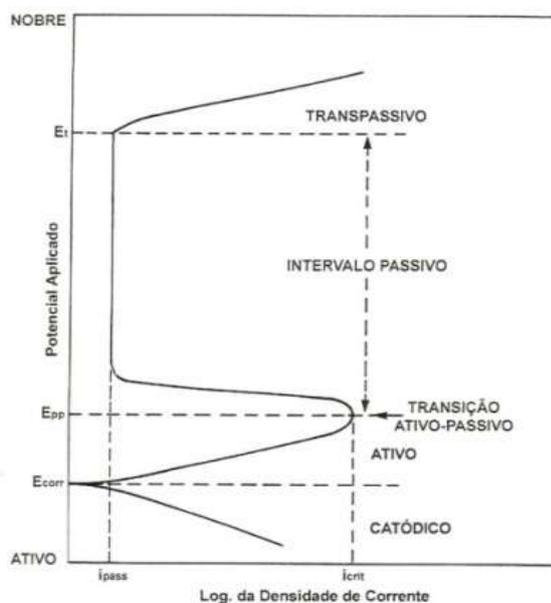


Figura 3.8 Curva esquemática de polarização do aço inoxidável em solução H_2SO_4 [6].

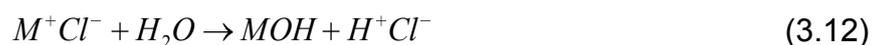
3.3.1 Corrosão Localizada

A corrosão por pite é uma das formas mais comuns de corrosão localizada que ocorre em aços inoxidáveis, em ligas de alumínio, de níquel entre outros. Geralmente ocorre em superfícies expostas em meios com elevada concentração de cloretos e atmosferas marinhas, originando cavidades na superfície da peça. Nos aços inoxidáveis austeníticos, as inclusões de sulfetos e a δ -ferrita apresentam-se como os locais favoráveis à nucleação dos pites. As zonas ao redor dos precipitados χ e σ , empobrecidas de molibdênio e cromo são também locais propícios para esse tipo de corrosão.

A nucleação do pite se dá pela ruptura do filme protetor (passivo) na superfície da peça metálica. A corrosão ocorre num dado meio em potencial de eletrodos iguais ou superiores a um determinado potencial conhecido como

potencial de pite (E_p) [2]. Através do valor deste potencial, assim como conhecendo a dependência deste com as diversas variáveis do metal e do meio, torna-se possível estudar a susceptibilidade à corrosão localizada. O potencial por pite pode ser determinado através de técnicas de polarização eletroquímica, sendo as mais comuns as técnicas potenciodinâmica (curva de polarização anódica) e a técnica potencioestática [10].

A formação de pites ocorre por nucleação e crescimento. A nucleação ocorre após a ruptura do filme protetor ou camada passivadora, promovida geralmente por íons Cl^- , gerando a dissolução dos sítios ativos deste; o crescimento é dado pela dissolução do metal de base pela solução contida no interior do pite. Após o início do pite, seu crescimento se dá pelo processo autocatalítico no qual os produtos de corrosão no fundo do pite são responsáveis para que este continue a crescer. A propagação do pite envolve a dissolução do metal pela reação anódica no fundo do pite e o balanceamento pela reação catódica na superfície adjacente, representadas pelas reações (3.3) e (3.7) já citadas. O aumento da concentração dos íons M^{n+} dentro do pite resulta na migração dos íons Cl^- para manter a neutralidade. O cloreto metálico formando (M^+Cl^-) é hidrolisado pela água, formando o hidróxido metálico e ácido (3.12) [6].



Os íons H^+ e Cl^- resultantes acidificam o meio, estimulando a dissolução de mais íons M^{n+} do metal, repetindo e acelerando o processo com o tempo. Esse processo só é possível caso não ocorra a repassivação da superfície dos pites. O produto da densidade de corrente no pite e a profundidade deste é que determina a continuidade do processo autocatalítico.

Assim, os pites são caracterizados como estáveis e metaestáveis. Os pites metaestáveis não se propagam, isto é, repassivam, em função do meio. Já os estáveis podem continuar crescendo por um processo autocatalítico como descrito anteriormente. Os pites apresentam um tempo de indução para sua nucleação, que depende de fatores como: concentração do ânion

agressivo (quanto maior a concentração, menor o tempo de indução), concentração de possíveis espécies inibidoras, potencial metal/meio (quanto maior o potencial, menor o tempo de indução) e temperatura (quanto maior, menor o tempo).

Segundo Galvele, quando a corrosão ocorre na presença de soluções de NaCl e água do mar, existe uma forte correlação entre a corrosão por pite e a corrosão por frestas. A corrosão por frestas é também um tipo de corrosão localizada, sendo que o mecanismo pelo qual ocorre é muito semelhante ao da corrosão por pite, podendo ocorrer em junções metal-metal ou metal-não metal. A corrosão por pite é caracterizada por três tipos de potenciais: potencial de pites (E_p), de repassivação (E_r) e de Inibição (E_i). O potencial de pite pode ser definido na curva de polarização, como o valor do potencial abaixo do qual a superfície do metal continua passiva e acima do qual, inicia-se o crescimento do pite na superfície do material, como mostra a Figura 3.9 [11].

Pourbaix descreve que os pites que iniciam seu crescimento a partir de um determinado potencial de pite continuarão a crescer até que o potencial seja abaixado a um valor menor que E_p . Assim, de acordo com o autor, na Figura 3.10, os pites deixam de crescer quando o potencial do metal for menor que o potencial chamado de repassivação, ou também potencial de proteção, variando de acordo com a propagação do pite [11].

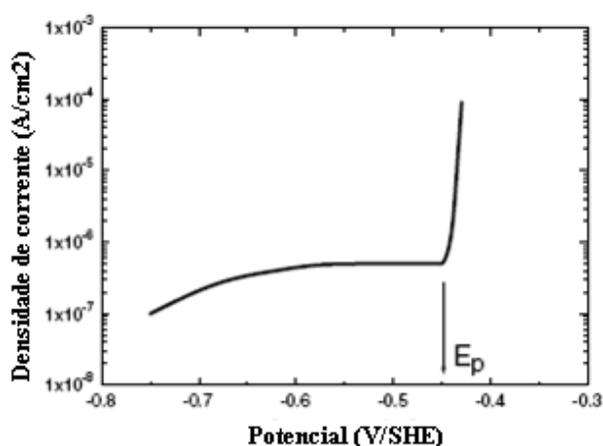


Figura 3.9 Curva típica de polarização anódica mostrando a presença do potencial de pite, E_p . Curva baseada em medidas para o alumínio em solução de NaCl [11].

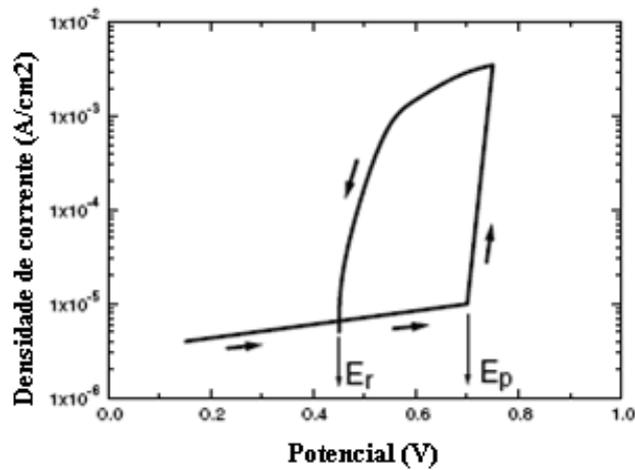


Figura 3.10 Curva típica de polarização anódica mostrando a presença do potencial de pite, E_p , e potencial de repassivação, E_r [11].

A Figura 3.11 mostra potencial de inibição de um aço inoxidável em soluções clorídricas contendo nitrato. Acima do potencial de pite existe um potencial de inibição no qual o aço começa a passivar.

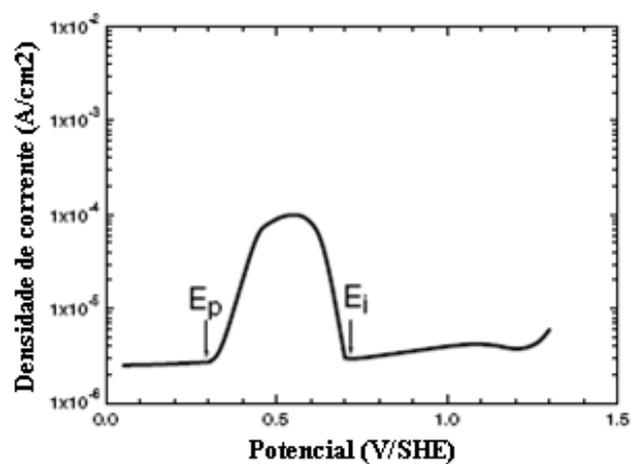


Figura 3.11 Curva típica de polarização anódica mostrando a presença do potencial de pite, E_p , e potencial de inibição, E_i . Curva baseada nas medidas para aço inoxidável em solução de $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ [11].

Ainda, segundo Galvele, existe uma relação entre o potencial de repassivação e a corrosão por frestas. Dessa forma, existe um valor crítico $x.i$,

que relaciona a profundidade do pite (x) e a densidade de corrente (i). Uma vez que esse valor crítico é alcançado, o pite começa a crescer. Se após o crescimento do pite, a densidade de corrente também decresce, o pite pára de crescer uma vez que este valor crítico é novamente alcançado. Assim, o valor crítico $x.i$ final é maior que o valor inicial e conseqüentemente, o valor da densidade de corrente necessária para parar o pite é menor. A densidade de corrente está relacionada ao potencial do eletrodo, e a diferença entre o valor i alcançado no E_p e o novo valor de i necessário no E_r é uma função de $E = f(i)$. A diferença entre $E_p - E_r$ indica a susceptibilidade à corrosão por frestas. Quanto maior a diferença, maior a tendência a corrosão localizada por frestas do que por pite [11].

A corrosão intergranular é um processo de corrosão seletiva nos contornos de grão devido à alterações em sua composição química ou microestrutura que ocorrem durante tratamento térmico e soldagem. No caso dos aços inoxidáveis austeníticos, o aquecimento na faixa de temperatura de 400 a 850°C provoca a sensitização do material, que consiste na precipitação de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$) nos contornos de grão, empobrecendo a matriz em cromo, tornando tal região susceptível à corrosão [4]. Nos aços martensíticos, a presença de agulhas de martensita e uma maior quantidade de discordâncias propiciam mais sítios favoráveis à precipitação, além dos contornos de grão da austenita original.

A determinação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços austeníticos pode ser feita por meio da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética, mais conhecida como EPR, podendo ser de ciclo simples e ciclo duplo; e pela norma ASTM A 262, que utiliza a análise microestrutural para detectar a presença de precipitados nos contornos de grão.

A Figura 3.12 mostra exemplos das estruturas classificadas de acordo com a norma ASTM A 262, prática A. Na imagem 3.12 (a) tem-se a presença de “steps” entre os grãos, porém não há presença de ditches nos contornos de grão; a Figura 3.12 (b) mostra pites em diferentes profundidades; na Figura 3.12 (c) ocorre a presença de alguns ditches nos contornos de grão, porém sem contornar totalmente o grão, além da presença de steps e na Figura 3.12

(d), tem-se uma microestrutura com ditches, isto é, precipitados envolvendo todo o grão, o que de acordo com a norma, classifica o material como susceptível à corrosão intergranular, sendo as microestruturas anteriores, aprovadas pela norma.

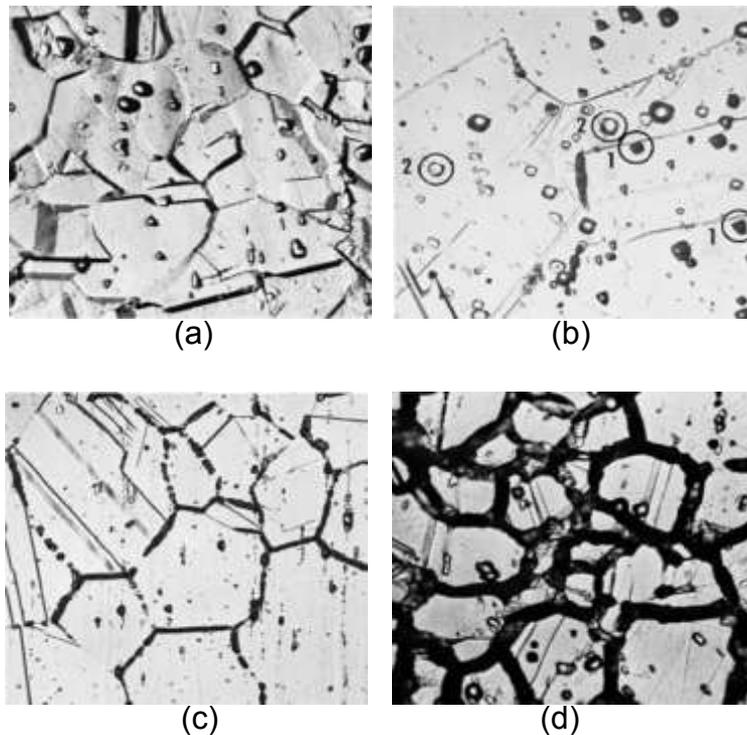


Figura 3.12 Classificação das microestruturas após o ataque com ácido oxálico de acordo com a norma ASTM A 262 para aços inoxidáveis austeníticos [12].

3.4 Técnicas Eletroquímicas

O potencial de pite pode ser determinado através de técnicas de polarização eletroquímica como a técnica potenciodinâmica e a potenciostática. Na técnica potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro de uma solução, sendo geralmente uma solução aquosa contendo 3,5% a 4% de NaCl, na direção anódica, a partir de um certo potencial (geralmente a partir de E^* , que é chamado de potencial de corrosão) e com uma velocidade de varredura padronizada. Por se tratar de um metal passivo, a corrente inicial é muito pequena (da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} A/cm²) e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. De acordo com

Wolyneć, quando o potencial de pite é atingido, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, como ilustrado na Figura 3.13.

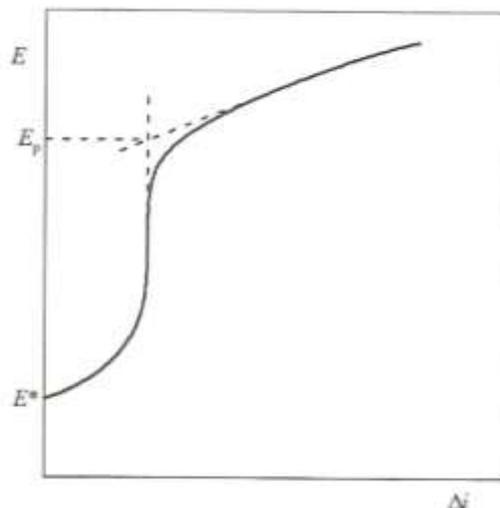


Figura 3.13 Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para determinação do potencial de pite E_p [10].

O potencial de pite é dado pela intersecção da reta antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta após o aumento. Essa determinação do potencial de pite torna-se simples quando se tem uma mudança clara na curva de polarização. Em alguns casos, a mudança nos valores da densidade de corrente se mostra menos acentuada, dificultando o uso dessa técnica para a determinação do potencial.

Outra técnica potenciodinâmica é também chamada de técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, especificada pela norma ASTM G 61 (1993), através da qual é possível se obter além do potencial de pite, o potencial de repassivação (E_{rp}). Essa técnica basicamente iguala-se a potenciodinâmica, onde a corrente aumenta, tendo uma mudança brusca, indicando o potencial de pite e em seguida, com a reversão da direção de varredura, a densidade de corrente diminui até que ocorre uma intersecção da curva traçada no sentido anódico com a curva traçada no sentido catódico, indicando o potencial de repassivação. A Figura 3.14 mostra a curva de polarização de duas ligas, sendo um aço inoxidável austenítico e uma liga de níquel (C-276), ambas determinadas a 25°C em solução de 3,56% NaCl. O aço

AISI 304 possui um potencial de pite menor do que a liga C-276. Da mesma forma a área do laço entre as curvas nos sentidos anódico e catódico é maior para o aço AISI 304 do que para a liga C-276. Os valores de menores potenciais de pites e maiores elos entre as curvas caracterizam os materiais que são mais susceptíveis à corrosão por pites.

A técnica potencioestática apresenta resultados mais confiáveis que a técnica potenciodinâmica e demanda um tempo maior de ensaio. Em resumo, essa técnica é baseada na aplicação de potenciais anódicos crescentes discretos, sendo registrado em cada potencial o decaimento da corrente com o tempo. Segundo Wolyneq [10], para potenciais inferiores ao potencial de pite, a corrente cai continuamente, enquanto que para valores maiores, após um leve decaimento inicial, tal corrente começa a aumentar com o tempo, como mostrado na Figura 3.15.

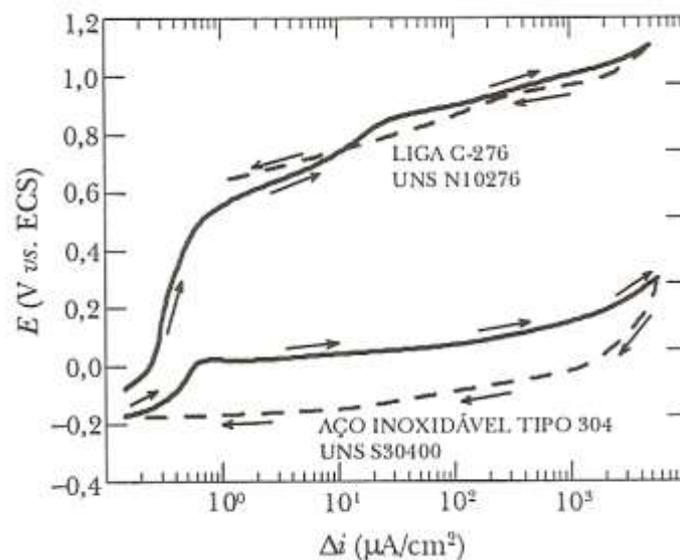


Figura 3.14 Curvas representativas da polarização potenciodinâmica cíclica de duas ligas, determinadas a 25°C na solução de 3,5% NaCl (ASTM G 61, 1993) [10].

O maior potencial onde não ocorre o aumento da corrente corresponde ao potencial de pite. O tempo que decorre entre a aplicação do potencial e o correspondente aumento da corrente é chamado de tempo de indução (τ). No potencial de pite esse tempo é consideravelmente grande, sendo que para

potenciais maiores que o potencial de pites o tempo de indução tende a se reduzir à medida que o potencial aplicado se afasta do potencial de pite.

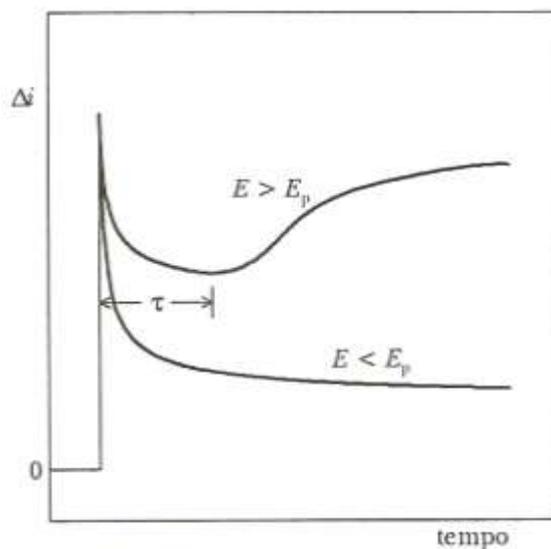


Figura 3.15 Curvas de decaimento de corrente típicas, obtidas através da técnica potencioestática para a determinação do potencial de pite E_p [10].

Outros parâmetros têm sido sugeridos para se avaliar a susceptibilidade à corrosão por pites. Um deles é a determinação da temperatura crítica de pite. O ensaio consiste na aplicação de um potencial anódico a temperatura ambiente de um corpo de prova imerso na solução de interesse. A temperatura é variada até que se obtenha um aumento significativo no valor da corrente, indicando o início da corrosão localizada. Essa temperatura em que ocorre o aumento da corrente é chamada de temperatura crítica de pite e é utilizada para classificar quantitativamente os materiais em termos de sua susceptibilidade à corrosão por pites.

A determinação da susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis pode ser feita por meio da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética, chamada de EPR, possuindo três versões quanto ao ciclo que é aplicado. O ensaio de ciclo simples SL- EPR está padronizado pela norma ASTM G 108. O ensaio consiste no levantamento de uma curva de polarização, por meio da técnica potenciodinâmica numa solução ácida, a partir de uma

região passiva, passando por uma região ativa onde se tem o aumento da densidade de corrente até um valor máximo e, conseqüentemente, sua queda até o valor nulo no qual se tem o potencial de corrosão. A solução utilizada neste ensaio é uma mistura de 0,5M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN a uma temperatura aproximada de 30°C. O potencial inicial é de +200mV(ECS), no qual a amostra é mantida por 2 min para se assegurar a sua total repassivação. A velocidade de varredura é de 6V/h [10].

No caso dos aços inoxidáveis, a densidade de corrente vai variar de acordo com o grau de sensitização do aço. Quanto mais sensitizado estiver o aço, maior será o valor da densidade de corrente do pico da curva de reativação, i_r , sendo mais notável o “nariz” da curva, como mostrado na Figura 3.16.

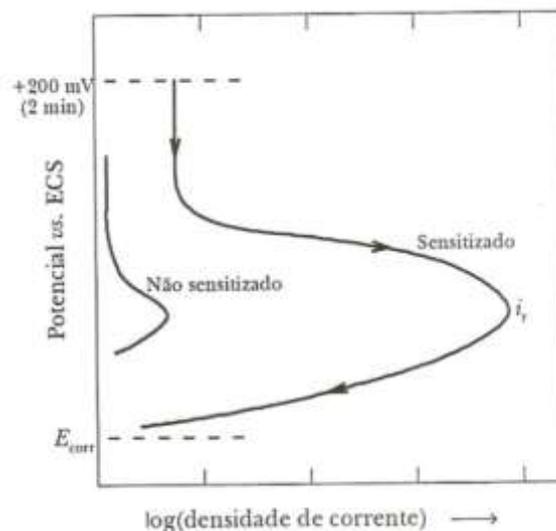


Figura 3.16 Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética do ciclo simples (SL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensitizado e não sensitizado (ASTM G 108, 1994) [10].

Existem duas formas de se determinar o grau de sensitização do aço. A primeira é a determinação da densidade da corrente de pico, i_r , como descrito anteriormente e também pela carga normalizada P_a . Esse parâmetro é determinado através da dissolução metálica durante o intervalo de tempo em que ocorre a reativação. Determina-se inicialmente a densidade de carga de

ativação Q (em C/cm^2), que é dada pela integral de tempo da curva de densidade de corrente no intervalo do pico de reativação. A relação é então dada por [10]:

$$Pa = \frac{Q}{X} \quad (3.13)$$

Onde:

$X = A_s [5,1 \times 10^{-3} \exp(0,35G)]$.

A_s = área da amostra (em cm^2)

G = tamanho de grão com aumento de 100x (de acordo com ASTM E 112).

O ensaio de ciclo duplo DL-EPR tem a mesma preparação que o ciclo simples, diferenciando-se somente pelo ciclo de varredura potencioestático e a preparação da superfície da amostra. Ao invés de iniciar o ensaio num potencial passivo, a amostra é polarizada a partir de um potencial de corrosão até um potencial em que a mesma fique passivada [cerca de +300mV (ESC)], sendo em seguida, invertido a direção de varredura, com a mesma taxa até se atingir o potencial de corrosão. São obtidas assim, duas curvas de polarização. Uma anódica, sendo a densidade designada por i_a e uma catódica, i_r , como na Figura 3.17.

No ensaio de ciclo simplificado S-EPR, é realizado um polimento eletrolítico prévio no potencial de pico da polarização anódica por aproximadamente 2 min. Nesse ensaio, utiliza-se a preparação da superfície como no DL-EPR, enquanto que a técnica de levantamento é igual ao do ensaio SL-EPR, sendo o grau de sensibilização medido através do valor de i_r [10].

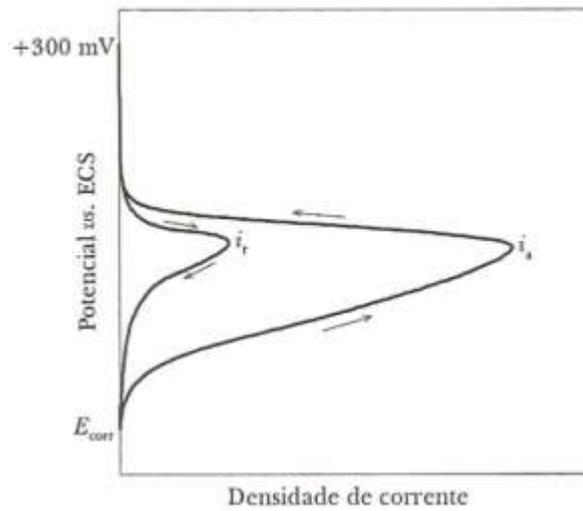


Figura 3.17 Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potencioquinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado [10].

4 REVISÃO DA LITERATURA

Os aços inoxidáveis destacam-se em suas aplicações diversas por apresentarem uma elevada resistência à corrosão combinada com propriedades mecânicas satisfatórias. Entretanto, podem apresentar principalmente, corrosão localizada muito intensa que depende do meio ambiente e da sua microestrutura.

No caso dos aços inoxidáveis, a corrosão localizada, mais especificamente por pite e intergranular é motivo de muitas pesquisas que englobam os fatores que iniciam as reações corrosivas, os mecanismos de partida e a forma como se propagam. De uma maneira geral, são muitos os itens que envolvem o processo de corrosão, como o meio em que ocorre (aquoso, pH, temperatura) e, além disso, as características dos materiais.

A corrosão por pite é definida como um processo de corrosão localizada a partir da ruptura do filme passivo que recobre o metal, deixando-o exposto ao meio corrosivo. A corrosão por pite envolve dois mecanismos: a nucleação e o crescimento. São três os modelos que explicam o início do pite. De uma forma geral, o início do pite pode ser causado pela penetração de ânions sob a influência de um campo eletrostático através da interface filme/solução. No caso, os íons Cl^- percorrem o filme passivo até atingir a superfície do metal, iniciando a dissolução. Outro modelo proposto afirma que o início do pite seja dado por uma quebra mecânica do filme. Em contato com um eletrodo agressivo, o filme passivo torna-se mecanicamente tensionado ao atingir uma determinada espessura, prejudicado por poros e falhas, resultando em algumas mudanças nas forças interfaciais. No último modelo, a dissolução localizada inicia-se pela adsorção de ânions agressivos e pela formação de complexos solúveis, com cátion na superfície do óxido, gerado por um desbaste local. Com um potencial anódico constante, o campo elétrico aumenta até o ponto em que ocorre a dissolução do filme, chegando à superfície do metal [13].

De acordo com Szklarska, o modelo que assume o início do pite dado pela quebra mecânica do filme passivo mostra-se o mais provável. Os filmes passivos são considerados semicondutores. A estrutura eletrônica do filme

passivo não é totalmente uniforme, dado por impurezas, inclusões, precipitados de fases secundárias e outras heterogeneidades que podem causar um “gap” na sua estrutura eletrônica. Assim, como resultado, uma baixa voltagem é suficiente para causar a quebra do filme em alguns materiais. Segundo Szklarska, a quebra em si é produzida por elétrons injetados por um eletrólito dentro da banda de condução do óxido, onde são acelerados e multiplicados por um campo altamente anodizado. Se a espessura é larga o suficiente, a corrente pode alcançar um valor crítico, ocorrendo a quebra. Quando a distância para a aceleração for curta, os transportadores não ganham velocidade suficiente para produzir novos transportadores. Dessa forma, sob um intenso campo elétrico, elétrons são obrigatoriamente puxados para fora da banda de valência e atravessam um “gap” de energia proibido [13]. Num trabalho recente, Wijesinghe utilizou a espectroscopia de Raman e a espectroscopia de fotocorrente juntamente com medidas eletroquímicas para estudar os filmes passivos quanto à sua estrutura e composição. O autor relaciona o valor da fotocorrente com o “gap” na banda de energia, sendo possível estimar a composição do filme passivo pelos óxidos constituintes [14]

Os pites podem ser classificados como estáveis e metaestáveis. Assim, a quebra do filme por si só não é capaz de produzir o crescimento do pite. Esse vai depender da relação da densidade de corrente pelo raio do pite ($i \times r$). Frankel assume que a formação de pites estáveis se dá em potenciais maiores que o potencial de pite (E_{pite}) e seu crescimento ocorre acima do potencial de repassivação (E_{rp}), que é menor que E_{pite} [15]. Através de curvas de polarização cíclica, tem-se observado a formação de pites. Dessa forma, materiais que apresentam um maior valor de E_{pite} e E_{rp} são mais resistentes à corrosão.

Diversos estudos têm sido realizados sobre a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis. Esses materiais após passarem por processos que envolvam aquecimento na faixa de 400 a 890°C, apresentam a precipitação de carbonetos nos contornos de grão, que empobrece a matriz adjacente em cromo, tornando o material susceptível a corrosão intergranular. Assim, alguns parâmetros como o tempo e temperatura de solubilização e tempo sensitização

influenciam na precipitação de fases responsáveis por esse tipo de corrosão localizada. Para prevenir a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis, tem-se adotado a redução de carbono contido no material, a estabilização do carbono pela adição de titânio, nióbio ou zircônio e os tratamentos de solubilização por laser.

Segundo Yu, as características dos contornos de grão apresentam grande influência no grau de sensitização e na corrosão intergranular. Os contornos de grão podem ser de alto ângulo e de baixo ângulo, sendo esse último caso, considerado mais estável e de maior influência no grau de sensitização. Os resultados obtidos com o aço inoxidável tipo AISI 316 a partir do ensaio eletroquímico EPR (Figura 4.1 e 4.2) mostraram que o grau de sensitização diminui com o aumento do tempo de solubilização e da temperatura, aumentando com o acréscimo do tempo de sensitização [16].

A relação entre o tempo de sensitização com a temperatura também foi estudado por Kim, que utilizando um aço ferrítico, analisou o tempo de envelhecimento e o efeito da temperatura. De acordo com o autor, o tempo de sensitização diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento. Os resultados obtidos por ensaio DL-EPR, mostraram que a relação $I_r:I_a$ condiz com as imagens obtidas através do ataque com ácido oxálico [17].

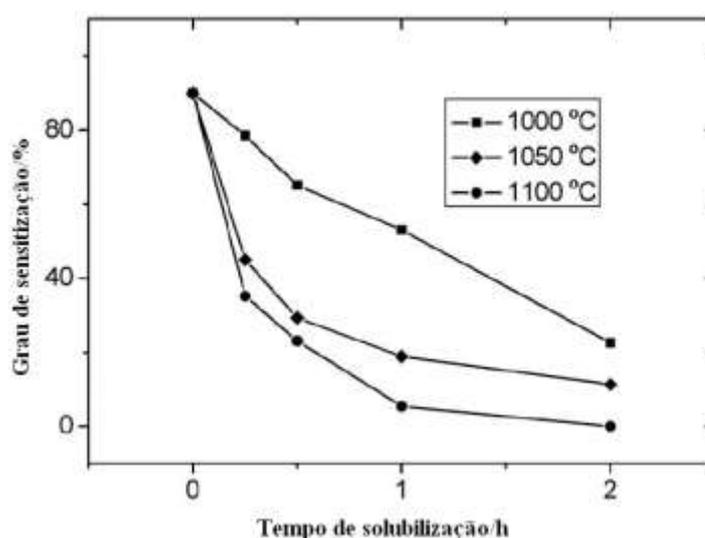


Figura 4.1 Grau de sensitização de amostras aquecidas a 1000-1100°C por 0-2h e então sensitizadas a 700°C por 48h obtida por EPR [16].

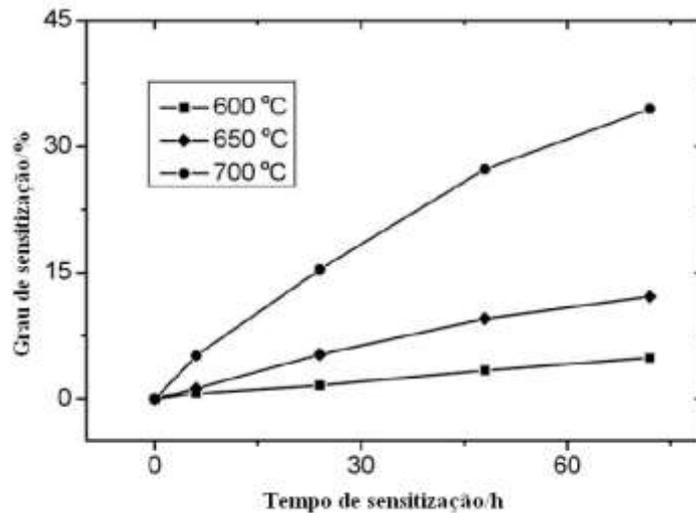


Figura 4.2 Grau de sensibilidade de amostras aquecidas a 1100°C por 1h e sensíveis a 600 - 700°C por 0-72h obtidos por EPR [16].

Em grande parte dos estudos, a resistência à corrosão dos aços, assim como o grau de sensibilidade são obtidos por meio de ensaios eletroquímicos e análise de imagens. As normas que são atualmente utilizadas como a ASTM A 262, para aços inoxidáveis austeníticos e a ASTM A 763 para os inoxidáveis ferríticos são baseadas na análise de microestruturas e serve como método para se aceitar ou rejeitar um material. O ensaio de reativação potenciodinâmica tem sido empregado para detectar a susceptibilidade à corrosão intergranular, sendo uma técnica quantitativa e não destrutiva. O ensaio DL-EPR conhecido como “double loop” é constituído por duas curvas, uma anódica e uma reversa, ou de reativação (Figura 4.3). A relação entre as correntes geradas I_a e I_r é usada para se determinar o grau de sensibilidade ($I_r:I_a$). Neste ensaio, a determinação do tamanho de grão não é necessária. O pico de corrente é mais evidente para as amostras sensibilizadas, classificadas pelo aparecimento de “ditches” nos contornos de grão, enquanto os picos menos pronunciados referem-se aos materiais com menor grau de sensibilização, devido à presença de steps, por exemplo [18], como mostrado na Figura 4.4.

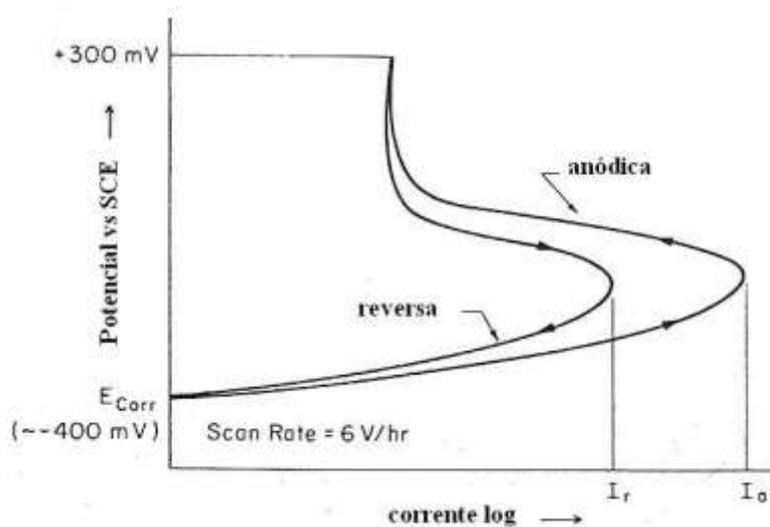


Figura 4.3 Diagrama esquemático do teste DL-EPR. Avaliação dada por $I_r:I_a$ [18].

Nota-se que a curva obtida no sentido anódico é bem semelhante tanto para amostra que apresenta ditches quanto à que apresenta steps em sua microestrutura. Entretanto, a varredura no sentido catódico implica num maior grau de sensibilização para a amostra com ditches e menor para amostra com steps.

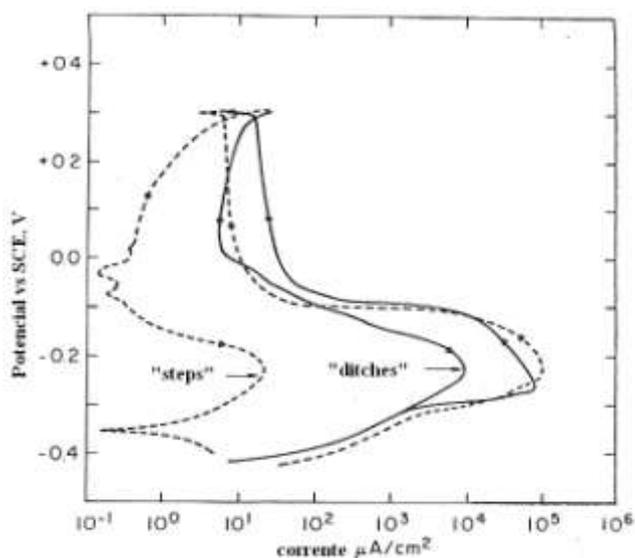


Figura 4.4 Potencial vs corrente obtida no teste DL-EPR para materiais sensibilizados (AISI 304) [18].

Para o estudo da corrosão intergranular dos aços martensíticos, os ensaios de polarização anódica também têm sido empregados. Um trabalho realizado por Magri, utilizando um aço martensítico mostrou a viabilidade do uso desse método. Neste estudo, foi possível concluir que comparando os dados obtidos a partir das curvas de polarização e seu formato com as imagens que avaliam o grau de sensitização do material, existe uma compatibilidade dos resultados [19].

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e o procedimento experimental utilizados para a realização do trabalho.

5.1 Materiais

Foram utilizados quatro aços inoxidáveis: três austeníticos e um martensítico, classificados como tipo AISI 304, AISI 304L, AISI 316L e AISI 420, adquiridos em barras cilíndricas de ½”.

A análise química quantitativa das amostras dos aços está apresentada na Tabela 5.1. Foram determinados os teores dos elementos químicos de interesse por espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, equipamento VISTA da marca Varian (IT AQ - 238 rev011). As composições das amostras dos aços inoxidáveis encontram-se dentro das especificações desses materiais. Em geral, são aços de baixo teor de carbono, inclusive o AISI 304L com cerca de 0,03% desse elemento. Quanto mais reduzido for o teor de carbono, maior é o grau de dificuldade em se promover a sensitização do material. Por outro lado, é possível que a avaliação entre a norma e as medidas eletroquímicas seja mais viável e demonstre resultados mais evidentes, uma vez que os materiais possam ser susceptíveis à corrosão intergranular, mesmo não se obtendo uma sensitização tão pronunciada de acordo com os critérios da norma.

Tabela 5.1 Composição química dos aços inoxidáveis em porcentagem em massa.

Elemento	AISI 304 % (m/m)	AISI 304L % (m/m)	AISI 316L % (m/m)	AISI 420 % (m/m)
C	0,033	0,029	0,025	0,387
P	0,045	0,024	0,025	0,018
Cr	18,770	19,280	17,330	13,220
Ni	8,380	7,640	9,870	0,261
Mn	1,660	1,760	1,640	0,357
Mo	0,363	0,250	2,070	0,024
Si	0,340	0,395	0,323	0,378
Cu	0,403	-	-	-

5.2 Corpos de Prova

Os corpos de prova foram extraídos das barras cilíndricas de ½". Para os ensaios eletroquímicos foram usinados corpos de prova com cerca de 1 cm de altura. Os aços foram submetidos à tratamentos térmicos de solubilização/têmpera e sensitização e revenido. Depois de realizado o tratamento térmico para cada tipo de aço, as amostras foram usinadas e limpas de acordo com a norma ASTM G1 - 03.

5.3 Tratamentos Térmicos

As Figuras 5.1 e 5.2 esquematizam os ciclos dos tratamentos térmicos a que foram submetidos os aços inoxidáveis da série AISI 300 e AISI 400. Os aços inoxidáveis austeníticos foram solubilizados a 1100°C durante 1 hora com resfriamento em água e então sensitizados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 horas e em seguida, resfriados em água, como mostra a Figura 5.1. O aço inoxidável martensítico foi temperado a 1040°C por 1 hora, resfriado rapidamente em água e em seguida, revenido a 550, 600 e 650°C como mostra a Figura 5.2.

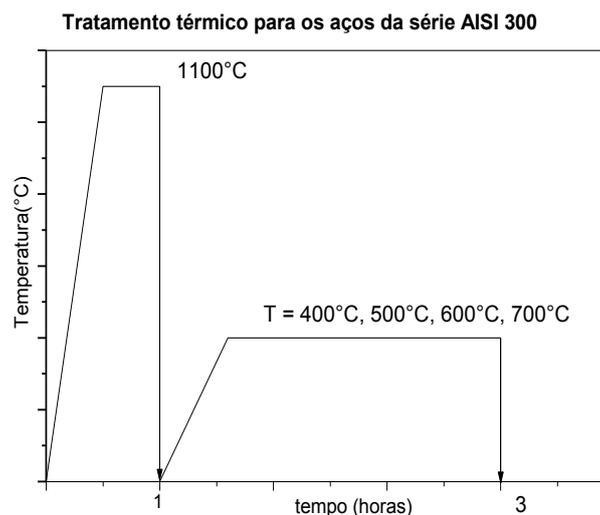


Figura 5.1 Ciclo Tempo x Temperatura para os aços inoxidáveis da série AISI 300.

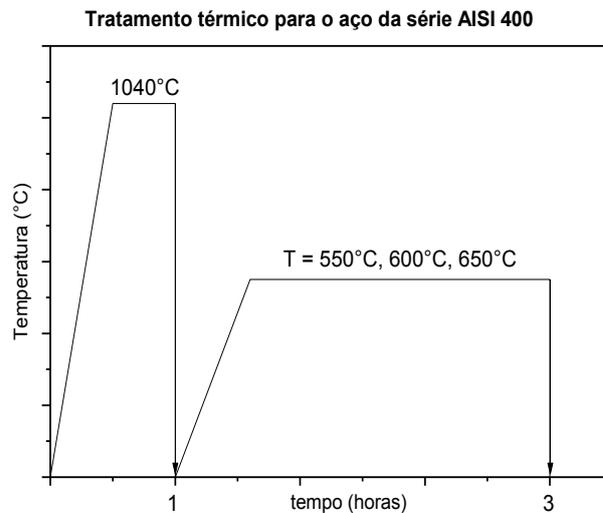


Figura 5.2 Ciclo Tempo x Temperatura para o aço inoxidável da série AISI 400.

A dureza obtida após a têmpera do aço martensítico AISI 420 foi de $53,34 \pm 0,31$ HRC, que confere com dados da literatura.

5.4 Caracterização Microestrutural

A caracterização dos corpos de prova foi realizada por microscopia eletrônica de varredura MEV, no equipamento Philips XL-30-FEG. O procedimento utilizado para a preparação da amostra está descrito abaixo.

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Os corpos de prova cortados em formato cilíndrico com aproximadamente 1 cm de altura foram embutidos em resina poliéster de cura a frio da marca Anjo. Foram então lixados até granulometria 1500 e polidos com suspensão de alumina de $1,0 \mu\text{m}$.

5.5 Ensaio Eletroquímicos

Para o estudo da corrosão localizada das amostras de aços inoxidáveis foram realizados os seguintes ensaios:

- Ensaio de imersão de acordo com a Norma ASTM A 262, prática A, para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular;
- Ensaio de Reativação Potenciodinâmica de Ciclo Duplo – DL/EPR, para determinar quantitativamente o grau de sensitização do material, de acordo com a Norma ASTM G 108;
- Polarização Anódica Cíclica, para obtenção do potencial de pite de acordo com a Norma ASTM G 61.

A Norma ASTM A 262, prática A detecta a susceptibilidade à corrosão intergranular para aços inoxidáveis austeníticos. Esse ensaio consiste num ataque eletrolítico em solução 10% ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com densidade de corrente de 1 A/cm^2 por 90s sobre a superfície da amostra lixada até granulometria 600. As microestruturas foram analisadas numa ampliação de maior resolução, sendo classificadas de acordo com a presença de “steps”, “dual” e “ditches”. De acordo com a prática A da norma, somente as amostras que estiverem com os contornos de grão totalmente envolvidos por precipitados são rejeitadas sendo consideradas susceptíveis à corrosão intergranular. As amostras que estiverem sensitizadas, porém isentas de contornos de grão totalmente envoltos por carbonetos são aprovadas. A Figura 5.3 mostra exemplos de microestruturas de um aço inoxidável austenítico AISI 304 de um trabalho realizado no laboratório de corrosão do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA/UFSCar. A Figura 5.3 (a) apresenta precipitados e steps que aumentam a susceptibilidade à corrosão intergranular, porém o aço é aprovado por não apresentar ditches; a Figura 5.3 (b) mostra uma microestrutura contendo ditches, responsável pela não aprovação do aço de acordo com a norma ASTM A 262, prática A.

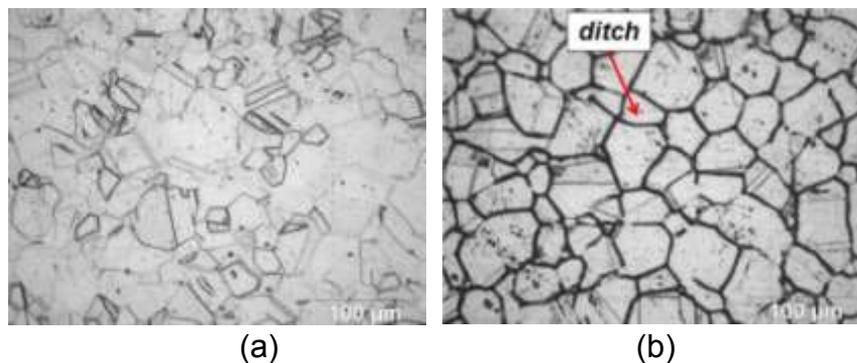


Figura 5.3 Microestrutura do aço AISI 304 (a) aprovado pela Norma ASTM A 262, prática A, (b) microestrutura rejeitada pela Norma devido à presença de “ditches”.

O ensaio de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR), previsto pela Norma ASTM G 108 é realizado em solução de 0,5M H_2SO_4 + 0,01M tiocianato de potássio (KSCN), para detectar a sensitização dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 304L. Inicialmente foi realizada uma varredura anódica no material, a velocidade constante, a partir do potencial de corrosão do material e em seguida, o sentido da curva foi invertido, ocorrendo a reativação. O grau de sensitização do aço inoxidável foi dado pela relação entre a máxima densidade de corrente no sentido reverso pela máxima densidade de corrente no sentido anódico ($I_r:I_a$) [20].

A Norma ASTM G 61 foi utilizada para medir a susceptibilidade à corrosão localizada das ligas de ferro, ligas de níquel e ligas à base de cobalto através das curvas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica, em soluções de 3,5% NaCl. A partir das curvas geradas é possível a determinação do potencial de pite das amostras. O potencial de pite foi determinado no ponto onde se tem a mudança na inclinação da curva, acima do potencial de corrosão, mostrando que acima daquele potencial, a corrente aumenta de maneira mais pronunciada em relação ao potencial aplicado, ocorrendo a nucleação de pites [21].

A cela eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos foi composta de três eletrodos, com eletrodo auxiliar de platina, o eletrodo de referência de

calomelano saturado (ECS) e os de trabalho construídos a partir das amostras dos aços inoxidáveis. Os ensaios foram realizados em soluções naturalmente aeradas e em temperaturas próximas a 25°C, no equipamento Solartron, modelo 3645A. Para cada temperatura de sensitização foram realizadas cinco vezes cada ensaio, sendo selecionado três dentre eles para se reduzir o desvio entre as medidas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Avaliação da Corrosão Localizada do Aço AISI 304

Após o ataque eletrolítico as amostras foram classificadas de acordo com a Norma ASTM A 262, prática A. A Figura 6.1(a) apresentou uma microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico solubilizado após o ataque eletrolítico. Observa-se uma estrutura austenítica bem delineada pelos contornos de grão (região 1) e com a presença de maclas (região 2) típicas dessa estrutura. A Figura 6.1 (a) não apresentou, portanto, nenhuma evidência de precipitação de carbonetos de cromo e dessa forma, trata-se de uma microestrutura totalmente aprovada segundo os critérios da norma ASTM A 262. Analogamente a Figura 6.1 (b) mostra que a tentativa de se obter uma microestrutura sensibilizada a 600°C durante 2 horas não foi bem sucedida, visto que a microestrutura é semelhante à da amostra solubilizada. Evidentemente essa microestrutura também é aceita pela condição dada pela norma. A Figura 6.1 (c), entretanto, apresenta uma microestrutura totalmente diferente das duas anteriores, com uma significativa corrosão intergranular (região 3) promovida pelo ataque eletrolítico. Dessa forma, o aço AISI 304 sofre uma significativa sensibilização a 700°C, comprometendo o desempenho desse material pelo ponto de vista da corrosão. Essa sensibilização e o ataque corrosivo intergranular ocorrem em contornos de grão específicos, assim como existem contornos de grão onde não ocorre a sensibilização. Nessas condições, apesar da evidente sensibilização, o aço inoxidável sensibilizado a 700°C por 2 horas é aceito pela norma ASTM A 262 por não apresentar ditches em sua microestrutura, ou seja, não há ocorrência de grãos totalmente envolvidos por precipitados de carbonetos.

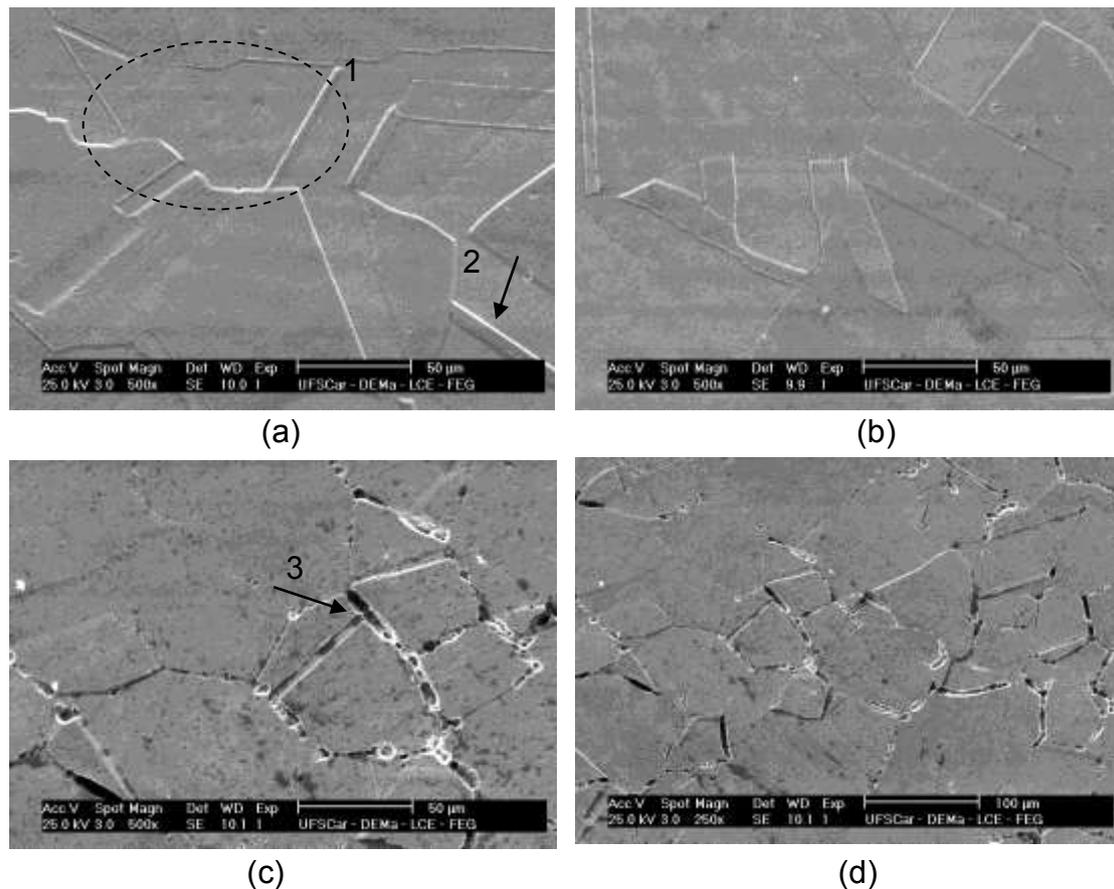


Figura 6.1 Microestrutura resultante do ataque eletrolítico do aço AISI 304 com diferentes tratamentos térmicos (a) amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora, (b) sensitizado a 600°C (c) e (d) sensitizado a 700°C com duas ampliações diferentes, por 2 horas.

As curvas do ensaio de reativação potenciodinâmica para o Aço AISI 304 estão representadas na Figura 6.2. A amostra solubilizada e as sensitizadas a 600 e 700°C apresentaram um comportamento muito semelhante no sentido anódico da curva, obtendo valores bem aproximados para a máxima densidade de corrente (I_a). Porém, após a inversão do sentido da curva, na reativação, os valores da máxima densidade de corrente (I_r) diferem para cada temperatura. Dessa forma, de acordo com a Tabela 6.1 a amostra solubilizada apresentou um menor grau de sensitização, enquanto que para as amostras sensitizadas a 600 e 700°C observou-se um aumento significativo, indicando que ocorreu a corrosão intergranular das amostras devido à sensitização. Dessa forma, os resultados obtidos pelas curvas de

reativação potenciodinâmica mostraram que o aço AISI 304 apresentou uma perda significativa da resistência à corrosão quando tratados a 600 e 700°C por 2 horas, comparando com seu estado solubilizado, sendo que de acordo com a norma ASTM A 262, essas amostras estão aprovadas quanto à corrosão intergranular.

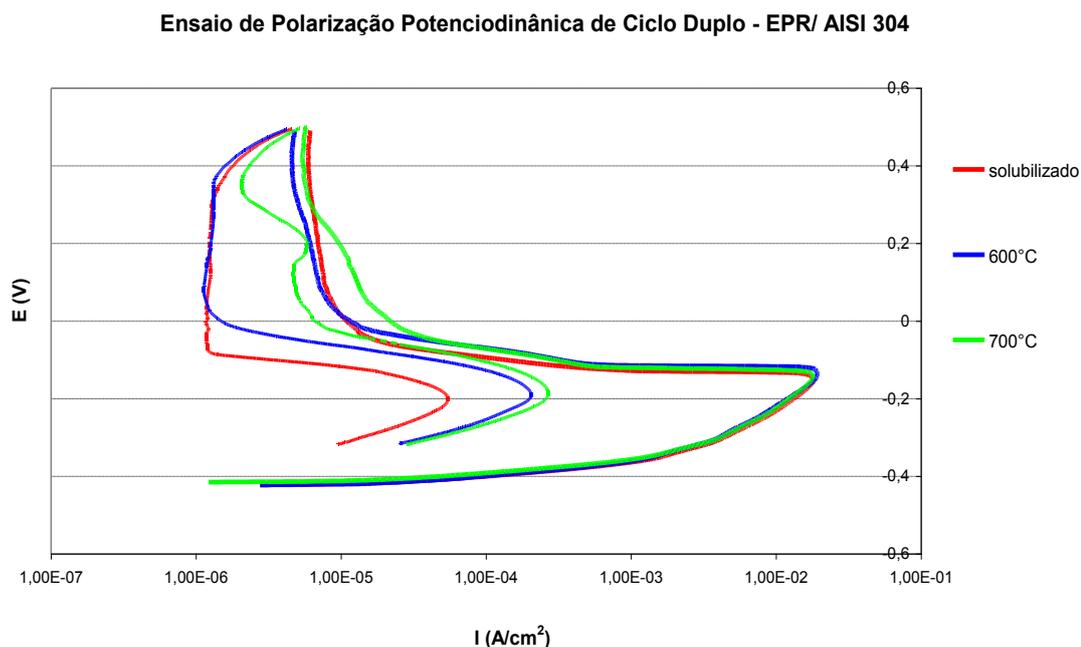


Figura 6.2 Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo – DL/EPR para o aço AISI 304 em diferentes temperaturas de sensibilização.

Tabela 6.1 Grau de sensibilização do aço inoxidável AISI 304 em diferentes temperaturas de sensibilização.

T (°C)	I_a (mA/cm ²)	I_r (mA/cm ²)	Grau de sensibilização ($I_r:I_a$)
Solubilizado	$16,4 \pm (2,0 \times 10^{-1})$	$0,04 \pm (3,0 \times 10^{-2})$	0,003
600	$17,6 \pm (4,0 \times 10^{-1})$	$0,18 \pm (6,0 \times 10^{-2})$	0,010
700	$17,4 \pm (2,0 \times 10^{-1})$	$0,25 \pm (3,0 \times 10^{-2})$	0,015

A Figura 6.3 mostra o aumento do grau de sensibilização das amostras tratadas em diferentes temperaturas em relação à amostra no estado solubilizado, o que evidencia um aumento da susceptibilidade à corrosão

intergranular. Entretanto, todas as amostras foram aprovadas de acordo com a norma ASTM A 262, mesmo apresentando um aumento no grau de sensitização conforme um aumento na temperatura de tratamento térmico.

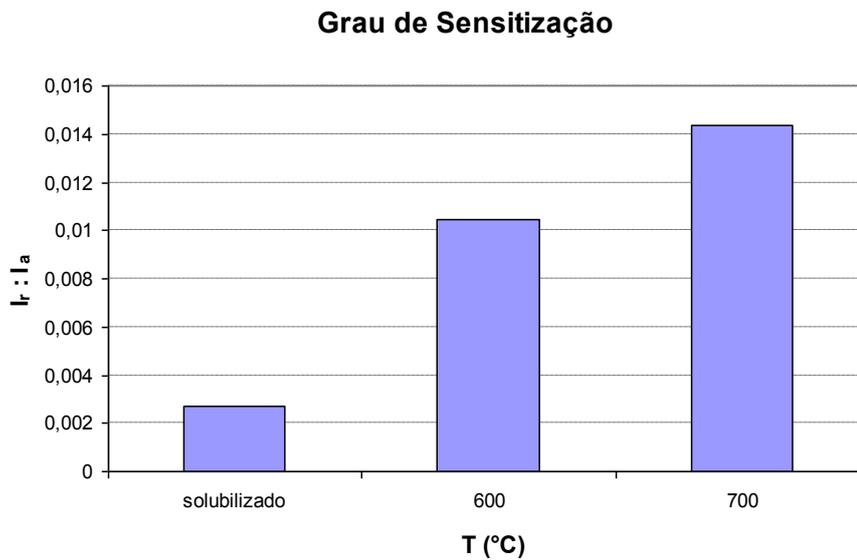


Figura 6.3 Relação entre o grau de sensitização e a temperatura do tratamento térmico para o aço AISI 304.

As curvas de polarização para o aço AISI 304 estão representadas na Figura 6.4. A amostra solubilizada apresentou um potencial de pite mais elevado em relação às amostras sensitizadas a 600 e 700°C, provavelmente devido à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão das amostras sensitizadas e pela nucleação de pites. Os valores do potencial de pite obtido pela polarização anódica cíclica do aço AISI 304 são mostrado na Tabela 6.2.

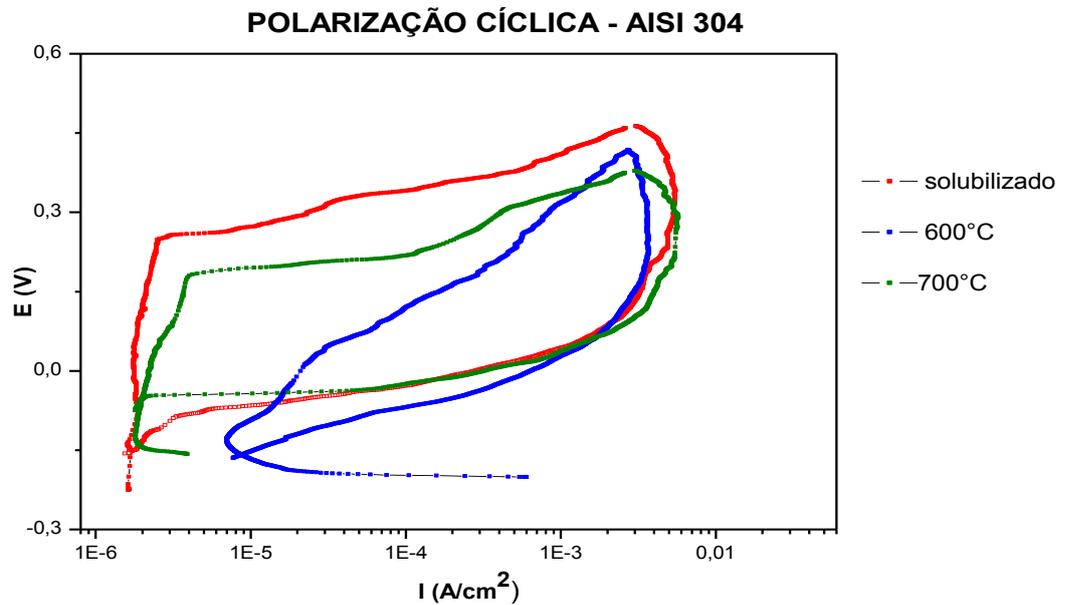


Figura 6.4 Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica do aço AISI 304 em diferentes temperaturas de sensibilização.

Tabela 6.2 Valores dos potenciais de pite do aço AISI 304.

T (°C)	E_{pite} (V)
Solubilizado	$0,250 \pm (3,0 \times 10^{-2})$
600	$0,043 \pm (5,0 \times 10^{-3})$
700	$0,178 \pm (5,0 \times 10^{-2})$

Na Figura 6.5 é mostrada a relação entre a temperatura e o potencial de pite do aço AISI 304. De acordo com a figura, conforme o aumento da temperatura de sensibilização, o potencial de pite é reduzido, tornando a amostra mais propícia à corrosão localizada. A 600°C é que se observa o menor valor E_{pite} , estando o aço a essa temperatura mais susceptível à corrosão por pites. Nota-se que a 700°C, onde se tem um maior grau de sensibilização não se tem o menor valor de E_{pite} , pois a formação de pites no interior ou nos contornos de grão envolve mecanismos de nucleação e crescimento distintos dos mecanismos de corrosão intergranular na região sensibilizada. É evidente que, quando ocorre a sensibilização de aços inoxidáveis do tipo AISI 304, não é suficiente avaliar apenas sua susceptibilidade à corrosão intergranular, mas é

necessário avaliar também se ocorreu maior susceptibilidade à formação de pites.

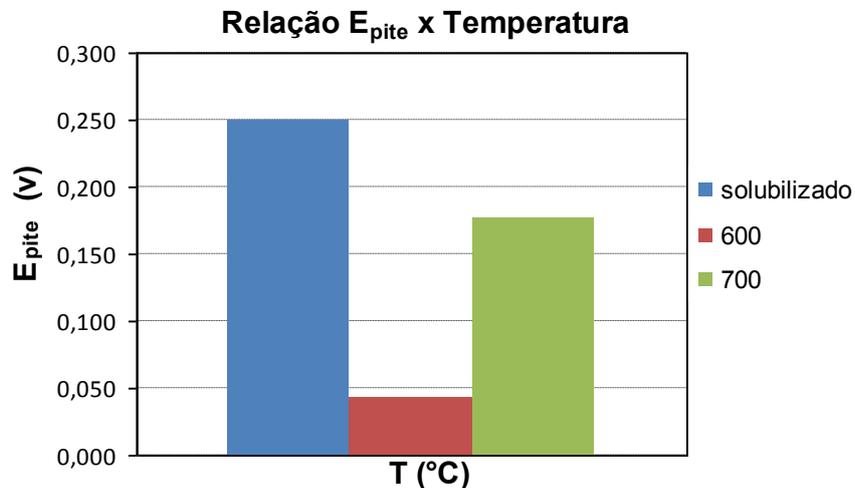


Figura 6.5 Relação entre potencial de pite e temperatura de sensibilização do aço AISI 304.

A partir dos resultados obtidos, todas as amostras, sensibilizadas ou não, do aço AISI 304 são aprovadas pelos critérios estabelecidos pela norma ASTM A 262 quanto à corrosão intergranular. Entretanto, os ensaios eletroquímicos indicam uma perda significativa da resistência à corrosão devido ao aumento no grau de sensibilização das amostras tratadas a 600 e 700°C em relação à amostra solubilizada. Além disso, ocorreu uma significativa redução do potencial de pite, o que indica que as amostras aprovadas pela norma quanto à corrosão intergranular estão também mais susceptíveis à formação de pites. Dessa forma, para a avaliação da corrosão localizada do aço, além do ensaio que avalie a corrosão intergranular é necessário analisar o material quanto à susceptibilidade à formação de pites, o que não é tratado pela norma ASTM A 262.

6.2 Avaliação da Corrosão Localizada do Aço AISI 304L

As microestruturas resultantes do aço inoxidável austenítico AISI 304L estão representadas pela Figura 6.6. A amostra solubilizada a 1100°C por 1

hora apresenta uma microestrutura composta por grãos de austenita com algumas maclas, típicas desse aço. Observa-se de acordo com a Figura 6.6 (a) que não há ocorrência de precipitados nos contornos de grão que evidencie uma possível sensitização em nenhuma das amostras. Na amostra solubilizada é possível notar a presença de pites localizados preferencialmente dentro dos grãos austeníticos (região 4) e distribuídos de forma aleatória na microestrutura do material. Da mesma forma, a amostra sensitizada a 400°C por 2 horas apresenta uma microestrutura isenta de precipitados, contendo somente grãos de austenita e algumas maclas. Na Figura 6.6 (b), a amostra apresenta pites em sua microestrutura localizados dentro dos grãos austeníticos. De maneira bem semelhante, a Figura 6.6 (c) referente à amostra sensitizada a 500°C apresenta pites, não revelando indícios de sensitização. As Figuras 6.6 (d) e (e) referentes às amostras sensitizadas a 600 e 700°C possuem pites nucleados dentro dos grãos e também nos contornos de grão. Nessas temperaturas, nota-se que os grãos de austenita são maiores em relação às demais temperaturas e permanecem isentos de qualquer indício de sensitização.

Dessa forma, de acordo com a norma ASTM A 262, prática A, as condições dos tratamentos térmicos não foram suficientes para sensitizar o material, devido ao baixo teor de carbono, embora a temperatura de sensitização tenha influenciado na quantidade de pites, sem que seja possível detectar locais preferenciais de nucleação de pites estáveis. O aço AISI 304L apresenta uma microestrutura aprovada pela norma quanto à susceptibilidade à corrosão intergranular, porém não considera o efeito do tratamento térmico na formação de pites. Isso indica que na avaliação de aços inoxidáveis é necessário considerar os diferentes mecanismos de corrosão localizada existentes nos pites e na corrosão intergranular e realizar outros ensaios de avaliação além da norma ASTM A 262. Isso se torna evidente devido à presença de uma grande quantidade de pites no AISI 304L e menor quantidade no AISI 304, o que pode ser atribuído ao menor teor de molibdênio e maior teor de manganês em sua composição; esses dois elementos de liga influenciam mais na resistência ao pite do que na resistência à corrosão intergranular.

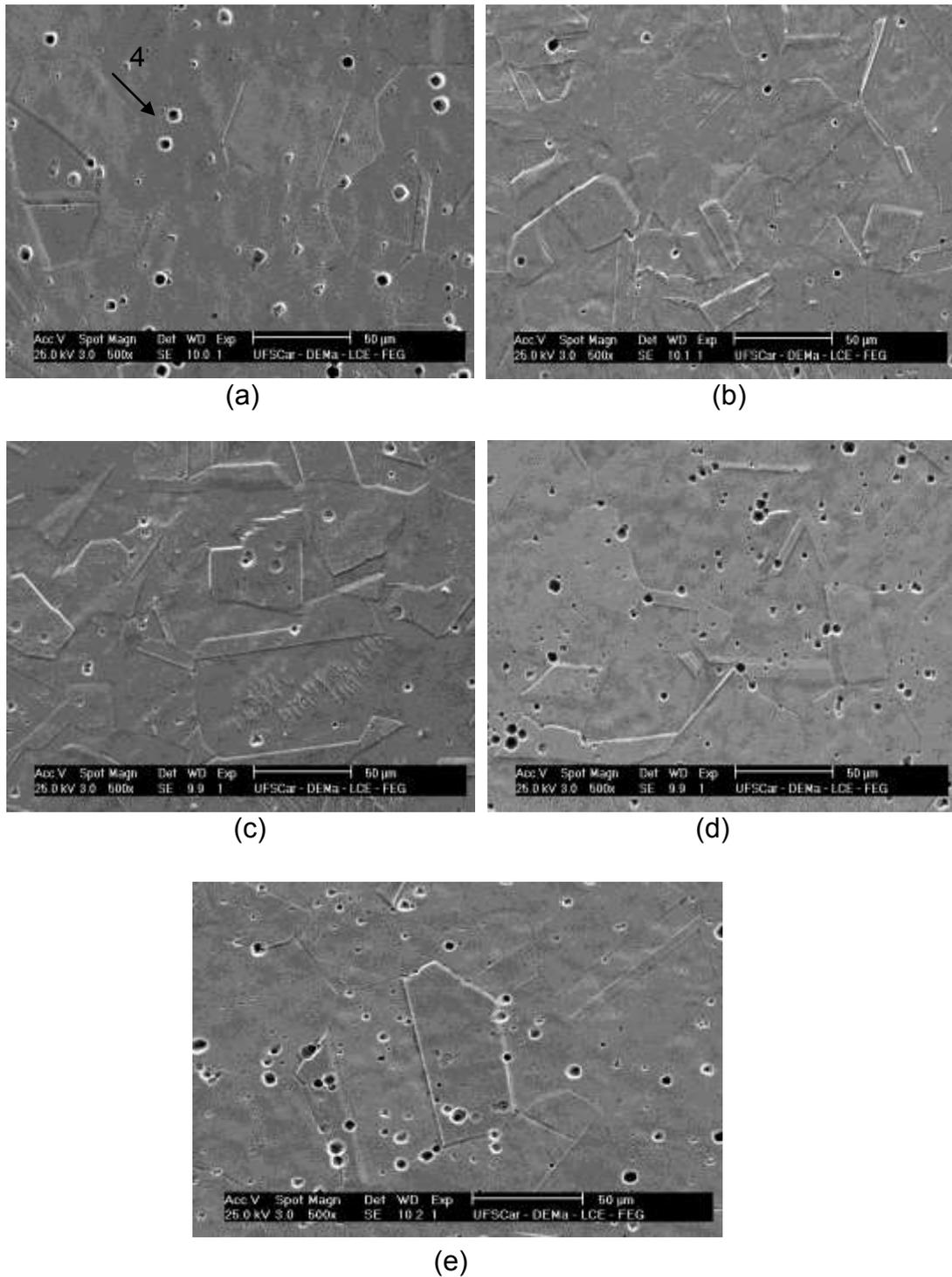


Figura 6.6 Microestrutura resultante do ataque eletrolítico do aço AISI 304L com diferentes tratamentos térmicos (a) amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora, sensitizado por 2 horas a (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C e (e) 700°C.

As curvas de reativação potenciodinâmica para o aço AISI 304L estão apresentadas na Figura 6.7. O grau de sensitização é mostrado na Tabela 6.3 e Figura 6.8. Os valores do grau de sensitização do aço nas diferentes temperaturas de sensitização em relação à amostra solubilizada tiveram um aumento acima de 25%, indicando que ocorreu uma precipitação nos contornos de grão, revelando sua susceptibilidade à corrosão intergranular e com isso, resultando numa diminuição da resistência à corrosão. Por outro lado, o aço AISI 304L não apresenta indícios de precipitação nos contornos de grão, sendo aceito quanto à corrosão intergranular nas diferentes temperaturas de sensitização segundo as exigências estabelecidas pela norma ASTM A 262. Fica evidente a limitação da norma, pois esta não detecta a formação de pites na microestrutura e nem uma eventual sensitização que pode provocar uma corrosão intergranular.

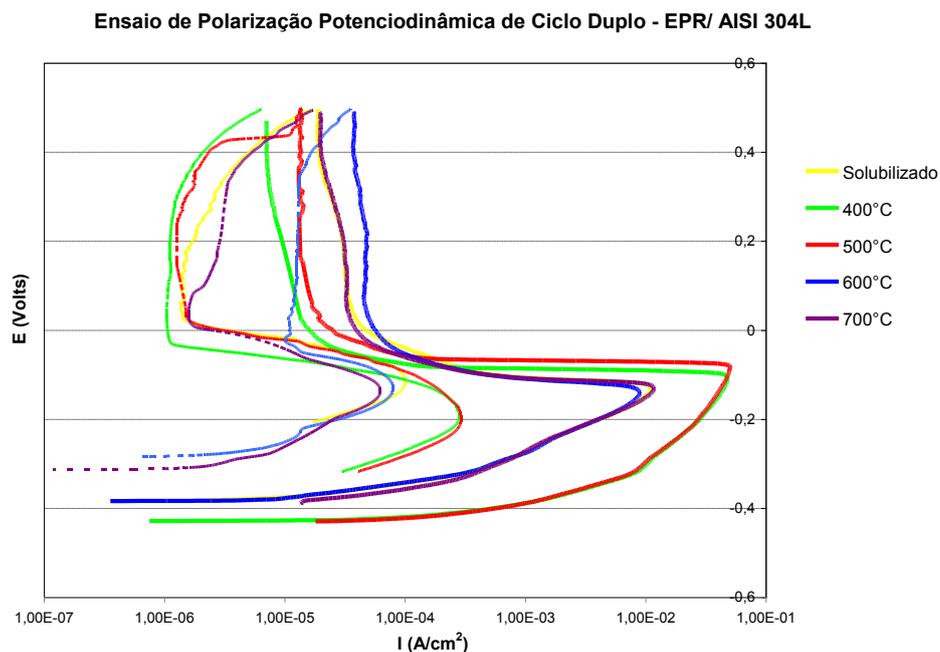


Figura 6.7 Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo – DL/EPR para o aço AISI 304L em diferentes temperaturas de sensitização.

Tabela 6.3 Grau de sensitização do aço inoxidável AISI 304L em diferentes temperaturas de sensitização.

T (°C)	I_a (mA/cm ²)	I_r (mA/cm ²)	Grau de sensitização ($I_r:I_a$)
Solubilizado	$10,9 \pm (9,0 \times 10^{-1})$	$0,05 \pm (1,0 \times 10^{-2})$	0,004
400	$46,0 \pm (2,0 \times 10^{-1})$	$0,25 \pm (1,0 \times 10^{-2})$	0,005
500	$49,0 \pm (6,0 \times 10^{-1})$	$0,29 \pm (1,0 \times 10^{-2})$	0,006
600	$7,9 \pm (1,0 \times 10^{-1})$	$0,07 \pm (1,0 \times 10^{-2})$	0,008
700	$11,7 \pm (1,0 \times 10^{-1})$	$0,06 \pm (2,0 \times 10^{-2})$	0,005

De acordo com a Figura 6.8 o grau de sensitização aumenta nas diferentes temperaturas de tratamento térmico quando se compara com a amostra no estado solubilizado. Porém, o aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular não é detectado na avaliação feita de acordo com a norma ASTM A 262.

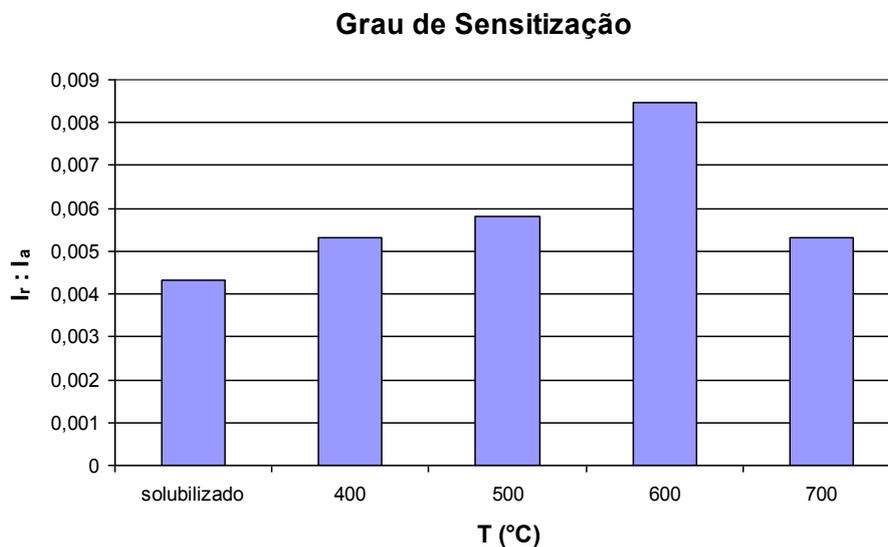


Figura 6.8 Relação entre o grau de sensitização e a temperatura do tratamento térmico para o aço AISI 304L.

As curvas de polarização cíclica para o aço AISI 304L estão representadas na Figura 6.9. O potencial de pite nas diferentes temperaturas

de sensibilização quando comparadas ao estado solubilizado da amostra não mostra variação significativa, como mostra a Tabela 6.4.

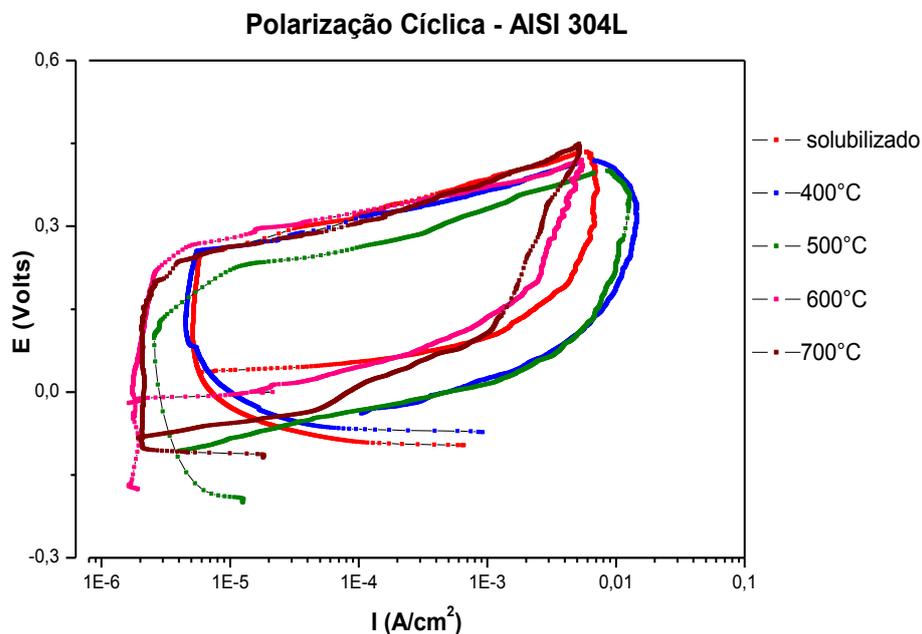


Figura 6.9 Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica do aço AISI 304L em diferentes temperaturas de sensibilização.

O valor do potencial de pite da amostra solubilizada é sensivelmente maior que nas amostras sensibilizadas a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C.

Tabela 6.4 Valores dos potenciais de pite do aço AISI 304L.

T (°C)	E_{pite} (V)
Solubilizado	$0,249 \pm (1,0 \times 10^{-2})$
400	$0,171 \pm (1,0 \times 10^{-2})$
500	$0,176 \pm (1,0 \times 10^{-2})$
600	$0,222 \pm (1,0 \times 10^{-2})$
700	$0,202 \pm (1,0 \times 10^{-2})$

De acordo com a Figura 6.10 é possível observar que as temperaturas onde se tem os menores valores do E_{pite} não correspondem necessariamente com as temperaturas que apresentam o maior grau de sensibilização, da mesma

forma que ocorreu no aço AISI 304, pois os mecanismos que envolvem a formação dos pites não são os mesmos da corrosão intergranular.

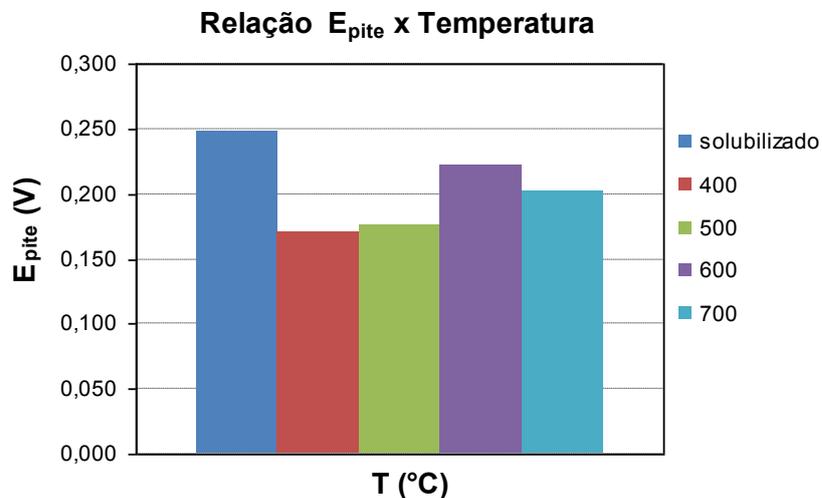


Figura 6.10 Relação entre potencial de pite e temperatura de sensibilização do aço AISI 304L.

Dessa forma, de acordo com a norma ASTM A 262, prática A, os aços AISI 304L são aceitos quanto à corrosão intergranular por não apresentarem “ditches” ou contornos de grão totalmente envoltos de precipitados, que pela norma não compromete a resistência à corrosão do material. Porém, os resultados dos ensaios eletroquímicos indicam que houve uma significativa sensibilização, em relação à amostra solubilizada, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isso pode ser observado pelo grau de sensibilização obtidos a partir das curvas de reativação potenciodinâmica. Observa-se também uma significativa diminuição do potencial de pite devido à formação de pites estáveis distribuídos aleatoriamente por toda a microestrutura. Dessa forma, comparando-se os resultados obtidos pelas curvas de polarização anódica com os dados resultantes do uso da norma ASTM A 262 verifica-se a baixa exigência estabelecida pelos critérios da norma, pois não detecta baixos índices de sensibilização mesmo com aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular. Além disso, a norma não estabelece nenhum requisito analítico quanto à formação e à resistência aos pites.

6.3 Avaliação da Corrosão Localizada do Aço AISI 316L

As amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316L estão representadas na Figura 6.11. A Figura 6.11 (a) apresenta uma microestrutura com grãos de austenita e algumas maclas, estrutura essa típica do aço no estado solubilizado. As imagens mostram a presença de alguns pites distribuídos de forma aleatória na microestrutura do material. Não há evidência que tenha ocorrido o ataque nos contornos de grão, pois não há presença de precipitados nesses locais que indiquem a sensitização do material. A Figura 6.11 (b) revela a microestrutura no aço AISI 316L sensitizado a 400°C. Observa-se que a microestrutura é bem semelhante à da amostra solubilizada, estando isenta de precipitados. Porém, é possível notar que a temperatura influenciou na presença de pites na amostra, que neste caso, aparece distribuída de forma aleatória na estrutura do material. Da mesma maneira, a microestrutura do aço sensitizado a 500°C, Figura 6.11 (c), não apresentou sensitização, notando-se apenas a influência da temperatura na nucleação de pites estáveis. Entretanto, mesmo os aços sendo considerados aceitos pela norma quanto à corrosão intergranular, fica evidente que a resistência à corrosão tenha sido prejudicada devido à presença de pites, quando sensitizados a 400 e 500°C. A microestrutura da amostra sensitizada a 600°C, como mostra a Figura 6.11 (d) é semelhante à da amostra solubilizada, sendo composta por grãos de austenita bem delineados, com algumas maclas e a presença de pites distribuídos de forma aleatória na estrutura do material. A Figura 6.11 (e) evidencia que a condição estabelecida pelo tratamento térmico promoveu a sensitização do aço, ocorrendo uma pronunciada precipitação de carbonetos nos contornos de grão (região 5). Entretanto, mesmo o aço AISI 316L apresentando certo grau de sensitização a 700°C, deve ser aprovado de acordo com os critérios da norma, por não apresentar “ditches” ou contornos de grão totalmente envoltos por precipitados. Ao mesmo tempo, observa-se que além da sensitização apontar uma perda significativa na resistência à corrosão do material, quando comparado ao estado solubilizado, tem-se a presença de

pites que colaboram ainda mais com o aumento da susceptibilidade à corrosão localizada.

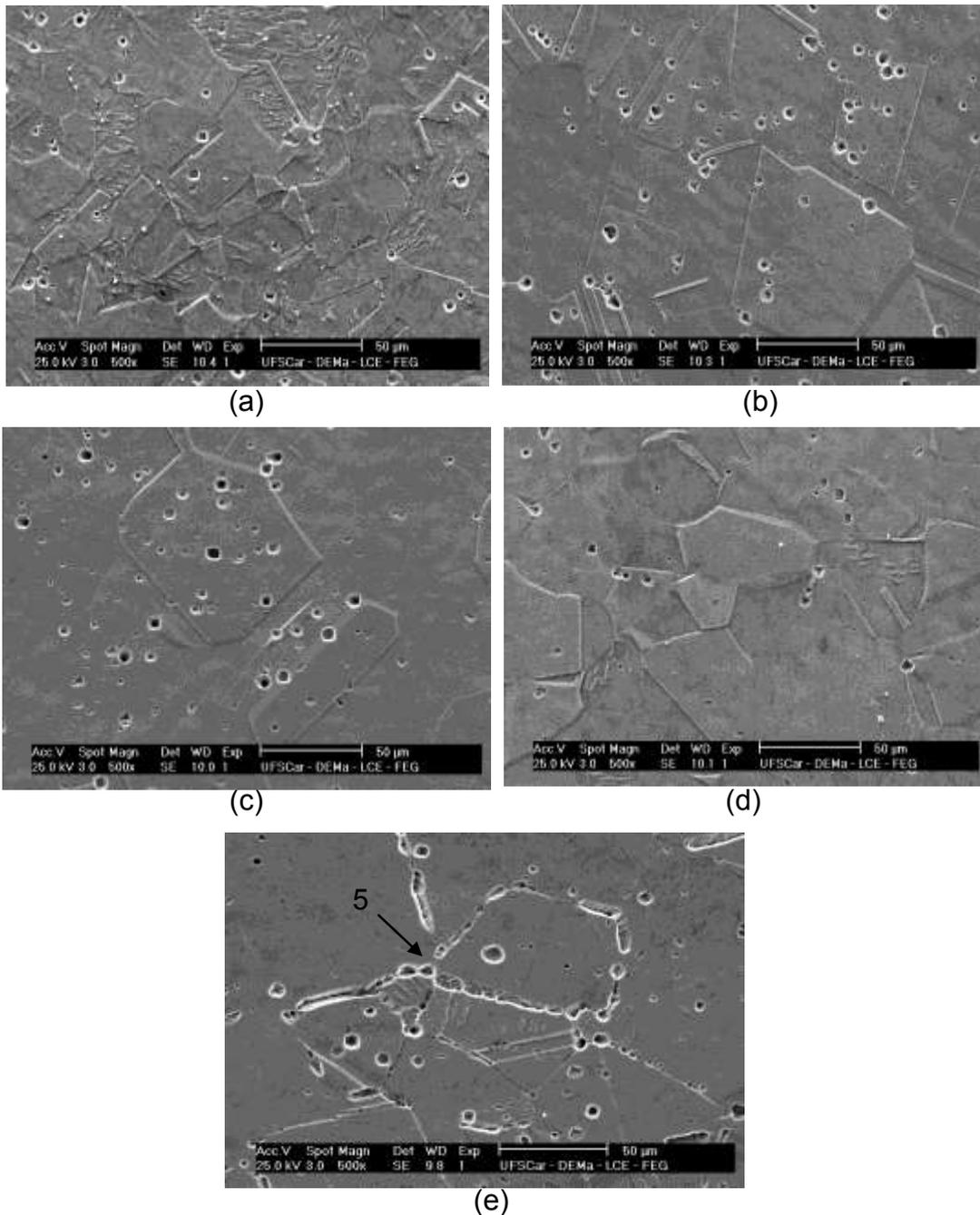


Figura 6.11 Microestrutura do aço inoxidável AISI 316L resultantes do ataque eletrolítico com diferentes tratamentos térmicos (a) amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora, sensibilizados por 2 horas a (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C e (e) 700°C.

As curvas de reativação potenciodinâmica para o aço AISI 316L mostradas na Figura 6.12 apresentaram um aumento no grau de sensibilização em relação à amostra solubilizada com o aumento da temperatura, principalmente a 500 e 700°C, como visto por Matula [22]. Na Tabela 6.5 é possível verificar que o grau de sensibilização tem um aumento acima de 25% em relação à amostra solubilizada, revelando que a sensibilização presente afeta a resistência à corrosão do aço.

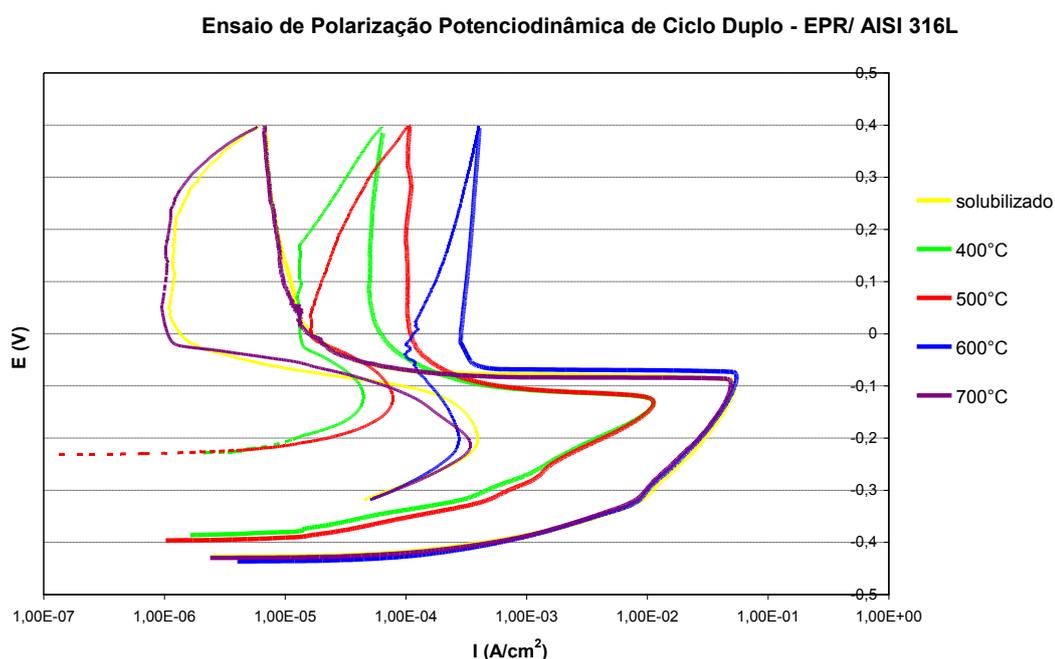


Figura 6.12 Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo – DL/EPR para o aço AISI 316L em diferentes temperaturas de sensibilização.

Tabela 6.5 Grau de sensibilização do aço inoxidável AISI 316L em diferentes temperaturas de sensibilização.

T (°C)	I_a (mA/cm ²)	I_r (mA/cm ²)	Grau de sensibilização ($I_r:I_a$)
Solubilizado	48,6 ± (1,0)	0,18 ± (1,0×10 ⁻³)	0,004
400	11,3 ± (1,0 ×10 ⁻¹)	0,04 ± (1,0×10 ⁻³)	0,004
500	11,3 ± (1,0)	0,07 ± (1,0×10 ⁻²)	0,007
600	54,9 ± (1,0×10 ⁻¹)	0,28 ± (1,0×10 ⁻²)	0,005
700	48,9 ± (1,0×10 ⁻¹)	0,34 ± (1,0×10 ⁻²)	0,007

A Figura 6.13 mostra o aumento do grau de sensitização do aço inoxidável AISI 316L com o aumento da temperatura de sensitização. Comparando com a amostra no estado solubilizado, as amostras sensitizadas a 500 e 700°C tiveram uma maior susceptibilidade à corrosão intergranular. De acordo com a classificação da norma ASTM A 262, somente a amostra sensitizada a 700°C apresentou precipitados nos contornos de grão, estando mais susceptível à corrosão intergranular. Entretanto, o grau de sensitização obtido pelo ensaio de reativação potenciodinâmica mostrou que não somente a amostra sensitizada a 700°C está susceptível à corrosão intergranular e sim, que as amostras tratadas a 500 e 600°C tiveram sua resistência à corrosão afetada devido à sensitização.

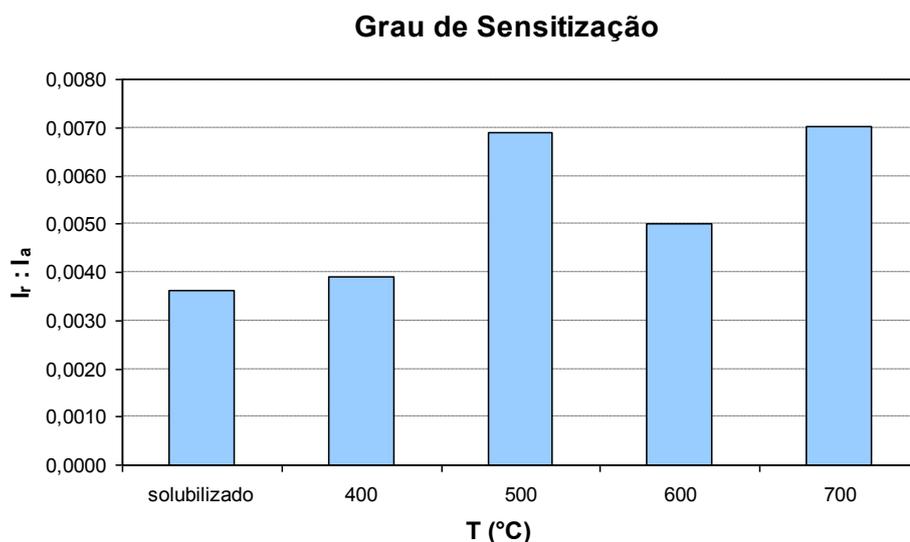


Figura 6.13 Relação entre o grau de sensitização e a temperatura do tratamento térmico para o aço AISI 316L.

A seguir são apresentados os resultados do ensaio de polarização cíclica para o aço AISI 316L na Figura 6.14 e Tabela 6.6. Os valores dos potenciais de pite não apresentaram uma significativa variação para as amostras solubilizadas e nas diferentes temperaturas de sensitização.

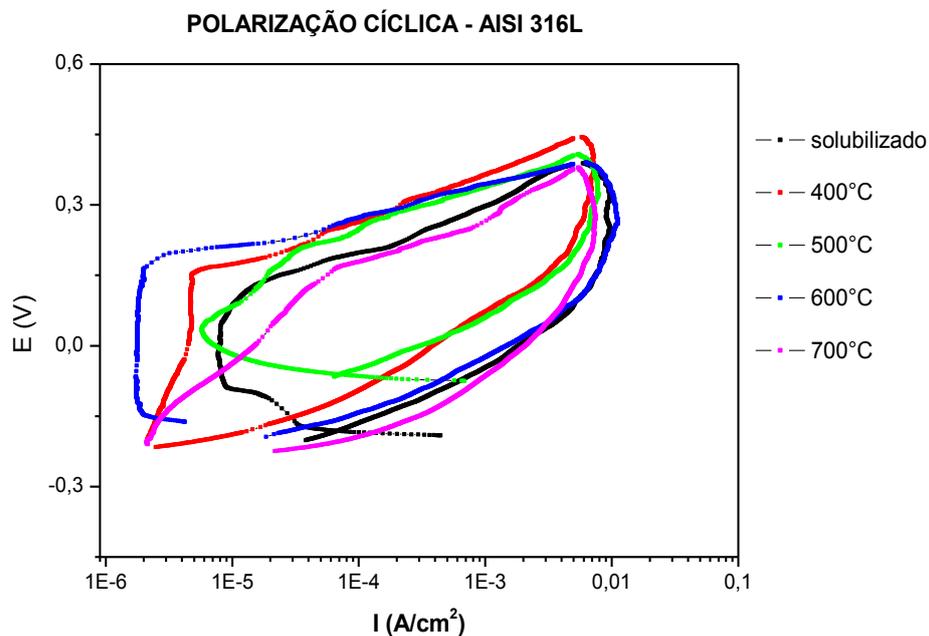


Figura 6.14 Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica do aço AISI 316L em diferentes temperaturas de sensibilização.

Observando a Tabela 6.6 nota-se que o valor do potencial de pite da amostra solubilizada é menor que para algumas amostras sensibilizadas. Dessa forma, pelo fato da nucleação de pites ser considerado um fenômeno de sinergia, no qual a formação dos pites depende de vários fatores, o que torna a reprodutibilidade do ensaio para a determinação do potencial de pite muito baixa.

Tabela 6.6 Valores dos potenciais de pite e do aço AISI 316L.

T (°C)	E_{pite} (V)
Solubilizado	$0,120 \pm (1,0 \times 10^{-2})$
400	$0,178 \pm (1,0 \times 10^{-2})$
500	$0,160 \pm (1,0 \times 10^{-2})$
600	$0,182 \pm (1,0 \times 10^{-2})$
700	$0,162 \pm (2,0 \times 10^{-2})$

A Figura 6.15 mostra a relação entre o E_{pite} e a temperatura de sensitização. As amostras sensitizadas a 500°C apresentaram um potencial de pite bem próximo das amostras sensitizadas a 700°C. O grau de sensitização apresentou a mesma relação nessas temperaturas, sendo maior que a 400°C e a 600°C. O aço AISI 316L de acordo com a norma ASTM A 262 não é susceptível à corrosão intergranular, mesmo apresentando precipitados nos contornos de grão, como visto a 700°C. Entretanto, o ensaio de reativação potenciodinâmica revelou que o aço AISI 316L está susceptível à corrosão quando tratado termicamente.

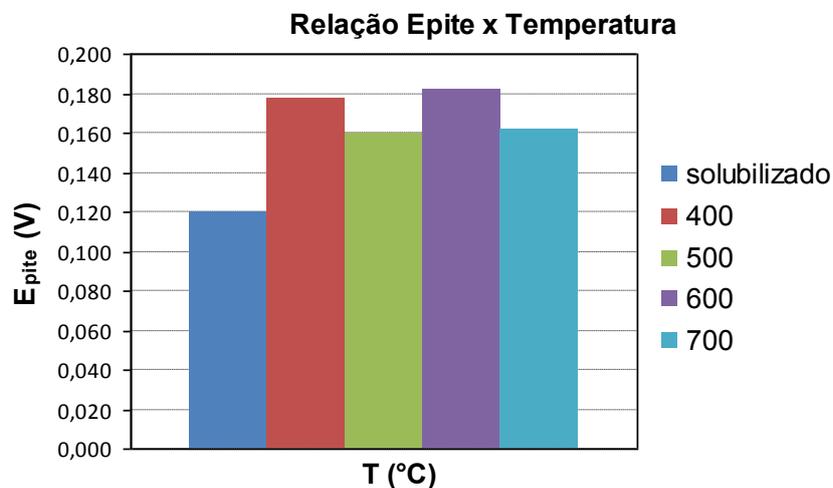


Figura 6.15 Relação entre potencial de pite e temperatura de sensitização do aço AISI 316L.

As amostras do 316L, que contém Mo, indicam que o envelhecimento de 2 horas não tem grande influência no potencial de pite. Na amostra solubilizada que apresenta o menor E_{pite} é necessário avaliar as características da microestrutura.

6.4 Avaliação da Corrosão Localizada do Aço AISI 420

A Figura 6.16 apresenta as microestruturas resultantes do ataque eletrolítico para os diferentes tratamentos térmicos do aço inoxidável AISI 420. A Figura 6.16 (a) apresenta a microestrutura composta por martensita,

características desse tipo de aço temperado. Observa-se a presença de pites distribuídos na microestrutura martensítica e uma precipitação nos contornos de grão da austenita original. A amostra temperada não apresenta precipitados e, por isso não sofreu qualquer indício de sensitização. Quando revenida a 550°C, conforme Figura 6.16 (b) e (c), a amostra apresenta precipitados contornando totalmente alguns grãos da austenita original (região 6) e em outros pontos da microestrutura. Dessa forma, a 550°C o aço AISI 420 apresenta ditches em sua microestrutura, como visto por Mariano [23]. Assim, de acordo com os critérios da norma, a amostra está susceptível à corrosão intergranular, não sendo, portanto aprovada. A microestrutura revela também a presença de pites distribuídos na estrutura sem atribuir um local preferencial de nucleação. A Figura 6.16 (c) mostra a microestrutura do aço AISI 420 tratado a 550°C em uma menor ampliação, reforçando o ataque intergranular do aço revenido. A 600°C, a amostra do aço apresentou um ataque preferencial nos antigos contornos de grão da austenita original. Como mostra a Figura 6.16 (d), o aço revenido a 600°C apresenta certo grau de sensitização, porém, de acordo com os critérios da norma, está aprovado quanto à susceptibilidade à corrosão intergranular. De maneira análoga, a Figura 6.16 (e) do aço revenido a 650°C apresenta uma microestrutura praticamente isenta de ataque intergranular, evidenciando somente em sua microestrutura a presença martensita. Dessa maneira, o aço AISI 420 revenido a 650°C é considerado aceito pela norma após o ataque eletrolítico. Através da análise das microestruturas, nas temperaturas de revenido de 600 e 650°C não é evidente a presença de pites, como revelado nas amostras de aço temperado e revenido a 550°C.

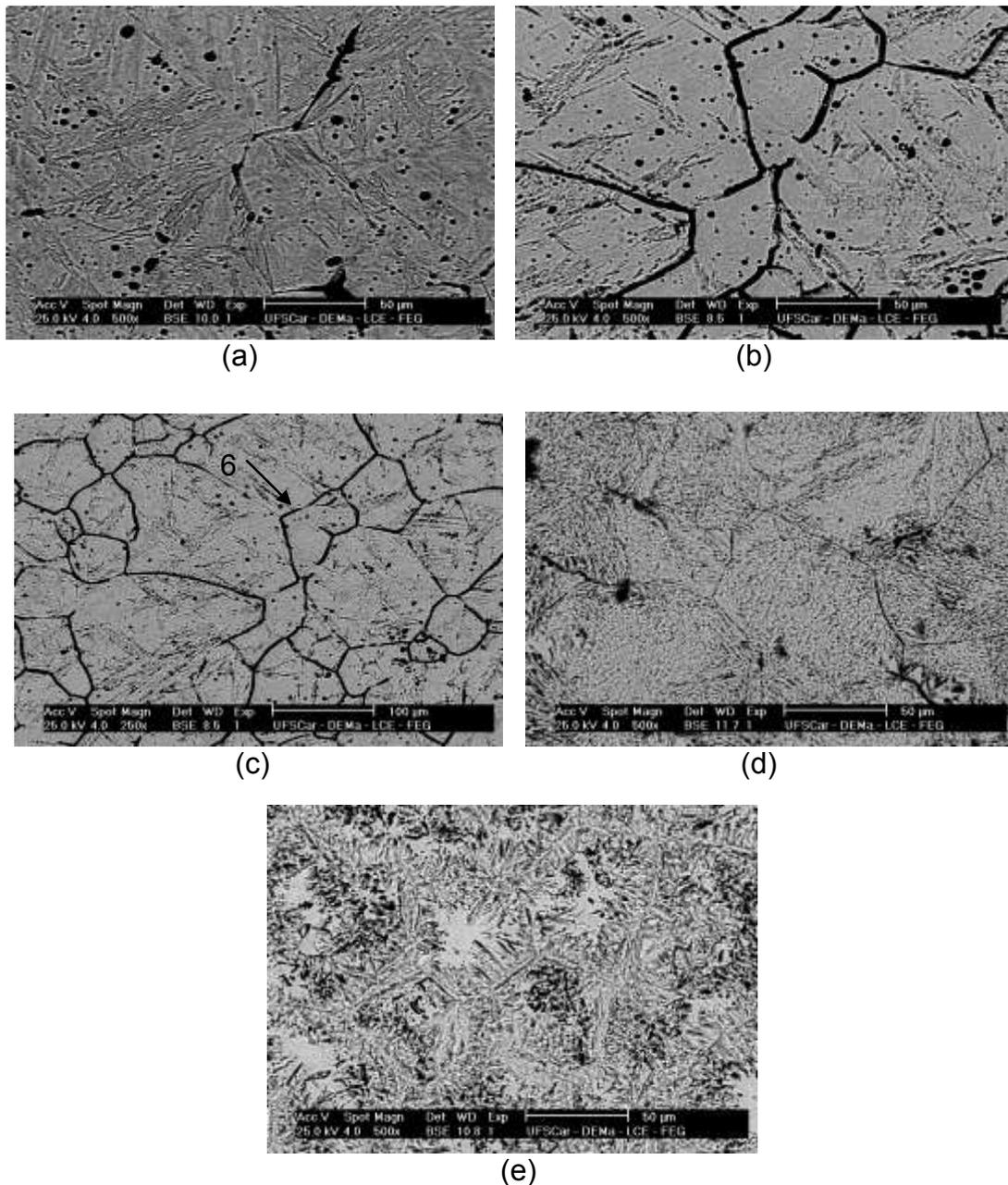


Figura 6.16 Microestrutura do aço inoxidável AISI 420 resultante do ataque eletrolítico em diferentes temperaturas de tratamento térmico (a) amostra temperada a 1040°C, por 1 hora, amostra revenida por 2 horas (b) e (c) 550°C, (d) 600°C e (e) 650°C.

O aço inoxidável martensítico AISI 420 apresentou uma aumento no grau de sensitização de acordo com a elevação da temperatura do tratamento térmico, como mostra a Figura 6.17, 6.18 e a Tabela 6.7. Comparando os

resultados obtidos nas diferentes temperaturas de tratamento com a amostra temperada, observa-se um aumento no grau de sensitização de aproximadamente dez vezes o que evidencia uma perda na resistência à corrosão.

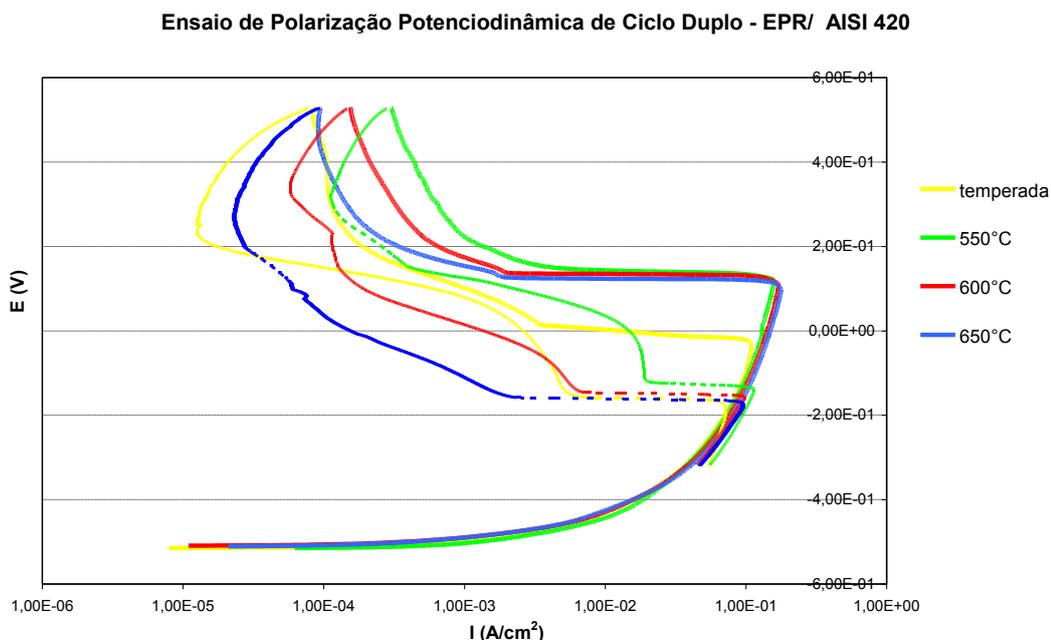


Figura 6.17 Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo – DL/EPR para o aço AISI 420 em diferentes temperaturas de revenido.

Tabela 6.7 Grau de sensitização do aço inoxidável AISI 420 em diferentes temperaturas de revenido.

T (°C)	I_a (mA/cm ²)	I_r (mA/cm ²)	Grau de sensitização ($I_r:I_a$)
Solubilizado	90,0 ± (1,0)	5,4 ± (5,0×10 ⁻¹)	0,059
550	160,2 ± (1,0)	103,1 ± (1,0)	0,644
600	170,6 ± (2,0)	91,1 ± (1,0×10 ⁻²)	0,534
650	178,1 ± (2,0)	102,7 ± (1,0)	0,577

De acordo com a Figura 6.18, as amostras revenidas a 550°C, 600°C e a 650°C são susceptíveis à corrosão intergranular por apresentarem elevado grau de sensitização em relação à amostra temperada. Entretanto, a norma

ASTM A 262 somente rejeitou a amostra revenida a 550°C devido à presença de ditches. Dessa forma, o comprometimento da resistência à corrosão das amostras revenidas a 600 e 650°C não foi detectada pela norma.

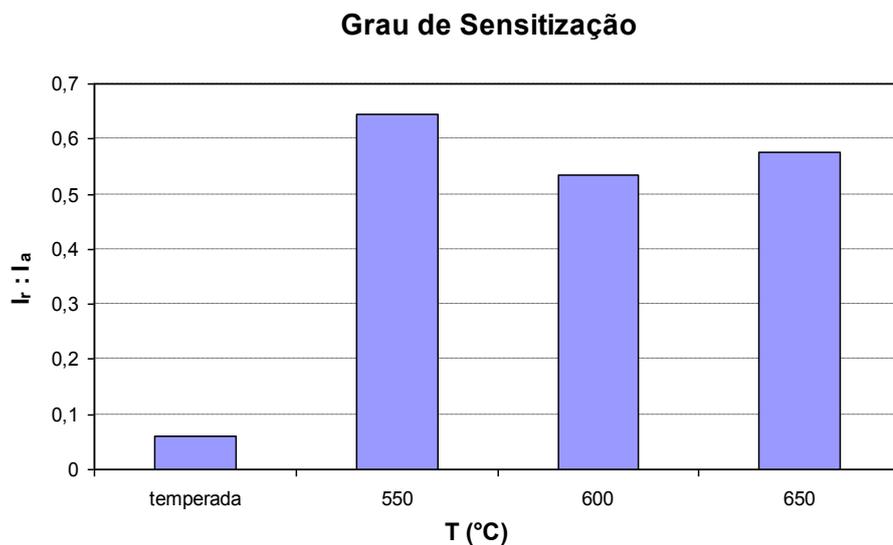


Figura 6.18 Relação entre o grau de sensitização e a temperatura do tratamento térmico para o aço AISI 420.

A Figura 6.19 traz as curvas de polarização anódica cíclica para o aço AISI 420. O formato das curvas mostra que este aço apresenta uma formação de pites em baixos valores de potenciais, possivelmente na região próximas ao potencial de corrosão. Dessa maneira, não foi possível estabelecer os valores de E_{pite} para as amostras do aço inoxidável martensítico AISI 420, mostrando que esse tipo de aço é mais susceptível à corrosão por pites que os inoxidáveis austeníticos.

De acordo com a norma ASTM A 262, somente a amostra do aço AISI 420 revenido a 550°C é rejeitado, devido à sua susceptibilidade à corrosão intergranular. As demais amostras, mesmo com a presença de precipitados em sua microestrutura, não estão comprometidas quanto à corrosão intergranular, sendo, portanto, aprovadas pelos critérios da norma. Porém, de acordo com o grau de sensitização obtido através das curvas de reativação potenciodinâmica, as amostras revenidas quando comparadas com a amostra

temperada demonstraram uma perda significativa quanto à resistência à corrosão, devido à presença de precipitados nas microestruturas.

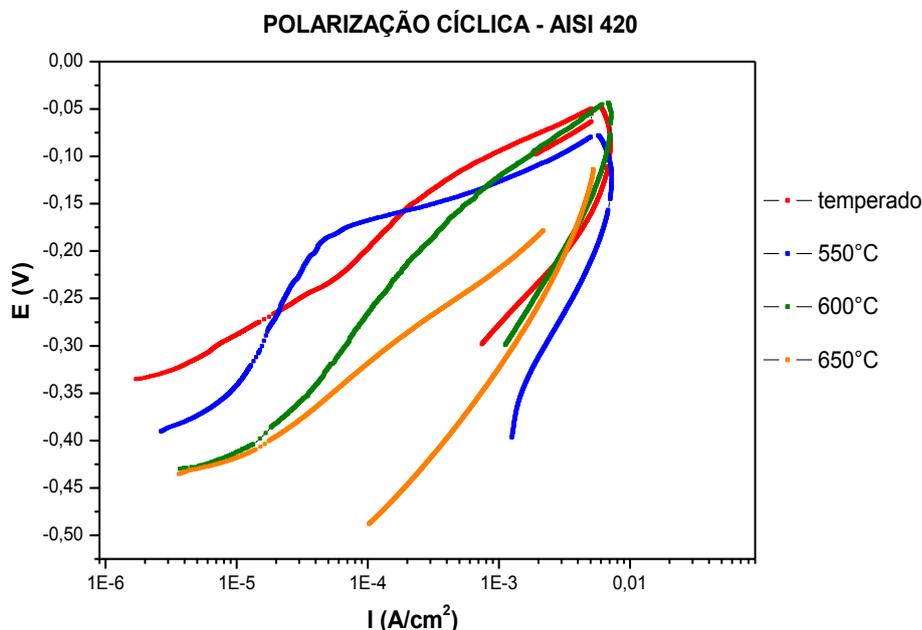


Figura 6.19 Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica do aço AISI 420 em diferentes temperaturas de revenido.

De uma maneira geral, as amostras de aços inoxidáveis apresentaram em sua microestrutura uma susceptibilidade à corrosão intergranular e a presença de pites. Dessa forma, os experimentos indicam que, mesmo para os aços com baixo teor de carbono é possível obter certo grau de sensitização que são detectados pelos ensaios eletroquímicos, embora ignorados pela norma. A precipitação de carbonetos é evidente na microestrutura dos aços que possuem maior quantidade de carbono. Mesmo os aços que foram aprovados de acordo com as exigências da norma apresentaram um significativo aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular.

Essas duas maneiras de avaliação, isto é, pela norma ou pelo ensaio de reativação potenciodinâmica, indicam que do ponto de vista da aplicação e do uso de aços inoxidáveis, os critérios normatizados admitem o uso de aços inoxidáveis com um aumento significativo da susceptibilidade à corrosão

intergranular em comparação com o desempenho de aços solubilizados ou temperados. As tolerâncias admitidas quanto o grau de sensitização estão sujeitas às condições específicas de cada aplicação, considerando o grau de periculosidade e análise de custos de manutenção.

A Tabela 6.8 mostra um resumo dos resultados obtidos e uma avaliação da propriedade de resistência à corrosão para aço de acordo com a norma ASTM A 262 e os ensaios eletroquímicos.

Tabela 6.8 Resumo dos resultados obtidos de acordo com a norma ASTM A 262 e ensaios eletroquímicos.

Aço Inoxidável	ASTM A 262	DL/EPR	Polarização cíclica
AISI 304	Amostras sensitizadas a 700°C apresentam precipitados nos contornos de grão; Aço inoxidável aceito pela norma quanto à corrosão intergranular tratado a 600 e 700°C.	Aumento de 3 e 5 vezes o grau de sensitização das amostras tratadas a 600 e 700°C em relação à amostra solubilizada;	E_{pite} diminuiu com o aumento da temperatura de sensitização para as amostras tratadas a 600 e 700°C;
AISI 304L	Amostras não sensitizadas; Presença de pites estáveis, principalmente nas amostras sensitizadas a 600 e 700°C; Aço inoxidável aceito pela norma quanto à corrosão intergranular.	Amostras tratadas a 400, 500, 600 e 700°C apresentam um aumento no grau de sensitização acima de 25% em relação à amostra solubilizada;	E_{pite} diminuiu com o aumento da temperatura de sensitização para as amostras tratadas a 400, 500, 600 e 700°C;
AISI 316L	Amostras tratadas a 700°C apresentam precipitados nos contornos de grão; Presença de pites em todas as amostras;	Amostras sensitizadas a 500, 600 e 700°C apresentam um aumento no grau de sensitização acima de 25% em relação à	Amostra solubilizada apresentou menor valor de E_{pite} que as amostras sensitizadas.

	Aço inoxidável aceito pela norma quanto à corrosão intergranular.	amostra solubilizada;	
AISI 420	<p>Presença de precipitados na estrutura martensítica das amostras revenidas a 550, 600 e 650°C;</p> <p>Presença de "ditches" na amostra revenida a 550°C;</p> <p>Amostras revenidas a 600 e 700°C são aceitas pela norma, amostra revenida a 550°C é rejeitada pela norma quanto à corrosão intergranular.</p>	<p>Amostras revenidas a 550, 600 e 650°C apresentam grau de sensitização no mínimo 10 vezes maior em relação à amostra temperada;</p>	<p>As amostras tiveram o E_{pite} bem próximo ao potencial de corrosão.</p>

7 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos a partir da análise microestrutural de acordo com a norma ASTM A 262, prática A e dos ensaios eletroquímicos, pode-se concluir:

1. Os procedimentos e a análise dos resultados da norma admitem o uso de aços inoxidáveis com um aumento do grau de susceptibilidade à corrosão intergranular em comparação com a amostra solubilizada;
2. O aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular aceito pela norma pode ser detectado pelo ensaio de reativação potenciodinâmica DL/EPR;
3. O ensaio de reativação potenciodinâmico - DL/EPR identifica, inclusive, a sensitização de aços inoxidáveis austeníticos de baixo teor de carbono responsáveis por um significativo aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular que não é avaliado pela norma;
4. Aços inoxidáveis martensíticos apresentaram com o revenido, um aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular que é aceitável pelas exigências da norma, com exceção da temperatura de 550°C .

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Verificar a relação entre potencial de pite e grau de sensitização em amostras termicamente tratadas;
2. Estudar a corrosão em aços de maiores teores de carbono e menores tempos de sensitização em distintas temperaturas;
3. Estudar a influência da precipitação de fases que ocorrem no revenido de aços inoxidáveis martensíticos na resistência à corrosão intergranular e na corrosão por pites.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] **Corrosão e Proteção, Ciência e Tecnologia em Corrosão**, nº 30, Jan/Fev, p. 8-9, 2010.

[2] PHILIP, A.; Schweitzer, P.E. **Metallic Materials – Physical, Mechanical, and Corrosion Properties**. 1ª ed. Marcel Dekker. New York, 2003.

[3] TOUSSAINT, P.; DUGRANE, J.J. Advances in the making and base materials properties of supermartensitic stainless steel. In: **Supermartensitic Stainless Steel 2002**, Bruxelas, 2002.

[4] DILLON, C.P. **Corrosion Resistance of Stainless Steels**. 1ª ed. Marcel Dekker. New York, 1995. 365 p.

[5] NILSSON, J.O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-700, Agosto, 1992.

[6] SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steels**. 2ªed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 437 p.

[7] ROVERE, C.A **Avaliação Eletroquímica de juntas soldadas por fricção radial de aços inoxidáveis supermartensíticos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

[8] PADILHA, A.F.; RIOS, P.R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steel, USP: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, p. 325-337, 2002.

- [9] ZHANG, L.; JIANG, Y.; DENG, B.; ZHANG, W.; XU, J.; LI, J. Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless Steel. **Materials Characterization**, 60, p. 1522-1528, 2009.
- [10] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1ª ed. São Paulo: Edusp, 2003. 175 p.
- [11] GALVELE, J.R Tafel's Law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility. **Corrosion Science**, v.47, p.3054-3067, 2005.
- [12] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) A 262 – 02a**: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, 1 – 6 p.
- [13] SZKLARSKA, Z.; Smialowska Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. **Corrosion Science**, vol. 44, p. 1143-1149, 2002.
- [14] WIJESINGHE, T.L.S.; BLACKWOOD, D.J. Characterization of passive films on 300 series stainless steels. **Surface Science**, 253, p. 1006-1009, 2006.
- [15] FRANKEL, G.S. Pitting corrosion of metals; A Summary of the Critical Factors.
- [16] YU, X.; CHEN, S.; LIU, Y.; REN, F. A Study of intergranular corrosion of austenitic stainless steel by electrochemical potentiodynamic reactivation, electron back-scattering diffraction and cellular automaton. **Corrosion Science**, No. 52, p. 1939-1947, 2010.
- [17] KIM, J.K.; KIM, Y.H.; UHM, S.H.; LEE, J.S.; KIM, K.Y. Intergranular corrosion of Ti-stabilized 11 wt% Cr ferritic stainless steel automotive exhaust systems. **Corrosion Science**, No. 51, p.2716-2723, 2009.

[18] MAJIDI, A.P.; STRIECHER, M.A. The Double Loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steel. **Corrosion – Nace**, vol. 40, No. 11, p.584 – 593, 1984.

[19] MAGRI, M.; ALONSO, N. Levantamento de curvas de polarização anódica como método para avaliação da sensitização em aços inoxidáveis martensíticos. **Congresso Brasileiro de Corrosão**, 18, Rio de Janeiro, 1995.

[20] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) G 108 - 94**: Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels, 2010, 9 p.

[21] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) G61 - 86**: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel, or Cobalt-Based Alloys, 2009, 5 p.

[22] MATULA, M.; HYSPECKA, L.; SVOBODA, M; VODAREK, V.; DAGBERT, C.; GALLAND, J.; STONAWSKA, Z.; TUMA, L. Intergranular corrosion of AISI 316L steel. **Materials Characterization**, No. 46, p. 203 – 210, 2001.

[23] MARIANO, N.A.; PIRES, A.C.; MUROLO, J.P.; KURI, S.E. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas, **Rem: Rev. Esc. Minas**, vol.59, No. 1, Ouro Preto, Jan./Mar. 2006.