

UFES-UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CT-CENTRO TECNOLÓGICO
DEM-DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FELIPE DE OLIVEIRA PALÁCIO

**Efeito do Tratamento Térmico no Grau de Sensitização do
Aço Inoxidável Austenítico AISI 304, avaliado por método
de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão
ciclo duplo (DL-EPR)**

VITÓRIA
2008

FELIPE DE OLIVEIRA PALÁCIO

Efeito do Tratamento Térmico no Grau de Sensitização do Aço Inoxidável Austenítico AISI 304, avaliado por método de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR)

Projeto de Graduação apresentado à
Universidade Federal do Espírito
Santo para obtenção do título de
Engenheiro Mecânico

Departamento de Engenharia
Mecânica / Centro Tecnológico

Orientador:
Marcelo Camargo Severo de Macêdo

Vitória
2008

FELIPE DE OLIVEIRA PALÁCIO

**Efeito do Tratamento Térmico no Grau de Sensitização do
Aço Inoxidável Austenítico AISI 304, avaliado por método
de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão
ciclo duplo (DL-EPR)**

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Mecânico

Aprovada em 08 de dezembro de 2008

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES
Orientador

MSc. Flank Melo de Lima
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

MSc. Giovanni do Carmo Caser
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Vitória
2008

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças para superar as dificuldades durante esta jornada e de ter conquistado mais esta vitória.

Aos meus pais, Darci e Lígia, pela compreensão, força, educação que me deram chegar ao final de mais uma etapa da vida como vencedor, e pelo amor incondicional que me deram até hoje. Amo vocês!

Aos meus irmãos Murilo e Wagner, por serem exemplos de pessoas ao qual tentei me espelhar. Obrigado pelas opiniões, incentivo e compreensão de minha ausência.

À minha namorada Vanessa que esteve ao meu lado durante estes anos de luta, onde pude compartilhar os meus fracassos e comemorar minhas vitórias.

Às minhas cunhadas que sempre estiveram do meu lado me apoiando e me incentivando nos momentos em que precisei.

Ao Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo, que me incentivou e orientou durante estes dois anos, seguindo os meus passos e aconselhando qual o melhor caminho a ser seguido. Valeu Marcelão!

Ao Dr. Flávio José da Silva, que foi peça fundamental para que este projeto chegasse ao fim, pela participação e dedicação prestada durante todo o trajeto.

Ao professor “Temico” pela a atenção prestada.

Ao mestrando Gueder Assumpção pela ajuda prestada, que foi de suma importância para que este trabalho fosse realizado.

Ao mestrando Samuel Deuteronio que foi também um grande colaborador e amigo dando dicas e soluções para problemas oportunos.

Ao mestre Giovani do Carmo Caser pela força e tempo dedicado para explicações do funcionamento dos equipamentos do laboratório, mesmo após um dia cansativo de trabalho. Valeu Giovani!

À família da minha namorada ao qual me apoiaram e torceram para que esta jornada fosse concluída, e hoje estão comemorando comigo esta vitória.

Aos amigos Victor e Jean em especial pela compreensão da minha ausência e que hoje comemoram comigo este momento da minha vida.

Aos familiares e amigos da engenharia que contribuíram diretamente ou indiretamente por essa vitória e pelos momentos de alegria que compartilhamos.

A todos da Gerência de Elevação e Escoamento da Petrobras, que me incentivaram e me deram forças contribuindo fortemente para que este projeto fosse concluído. Obrigado galera!!!

Aos Mestres que compartilharam seus conhecimentos.

Aos amigos de laboratório e graduação Heiter, Marcelo, Hugo Virgílio, Diego e Fábio pela ajuda e pelo incentivo.

Aos colegas de classe que me incentivaram e pelos vários momentos de alegria

Às secretárias Celina e Zezé pela ajuda e incentivo durante esses anos.

Ao CEFETES, onde pude fazer todos os tratamentos térmicos.

À Agência Nacional de Petróleo e Gás (ANP), pelo investimento na educação durante esses dois anos de iniciação científica.

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
1 CAPÍTULO 1.....	8
1.1 INTRODUÇÃO.....	8
1.2 CORROSÃO.....	10
1.2.1 DEFINIÇÃO.....	10
1.3 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	11
1.3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	12
1.4 ELETROQUÍMICA.....	15
1.4.1 DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS ELETROQUÍMICOS POTENCIOCINÉTICOS.....	16
1.4.2 TESTES ELETROQUÍMICOS.....	19
1.4.2.1 Teste de Reativação Eletroquímica Potenciocinética (EPR)...	19
1.4.2.2 Teste Ciclo Simples <i>EPR</i>	20
1.4.2.3 Teste Duplo Ciclo <i>EPR</i>	22
2 CAPÍTULO 2.....	24
2.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
2.1.1 MATERIAL.....	24
2.1.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	24
2.1.2.1 Solubilização.....	24
2.1.2.2 Tratamentos Isotérmicos.....	25
2.1.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	26
2.1.4 PRÁTICA DA NORMA ASTM G108.....	26
2.1.5 LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO PELO MÉTODO DUPLO CICLO EPR (DL-EPR)	27

2.1.6 EXAMES METALOGRAFICOS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) E MICROSCÓPIO ÒTICO (MO).....	29
3 CAPÍTULO 3.....	30
3.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
3.1.1 SOLUBILIZADA DE FÁBRICA (AMOSTRA A ₀).....	31
3.1.2 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS A 650°C (AMOSTRA A ₁).....	31
3.1.3 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS A 650°C (AMOSTRA A ₃).....	32
3.1.4 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS A 650°C (AMOSTRA A ₅).....	33
3.1.5 AVALIAÇÃO PELO MÉTODO DL-EPR.....	35
3.1.5.1 Solubilizada de Fábrica (Amostra A ₀).....	35
3.1.5.2 Tratamentos Isotérmicos a 650°C (Amostra A ₁).....	35
3.1.5.3 Tratamentos Isotérmicos a 650°C (Amostra A ₃).....	36
3.1.5.4 Tratamentos Isotérmicos a 650°C (Amostra A ₅).....	37
4 CAPÍTULO 4.....	39
4.1 CONCLUSÕES.....	39
REFERÊNCIAS	41

RESUMO

A sensitização é um fenômeno que os inoxidáveis austeníticos estão sujeitos quando colocados em certas condições de temperatura, ocasionando um dos tipos de corrosão mais danosa que um aço pode-se ter que é a corrosão intergranular. Tal fenômeno acontece quando aço austenítico é aquecido por algum processo de soldagem ou tratado termicamente em uma faixa de temperatura entre 400 e 900°C. Esse aquecimento faz com que haja um processo de precipitação dos carbonetos nos contornos de grão e no empobrecimento em cromo da região vizinha do contorno do grão. Fazendo com que o aço perca suas características, por causa do baixo teor de cromo nessas regiões. Este trabalho tem por objetivo utilizar a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica pelo método Ciclo Duplo EPR (Double Loop Electrochemical Potenciokinetic Reactivation (DL-EPR)), para determinar o Grau de Sensitização (GDS) do aço inoxidável austenítico após tratamento isotérmico a 650°C durante diferentes tempos de tratamento. Foi feito três tratamentos térmicos no aço inoxidável AISI 304 com o intuito de provocar o fenômeno do GDS. Uma amostra tratada termicamente a 3h foi a que apresentou o maior grau de sensitização e em seguida a amostra tratada por 1h foi. Outra amostra que foi submetida a um tratamento em um tempo de 5h, não foi possível se determinar o grau de sensitização, pois esta apresentou uma maior degradação. Utilizou-se uma amostra como recebida para referenciar.

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

A corrosão dos materiais sempre será um ponto de grande preocupação nas indústrias petrolífera, petroquímica, automobilística, naval, aeroespacial, química, na construção civil, na medicina (aparelhos de prótese), na odontologia (restaurações dentária), nos meios de transporte ferroviário, marítimo, aéreo bem como a arte em monumentos e esculturas.

As perdas econômicas com a corrosão de forma direta ou indireta. Conceitua-se que as perdas diretas com a corrosão, são provindas dos custos relacionados à substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão, como também podem ser incluídas no custo, a mão-de-obra e a energia. Custos relacionados com a manutenção dos processos de proteção (proteção catódica, recobrimentos, pinturas, etc.) também entram nas perdas. Referente às perdas indiretas pode-se citar fenômenos como paralisações acidentais, perda de eficiência de um determinado equipamento, contaminação de produtos, superdimensionamento dos projetos entre outras (Gentil,1996).

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos de corrosão evidentemente se elevam, fazendo com que esses custos sejam fatores a serem considerados já na fase de projeto, para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos(Gentil,1996).

Segundo Fontana, cerca de 30 bilhões de dólares poderiam ser economizados se todas as medidas economicamente viáveis fossem usadas para prevenção contra corrosão. Por outro lado, a oxidação de certos materiais, é de suma importância para que o material fique menos susceptível a corrosão no ambiente ao qual está exposto. Pode-se citar o exemplo do alumínio, que apresenta essa característica, formando em sua superfície uma fina camada protetora, resistente e impermeável de óxido de alumínio (Al_2O_3), conhecido como passivação. Outra forma de se ver a

corrosão agindo de forma benéfica é a proteção catódica, onde um material menos nobre é colocado propositalmente no mesmo ambiente em que o material a ser protegido está imerso, fazendo com que o material menos nobre se corroa primeiro que aquele.

Hoje já existe no mercado aços com altíssima resistência a corrosão, que é o caso dos inoxidáveis. Esses aços já assumem uma grande fatia do mercado industrial, mesmo com um valor agregado alto, eles fazem parte de grandes projetos industriais.

Os aços inoxidáveis estão divididos em: aços inoxidáveis Ferríticos, Austeníticos, Martensíticos e Duplex. A característica comum entre esses aços é que eles possuem uma quantidade elevada de cromo em suas composições, e que tem a finalidade de propiciar maior resistência à corrosão e resistência mecânica.

Estudos para conhecer novas aplicações e melhorar as propriedades dos aços inoxidáveis têm grande significância, pois normalmente quando esses aços sofrem corrosão, estão aliados ao fenômeno chamado Corrosão Sob Tensão (CST), corrosão essa que leva a falha do material sob condições de esforços abaixo do projetado, trazendo como consequência danos materiais incalculáveis e/ou danos pessoais irreparáveis.

Como foi visto acima, pode-se ver o quanto é importante o estudo dos efeitos causados pela corrosão.

1.2 Corrosão

1.2.1 - Definição

Defini-se corrosão como, a deterioração de materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, sujeito ou não a esforços mecânicos (Gentil,1996). Basicamente este é o principal conceito para explicar o fenômeno da corrosão. Pode-se interpretar a corrosão de outra maneira, ou seja, analisada sob o ponto de vista energético. O material tende a buscar o seu estado de menor energia, sua estabilidade, quando exposto em um determinado meio. Surge então uma importante questão sobre as características dos materiais, qual é a sua resistência a corrosão em um dado meio?

Baseado neste ponto de vista energético, o material tende a sofrer o processo inverso à Metalurgia, ou seja, o material se encontra em um nível energético alto e procura voltar ao seu estado de menor energia ao qual é encontrado na natureza. Pode-se citar o ferro como exemplo, que é encontrado na natureza em sua forma de menor energia, na forma de óxido de ferro (minério).

Encontra-se ilustrado na figura 1.1 o processo de Metalurgia e corrosão em um aspecto energético.

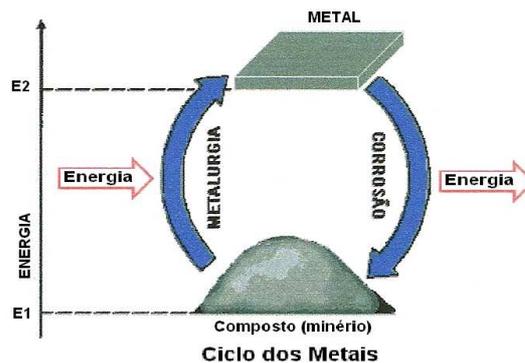


Figura 1.1: Ciclo dos Metais (Girelli, 2006)

Os processos de corrosão são geralmente regidos por reações químicas heterogêneas e/ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície

de separação entre o material e o meio corrosivo enfatizado por Girelli em sua dissertação.

1.3 Aços inoxidáveis

Primeiramente vale ressaltar o fenômeno da passividade dos metais. Alguns metais e ligas normalmente ativos, sob condições ambientais específicas, perdem a sua reatividade química e se tornam extremamente inertes. Esse fenômeno, denominado de passividade, é exibido pelo cromo, ferro, níquel, titânio e muitas das ligas desses metais. Acredita-se que esse comportamento passivo resulte da formação de um filme de óxido muito fino e altamente aderente a superfície do metal, que serve de barreira de proteção contra uma corrosão adicional. Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão em meio a uma grande variedade de atmosferas como resultado de passivação (Callister, 2008).

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e carbono com no mínimo 12% de cromo, que também possuem um teor considerável de níquel e outros elementos. Essas ligas apresentam propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns, sendo a alta resistência à oxidação atmosférica a sua principal característica. As principais famílias dos aços inoxidáveis classificados segundo a sua microestrutura são: ferríticos, austeníticos, martensíticos e Duplex.

A adição de cromo aumenta a resistência à oxidação e à corrosão deste tipo de aço, por meio do fenômeno denominado passivação, ou seja, devido a presença de cromo, acima de 12%, ocorre a formação de uma camada finíssima de óxido de cromo sobre a superfície do material, que resiste a dissolução e a penetração de impurezas em meios agressivos usuais.

Os aços inoxidáveis são hoje, os aços que possuem uma maior resistência a corrosão em determinados ambientes agressivos como, por exemplo, em meios ácidos. Assim como todo material, a resistência a corrosão desses aços é limitada, e quando impostos a um tratamento térmico podem perder resistência a corrosão (Giraldo, 2006).

Nos aços inoxidáveis martensíticos, o resfriamento rápido, acima da temperatura de austenitização, permite a formação da martensita, que é uma fase rica em carbono, dispondo de alta dureza e fragilidade. Os aços inoxidáveis martensíticos possuem as características de serem magnéticos e endurecíveis por tratamento térmico.

Já os aços inoxidáveis ferríticos apresentam uma concentração de cromo de 17 a 30%, podendo conter baixíssimo teor de níquel, possuem uma estrutura altamente homogênea e apresentam boas propriedades físicas e mecânicas. Apesar de conter uma quantidade reduzida de carbono, quando comparado aos martensíticos, tornam-se parcialmente austeníticos em altas temperaturas, devido à alotropia do ferro, e conseqüentemente podem formar martensita durante o resfriamento. Pode-se dizer então que são parcialmente endurecíveis por tratamento térmico.

Os aços inoxidáveis austeníticos, além do cromo, contêm níquel em sua composição. Apresentam boa resistência à corrosão e elementos de ligas que diversificam suas propriedades. Não são magnéticos e não são endurecíveis por tratamento térmico. São relativamente dúcteis e apresentam boa soldabilidade quando comparado aos demais aços inoxidáveis (Silva, 2007).

Por último tem-se os aços inoxidáveis duplex que possuem um teor de cromo mais elevado que os outros elementos de liga, onde o teor é superior a 20%. Apresenta uma microestrutura mista composta por ferrita e austenita, onde as proporções destas fases podem variar de acordo com a necessidade ao qual o material será solicitado. Em sua composição pode-se variar de 30 a 70% da fase ferrítica e juntamente sua propriedade está ligada as proporções das fases em sua composição (Silva, 2007).

1.3.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são largamente usados em indústrias químicas, petroquímicas, entre outras, devido, principalmente, a sua alta resistência a corrosão

em meios altamente severos e por terem alta resistência mecânica em altas temperaturas. Vale ressaltar essas duas indústrias, pois, temos ambientes altamente agressivos e condições de trabalho em temperaturas elevadas. Não são resistentes em meios contendo cloretos e há uma grande preocupação com relação a este aço, é que, quando expostos em temperaturas entre 400 e 900°C por um determinado tempo, sofrem um processo chamado de sensitização, onde há a migração do cromo da matriz para os contornos dos grãos formando os carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6), deixando regiões empobrecidas em cromo em regiões adjacentes aos contornos do grão, figura 1.2. E com isso estas regiões ficam com resistência a corrosão drasticamente comprometida, tornando o material suscetível à corrosão intergranular em certos meios.

Pode-se citar o caso das zonas termicamente afetadas (ZTA), geradas pela operação de soldagem, que são suscetíveis a este tipo de corrosão no processo de soldagem, o material base fica na faixa de temperatura crítica de sensitização (400 a 900°C). Tem-se, então, a destruição da passividade do aço nessa região adjacente ao contorno de grão, com conseqüente formação de uma pilha ativa-passiva, onde os grãos constituem áreas catódicas relativamente grandes em relação às pequenas áreas anódicas que são os contornos dos grãos (Gentil, 1996).

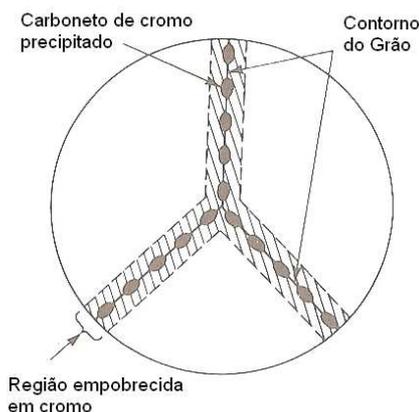


Figura 1.2: Regiões empobrecidas em cromo (Sedriks, 1996)

A existência deste fenômeno está ligada diretamente com a porcentagem de carbono contida no material base. Quanto maior for esta quantidade, maior será o dano causado à resistência a corrosão deste material.

Como o próprio nome sugere, a corrosão intergranular ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grãos para algumas ligas em alguns ambientes específicos. Este tipo de corrosão é um problema sério que acontece quando estes aços são soldados ou quando trabalham em temperaturas elevadas.

A fratura dos metais, em corrosão sob tensão, processa-se em muitos casos acompanhando o contorno dos grãos cristalinos. Uma vez que os contornos de grão, são áreas de maior energia, faz com que essa região seja corroída, em muitos casos, de preferência à matriz. Esse excesso de energia não é devido só à estrutura desordenada dos átomos que estão em posição intermediária entre as malhas cristalinas dos grãos, mas também ao acúmulo de grupos de discordância e átomos de impurezas, de tal maneira que esta parte do material pode ter composição química diferente da média. É possível demonstrar o caráter anódico do contorno do grão em relação à matriz. Mesmo com a ausência de tensão é possível observar este comportamento. Quando uma tensão existe em um contorno de grão quimicamente ativo, é de se esperar que a penetração de corrosão aumente devido à separação mecânica das faces da trinca, promovendo a despolarização e rompimento de camadas protetoras. É possível, também, que a concentração de tensões em frente à trinca promova o escoamento do material, aumentando sua reatividade (Gentil, 1996).

A corrosão sob tensão pode ocorrer em juntas soldadas, por causa do aparecimento de tensões residuais ocasionadas na soldagem devido à dilatação do material e o resfriamento posterior. Corrosão sob tensão é tratada por muitos autores como sendo a deterioração de certos materiais em certos ambientes, sob condições tais que, nem a corrosão nem a sollicitação mecânica atuando separadamente no material levariam o material à fratura (Gentil, 1996; Fontana, 1987). Normalmente essas tensões são tensões residuais provindas de processos de fabricação e/ou esforços mecânicos.

Para se evitar a corrosão intergranular, podem-se adotar as seguintes medidas: submeter o material a um tratamento térmico de solubilização, onde todas as partículas de carboneto de cromo são redissolvidas em altas temperaturas; reduzindo o teor de carbono para valores inferiores a 0,03%, de modo que a formação de carboneto seja minimizada; usando algum elemento de liga, por exemplo o Nióbio ou o Titânio, que apresente uma maior tendência em formar carbonetos do que o cromo, de modo que o cromo permaneça em solução sólida (Callister,2008).

A existência do fenômeno de sensitização levou o desenvolvimento de aços austeníticos com baixíssimos teores de carbono, 304L, 316L e 317L, nos quais o teor de carbono é controlado em um máximo de 0,03% ficando assim extremamente reduzida a possibilidade de sensitização.

A utilização de elementos estabilizadores, tais como o Titânio e o Nióbio, tem a finalidade de inibir a sensitização. Os aços inoxidáveis austeníticos que possuem teores consideráveis de um destes elementos, são chamados de aços estabilizados, como, por exemplo, os aços AISI 321 e o 347 são estabilizados ao Titânio e ao Nióbio respectivamente (Gentil,1996).

1.4 Eletroquímica

Nas duas últimas décadas o uso das técnicas eletroquímicas para estudar o comportamento da corrosão dos aços inoxidáveis, tiveram um crescimento considerável. Do ponto de vista tecnológico, esse aumento tem sido estimulado primeiramente pelo desejo de desenvolver a habilidade para prever, por pequenos testes em laboratórios, o comportamento dos aços inoxidáveis na indústria e em ambientes naturais. Este aumento também tem crescido devido ao fato de lançamentos de novos equipamentos de laboratórios mais simples e mais baratos e que oferecem resultados satisfatórios (Sedriks, 1996).

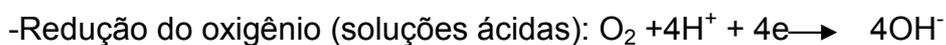
A teoria básica de testes de corrosão eletroquímica é derivada da teoria potencial mista, atribuída por Wagner e Traud, que separa as reações de oxidação e redução da corrosão. E postula que a taxa total de reações de oxidação é igual à taxa total de reações de redução na superfície de corrosão (Sedriks, 1996).

Reações de oxidação ocorrem em áreas anódicas na corrosão do metal ou no anodo da célula eletroquímica e que pode ser representada pela reação geral.



Essa é a reação generalizada da corrosão que remove átomo do metal pela oxidação de seu íon.

Reações de redução ocorrem em regiões catódicas na corrosão dos metais ou no catodo na célula eletroquímica. As reações catódicas mais comuns encontradas segundo Sedriks são:



Essa teoria adotada por Wagner e Traud, é comumente referida ao “potencial de corrosão”, denotado pelo símbolo E_{corr} . É o potencial ao qual a taxa total de reações anódicas é igual à taxa total de reações catódicas. A densidade de corrente no potencial de corrosão é chamada de “densidade de corrente de corrosão”, i_{corr} , e é uma medida da taxa de corrosão (Sedriks, 1996).

1.4.1 Desenvolvimento dos Métodos Eletroquímicos Potenciocinéticos

O desenvolvimento das técnicas eletroquímicas segundo Cíhal (2000) aconteceram por métodos eletroquímicos potenciodinâmicos (potenciocinéticos).

Os testes eletroquímicos potenciocinéticos são sensíveis o bastante para detectar mudanças estruturais nos aços inoxidáveis com o tratamento térmico, e podem ser usados para testes não destrutivos visando explicar as propriedades e o comportamento dos materiais em determinados meios.

Corrosão intergranular durante muitas décadas foi uma das “pragas” proeminentes dos aços inoxidáveis, o que limitava drasticamente a sua utilização. O fenômeno, sensitização, é relativamente difícil de medir, devido à perda de peso insignificante envolvida e às dimensões microscópicas da camada destruída que tende ser mascarado pelo volume não afetado dos grãos em muitos testes de corrosão convencionais. O método *Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method* (EPR), entrou como uma resposta para uma situação de teste de corrosão que foi caracterizado primeiramente pela necessidade de um método melhor, quantitativo para medir o grau de sensitização (GDS) em componentes soldados e a necessidade de se fazer teste rápido em campo, sendo eles, não destrutivos (Cíhal,2000).

As técnicas eletroquímicas de varredura de Cíhal se estenderam por vários países como, por exemplo, Rússia, Alemanha, Checoslováquia entre outros. Aplicações práticas foram feitas na França, Japão e Estados Unidos.

Os ensaios para caracterizar a sensitização e a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos estão especificados na Norma ASTM A262 (*American Society for Testing and Materials*), e se baseiam, em sua maioria, na imersão de pequenos corpos de prova em soluções ácidas aquecidas. Posteriormente é feita a determinação o grau de sensitização (GDS) por perda de peso por unidade de área ou por dobramento do corpo de prova e verificação de fissuras. Algumas destas técnicas são mostradas na obra de Gentil e são ilustradas abaixo:

- o ensaio desenvolvido por Strauss consiste em submeter o corpo de prova ao ataque, durante 72 h, de solução em ebulição, contendo em um litro de água 100 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 100 ml de H_2SO_4 : a ação do Cu^{2+} é de agir como oxidante atacando as áreas com decréscimo de cromo. Pode-se acelerar o ensaio, o corpo de prova é colocado, juntamente com cobre metálico, na

solução acima, durante o mesmo tempo, fazendo com que o aço inoxidável se comporte como anodo e o cobre se comporte como o catodo, devido ao par galvânico formado. Após o ataque, as amostras são dobradas em torno de um mandril de 1,27 cm e examinadas metalograficamente: a presença da sensitização é confirmada com o aparecimento de corrosão e fraturas intergranular.

- Ensaio de Streicher: utiliza solução de ácido sulfúrico, mas como oxidante usa sulfato férrico e aquecimento durante 120 h: verifica-se perda de peso por unidade de área.
- Teste de Huey: também verifica perda de peso por unidade de área, porém em solução em ebulição, de ácido nítrico a 65 %, durante 5 períodos de 48 h, onde a solução é renovada a cada período.
- Ensaio de Warren: emprega solução a 10 % de ácido nítrico, e 3 % de ácido fluorídrico, e temperatura de 70°C e dois períodos de 2 h e que também avalia a perda de massa por unidade de área.
- Ácido oxálico: a solução possui 10 % deste ácido e a superfície do corpo-de-prova, que é colocado como anodo, é submetido durante 1,5 min a uma corrente de 1 A/cm² em temperatura ambiente; verifica-se ao microscópio o tipo de ataque.

O ensaio eletroquímico não-destrutivo, para determinação da sensitização, consiste basicamente em determinar o potencial de corrosão do material metálico, em seguida passivá-lo polarizando-o a um potencial de +200 mV, permanecendo neste valor durante 2 min. Após esta passivação, decresce o potencial 6 V/h (1,67 mV/s) até atingir o potencial de corrosão. A sensitização fica caracterizada, pois essa reativação resulta em destruição preferencial do filme de passivação na área empobrecida em cromo do material sensitizado e alta densidade de corrente. Em material não-sensitizado o filme de passivação permanece praticamente intacto e ocorre baixa densidade de corrente durante a reativação. A solução usada durante o ensaio é desaeurada e a 1 N de H₂SO₄ e 0,01 N de KSCN, a 30°C. O tiocianato de

potássio (KSCN) facilita o ataque de grãos durante a reativação do material sensibilizado.

1.4.2 Testes Eletroquímicos

A corrosão intergranular está primeiramente sob o controle anódico (o ataque é determinado pela avaliação dos locais anódicos nos contornos dos grãos). Conseqüentemente, isso pode ser revelado pela curva de polarização anódica do aço inoxidável sensibilizado ser diferente do material não sensibilizado. Entre os parâmetros que são particularmente afetados pela sensibilização são i_{pass} e i_{crit} definidos na figura 1.3:

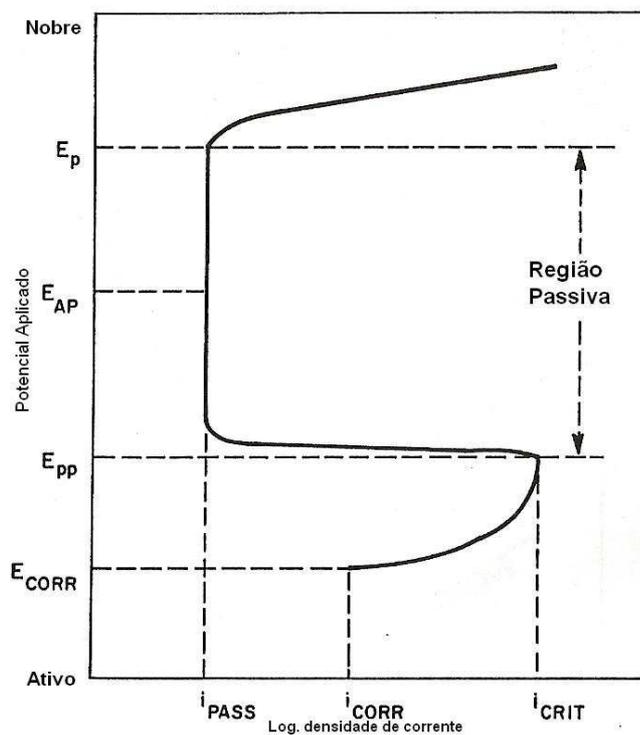


Figura 1.3: curva de polarização de um aço (Sedriks, 1996)

1.4.2.1 Teste Reativação Eletroquímica Potenciocinética (EPR)

Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR) foi o primeiro método usado para avaliar a intensidade da sensibilização (Marcelo, 2003).

A história e revisão do método EPR foi apresentada por Cíhal. A detecção da sensitização no aço inoxidável começou com polarização potencioestática por Chál e Prazak em 1956. A introdução da reativação do estado transpassivo ou passivo com a técnica Duplo Ciclo EPR (DL-EPR) foi apresentada por Cíhal. Clark com base neste estudo, foi encontrado primeiramente o teste Ciclo Simples EPR (Single Loop EPR; SL-EPR), para quantificar a sensitização. Esta técnica também foi desenvolvida por NovaK e outros. Por outro lado, a técnica do Duplo Ciclo foi apresentada por Desestret et. al. entre os anos 1971 e 1980. Esta técnica para detectar sensitização especialmente dos aços inoxidáveis 304 foi desenvolvida por Majidi e Streicher (Aydogdu, 2006).

A técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica (EPR) foi proposta por Cíhal e desenvolvida por Novak e outros como uma técnica rápida, quantitativa e não-destrutiva para estabelecer o grau de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos, afirmam Sheir, Jarman e Burstein em 1994 citados por Giraldo. Um dos pontos de partida do desenvolvimento do ensaio EPR foi a detecção de carbonetos de titânio (TiC) e sulfeto de enxofre (Ti_xS) numa solução de 2,5 M H₂SO₄ a 70°C e uma taxa de varredura de 9 V/h. Também foi visto que o contorno de grão sensitizado pode ser estudado junto com dissolução de carbonetos e nitretos (Cíhal, 1994)

Dois testes têm sido desenvolvidos para mensurar a extensão da sensitização no aço inoxidável 304 e 304L, em uma curva de polarização anódica: os testes ciclo simples (*single-loop*) e duplo ciclo (*double-loop*).

1.4.2.2 Teste Ciclo Simples EPR (*Single-loop EPR (SL-EPR)*)

O procedimento deste teste, qual foi normatizado pela ASTM como G108, encontra-se apresentado na figura 1.4 e foi desenvolvida por muitos estudos. O tipo de amostra é de aço inoxidável 304 ou 304L, preparada com um polimento da superfície com pasta de diamante de 1 µm, é usado uma solução de teste contendo 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN a 30°C. Depois de estabilizado o potencial de corrosão, E_{corr} (aproximadamente - 400 mV), o potencial da amostra é levantado para +200 mV, ao qual está numa faixa do potencial passivo, e permanece neste

potencial por dois minutos. Depois deste estágio de passivação, o potencial é decrescido até o potencial de corrosão a uma taxa de varredura constante de 6 V/h. Este decréscimo resulta na reativação da amostra, envolvendo preferencialmente a quebra do filme passivo em regiões empobrecidas de cromo do material. Consequentemente, uma larga volta (*single*) é gerada na curva potencial *versus* corrente, mostrado a seguir.

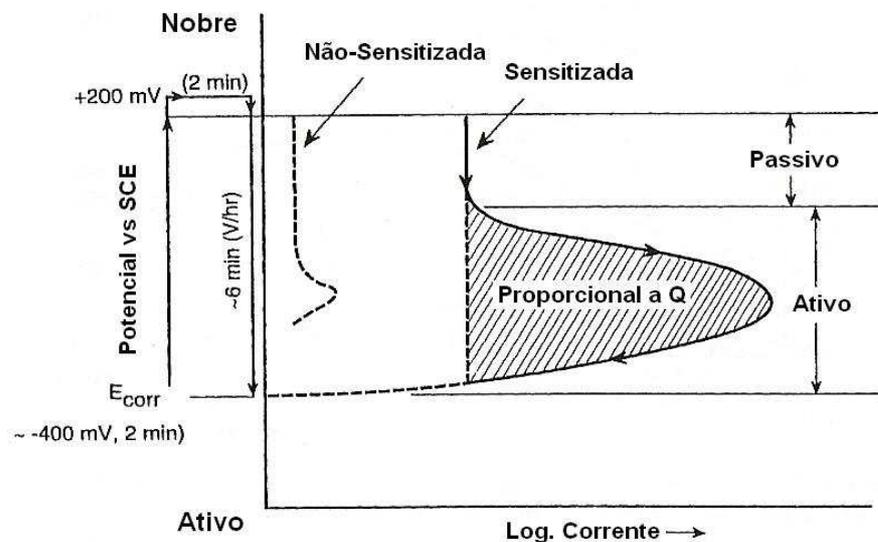


Figura 4: Procedimento descrevendo o teste Ciclo Simples EPR para os tipos de aço inoxidável 304 e 304L (Sedriks, 1996).

A área hachurada da figura 1.4 é proporcional a carga (Q), (em Coulombs), gasta na reativação e é usada como medida de sensitização. No material não-sensitizado o filme passivo fica essencialmente intacto, e o tamanho da volta é relativamente pequeno.

Desde mensurada a carga (Q), gerada nas regiões empobrecidas de cromo, que dependerá do tamanho da área empobrecida em cromo do material. No desenvolvimento do teste Ciclo Simple EPR foi assumido que:

- O ataque corrosivo é restringido pelo contorno dos grãos;
- O ataque é uniformemente distribuído sobre a área inteira do contorno dos grãos;

- a largura do ataque do contorno dos grãos é $2 \times (5 \times 10^{-5})$ cm. Com essas hipóteses assumidas, a área total dos contornos dos grãos (X), é dada pela equação 1:

$$X = A_s (5,1 \times 10^{-3} e^{0,35} G) \quad (1)$$

Onde A_s é a área da amostra em cm^2 e G é o tamanho do grão em uma ampliação de 100x (medido de acordo com a norma ASTM E 112). Obtendo um valor total para área dos contornos dos grãos (X), permite que a medida da carga Q, seja normalizada para um valor que é aproximadamente independente do tamanho do grão, usando a equação 2,

$$P_a = \frac{Q}{X} \quad (2)$$

onde P_a é a carga normalizada em Coulomb/ cm^2 .

Um valor de P_a pode ser selecionado para como limite de tolerância de sensitização para uma dada aplicação, correlacionando com a peça em serviço (Sedriks, 1996).

A maior dificuldade em usar o teste do Ciclo Simples EPR (*Single-Loop EPR*) em campo são as medidas que precisamos, a do tamanho do grão e precisa-se do procedimento para o lixamento com pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$, da superfície da área testada. O teste Duplo Ciclo EPR (*Double-Loop EPR*), qual foi desenvolvido primeiramente para superar estas dificuldades, não exige medidas do tamanho dos grãos e pode ser usada juntamente com $140 \mu\text{m}$ ou acabada com lixa #100 de SiC.

1.4.2.3 Teste Duplo Ciclo EPR (*Dooble-Loop EPR (DL-EPR)*)

O procedimento para aplicação deste método, no qual não foi escrita e normatizada pela ASTM, são evidentes na figura 1.5.

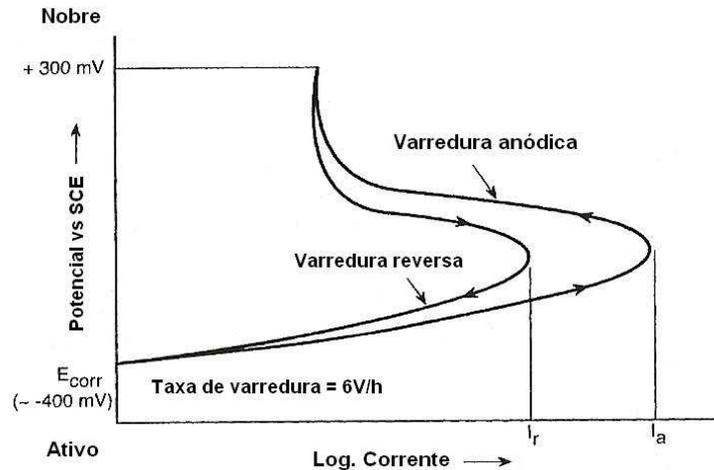


Figura 1.5: Esquema do diagrama descrevendo o método Duplo Ciclo EPR (DL-EPR) (Sedriks, 1996)

Neste teste, a amostra de aço inoxidável é primeiramente polarizada anodicamente através da região ativa antes da realização da varredura de reativação na direção reversa. O grau de sensitização (GDS) é medido pela determinação da razão da máxima corrente gerada pela varredura de reativação e a máxima corrente anódica, I_r/I_a . A composição da solução, temperatura de teste e a taxa de varredura são iguais ao do teste Ciclo Simples *EPR*.

Avaliações deste teste usando o aço inoxidável 304 têm mostrado que I_a é relativamente insensível para a sensitização, por outro lado o valor de I_r varia significativamente com o grau de sensitização.

O teste Duplo Ciclo *EPR* também tem sido usado para avaliar a sensitização em aços inoxidáveis ferríticos com baixo teor de cromo do tipo 405, usando a solução desoxigenada contendo 0.1 M H_2SO_4 + 0,4 M $NaSO_4$ + 1000 ppm KSCN em 20°C e uma taxa de varredura de 12V/h. Essa solução e temperatura mais baixa representam baixa condição corrosiva necessária para avaliar o aço inoxidável ferrítico com baixo teor de cromo.(Sedriks, 1996)

CAPÍTULO 2

2.1 Materiais e métodos

Para se avaliar a corrosão intergranular do aço AISI 304 foi seguido o seguinte procedimento experimental.

- Tratamentos Térmicos
- Preparação dos corpos-de-prova
- Prática da norma ASTM G108
- Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas pelo método DL-EPR
- Análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

2.1.1 Material

O aço utilizado nos experimentos foi um aço inoxidável AISI 304 solubilizado de fábrica em 1040°C, cuja composição encontra-se apresentada na tabela 1:

Tabela 1: composição química (% em massa) do aço AISI 304 (balanço ferro)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N ₂	Ti	Cu	Co
0,035	1,12	0,44	0,027	0,001	18,17	8,0	0,01	435	0,0045	0,014	0,032

O material foi recebido como doação da ACESITA, na forma de chapas retangulares lisas, de largura 48 mm e espessura de 1,2 mm, laminada. Deste material foram cortadas amostras de 2 cm².

2.1.2 Tratamentos Térmicos

2.1.2.1 Solubilização

Todas as amostras foram solubilizadas segundo a fornecedora do material, ACESITA, a 1040°C.

2.1.2.2 Tratamentos isotérmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Soldagem do Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo (CEFETES), em um forno tipo mufla da marca GRION, equipado com controlador de temperatura eletrônico DIGIMEC SHM 126. Ambiente do forno permaneceu em contato com o ambiente externo através da chaminé do forno.



Figura 2.1: Forno utilizado para os tratamentos térmicos

As amostras foram retiradas de pequenas chapas do aço AISI 304 que foram tratadas isotermicamente a 650°C e resfriadas em água, com exceção de uma amostra, que foi retirada da chapa como recebida (solubilizada). Onde T_0 significa solubilizada de fábrica. Foram colocadas três destas chapas em uma mesma batelada dentro do forno ao qual foram realizados os tratamentos térmicos a uma temperatura de 650°C. A primeira chapa foi retirada do forno após uma hora de tratamento térmico, a segunda chapa após 3 horas e a última chapa com 5 horas de tratamento térmico. E dela foram cortadas as amostras. Os tratamentos térmicos foram feitos em chapas como recebido de fábrica e a atmosfera do forno conectada ao ambiente. A tabela 2 resume-se os tratamentos térmicos realizados.

Tabela 2: Tratamentos Térmicos das amostras ensaiadas

Amostras	Tratamentos Térmicos
A ₀	T ₀
A ₁	T ₀ +650°C por 1hora
A ₃	T ₀ +650°C por 3horas
A ₅	T ₀ +650°C por 5horas

2.1.3 Preparação dos corpos-de-prova

As amostras foram cortadas das chapas tratadas isotermicamente na seqüência dita acima, com uma área de 2cm² cada amostra. Após o corte, a totalidade das amostras foi lixada em todas as faces até uma lixa #800 e foi feito um contato elétrico na face oposta de cada amostra. O embutimento das amostras foi feito em resina polimérica, ao qual o lixamento de todas as faces das amostras, foi feito para que houvesse uma melhor aderência e continuidade entre a resina e amostra, com o intuito de evitar a corrosão por frestas.

A área exposta para o ensaio eletroquímico e para a caracterização microestrutural foi de 2cm².

2.1.4 Prática da Norma ASTM G108

Seguiu-se a norma ASTM G108 *“Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of 304 and 304L Stainless Steels”*.

Há vários trabalhos sendo realizados com o método DL-EPR, no qual não existe uma norma especificada ainda. Testes aplicando o DL-EPR, como referência a norma ASTM G108, com soluções modificadas, diferentes taxas de varredura do potencial, aplicação em outros materiais, diferentes tratamentos térmicos têm sido feito por estudiosos da área com sucesso.

Os testes foram efetuados com uma área de exposição das amostras de 2cm² e foram obtidos resultados satisfatórios.

2.1.5 Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas pelo método Duplo Ciclo EPR (DL-EPR)

Os ensaios eletroquímicos DL-EPR foram realizados em um potenciostato/galvanostato digital Omnimetra, modelo PG-39.



Figura 2.2: Potenciostato/Galvanostato Omnimetra PG-39

Foram utilizados 400 ml de solução naturalmente aerada de 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN segundo a norma ASTM G108-94, em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). A solução 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN foi preparada com reagente padrão analítico e água destilada. A face exposta dos corpos-de-prova foi lixada até uma lixa de granulometria #800 imediatamente antes da imersão em eletrólito. Depois de lixada, esta face foi lavada com água destilada e álcool etílico e secada ao ar para retirar possíveis sujeiras da superfície do material. Cada amostra foi colocada separadamente em eletrólito com o potenciostato desligado, durante 10 minutos para que o potencial de corrosão fosse estabilizado, ao qual foram estabilizados entre -445 a -460 mV.

O corpo-de-prova foi polarizado anodicamente a partir do potencial de corrosão estabelecido, até o potencial de 200 mV onde o material se encontrava passivo. Tal processo é chamado de ativação. Depois de chegada ao potencial de 200 mV o potencial foi diminuído até o potencial de corrosão novamente completando o ciclo.

Esta diminuição do potencial até o potencial de corrosão é chamada de reativação. Tanto na ativação quanto na reativação a taxa de varredura empregada foi de 1,67 mV/s, de acordo com a norma ASTM G 108-94. Depois de finalizados os ensaios a densidade de corrente foi lida em um gráfico feito pelo próprio software do fabricante. Posteriormente foi medido o grau de sensitização (GDS) de cada amostra dado pela razão entre a corrente de reativação máxima I_r e a corrente de ativação (anódica) máxima I_a .

$$GDS = \frac{I_r}{I_a} \quad (3)$$

De acordo com a revisão bibliográfica, o material sensitizado apresenta dois picos de corrente, I_r e I_a . A figura 2.2 mostra-se o desenho esquemático de como foi montada a célula eletrolítica para serem feitos os ensaios pelo método EPR.

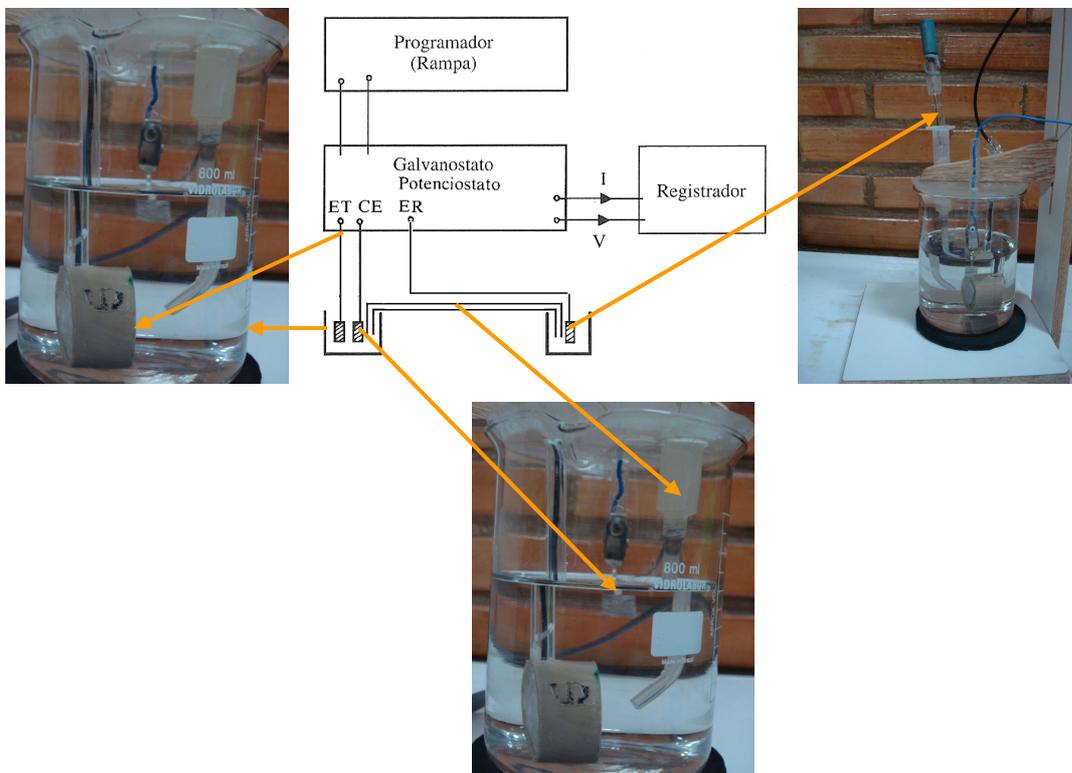


Figura 2.2: Esquema de uma célula eletrolítica (Gentil, 1996)

Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de prata Ag/AgCl, usando Agar Agar saturado em KCl como ponte salina. E como contra eletrodo foi utilizada uma chapa de platina de 1 cm² aproximadamente

2.1.6 Exames metalográficos em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Microscópio Ótico (MO)

Para cada uma das condições, foi feito a análise da superfície atacada das amostras no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), figura 2.3.

As observações das superfícies dos corpos-de-prova foram feitas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca ZEISS, modelo EVO 40.



Figura 2.3: Microscópio Eletrônico de Varredura

Um microscópio Ótico (MO) da marca Olympus, modelo BX 60M, também foi utilizado para análise microestrutural das amostras.

Capítulo 3

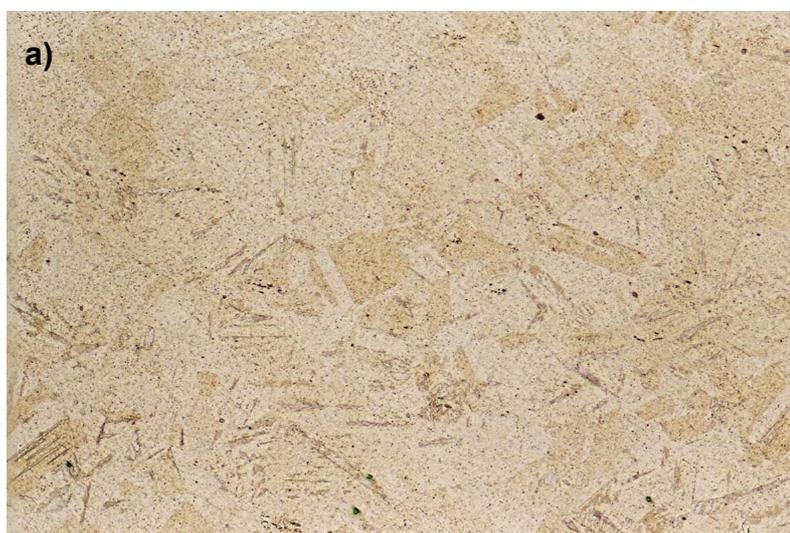
3.1 Resultados e discussão

O certificado de fábrica diz que a solubilização foi feita de forma correta, a 1040°C, com resfriamento rápido, seja ela em água ou em óleo. Como recebido na especificação do material. A solubilização é feita para que o material fique o mais homogêneo possível. A homogeneização que se espera é exatamente a dispersão dos carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) para matriz, deixando-se assim os contornos de grãos livres de aglomerados destes carbonetos.

3.1.1 Solubilizado de Fábrica (amostra A_0)

É ilustrada na figura 3.1, a microestrutura observada por microscopia ótica. Foi atacado por reagente Vilella, cuja composição é 1g de Ácido Pícrico ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$), 100 ml de álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e 5 ml de ácido clorídrico (HCl). Todas as amostras foram atacadas com este reagente após tratamento térmico, para verificar-se a presença de carbonetos. O tempo de ataque foi de aproximadamente de um minuto.

Pode-se notar a presença de carbonetos dissolvidos por toda matriz. Pode ser que os pontos escurecidos na micrografia ótica, mostrada na figura abaixo, sejam carbonetos de cromo.



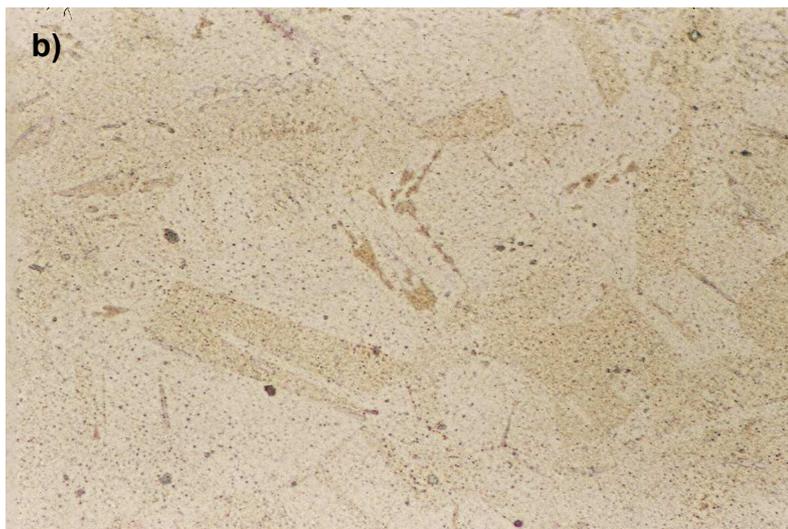


Figura 3.1: Micrografia Ótica da amostra solubilizada 1040°C (A_0), mostrando os carbonetos dissolvidos na matriz a) ampliação em 200X b) ampliação em 500X

3.1.2 Tratamentos isotérmicos a 650°C (amostra A_1)

A microestrutura observada obtida do MO após tratamento isotérmico de 1 h, ilustrada na figura 3.2, onde os carbonetos de cromo ainda dissolvidos na matriz, porém com grande parte de carbonetos concentrados no contorno do grão. Essa migração ocorre, pois, o aço inoxidável austenítico foi sensibilizado. De acordo com a revisão bibliográfica, onde a faixa de temperatura ao qual o aço 304 é de 400 a 900°C.

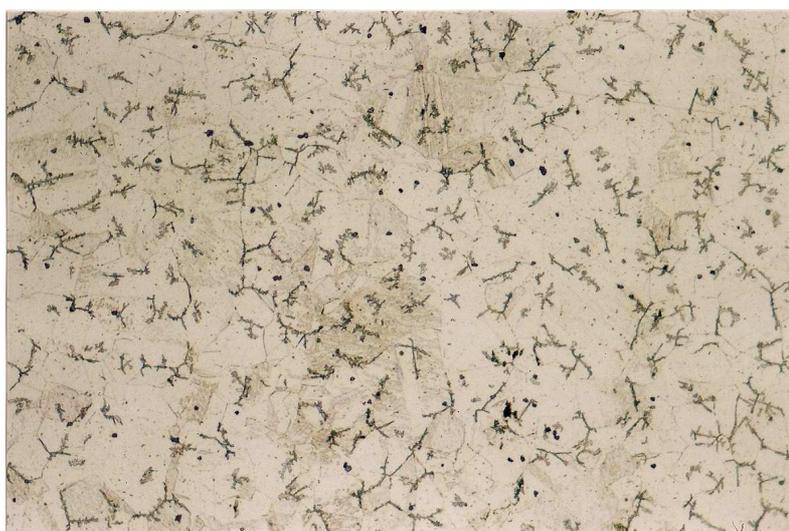


Figura 3.2: Micrografia Ótica da amostra A_1 aumentada em 200X

Mostra-se na figura 3.2 carbonetos aglomerados nos contornos dos grãos, mas que ainda apresentam carbonetos na matriz. Observa-se que os grãos não foram completamente circundados pelos carbonetos.

Depois de realizado o ensaio pelo método DL-EPR, notou-se na micrografia obtida pelo MEV, à corrosão localizada em algumas partes dos contornos dos grãos, ilustrados na figura 3.3. Podem ser percebidas crateras abertas entre um grão e outro, devido à corrosão intergranular. O fato de os grãos agirem de forma catódica com áreas relativamente maiores, e os contornos dos grãos, com áreas menores, agindo de forma anódica forma-se uma pilha galvânica ocasionando corrosão localizada devido à heterogeneidade do material.

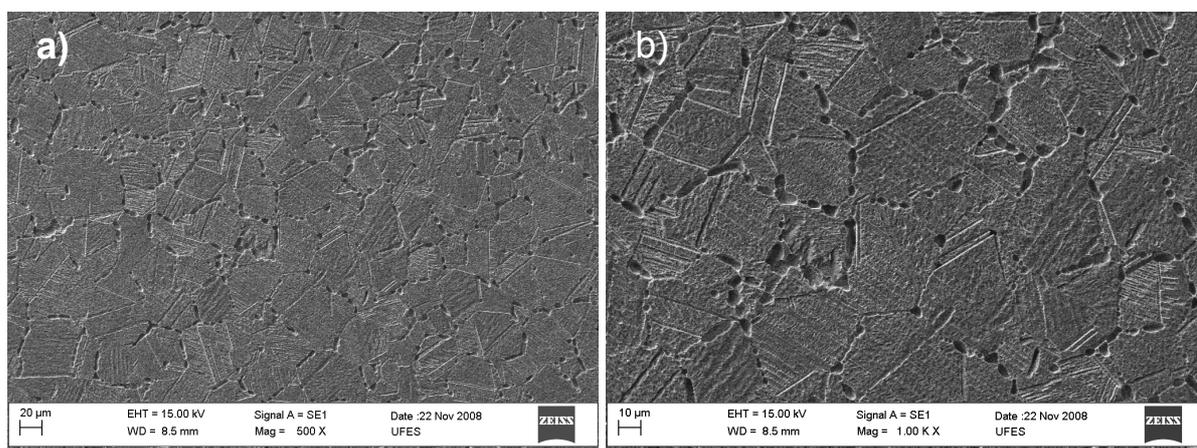


Figura 3.3: a) Amostra A₁ atacada após ensaio DL-EPR com ampliação de 500X visto no MEV; b) mesma amostra com ampliação de 1000X.

3.1.3 Tratamentos isotérmicos a 650°C (amostra A₃)

O tratamento isotérmico feito durante 3 h nesta amostra foi suficiente para que o cromo migrasse para os contornos dos grãos fazendo com que os carbonetos se distribuíssem mais homogeneamente ao longo dos contornos dos grãos, circundando-os quase em sua totalidade. Os carbonetos aglomerados na amostra A₁ agora estão concentrados dos contornos dos grãos após o tratamento térmico de 3 horas. A microscopia Ótica ilustra como ficou o aço após 3 h de tratamento.



Figura 3.4: Microscopia Ótica da amostra A₃, com aumento de 200X

Devido a estes carbonetos de cromo concentrados nos contornos dos grãos foi observado claramente que a superfície da amostra A₃ foi muito mais atacada, quando comparado com a amostra A₁.

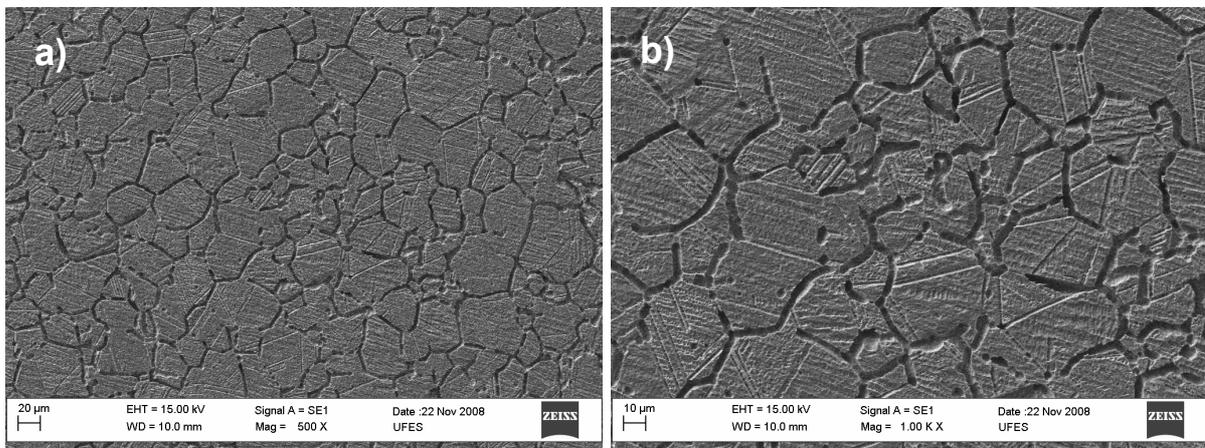


Figura 3.5: a) amostra A₃ atacada após ensaio DL-EPR com ampliação de 500X visto no MEV; b) mesma amostra com ampliação de 1000X.

3.1.4 Tratamentos isotérmicos a 650°C (amostra A₅)

Esta amostra apresentou um fato muito interessante. Após o tratamento térmico de 5h a 650°C, os carbonetos começaram a se re-solubilizar, espalhando-se pela matriz novamente. Devido ao maior tempo de tratamento, houve uma dissolução dos

carbonetos de cromo. Pode-se verificar na figura 3.6 que os carbonetos também precipitaram no interior dos grãos.



Figura 3.6: Microscopia Ótica da amostra A₅, com aumento de 200X

A re-solubilização pode ser vista de tal maneira que o aço foi atacado durante o ensaio DL-EPR. E devido aos carbonetos distribuídos novamente na matriz, apresentou corrosão não somente nos contornos dos grãos, mas também dentro deles onde estavam localizados os carbonetos de cromo.

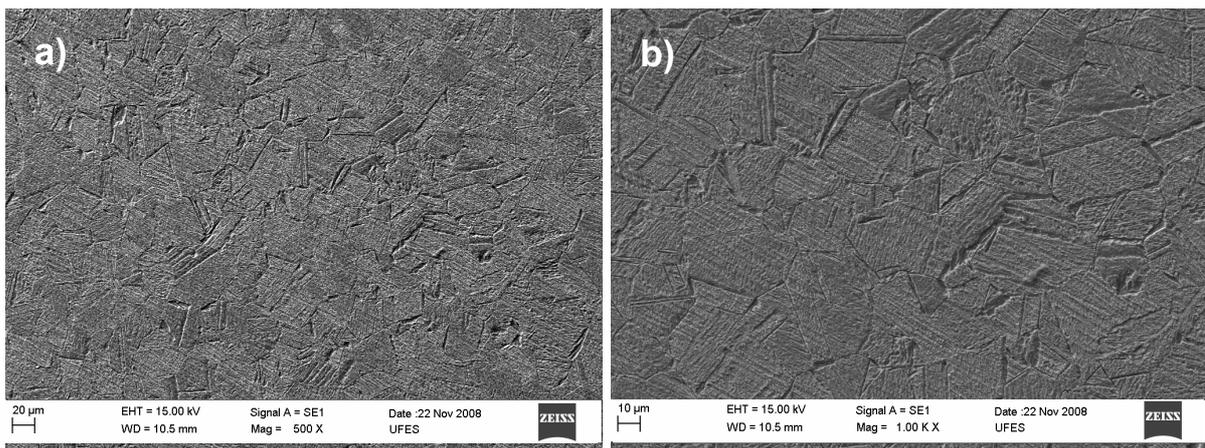


Figura 3.7: a) amostra A₅ atacada após ensaio DL-EPR com ampliação de 500X visto no MEV; b) mesma amostra com ampliação de 1000X.

3.1.5 Avaliação pelo método DL-EPR

Todas as amostras foram ensaiadas pelo método DL-EPR em solução eletrolítica segundo a norma ASTM G108. Foram feitas curvas de polarização, sendo um para cada amostra, mostrando o comportamento do potencial e da densidade de corrente com os dados gerados a partir do programa PG-39 do mesmo fabricante do Potenciostato/Galvanostato.

A seguir serão apresentadas as curvas geradas para cada amostra.

3.1.5.1 Solubilizada de Fábrica (A_0)

A amostra A_0 , solubilizada a 1040°C , sua curva de polarização é mostrada abaixo. Pode-se ver que não apresentou nenhuma corrente de reativação I_r , sendo assim não apresentou nenhum sinal de sensitização. O que era esperado, esta amostra apresentar GDS muito baixo e pôde ser desconsiderado.

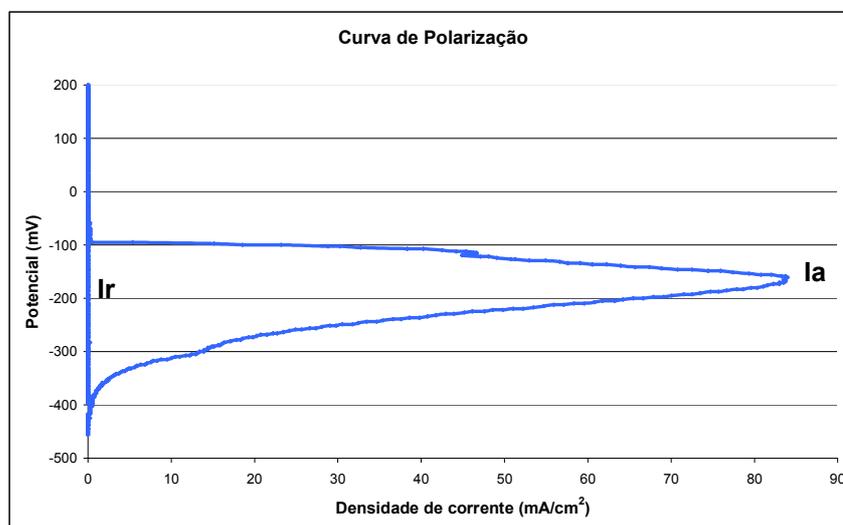


Figura 3.8: Curva de polarização do aço AISI 304 em solução $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KSCN}$, solubilizado de fábrica

3.1.5.2 Tratamentos isotérmicos a $650^\circ\text{C}(A_1)$

Esta amostra, ao contrário da anterior apresentou um grau de sensitização elevado. Como foi visto anteriormente que a amostra sofreu corrosão intergranular conseqüentemente possibilitando que a corrente de reativação fosse alta o suficiente para que fosse notada.

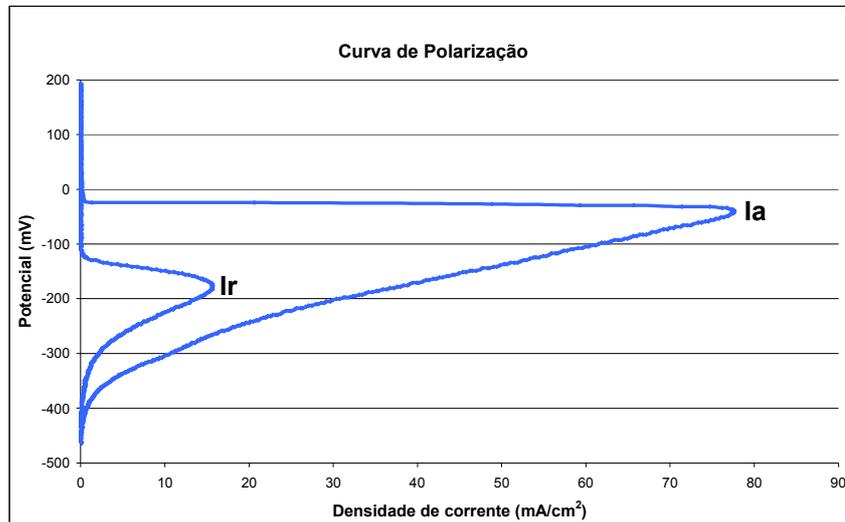


Figura 3.9: Curva de polarização do aço AISI 304 em solução 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN, tratado termicamente por 1 h a 650°C

O grau de sensitização calculado para esta amostra foi de:

$$GDS = \frac{I_r}{I_a} = \frac{15,6250}{77,6367} = 0,2013$$

3.1.5.3 Tratamentos isotérmicos a 650°C(A₃)

Visto na figura 3.3, esta amostra foi mais atacada que as amostras A₀ e A₁. Com este resultado, já era esperado que o material apresentasse um GDS maior. Este fato é comprovado com o gráfico a seguir.

Esta amostra apresentou um GDS de:

$$GDS = \frac{I_r}{I_a} = \frac{30,6396}{81,0547} = 0,378$$

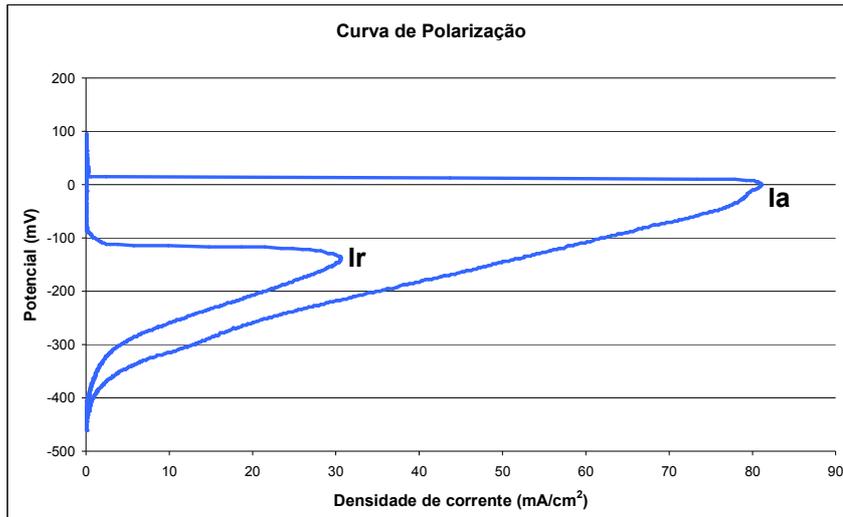


Figura 3.10: Curva de polarização do aço AISI 304 em solução 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN, tratado termicamente por 3 h a 650°C

3.1.5.4 Tratamentos isotérmicos a 650°C(A₅)

Com a precipitação dos carbonetos de cromo tanto no interior quanto no contorno, como visto anteriormente, o material ficou suscetível à corrosão não somente nos contornos dos grãos, mas também em sua matriz onde se situa alguns carbonetos. O contorno de grão não foi atacado isoladamente, mas sim a matriz, fazendo com que o material não fosse passivado completamente, ou seja, não foi possível medir o GDS desta amostra devido a este fato.

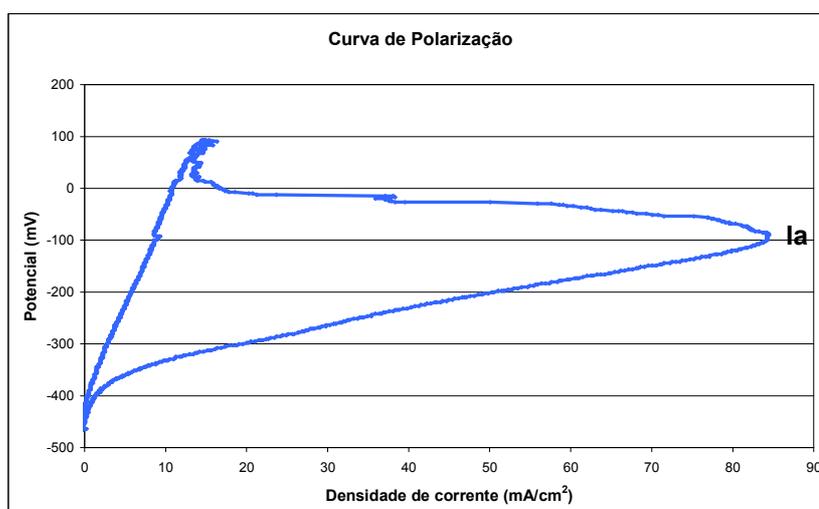


Figura 3.11: Curva de polarização do aço AISI 304 em solução 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN, tratado termicamente por 5 h a 650°C

Na figura abaixo são mostradas as curvas de polarização de todas as amostras para se ter uma melhor visão e para efeito de comparação entre as amostras.

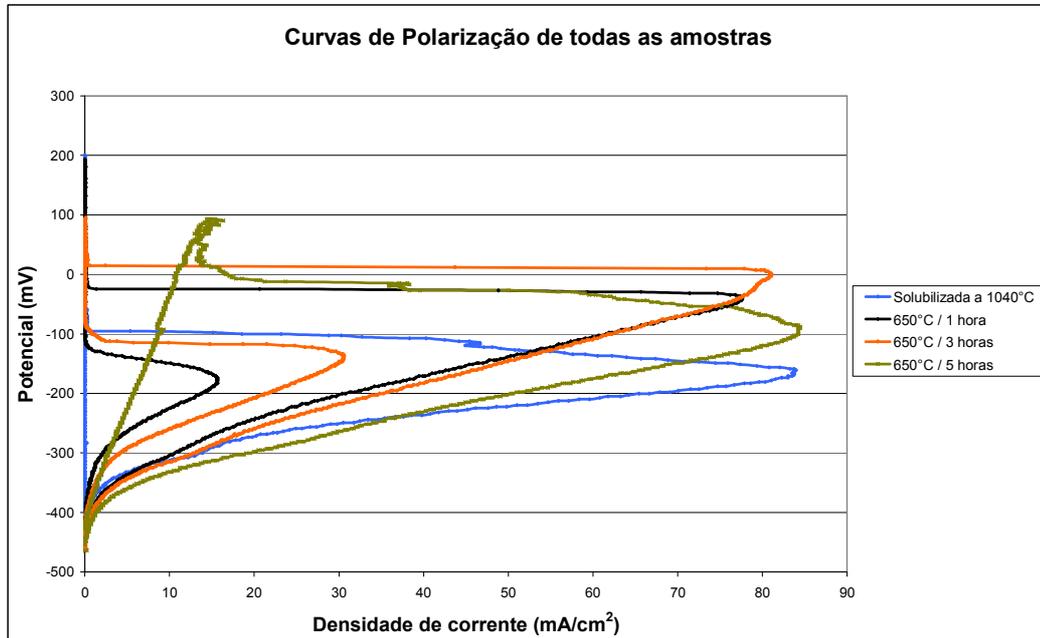


Figura 3.12: Curvas de polarização do aço AISI 304 em solução de 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN

O tratamento térmico fez com que houvesse o deslocamento da curva de polarização, fazendo com que o material passivar-se em potenciais diferentes.

CAPÍTULO 4

4.1 Conclusões

Pode-se concluir que a solubilização feita em fábrica foi eficiente, e fez com que o aço (amostra A_0) ficasse isento de sensitização.

Os carbonetos encontrados nos contornos dos grãos na amostra A_1 , foi o suficiente para corroer o material em partes do contorno dos grãos. Caracterizando-se assim um grau de sensitização tipo Mista segundo a norma ASTM A262 Prática A. Onde os contornos dos grão foram atacados mas não em sua totalidade.

A amostra A_3 apresentou um ataque mais agressivo quando comparada as outras amostras, e o fato se concretiza com o valor do GDS maior. Os resultados mostram que, quanto maior o grau de sensitização maior é a corrosão intergranular que o material sofreu.

A mostra A_3 apresentou um GDS segundo a norma ASTM 262 Pratica A como sendo tipo Vala. O contorno do grão foi completamente atacado, ficando um ou outro contorno de grão não atacado.

Pode ser concluído que a amostra A_5 apresentou um ataque maior, pois o material não conseguiu passivar-se completamente. O filme de óxido de cromo não foi completamente refeito e com isso não foi possível medir a corrente de reativação desta amostra e como conseqüência o GDS não foi possível calculá-lo

Conclui-se também que alterações nos métodos da norma ASTM G108-94, não faz com que os resultados sejam obscuros, obtendo-se assim conclusões precisas, mesmo quando os métodos são modificados.

Comparando a curva de polarização das amostras, conclui-se que o potencial máximo de passivação do aço AISI 304, nas condições de ensaio, esteve próximo de um valor do potencial de passivação da amostra A_3 .

A amostra A₅ apresentou corrosão localizada onde se situava os carbonetos de cromo, porém de uma forma uniforme em toda a sua superfície.

Devido ao fato desta uniformidade, corrosão não localizada, a amostra A₅ não se passivou completamente. E com isso foi a que sofreu uma maior corrosão, mesmo não tendo como calcular o grau de sensitização.

A corrente de anódica, (I_a), não se altera muito quando o material está sensitizado, ao contrário da corrente de reativação (I_r), que tem um aumento consideravelmente grande, segundo Sedriks.

Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) Standard Test Method for -Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of 304 e 304L Stainless Steels. **G108-94**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) Standard Practices for – Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. **A262 – 02a, Practice A.**

AYDOGDU, G. H., Aydinol M. K (“**Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behavior of AISI 316L type stainless steel**”, 2006, Corrosion Science)

BARBOSA, Adriana Diniz (“**Avaliação da Sensitização em aços inoxidáveis estabilizados e não estabilizados usando-se a técnica reativação eletroquímica potenciocinética em meio sulfúrico**”, 2006)

BATISTA, Sérgio Luiz Gonçalves (“**Monitoramento de corrosão intergranular de um aço inoxidável através da reação eletroquímica potenciocinética**”, 2002, 6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos)

CÍHAL, Vladimír, (“**On the development of the electrochemical potentiokinetic method**”, 2000, Electrochemical Acta)

FONTANA, M.G, (**Corrosion Engineering**, Third Edition, 1987)

GENTIL, Vicente (**Corrosão**, 1996, 3 edição)

GIRALDO, Carlos Augusto Serna (“**Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliado por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensitização**”, 2006)

GIRALDO, Carlos Augusto Serna (**“Precipitação no aço UNS S43000 entre 500°C e 700°C: aspectos morfológicos em função do tempo de tratamento”**,2006)

GIRALDO, Carlos Augusto Serna (**“Investigação do Efeito do teor de intersticiais sobre o grau de sensitização em aços inoxidáveis ferríticos a 600°C”**)

GIRELLI, R. A., (**“Análise Comparativa de Aços ARBL Usados na Fabricação de Tubos Flexíveis para Produção de Petróleo no Mar, Em formações com baixo teor de H₂S: Um estudo de FPH utilizando solução de Tiosulfato de Sódio”**, 2006)

CALLISTER, William D. Jr. (**Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**, 2008)

KAIN, V. (**“Effect of cold work on low-temperature sensitization behavior of austenitic stainless steels”**,2004, Journal of Nuclear Materials)

MARCELO, J. G. Silva (**“Microstructural and electrochemical characterization of the low temperature sensitization of AISI 321 stainless steel tube used in petroleum refining plants”**, 2003, Journal of Materials Science)

NETO, Pedro de Lima (**“Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques”**, 2007, Corrosion Science)

SEDRIKS, A. Jhon, (**Corrosion of Stainless Steels**,1996)

SILVA, Eden Santos (**“Efeitos do Tratamento Térmico de Solubilização Sobre o Crescimento do Grão e o Grau de Sensitização dos Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 321 e AISI 347”**, 2007)

TAVARES , S. S. M.(**“Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550°C) using DLEPR tests”**, 2005, Journal of Materials Science)