

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CURITIBA
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
ENGENHARIA MECÂNICA**

AUGUSTO BENDINI JUNIOR

**O EFEITO DA TEMPERATURA DE SENSITIZAÇÃO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO INTERGRANULAR DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(Tcc 2 – 14)**

**CURITIBA
2016**

AUGUSTO BENDINI JUNIOR

**O EFEITO DA TEMPERATURA DE SENSITIZAÇÃO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO INTERGRANULAR DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304**

Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges

Co-orientadora: MSc. Elisiane Maria Berton

CURITIBA

2016

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a Proposta de Projeto de Pesquisa “O EFEITO DA TEMPERATURA DE SENSITIZAÇÃO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO INTERGRANULAR DO AÇO AUSTENÍTICO AISI 304”, realizada pelo aluno Augusto Bendini Junior, como requisito parcial para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Paulo César Borges
DAMEC, UTFPR
Orientador

Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Curitiba
2016

RESUMO

Os aços inoxidáveis são materiais que vem sendo empregado em larga escala, em diversos setores industriais devido as suas boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão. Neste trabalho avaliou-se a suscetibilidade à sensitização e a corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico AISI 304, através da técnica de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR). A norma ASTM G108 foi utilizada como referência para alguns parâmetros durante a realização dos testes. Para iniciar os ensaios, o material foi submetido a um tratamento térmico de solubilização a 1100°C por um período de 1 hora e resfriado em óleo para garantir que o carbono ficasse em solução sólida e também para tentar evitar precipitados de segunda fase. Após, os corpos de prova foram envelhecidos a 700°C por 4, 8 e 16 horas, seguido dos ensaios de DL-EPR. Por final, as microestruturas foram avaliadas em um microscópio óptico e comparadas com as obtidas mediante a realização da Prática A, da norma ASTM A262. Os resultados obtidos através de ambos os ensaios corroboraram e mostraram que houve um aumento do grau de sensitização com o aumento do tempo de envelhecimento nas amostras previamente solubilizadas.

Palavras-Chave: Sensitização, Corrosão Intergranular, AISI 304.

ABSTRACT

Stainless steels materials have been largely employed in several industrial sectors due to its good mechanical properties and excellent resistance to corrosion. Throughout the study, the susceptibility to intergranular corrosion and sensitization of the austenitic stainless steel AISI 304 were assessed through the Double Loop Electrochemical potentiokinetic Reactivation (DL-EPR) technique. The ASTM G-108 standard was considered to obtain some parameters in order to run the experiment. A few samples were submitted to solution annealing at 1100°C for 1 hour and cooled in oil to retain the carbon in solid solution and avoid second phase types of precipitates. After that, the specimens were annealed for 4, 8 and 16 hours and the DL-EPR experiment performed. Later, the microstructures were assessed in an optical microscope and compared to samples obtained from Practice A of ASTM A262 standard. The results obtained by both tests corroborated and showed that there was an increase in the degree of sensitization with increasing aging time in the previously solubilized samples.

Keywords: Sensitization, Intergranular Corrosion, AISI 304.

LOISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE PRECIPITAÇÕES DE CARBONETOS RICOS EM CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS AQUECIDOS NA FAIXA DE TEMPERATURA DE SENSITIZAÇÃO (PANOSSIAN, 1993, PAG. 199).	21
FIGURA 2 - SEÇÃO TRANSVERSAL DA ESTRUTURA OBTIDA APÓS ATAQUE COM ÁCIDO OXÁLICO (FONTE: SERNA, 2006, PÁG, 49).	22
FIGURA 3 – CURVAS ESQUEMÁTICAS DO ENSAIO DE REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA DE CICLO SIMPLES (SL-EPR) PARA O AÇO INOXIDÁVEL DO TIPO AISI 304 SENSITIZADO E NÃO SENSITIZADO (WOLYNEC, 2003, PAG. 150).	23
FIGURA 4 – CURVAS ESQUEMÁTICAS DO ENSAIO DE REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA DE CICLO DUPLO (DL-EPR) PARA O AÇO INOXIDÁVEL DO TIPO AISI 304 SENSITIZADO (WOLYNEC, 2003, PAG. 152).	25
FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	27
FIGURA 6 – MONTAGEM DA CÉLULA DE CORROSÃO PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DL-EPR (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	31
FIGURA 7 - CURVA DE POTENCIAL VERSUS LOG DA DENSIDADE DE CORRENTE POR ÁREA A PARTIR DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO ATÉ A PASSIVAÇÃO DO AÇO AISI 304 EM ESTADO DE FORNECIMENTO (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	33
FIGURA 8 - CURVAS DE DENSIDADE DE CORRENTE POR CENTÍMETRO QUADRADO VERSUS POTENCIAL, OBTIDAS ATRAVÉS DO ENSAIO DE DL-EPR NA AMOSTRA SOLUBILIZADA (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	34
FIGURA 9 - CURVAS DE DENSIDADE DE CORRENTE POR CENTÍMETRO QUADRADO VERSUS POTENCIAL, OBTIDAS ATRAVÉS DO ENSAIO DE DL-EPR NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 4 HORAS (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	34
FIGURA 10 - CURVAS DE DENSIDADE DE CORRENTE POR CENTÍMETRO QUADRADO VERSUS POTENCIAL, OBTIDAS ATRAVÉS DO ENSAIO DE DL-EPR NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 8 HORAS (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	35
FIGURA 11 - CURVAS DE DENSIDADE DE CORRENTE POR CENTÍMETRO QUADRADO VERSUS POTENCIAL, OBTIDAS ATRAVÉS DO ENSAIO DE DL-EPR NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 16 HORAS (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	35

FIGURA 12 - METALOGRAFIA DA AMOSTRA SOLUBILIZADA APÓS O ENSAIO DE DL-EPR, ANALISADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO COM UM AUMENTO DE 500 VEZES (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	37
FIGURA 13 – METALOGRAFIA DA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 4 HORAS APÓS O ENSAIO DE DL-EPR, ANALISADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO AMPLIADA EM A) AMPLIADA 200 VEZES B) AMPLIADA 500 VEZES (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	38
FIGURA 14 - METALOGRAFIA DA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 8 HORAS APÓS O ENSAIO DE DL-EPR, ANALISADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO AMPLIADA EM A) 200 VEZES B) 500 VEZES (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	38
FIGURA 15 - METALOGRAFIA DA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 16 HORAS APÓS O ENSAIO DE DL-EPR, ANALISADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO AMPLIADA EM A) 200 VEZES B) 500 VEZES (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	39
FIGURA 16 - GRÁFICO RELACIONANDO O GRAU DE SENSITIZAÇÃO EM PORCENTAGEM VERSUS TEMPO DE ENVELHECIMENTO (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	40
FIGURA 17 - METALOGRAFIA DA AMOSTRA EM ESTADO DE FORNECIMENTO, OBTIDA APÓS O ENSAIO DE IMERSÃO SEGUINDO A NORMA ASTM A262 - PRÁTICA A, ANALISADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AMPLIAÇÃO DE A) 200 VEZES B) 500 VEZES (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	41
FIGURA 18 - METALOGRAFIA DA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 4 HORAS, OBTIDA APÓS O ENSAIO DE IMERSÃO SEGUINDO A NORMA ASTM A262 - PRÁTICA A, ANALISADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AMPLIAÇÃO DE A) 200 VEZES B) 500 VEZES (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	42
FIGURA 19 - METALOGRAFIA DA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 8 HORAS, OBTIDA APÓS O ENSAIO DE IMERSÃO SEGUINDO A NORMA ASTM A262 - PRÁTICA A, ANALISADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AMPLIAÇÃO DE A) 200 VEZES B) 500 VEZES (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	42
FIGURA 20 - METALOGRAFIA DA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 16 HORAS, OBTIDA APÓS O ENSAIO DE IMERSÃO SEGUINDO A NORMA ASTM A262 - PRÁTICA A, ANALISADA EM UM MICROSCÓPIO ÓPTICO COM AMPLIAÇÃO DE A) 200 VEZES B) 500 VEZES (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	43

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI

304..... 15

TABELA 2 – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SENSITIZAÇÃO ATRAVÉS DA RELAÇÃO I_r/I_a36

LISTA DE SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
DL- EPR	Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE ACRÔNIMOS

DAMEC	Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica
-------	-----------------------------------------------

SUMÁRIO

1	Introdução.....	11
1.1	Objetivo Geral.....	12
1.2	Objetivos Específicos.....	12
2	fundamentação teórica.....	13
2.1	Os Aços Inoxidáveis.....	13
2.1.1	Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	13
2.1.2	Aço Inoxidável Austenítico AISI 304.....	14
2.2	Tratamentos Térmicos.....	15
2.2.1	Solubilização.....	15
2.2.2	Tratamento Térmico de Envelhecimento em Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	16
2.3	Corrosão.....	16
2.3.1	Mecanismo da Corrosão.....	16
2.3.2	Corrosão em Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	18
2.4	Métodos para Determinar o Grau de Sensitização.....	22
2.4.1	Métodos eletroquímicos.....	22
2.4.2	Método Microestrutural.....	26
3	Materiais e métodos.....	27
3.1	Aquisição do Material.....	27
3.2	Preparação das amostras.....	27
3.3	Solubilização.....	28
3.4	Envelhecimento.....	28
3.5	Caracterização Microestrutural através da Prática A da norma ASTM A 262.....	28
3.6	Caracterização pela Técnica de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo (DL-EPR).....	29

3.7	Microscopia Óptica	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	DL-EPR (<i>Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation</i>) .	32
4.2	Prática A da norma ASTM A 262.....	40
5	CONCLUSÃO	44
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, podendo ser aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996).

Os problemas ocasionados pela corrosão são frequentes e ocorrem entre as mais variadas atividades, podendo citar as indústrias químicas, petrolíferas, petroquímica, naval, automobilística, entre outras (GENTIL, 1996).

A perda de peças metálicas devido ao fenômeno de corrosão tem preocupado engenheiros e metalurgistas que constantemente buscam aprimorar ou desenvolver novas ligas resistentes à corrosão (CHIAVERINI, 2002).

Estima-se que os problemas relacionados à corrosão atingem uma parcela expressiva de cerca de 25% da produção mundial de aço por ano, sendo que as perdas econômicas representam de 2 a 5% do Produto Interno Bruto (PIB). No Brasil, a perda mais significativa é no setor petrolífero, podendo chegar a U\$10 bilhões (MARTINS, 2012).

A aplicação de materiais resistentes à corrosão ou técnicas que ajudam a mitigar o fenômeno, pode reduzir até um terço destes valores. Entre os metais e ligas que apresentam boa resistência à corrosão, os aços inoxidáveis apresentam uma melhor relação custo benefício e conferem boa resistência mecânica (DAVIS, 1994).

Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão (oxidação superficial) em uma grande gama de ambientes, principalmente a atmosfera ambiente (CALLISTER, 2006).

O principal elemento de liga que confere resistência à corrosão ao aço inoxidável é o cromo. Ele é responsável por formar uma camada passiva superficial, proveniente da interação do ferro e do cromo com o oxigênio (DAVIS, 1994).

Segundo Nunes (2007) os aços inoxidáveis sofrem corrosão intergranular devido à formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, como consequência da precipitação, neste local, de carbonetos e/ ou nitretos

de cromo. Além disto, os aços inoxidáveis austeníticos quando aquecidos a temperaturas entre 425 e 815°C durante períodos de tempo suficientemente longos, se tornam sensíveis a ataque intergranular (PANOSSIAN, 1993).

1.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo avaliar o efeito da sensitização na corrosão intergranular e microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 304.

1.2 Objetivos Específicos

Dentre os objetivos do presente trabalho, estão:

- Quantificar o grau de sensitização do aço inoxidável AISI 304;
- Comparar o grau de sensitização obtido pelos métodos DI-EPR com o determinado com base na norma ASTM A 262 (1993);

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo visa abordar e aprofundar os conhecimentos necessários para o entendimento e realização do trabalho. Em suma, serão expostos os principais conceitos de corrosão relacionados aos aços inoxidáveis, alguns tratamentos térmicos e técnicas eletroquímicas para a caracterização do processo corrosivo.

2.1 Os Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas de ferro e carbono que possuem pelo menos 11% de cromo em sua composição química. Estes materiais são largamente utilizados devido a sua excelente resistência a corrosão, conferida principalmente pelo alto teor de cromo (PADILHA, 1994).

Segundo Chiaverini (2002), a classificação mais adotada para os aços inoxidáveis é baseada na microestrutura que estes materiais apresentam a temperatura ambiente. Eles podem ser classificados em Aços Inoxidáveis Martensíticos (ou endurecíveis), Aços Inoxidáveis Ferríticos (ou não endurecíveis) e Aços Inoxidáveis Austeníticos (também não endurecíveis).

Além destes, outras classes tem sido muito empregada em condições especiais: aços inoxidáveis duplex, aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação e aços inoxidáveis nitrônicos.

2.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços austeníticos normalmente são adotados para resistirem a condições atmosféricas normais, a aquelas contendo água do mar, e assim como outra gama de ambientes químicos (KRAUSS, 2005).

Estes contêm 16% ou mais de cromo em sua composição, além disto, apresentam elementos estabilizadores da austenita, tais como: carbono, nitrogênio,

níquel e manganês. Nas classes austenítica, normalmente os limites de carbono são 0,03, 0,08 e 0,15% (ASM, 2004).

Eles são divididos em dois grupos: os aços cromo-níquel e os aços cromo-manganês-níquel. Eles não são endurecidos por tratamento térmico, pois estes aços não possuem temperaturas de transformação típicas A_1 e A_3 . Entretanto, Roberge (1999) relata que estas ligas podem ser significativamente endurecidas por trabalho a frio.

2.1.1.1 Aços Inoxidáveis cromo-níquel

Os aços inoxidáveis austeníticos mais empregados pertencem a este grupo. Os mais conhecidos são os 18-8, em que o teor médio de cromo é 18% e o de níquel é de 8%. A presença do níquel proporciona uma melhora considerável na resistência à corrosão e a oxidação em altas temperaturas. Além disto, o níquel é responsável pela formação de uma camada de óxido que protege o aço espontaneamente (CHIAVERINI, 2002).

2.1.1.2 Aços Inoxidáveis cromo-manganês-níquel

Esta classe foi desenvolvida na década de 30, devido a menor disponibilidade de níquel. O níquel presente nestas ligas, cerca de 4%, é substituído por outros elementos de tendência austenizantes como o manganês (em torno de 7%) e o nitrogênio (teores menores que 0,25%).

2.1.2 Aço Inoxidável Austenítico AISI 304

O aço inoxidável AISI 304 possui uma ampla gama de aplicações em equipamentos para indústria química e naval. Além disto, também são bastante utilizados na fabricação de válvulas, tubos, recipientes, indústria farmacêutica, entre

outros. Isto é atribuído a sua alta resistência à oxidação atmosférica e por ser menos suscetível a corrosão intergranular devido ao teor mais baixo de carbono (Chiaverini, 2002). A Tabela 1 demonstra a composição química deste material.

Tabela 1 - Composição química (% em peso) do aço inoxidável austenítico AISI 304.

Tipo AISI	C	Mn max.	P max.	S max.	Si max.	Cr	Ni	Mo	Outros elementos
201	0,15 max.	5,5/7,5	0,060	0,030	1,00	16,00/18,00	3,50/5,50	-	N = 0,25 max.
202	0,15 max.	7,50/10,0	0,060	0,030	1,00	17,00/19,00	4,00/6,00	-	N = 0,25 max.
205	0,12/0,25	14,00/15,00	0,030	0,030	0,50	16,50/18,00	1,00/1,75	-	N = 0,32/0,40
301	0,15 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	16,00/18,00	6,00/8,00	-	-
302	0,15 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	17,00/19,00	8,00/10,00	-	-
302 B	0,15 max.	2,00	0,045	0,030	2,00/3,00	17,00/19,00	8,00/10,00	-	-
303	0,15 max.	2,00	0,20	0,15 min.	1,00	17,00/19,00	8,00/10,00	0,60 max.	-
303 Se	0,15 max.	2,00	0,20	0,060	1,00	17,00/19,00	8,00/10,00	-	Se = 0,15 min.
304	0,08 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	18,00/20,00	8,00/10,50	-	-
304 L	0,03 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	18,00/20,00	8,00/12,00	-	-
304 H	0,04/0,10	2,00	0,040	0,030	0,75	18,00/20,00	8,00/12,00	-	-
304 N	0,08 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	18,00/20,00	8,00/10,50	-	N = 0,10/0,16
305	0,12 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	17,00/19,00	10,50/13,00	-	-
308	0,08 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	19,00/21,00	10,00/12,00	-	-
309	0,20 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	22,00/24,00	12,00/15,00	-	-
309 S	0,08 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	22,00/24,00	12,00/15,00	-	-
310	0,25	2,00	0,045	0,030	1,50	24,00/26,00	19,00/22,00	-	-
310 S	0,08 max.	2,00	0,045	0,030	1,50	24,00/26,00	19,00/22,00	-	-
314	0,25 max.	2,00	0,045	0,030	1,50/3,00	23,00/26,00	19,00/22,00	-	-
316	0,06 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	16,00/18,50	10,50/13,50	2,00/2,50	-
316	0,06 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	16,00/18,50	11,00/14,00	2,50/3,00	-
316 H	0,04/0,10	2,00	0,030	0,030	0,75	16,00/18,00	11,00/13,50	2,00/2,50	-
316 H	0,04/0,10	2,00	0,030	0,030	0,75	16,00/18,00	11,00/14,00	2,50/3,00	-
316 F	0,08 max.	2,00	0,20	0,10 min.	1,00	16,00/18,00	10,00/14,00	1,75/2,50	-
316 L	0,03 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	16,00/18,50	11,00/14,00	2,00/2,50	-
316 L	0,03 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	16,00/18,50	11,50/14,50	2,50/3,00	-
316 N	0,08 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	16,00/18,00	10,00/14,00	2,00/3,00	N = 0,10/0,16
317	0,08 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	18,00/20,00	11,00/15,00	3,00/4,00	-
317 L	0,03 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	18,00/20,00	11,00/15,00	3,00/4,00	-
321	0,08 max.	2,00	0,045	0,030	1,00	17,00/19,00	9,00/12,00	-	Ti = 5 x C min.; 0,8 max.
321 H	0,04/0,10	2,00	0,030	0,030	0,75	17,00/19,00	9,00/13,00	-	Ti = 4 x C min.; 0,8 max.

Fonte: Chiaverini, 2002, pag. 410.

2.2 Tratamentos Térmicos

2.2.1 Solubilização

Este tratamento térmico é utilizado para dissolver os compostos/precipitados para formar solução sólida. Esta técnica consiste em aquecer o corpo de prova até uma temperatura em que haja uma única fase estável e mantê-la por um período de tempo suficiente para que o soluto possa se difundir na matriz. Após, o material é resfriado rapidamente para evitar a precipitação de compostos intermetálicos, pois esses compostos fragilizam o aço e a sua resistência à corrosão (DAVIS, 1991).

Durante o tratamento térmico de solubilização, é necessário que o tempo e a temperatura sejam altos o suficiente para garantir que todos os carbonetos

presentes no material sejam dissolvidos, entretanto, não podem ser altos ao ponto de gerar grãos grosseiros. Para o aço inoxidável AISI 304, recomenda-se temperaturas de solubilização entre 1010 e 1100°C (ASM, 2004).

2.2.2 Tratamento Térmico de Envelhecimento em Aços Inoxidáveis Austeníticos

O tratamento térmico de envelhecimento consiste em aquecer uma liga até uma determinada temperatura, localizada dentro de uma região bifásica onde ocorra a precipitação da segunda fase.

Panossian (1993) infere que quando os aços inoxidáveis austeníticos são aquecidos e mantidos na faixa de temperatura 425°C a 815°C, eles são favorecidos à ocorrência de sensitização. Este fenômeno se faz presente devido à precipitação de carbonetos de cromo ao longo dos contornos de grão.

As maiores taxas de precipitação nestas ligas ocorrem entre 650 e 700°C. Além disto, estes carbonetos ficam mais espessos e grosseiros com o tempo. Estes carbonetos formados nos inoxidáveis austeníticos são do tipo $M_{23}C_6$ (ASM, 2004).

2.3 Corrosão

2.3.1 Mecanismo da Corrosão

Corrosão é definida como a deterioração de vários tipos de materiais (podendo ser metálicos, como aços e ligas de cobre, e não metálicos, como cerâmicos, borrachas, plásticos) em interação com um ambiente corrosivo. A corrosão pode ou não ser acelerada dependendo da composição química, carregamentos e do meio corrosivo na qual o material esta exposto.

A corrosão tem sido classificada de diversas formas. Um dos métodos a define em duas maneiras. A primeira é a corrosão atmosférica molhada que ocorre quando um líquido se faz presente. Esta, geralmente envolve soluções aquosas e é

responsável por maiores taxas de corrosão. A segunda é a corrosão a seco, que acontece na ausência da fase líquida, ou seja, quando a mesma encontra-se acima do ponto de orvalho. Por exemplo, o cloro em sua forma seca é praticamente não corrosivo em aços, entretanto, quando o cloro é dissolvido em água, ele se torna extremamente corrosivo para maioria dos metais e suas ligas (FONTANA, 1989).

Em metais, a corrosão acontece principalmente através de processos eletroquímicos, isto é, uma reação química em que existe transferência de elétrons de um componente para o outro. Para que a corrosão ocorra, é necessário que haja uma reação de oxidação e uma reação de redução.

O processo onde os átomos metálicos perdem ou cedem elétrons, é denominado oxidação. Por exemplo, considerando-se um material hipotético M de valência n (ou n elétrons de valência) pode estar sujeito a uma reação de oxidação conforme demonstra a Equação 1.



O material M se torna um íon positivamente carregado de $n+$ que perde os seus n elétrons de valência. Na equação, e^- é utilizado para representar um elétron. O local onde a oxidação se torna presente é chamado de anodo.

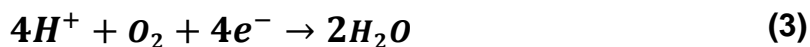
Por outro lado, os elétrons gerados de cada átomo de metal devem ser transferidos para o outro componente químico. Este processo denomina-se reação de redução. Como um exemplo, temos a Equação 2, que representa o fenômeno de redução do hidrogênio.



Soluções ácidas possuem concentrações elevadas de íons hidrogênio H^+ . Estes íons são reduzidos e o gás H_2 é liberado. O local onde ocorrem as reações de redução é chamado de catodo (CALLISTER, 2006).

Podem existir outras reações de redução dependendo do meio de solução que o material esta exposto. A Equação 3 ocorre em uma solução que possui oxigênio dissolvido. Durante o processo de redução, pode haver a formação de

depósitos metálicos, independente da presença ou ausência de impurezas no material.



Outro caso é mostrado na Equação 4, onde o material é exposto a soluções aquosas neutras ou básicas, que podem ser por exemplo a água do mar e natural.



Existem situações em que o processo de oxidação é atenuado, como por exemplo, quando os aços inoxidáveis entram em contato com um ambiente oxidante, forma-se uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3). Esta é uma camada protetora que se forma sobre a superfície de metais, reduzindo a liberação de íon e, portanto, reduzindo a velocidade de corrosão. Este processo é conhecido como passivação (DAVIS, 1994).

2.3.2 Corrosão em Aços Inoxidáveis Austeníticos

2.3.2.1 A Influência dos Elementos de Liga

O cromo é considerado o elemento mais importante destas ligas. Um teor mínimo de 11% é requerido para que a passividade possa ser atingida. O níquel segue o cromo em importância. O aumento em seu teor, não apenas melhora a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em soluções neutras de cloreto e em ácidos, mas também proporciona uma melhora nas propriedades mecânicas do material. Esta melhora se torna expressiva quando o teor de níquel é superior a 6 – 7% (CHIAVERINI, 2002).

O molibdênio geralmente aumenta a resistência à corrosão e a passividade do material quando expostos a ácidos sulfúricos e sulfurosos a altas temperaturas e altas pressões. Isto também é observado em soluções neutras de cloreto,

particularmente na água do mar. O cobre, algumas vezes é utilizado para conferir uma melhora na resistência à corrosão em certos reagentes, como o ácido sulfúrico. O silício atua da mesma maneira, entretanto, é utilizado principalmente para a melhora da resistência a corrosão a temperaturas elevadas (CHIAVERINI, 2002).

Por sua vez, o nióbio e o tântalo, são adicionados a ligas de cromo-níquel devido a sua afinidade com o carbono, evitando algumas formas nocivas de corrosão como a corrosão intergranular. O nitrogênio em alguns casos tem substituído o níquel em ligas ao cromo, para melhorar a sua trabalhabilidade. Além disto, o nitrogênio pode ser introduzido em ligas de aços que possuem 0,3 – 0,4% de carbono e 14% de cromo, para melhorar a sua dureza sem afetar a resistência à corrosão, o que aconteceria se o teor de carbono fosse aumentado (CHIAVERINI, 2002).

2.3.2.2 O Mecanismo da Corrosão Intergranular

Corrosão intergranular é uma forma de ataque localizado, na qual uma estreita faixa, situada ao longo dos contornos de grão é corroída preferencialmente. Segundo Panossian (1993) este tipo de corrosão ocorre através da formação de microcélulas de corrosão nas vizinhanças dos contornos de grão. Estas microcélulas podem ser originadas pela presença de precipitados de segunda fase nos contornos de grãos ou pelo enriquecimento/empobrecimento de uma estreita zona adjacente aos contornos de grão ocasionado por um elemento de liga.

Esta corrosão acontece devido à diferença de potencial entre os compostos presentes no contorno, ou seja, a estreita zona alterada ao longo dos contornos de grão e o centro dos grãos. É evidente que a zona empobrecida possui uma composição química diferente da matriz, assim, apresentando um comportamento diferenciado sob o ponto de vista de corrosão. Os compostos presentes nos contornos de grão podem ser mais nobres (catódicos), menos nobres (anódicos) ou neutros. Se estes forem anódicos, serão preferencialmente corroídos (PANOSSIAN, 1993).

Assim, pode-se concluir que materiais mais puros são menos suscetíveis a corrosão intergranular e que este tipo de corrosão está associado às impurezas ou elementos de liga.

2.3.2.3 Mecanismo Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis Austeníticos

A teoria de empobrecimento em cromo da zona adjacente ao contorno de grão é válida para entender o mecanismo da corrosão intergranular nos aços inoxidáveis. A adição de cromo nessas ligas proporciona um aumento significativo na sua resistência à corrosão, sendo que teores acima de 11% são necessários para permitir uma completa passivação da liga. Se por algum motivo a liga apresentar valores mais baixos, a taxa de corrosão terá um efeito mais acentuado a medida que o seu teor diminui.

Quando os aços inoxidáveis austeníticos são aquecidos e mantidos na faixa de temperatura entre 425°C e 815°C (faixa favorável à ocorrência de sensitização), as velocidades de difusão do carbono e do nitrogênio para os contornos ainda são bem elevadas. Por outro lado, o cromo possui baixas velocidades de difusão nesta faixa de temperatura, não tendo tempo suficiente para se difundir e causar homogeneização, e assim, contribuindo na formação de constituintes ricos em cromo, mas para que isso ocorra, também é necessário que o cromo se difunda em direção aos contornos de grão (Panossian, 1993). A Figura 1 ilustra como ocorre a precipitação ao longo dos contornos de grão.

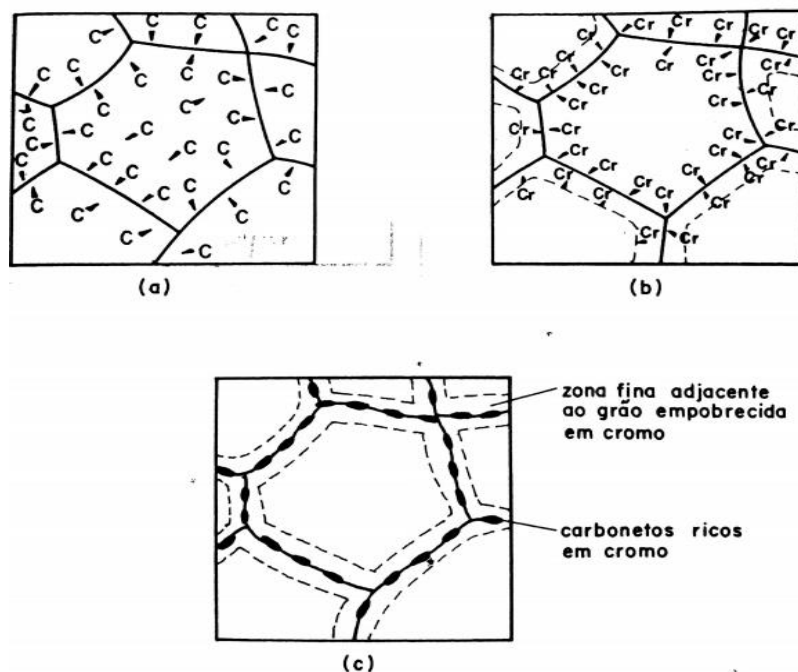


Figura 1 – Ilustração esquemática de precipitações de carbonetos ricos em cromo em aços inoxidáveis austeníticos aquecidos na faixa de temperatura de sensibilização (Panossian, 1993, pag. 199).

Serna (2006) detalha os diferentes aspectos que a microestrutura resultante do ataque pode apresentar. A Figura 2 demonstra a seção transversal da estrutura obtida após ataque com ácido oxálico.

A formação de degraus é ocasionada mediante a diferença nas velocidades de dissolução dos grãos devido à orientação cristalográfica. Este tipo de estrutura significa que o material não está sensibilizado. Por outro lado, a formação da estrutura em formato de vala é evidenciada pela presença de carbonetos de cromo nos contornos de grão, que na qual, são dissolvidos durante ataques potenciais.

Segundo ASTM (1993) a estrutura obtida pode ser classificada da seguinte maneira:

Vala: Quando um ou mais grãos são cercados por valas;

Degrau: Quando apenas degraus podem ser observados ao redor dos contornos de grão;

Mista: Contém degraus e valas, entretanto, sem contornar completamente um único grão;

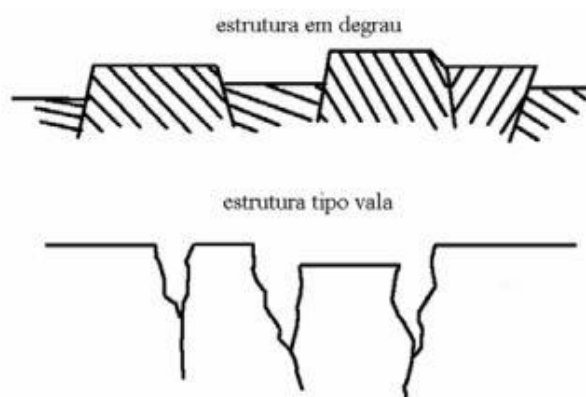


Figura 2 - Seção transversal da estrutura obtida após ataque com ácido oxálico (Fonte: Serna, 2006, pág, 49).

De acordo com a norma ASTM A262, estes precipitados criam buracos profundos ao redor do contorno de grão, assim, acentuando a corrosão intergranular.

2.4 Métodos para Determinar o Grau de Sensitização

2.4.1 Métodos eletroquímicos

A determinação da suscetibilidade à corrosão intergranular pode ser avaliada através da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética. Esta técnica possui três versões: a de ciclo simples (*Single Loop*), a de ciclo duplo (*Double Loop*) e a simplificada (WOLYNEC, 2003).

2.4.1.1 Ensaio de Ciclo Simples (SL-EPR)

Segundo Wolyneec (2003), esta técnica foi desenvolvida para aços austeníticos do tipo 304 e 304L e em 1999 foi padronizada pela norma ASTM G-108. Este método visa à obtenção de uma curva de polarização do aço, por meio da

técnica potenciocinética, a partir da região passiva até a região de corrosão, conforme ilustra a Figura 3. Antes de ser atingido o potencial de corrosão, o corpo de prova passa pela região ativa, onde a densidade de corrente se eleva e atinge um valor máximo. Subsequente, a densidade de corrente é diminuída consideravelmente.

A técnica consiste em estabelecer inicialmente o potencial de corrosão, E_{corr} , da amostra em uma solução 0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN polida em diamante em uma temperatura de ensaio de $(30 \pm 1)^\circ C$. A liga é polarizada posteriormente num potencial onde o material encontra-se passivo por um período de 2 minutos. Depois de atingido este potencial, o mesmo é diminuído até o potencial de corrosão numa velocidade de varredura de 1,67 mV/s. Este processo produzirá a quebra da película passiva onde há região empobrecida em cromo, resultando em um grande pico na curva potencial *versus* corrente (WOLYNEC, 2003).

O ensaio baseia-se na suposição de que somente os contornos de grão sensibilizados são ativos, enquanto que o restante dos grãos não sensibilizados permanecem passivos (EDGEMON et al., 1994).

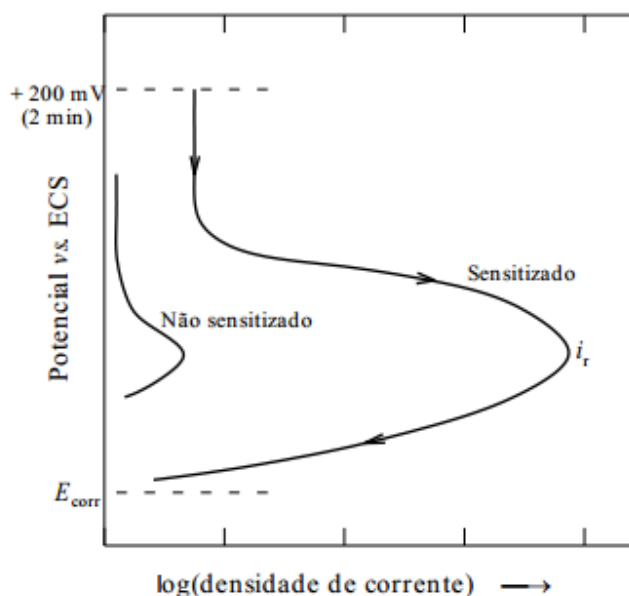


Figura 3 – Curvas Esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo simples (SL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado e não sensibilizado (Woly nec, 2003, pag. 150).

O grau de sensibilização pode ser avaliado através de dois critérios. O primeiro utiliza a densidade de pico I_r , ou seja, o valor desta corrente seria a própria

medida do grau de sensitização. O segundo critério é avaliado pela carga normalizada, P_a (Coulomb/cm²) conforme mostra a Equação 5.

$$P_a = \frac{Q}{X} \quad (5)$$

Para determinar este parâmetro, inicialmente, determina-se a densidade de carga elétrica total produzida pela dissolução metálica durante o intervalo de tempo em que ocorre a reativação. Q é um valor numérico e equivalente à área compreendida entre a curva do pico de reativação e o eixo dos potenciais, desde que este eixo seja convertido para unidade de tempo. Por exemplo, se a curva de reativação se estende de 0 a -400 mV e a velocidade de variação for de 100mV/min, a extensão deste pico será de 4 minutos em unidade de tempo.

O X representa a área total dos contornos de grão e é demonstrada na Equação 6. A_s representa a área superficial da amostra e G é o tamanho de grão com aumento 100X.

$$X = A_s [5,1 \times 10^{-3} e^{(0,35G)}] \quad (6)$$

O parâmetro P_a tem vantagem sobre a densidade de corrente de pico I_r , pois considera o tamanho de grão do material ensaiado, assim, tornando o experimento mais confiável (WOLYNEC, 2003).

2.4.1.2 Ensaio de Ciclo Duplo (DL-EPR)

Esta versão utiliza as mesmas condições do ensaio de ciclo simples, porém, tanto o ciclo de varrimento potencioestático, como a preparação das amostras são diferentes. Neste método, a amostra começa a ser polarizada a partir do potencial de corrosão até o potencial na qual o material encontra-se passivo. Uma vez que este potencial é atingido, a amostra é polarizada novamente até o potencial de corrosão. A partir disto, obtêm-se duas curvas com dois picos de densidade de corrente anódica: uma de ativação i_a e outro de reativação i_r , conforme mostra a Figura 4.

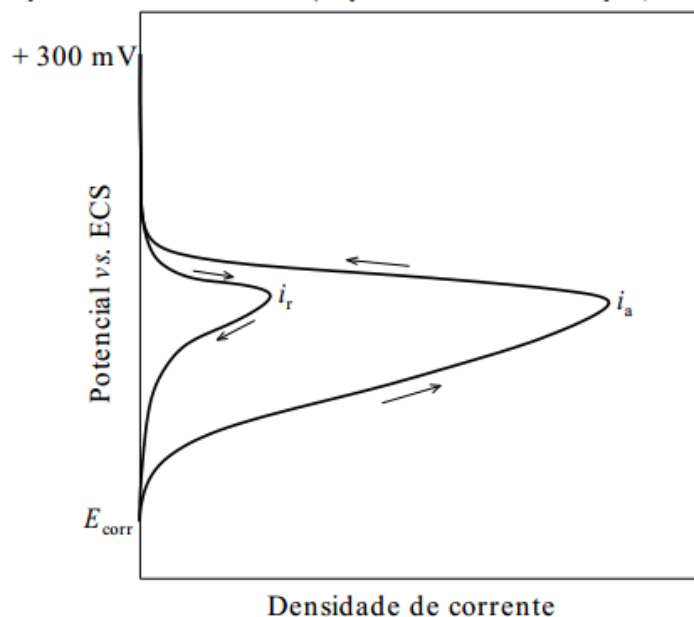


Figura 4 – Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado (Wolyneec, 2003, pag. 152).

Desta forma, é possível avaliar a sensibilização através da razão entre os dois máximos de densidade de corrente i_r/i_a . Esta relação i_r/i_a do DL-EPR é equivalente à carga normalizada P_a , assim como a solução e temperatura são as mesmas utilizadas no SL-EPR.

Vale ressaltar que o emprego da polarização anódica dispensa um polimento significativo da amostra, assim, sendo suficiente o lixamento com uma lixa de granulometria 100, enquanto que no ensaio SL-EPR o polimento requerido é até a pasta de diamante de 1 μm (WOLYNEC, 2003).

2.4.1.3 Ensaio Simplificado (S-EPR)

Este ensaio foi desenvolvido para ser mais rápido e mais simples que os outros dois. Este método inclui polimento eletrolítico prévio no potencial de pico da polarização anódica por aproximadamente 2 minutos. A preparação da superfície da amostra por lixamento é igual a do ensaio DL-EPR, enquanto a técnica de levantamento da curva reativação é a do ensaio SL-EPR. O grau de sensibilização

pode ser determinado através do valor de i_r , assim como através o emprego da carga normalizada P_a (WOLYNEC, 2003).

2.4.2 Método Microestrutural

O método para avaliação microestrutural da suscetibilidade ao ataque intergranular em aços inoxidáveis austeníticos é normatizado pela ASTM A 262 – Prática A. Nesta prática o ácido oxálico é utilizado como solução nos ataques eletrolíticos para caracterização estrutural dos aços inoxidáveis austeníticos.

O método menciona que para realizar o experimento são necessários:

1. Uma fonte de corrente direta (bateria), gerador ou retificador capaz de fornecer 15V e 20A;
2. Amperímetro;
3. Resistência variável
4. Catodo – Uma peça cilíndrica de aço inoxidável;
5. Um grampo elétrico;
6. Microscópio com capaz de ampliar 250 e 500 vezes;
7. Eletrólito – Ácido oxálico 10% em peso;

Para a realização dos experimentos, as amostras devem ser lixadas e polidas. Após, para o ataque eletrolítico deve ser utilizada uma densidade de corrente de 1A/ cm².

Por final, as amostras devem ser examinadas em um microscópio óptico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordadas as técnicas utilizadas para a realização do estudo. A Figura 5 mostra um fluxograma esquemático do procedimento experimental.

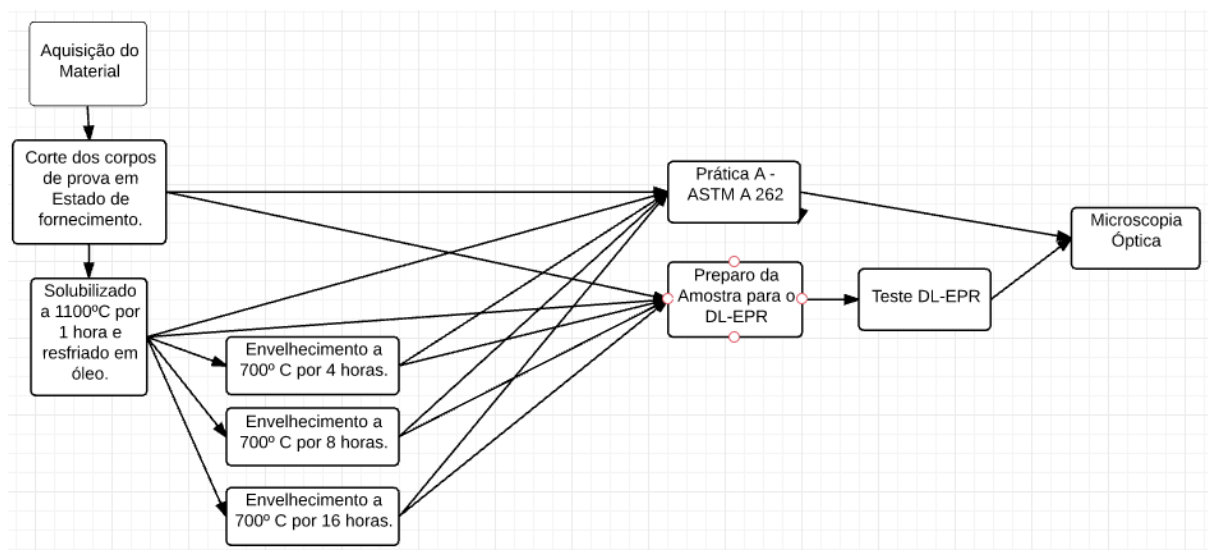


Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental (Fonte: Autoria Própria).

3.1 Aquisição do Material

O material foi doado pela empresa Durr Brasil, sob forma de chapas laminadas com 2 mm de espessura.

3.2 Preparação das amostras

Posterior ao processo de aquisição do material, 30 amostras foram cortadas em quadrados com as seguintes especificações (30x30x2 mm) para atender as dimensões da célula eletroquímica.

3.3 Solubilização

Para o tratamento térmico de solubilização, foram utilizadas 15 amostras. Estes corpos de prova foram submetidos a uma temperatura de 1100°C por um período de 60 minutos, seguido de resfriamento em óleo. As outras 15 amostras permaneceram em estado de fornecimento.

3.4 Envelhecimento

Para o tratamento térmico de envelhecimento, foram utilizadas 3 amostras solubilizadas. Estas amostras foram tratadas termicamente à 700°C por 4, 8 e 16 horas.

3.5 Caracterização Microestrutural através da Prática A da norma ASTM A 262

Para a realização da prática A, foram necessários os seguintes aparatos:

- Uma fonte DC – bateria, capaz de fornecer 6V e 20A;
- Um amperímetro com variação de 0 a 30A;
- Um grampo elétrico, para segurar o corpo de prova;
- Microscópio metalúrgico para examinar a estrutura atacada (250X a 500X)
- Eletrodos;
- Eletrólitos – Reagente Ácido Oxálico $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 10% em peso de solução;

O procedimento do preparo das amostras para a realização da prática A da norma ASTM A 262 segue abaixo. Para a investigação da microestrutura foi utilizado uma amostra para cada uma das condições: estado de fornecimento, solubilizada, solubilizada e envelhecida por 4, 8 e 16 horas, assim, totalizando 5 amostras.

1. Inicialmente, os corpos de prova foram cortados transversalmente;
2. Após, as amostras foram embutidas a quente com baquelite em uma máquina de embutimento Predopress, da marca Struers;
3. Então, as amostras embutidas foram lixadas progressivamente utilizando-se as lixas 220, 320, 400, 600 e 1200;
4. Os polimentos dos corpos de prova foram feitos em uma politriz da marca Buehler;
5. As amostras foram submetidas a um ataque eletrolítico utilizando os seguintes parâmetros: tensão de 6 volts por 90 segundos em solução aquosa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ácido Oxálico) 10% em peso com densidade de corrente de 1 A/cm²;
6. Em seguida, os corpos de prova foram enxaguados em água quente para evitar a cristalização do ácido oxálico na superfície durante a secagem forçada de ar.

3.6 Caracterização pela Técnica de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Ciclo Duplo (DL-EPR)

1. Inicialmente, foram lixadas progressivamente até a lixa de grana 600 em ambas as faces, 3 amostras com dimensões (30x30x2 mm) de cada uma das condições ;
2. Realizou-se o ensaio DL-EPR com o auxílio de um potenciostato da marca IVIUMnSTAT acoplado a um computador;
3. Utilizou-se como eletrólito a solução naturalmente aerada de 0,5M H_2SO_4 (ácido sulfúrico) + 0,01M KSCN (tiocianato de potássio);

4. A face lixada exposta da amostra ficou em contato direto com o eletrólito;
5. O eletrodo de trabalho, o contra eletrodo e o eletrodo de referencia foram montados conforme ilustra a Figura 6.
6. A amostra foi catodicamente polarizada a -300 mV por 180 segundos (pré-tratamento);
7. Monitorou-se o potencial de circuito aberto por 300 segundos, seguido de uma polarização anódica a partir de -200 mV (E_{corr}) até 600 mV (região de passivação) com uma taxa de varredura de 1,67 mV/s;
8. Após alcançar 600 mV, a polarização foi revertida até o potencial inicial utilizando a mesma taxa de varredura;
9. Em seguida a realização dos ensaios, os valores de densidade de corrente foram retirados diretamente dos gráficos obtidos nos ensaios.
10. Por final, o grau de sensitização foi examinado através da relação entre os dois máximos de densidade de corrente I_r/I_a .

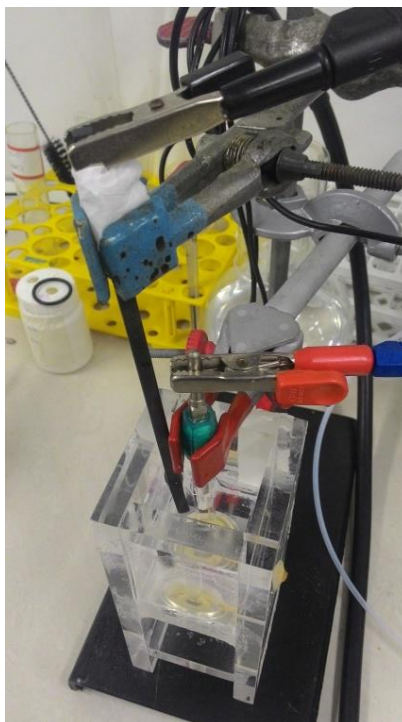


Figura 6 – Montagem da célula de corrosão para realização dos ensaios DL-EPR (Fonte: Autoria Própria).

3.7 Microscopia Óptica

Os aspectos morfológicos dos materiais ensaiados foram examinados em um microscópio da marca *Olympus BX51*. Este equipamento possui um software (*Image-Pro-Plus®*) integrado para aquisição de imagens, que está acoplado a um computador, onde as imagens são capturadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, o aço inoxidável AISI 304, que foi submetido a tratamentos térmicos em diferentes tempos de envelhecimento (4, 8 e 16 horas) numa temperatura de 700°C, foi avaliado através da comparação entre as técnicas DL-EPR (Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) e a prática A da norma ASTM A 262. Estas técnicas foram essenciais para que fosse possível atender ao escopo do trabalho, que visa à caracterização do grau de sensitização neste aço.

4.1 DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*)

Para que fosse possível dar início aos ensaios de DL-EPR, inicialmente, foi necessário traçar um gráfico da curva de potencial *versus* log da densidade de corrente abrangendo todas as regiões, conforme ilustra a Figura 7. A amostra em estado de fornecimento começou a ser polarizada anodicamente a -500 mV e atingiu o potencial de corrosão E_{corr} em -100 mV. Após, a região ativa foi facilmente identificada através do aumento repentino na densidade de corrente. Por final, foi-se alcançado a região de passivação, que pode ser evidenciada pela brusca queda na densidade de corrente em torno de um potencial de 400 mV.

Com isto, foi possível delimitar a região de E_{corr} e de passivação, que na qual, são as de interesse para o presente estudo, conforme sugerido pela ASTM G-108 (1993) e Wolynech (2003). Assim, determinou-se que os ensaios iriam começar em um potencial de -200 mV, que é um pouco abaixo do E_{corr} , fazendo a varredura até o potencial onde a amostra encontra-se na região de passivação (600 mV). Dentro desta abrangência, foi possível avaliar a densidade de corrente de ativação (I_a) e a densidade de corrente de reativação (I_r) das amostras.

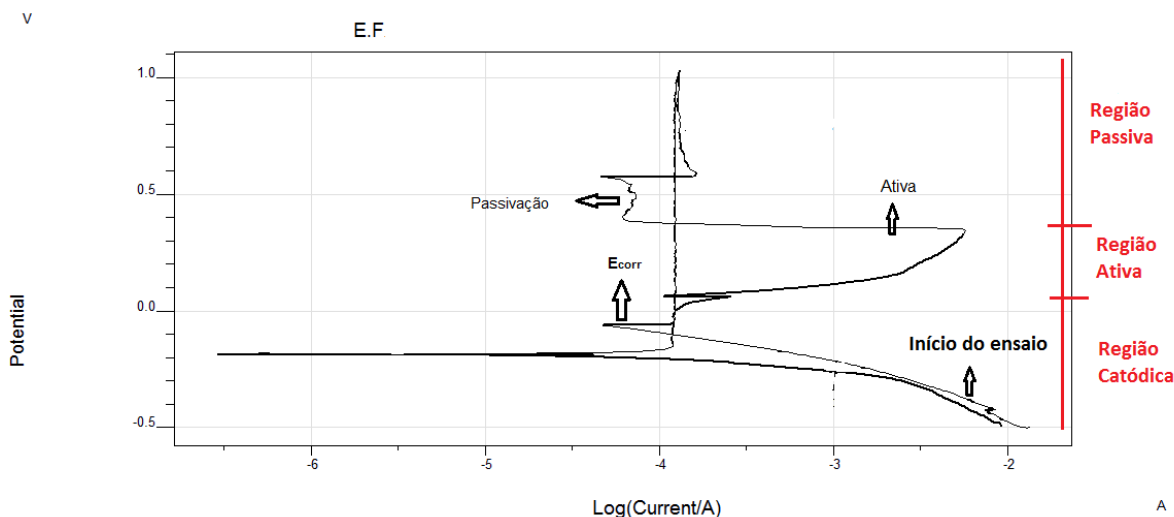


Figura 7 - Curva de potencial versus log da densidade de corrente por área a partir do potencial de circuito aberto até a passivação do aço AISI 304 em estado de fornecimento (Fonte: Autoria Própria).

As Figuras 8 – 11 demonstram os gráficos obtidos através do ensaio de DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*) para as amostras solubilizada, solubilizada e envelhecida por 4, 8 e 16 horas, respectivamente. É notório que a densidade de corrente de ativação (I_a) é reduzida, porém, não tão expressivamente, enquanto que a densidade de corrente de reativação (I_r) aumenta significativamente com o tempo de envelhecimento. Segundo Wolyneć (2003), este aumento é resultado da quebra da película passiva onde há região empobrecida em cromo. Esse fato também foi observado por Margarit-Mattos et al. (2014) e Matula et al. (2001). Estes resultados demonstram que as amostras se tornaram mais susceptíveis a corrosão intergranular ao serem submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento devido à precipitação de carbonetos de cromo.

Nas Figuras 8–11, apenas alterou-se os eixos do gráfico para facilitar a interpretação dos resultados. Com isto, foi possível a obtenção dos valores de pico de densidade de corrente por centímetro quadrado das duas curvas (ativação e reativação) de cada uma das amostras (solubilizada, solubilizada e envelhecida por 4, 8 e 16 horas).

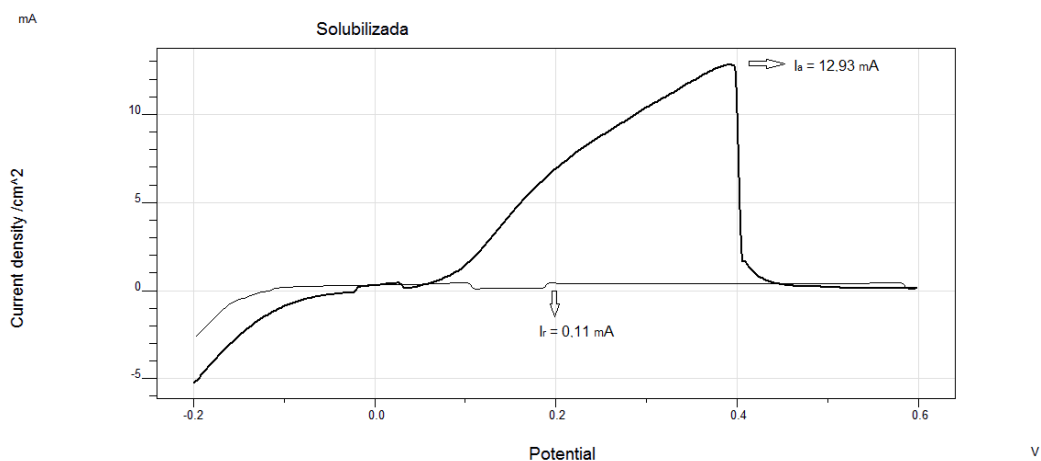


Figura 8 - Curvas de densidade de corrente por centímetro quadrado versus potencial, obtidas através do ensaio de DL-EPR na amostra solubilizada (Fonte: Autoria Própria).

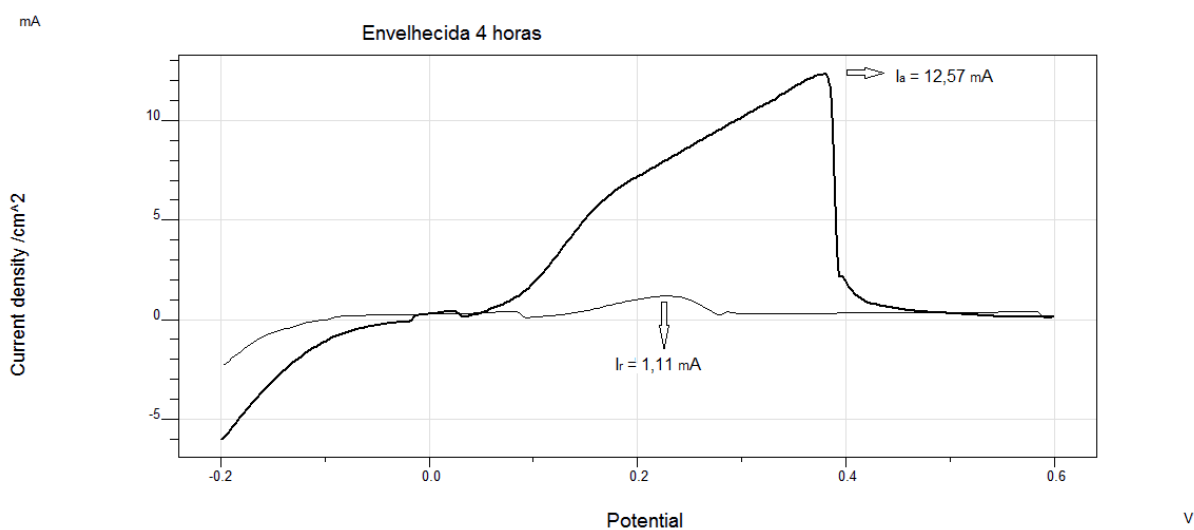


Figura 9 - Curvas de densidade de corrente por centímetro quadrado versus potencial, obtidas através do ensaio de DL-EPR na amostra envelhecida por 4 horas (Fonte: Autoria Própria).

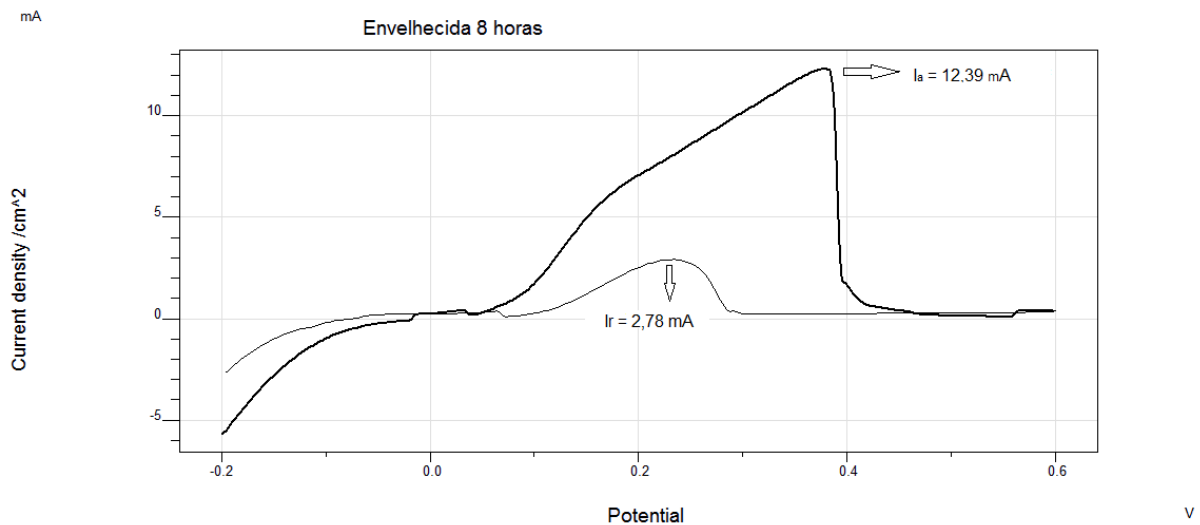


Figura 10 - Curvas de densidade de corrente por centímetro quadrado *versus* potencial, obtidas através do ensaio de DL-EPR na amostra envelhecida por 8 horas (Fonte: Autoria Própria).

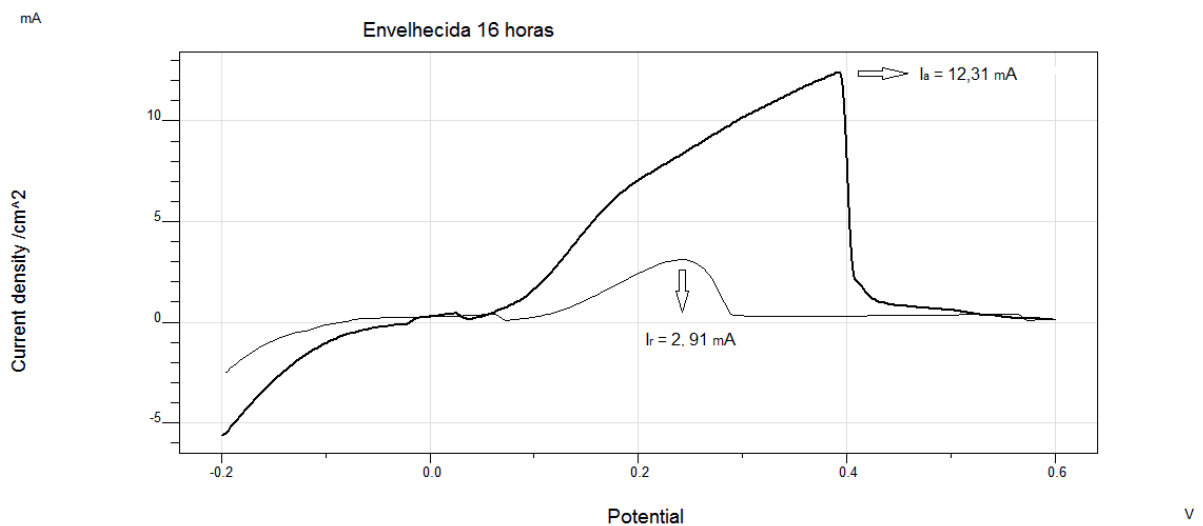


Figura 11 - Curvas de densidade de corrente por centímetro quadrado *versus* potencial, obtidas através do ensaio de DL-EPR na amostra envelhecida por 16 horas (Fonte: Autoria Própria).

A Tabela 2 demonstra os valores obtidos através da relação I_r/I_a de todas as amostras submetidas ao ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo. Vale ressaltar que a unidade utilizada no eixo das ordenadas referente à densidade de corrente é por unidade de área. Isto não interferiu nos valores obtidos através da relação, visto que a área da superfície de contato exposta na célula de corrosão é constante e igual a 0,567 cm². Esta área foi determinada através do diâmetro peça em contato com a solução e já foi computada no software durante os ensaios. Assim, o grau de sensitização foi determinado, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Determinação do grau de sensitização através da relação I_r/I_a .

Amostras	Densidade de corrente de ativação/ cm ² , I_a (mA)	Densidade de corrente de reativação/ cm ² , I_r (mA)	Grau de sensitização (I_r/I_a)	Classificação
Solubilizada	12,93	0,11	0,0085	Não sensitizado
4 horas	12,57	1,11	0,0883	Totalmente sensitizado
8 horas	12,39	2,78	0,2243	Totalmente sensitizado
16 horas	12,31	2,91	0,2364	Totalmente sensitizado

Fonte: Autoria própria

Viana et al. (2015) menciona que a norma ISO 12372 standard determina faixas de valores para a determinação do grau de sensitização através da relação I_r/I_a . Os autores relatam que para valores menores que 0,01, o aço é considerado não-sensitizado. Para valores entre 0,01 e 0,05 o aço é denominado parcialmente sensitizado. Por final, para valores acima de 0,05 são classificados com totalmente sensitizado.

Analisando os valores da tabela, constatou-se que apenas a amostra solubilizada foi classificada como não-sensitizada. Isto se deve ao fato da relação I_r/I_a da amostra solubilizada resultar em um valor menor que 0,01. Além disto, para suportar esta afirmação, a Figura 12 revela que o tratamento térmico de solubilização foi eficiente para eliminar a presença de possíveis precipitados ao longo dos contornos de grão. A Figura 8, que corresponde à amostra solubilizada após o DL-EPR, demonstra que a curva de reativação não apresentou nenhum pico

significativo de densidade de corrente, ou seja, não houve dissolução de carbonetos. Assim, é possível afirmar que o tratamento térmico de solubilização foi eficiente.

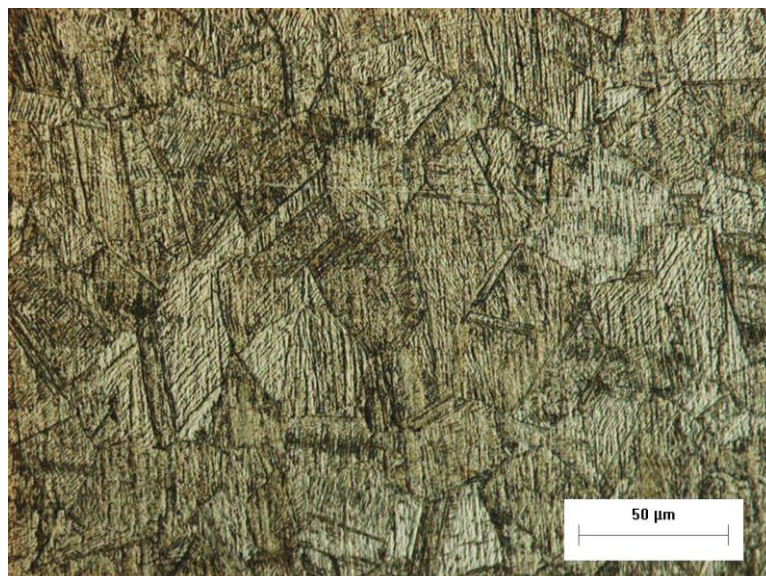


Figura 12 - Metalografia da amostra solubilizada após o ensaio de DL-EPR, analisada em um microscópio óptico com um aumento de 500 vezes (Fonte: Autoria Própria).

Por outro lado, as amostras submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento foram caracterizadas como totalmente sensibilizada. Todas as relações obtidas nos ensaios realizados nestes corpos de prova foram maiores do que 0,05. Conforme ilustram as Figuras 9-11, as amostras nestes estados (envelhecidas por 4, 8 e 16 horas, respectivamente), apresentaram maiores níveis de sensibilização, não apenas por causa da relação I_r/I_a , como constatado na Tabela 2, mas também pelo fato de ter ocorrido a formação de carbonetos de cromo em seus contornos de grão. Estes precipitados ficaram bem evidentes ao analisar as micrografias após a realização dos ensaios de DL-EPR. As imagens destes ensaios estão dispostas nas Figuras 13-15.

A Figura 13-a apresenta uma estrutura, que na qual, pode ser classificada como vala de acordo com relato de Serna (2006) e ASTM A 262 (1993). Isto se deve ao fato da microestrutura apresentar pelo menos um grão circundado por valas. Na Figura 13-b fica mais fácil de evidenciar a formação dessas valas.

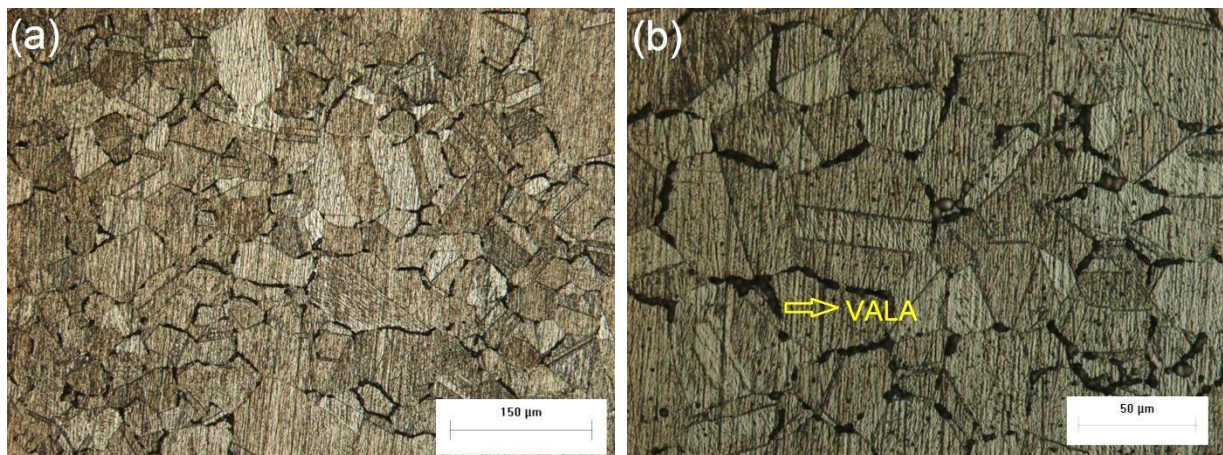


Figura 13 – Metalografia da amostra envelhecida por 4 horas após o ensaio de DL-EPR, analisada em um microscópio óptico ampliada em a) ampliada 200 vezes b) ampliada 500 vezes (Fonte: Autoria Própria).

Nas Figuras 14 e 15 ficou evidente que houve maior precipitação nos contornos de grão com o aumento do tempo de envelhecimento (8 e 16 horas), quando comparada com a Figura 13 (4 horas). O expressivo aumento das valas dispersas nas metalografias serve como suporte para esta afirmação, uma vez que essas valas foram formadas a partir da dissolução de carbonetos que ali estavam situados.

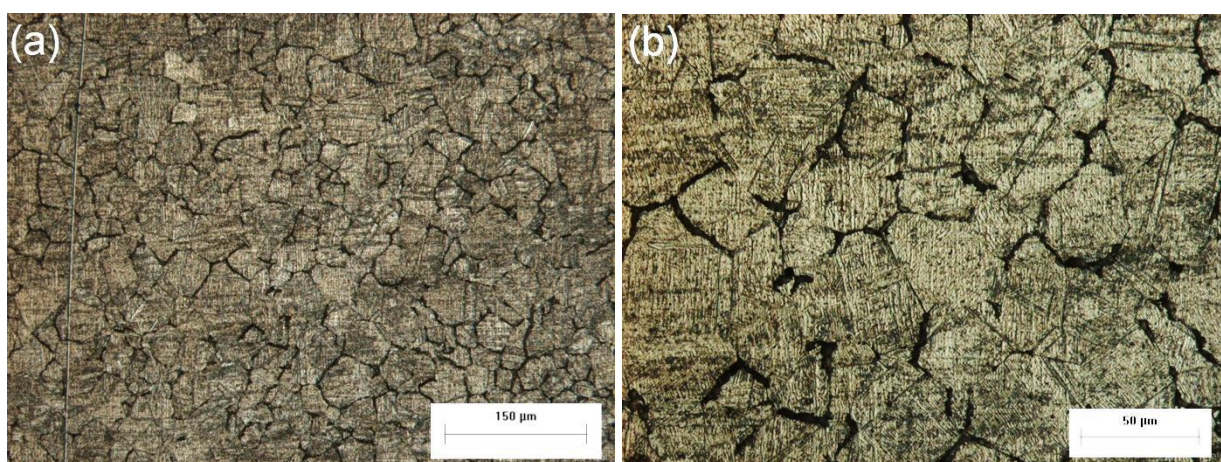


Figura 14 - Metalografia da amostra envelhecida por 8 horas após o ensaio de DL-EPR, analisada em um microscópio óptico ampliada em a) 200 vezes b) 500 vezes (Fonte: Autoria Própria).

Na Figura 15 é possível observar que a amostra tratada termicamente por 16 horas foi a que apresentou maior grau de sensitização, pois, resultou numa microestrutura quase que completamente circundada por valas. Estes resultados são concordantes com os valores obtidos através da relação I_r/I_a , demonstrados na Tabela 2.

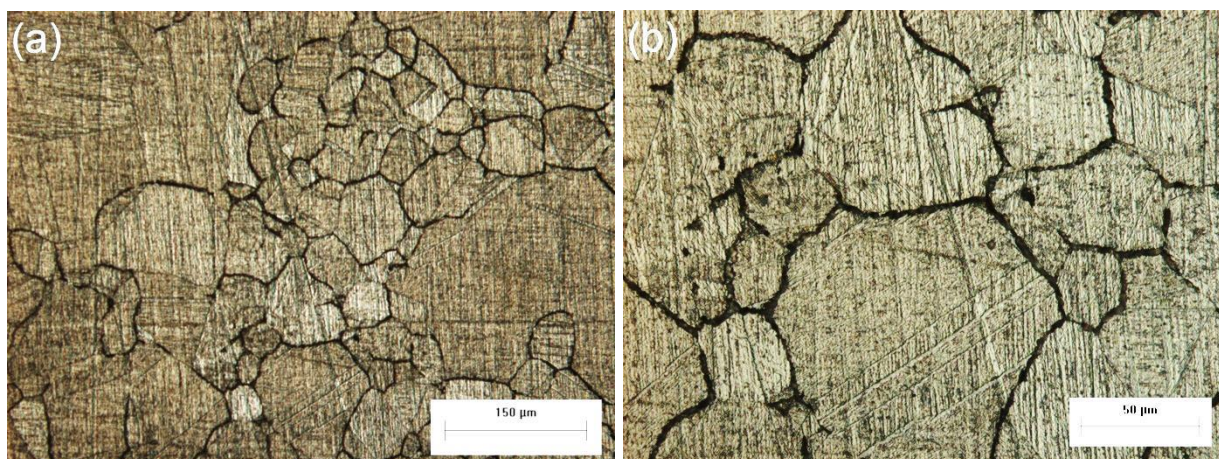


Figura 15 - Metalografia da amostra envelhecida por 16 horas após o ensaio de DL-EPR, analisada em um microscópio óptico ampliada em a) 200 vezes b) 500 vezes (Fonte: Autoria Própria).

O gráfico mostrado na Figura 16 ilustra este aumento significativo do grau de sensitização em porcentagem, proporcionado pela precipitação de carbonetos de cromo com o aumento do tempo de envelhecimento. Esta gráfico demonstra a corroboração entre as análises metalográficas aferidas após os ensaios DL-EPR, ilustradas nas Figuras 12-15 e os resultados obtidos através da relação I_r/I_a ilustrados na Tabela 2. Com a ajuda deste gráfico, também foi possível confirmar que o grau de sensitização se eleva com o tempo de envelhecimento para materiais susceptíveis a este fenômeno.

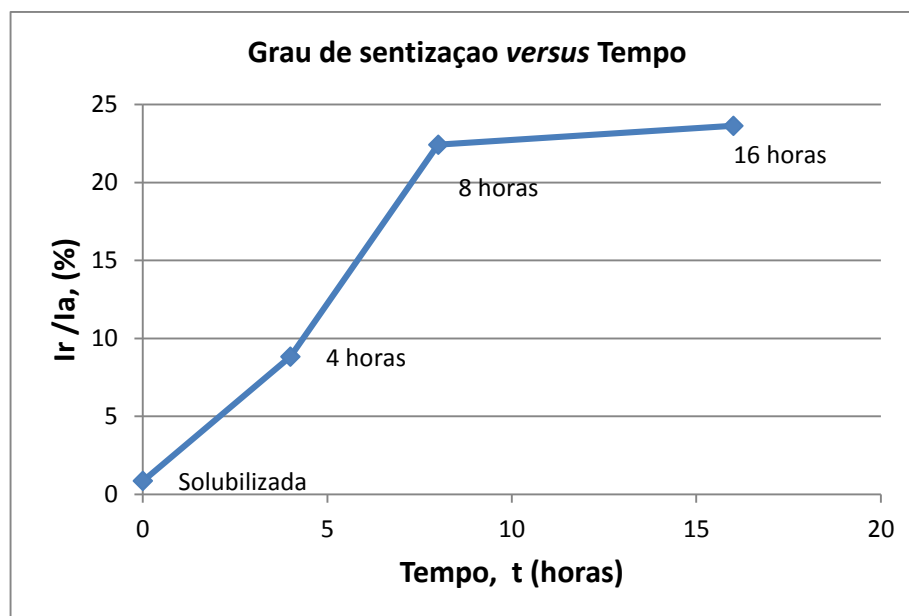


Figura 16 - Gráfico relacionando o grau de sensitização em porcentagem versus tempo de envelhecimento (Fonte: Autoria Própria).

4.2 Prática A da norma ASTM A 262.

A realização da prática A da norma ASTM A 262, foi um elemento imprescindível para dar credibilidade aos resultados obtidos nos ensaios de DL-EPR. As metalografias obtidas através da Prática A, que foram utilizadas para confrontar com as oriundas do ensaio de DL-EPR, estão representadas nas Figuras 17-20. Devido à qualidade das imagens do ensaio eletroquímico de reativação potenciodinâmica não se apresentar em uma forma nítida, não foi possível fazer uma análise crítica sobre as fases constituintes nessas amostras. Isto ocorreu porque o método determina que as amostras devam ser apenas lixadas e dispensa qualquer tipo de polimento. Entretanto, ainda foi possível observar a sensitização, pois, as amostras apresentaram um marcante e expressivo formato de vala conforme relatado por ASM (2004).

O fenômeno de sensitização também foi observado nas metalografias obtidas na prática A. Analisando as Figuras 18-20, também constatou-se a influência do tempo sobre a precipitação e consequente sensitização após os ataques eletrolíticos. As amostras envelhecidas por 8 e 16 horas mostraram claramente uma maior presença das valas provenientes da dissolução dos carbonetos distribuídas

por toda a microestrutura. Além disto, todas as 3 amostras (envelhecidas por 4, 8 e 16 horas) foram classificadas como valas, pois apresentaram mais de um grão cercado pelas valas.

Por outro lado, a microestrutura do corpo de prova em estado de fornecimento, ilustrada pela Figura 17, revela a ausência de qualquer precipitado de segunda fase. Isto também foi identificado ao se analisar uma amostra em estado de fornecimento através do DL-EPR.

Com isto, é possível afirmar que os ensaios de eletroquímicos de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo, apresentaram resultados coerentes e concordantes com os da prática A.

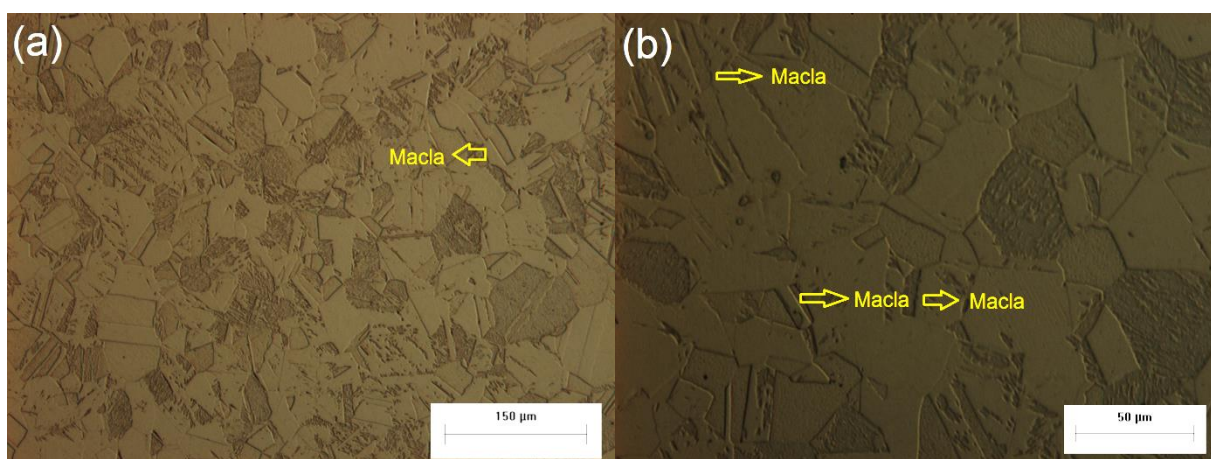


Figura 17 - Metalografia da amostra em estado de fornecimento, obtida após o ensaio de imersão seguindo a norma ASTM A262 - Prática A, analisada em um microscópio óptico com ampliação de a) 200 vezes b) 500 vezes (Fonte: Autoria Própria).

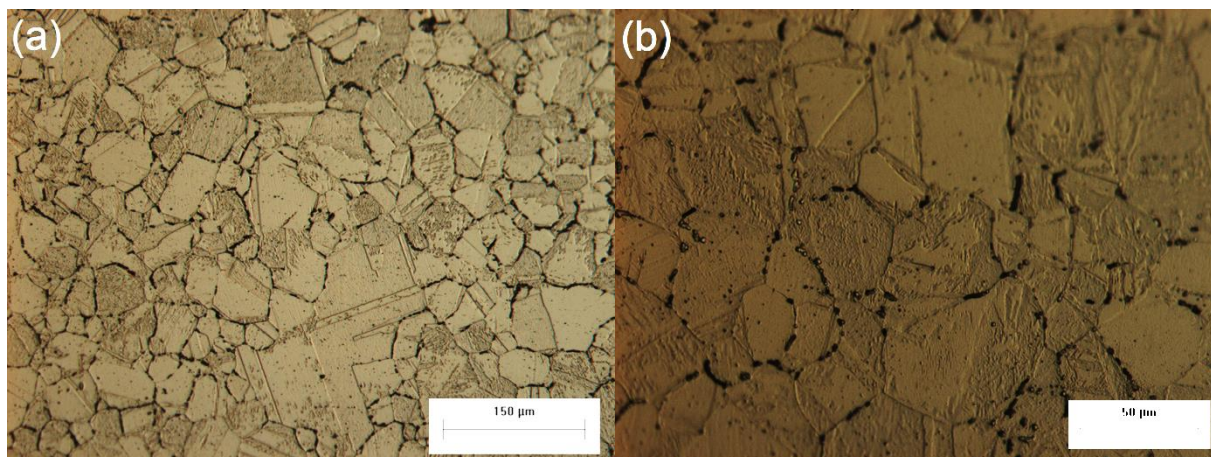


Figura 18 - Metalografia da amostra envelhecida por 4 horas, obtida após o ensaio de imersão seguindo a norma ASTM A262 - Prática A, analisada em um microscópio óptico com ampliação de a) 200 vezes b) 500 vezes (Fonte: Autoria Própria).

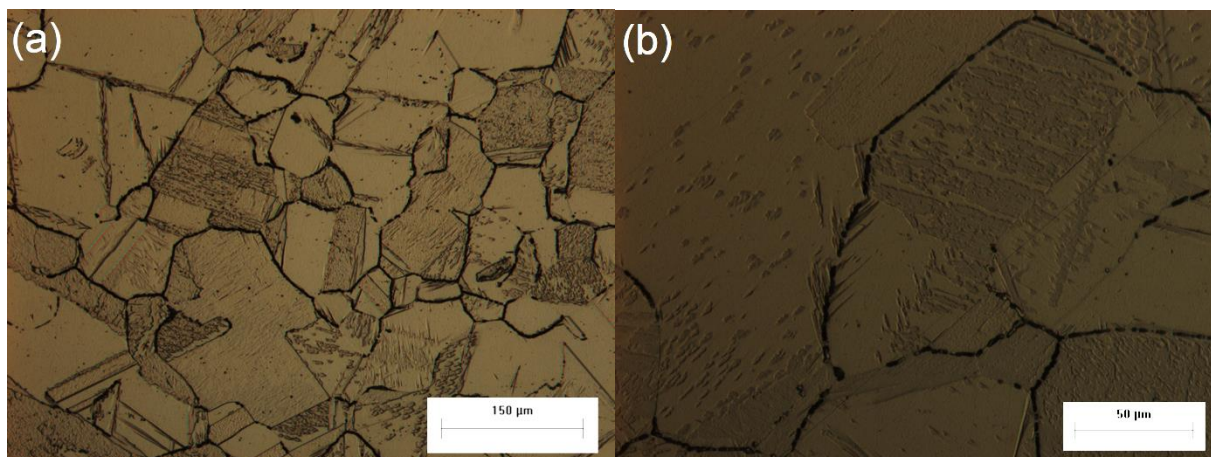


Figura 19 - Metalografia da amostra envelhecida por 8 horas, obtida após o ensaio de imersão seguindo a norma ASTM A262 - Prática A, analisada em um microscópio óptico com ampliação de a) 200 vezes b) 500 vezes (Fonte: Autoria Própria).

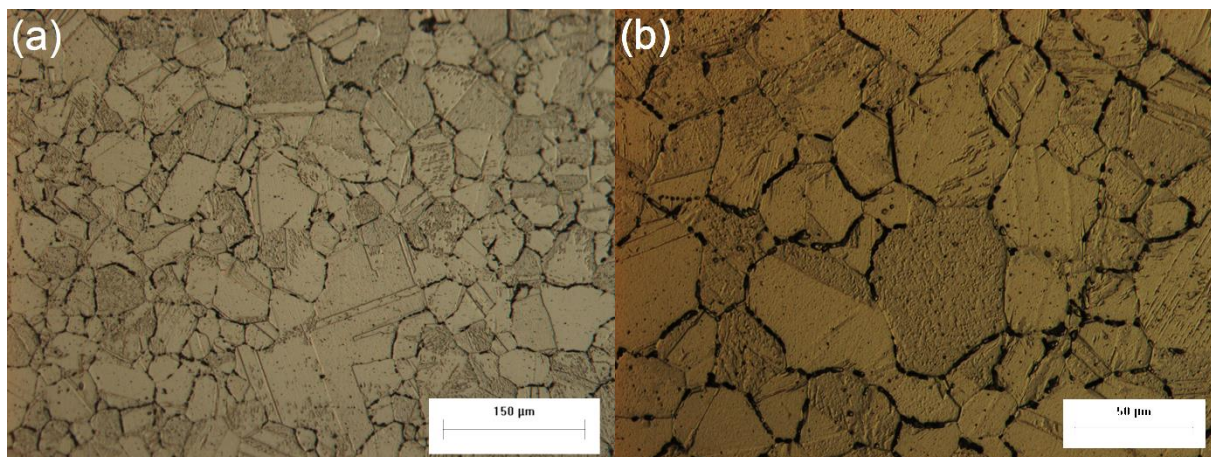


Figura 20 - Metalografia da amostra envelhecida por 16 horas, obtida após o ensaio de imersão seguindo a norma ASTM A262 - Prática A, analisada em um microscópio óptico com ampliação de a) 200 vezes b) 500 vezes (Fonte: Autoria Própria).

As imagens obtidas através da Prática A também foram determinantes para a classificação das fases presentes nas microestruturas.

As fases mais facilmente identificadas foram o material da matriz e os precipitados ao longo dos contornos. Segundo ASM (2004) essa classe de aço inoxidável (AISI 304), apresenta elementos estabilizadores da austenita, tais como: carbono, nitrogênio, níquel e manganês em uma quantidade suficiente para assegurar a presença desta fase em temperaturas ambiente. Além disto, ainda relata que os precipitados encontrados nesta classe de material para a temperatura utilizada no tratamento térmico de envelhecimento é do tipo $M_{23}C_6$.

Na Figura 17, também foi possível observar a presença de maclas nas amostras em estado de fornecimento.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, uma das propostas era avaliar a sensitização em diferentes tempos de envelhecimento. Através dos resultados obtidos, foi possível observar que o tratamento térmico de envelhecimento nas amostras solubilizadas e posteriormente envelhecidas por 4, 8 e 16 horas promoveu uma alta precipitação de carbonetos de cromo. Além disto, o método DL-EPR, demonstrou que o tempo de exposição ao tratamento térmico teve uma grande influência sobre o grau de sensitização nestes corpos de prova. Com base na relação I_r/I_a , observou-se que o grau de sensitização aumentou concomitantemente com o tempo de envelhecimento.

As micrografias aferidas após os ensaios de DL-EPR também demonstraram que houve aumento da quantidade de valas dispersas pela estrutura com o aumento do tempo de envelhecimento.

Todas as amostradas solubilizadas e envelhecidas posteriormente (4, 8 e 16 horas) foram classificadas como totalmente sensitizada. Por outro lado, apenas a amostra que foi somente solubilizada foi classificada como não-sensitizada.

As metalografias provenientes da Prática A da norma ASTM A 262 demonstraram o mesmo aumento na quantidade de valas dispersas pela estrutura com o tempo de envelhecimento. Com a corroboração entre os métodos da ainda mais credibilidade aos resultados obtidos pelo método DL-EPR.

O tipo de carboneto precipitado nos contornos de grão para o aço inoxidável AISI 304 tratado termicamente a 700°C é do tipo $M_{23}C_6$. Partindo do princípio que este aço possui vários elementos de liga estabilizadores da austenita, foi pressuposto que o material da matriz é austenítica. Além disto, foi possível observar a presença de maclas na estrutura do material em estado de fornecimento.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM – American Society for Testing and Materials. 1993. “*Standard Practical for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steel.*” ASTM A 262: 01-17.

ASTM – American Society for Testing and Materials. 1999. “*Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 e 304L Stainless Steels.*” ASTM G-108-94 3.02: 325-34.

CALLISTER, Jr.; WILLIAM D. Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais. 2ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. P. 518.

CHIAVERINI, V. (2002). Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. São Paulo: ABM.

DAVIS, J. R. ASM Specialty Handbook Stainless steels. ASM International, 1994.

EDGEMON, G.L. MAREK, M., WILSON, D.F., BELL., G.E.C. *Sensitization behaviour of alloy 800H as characterized by electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) technique. Corrosion*, V.50, n.12, p. 912-918, December 1994.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. (1989). *Corrosion Engineering* (3 ed.). New York: McGraw-Hill.

GENTIL, V. (1996). *Corrosão* (3 ed.). Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos.

Handbook, A. S. M. (2004). *Metallography and microstructures*. Edited by GF Vander Voort, ASM International, 9.

KRAUSS, G. (2005). *Steels. Processing, Structure and Performance*, ASM International.

Margarit-Mattos, I. C. P., Muri, P., Sousa, F. V. V., Assis, K. S., Rocha, A. C. & Mattos, O. R., (2014). *Experimental procedures and sensitization diagnostics of AISI304 steel by double loop electrochemical potentiodynamic reactivation method*. *Electrochimica Acta*, 124, 183-189.

MARTINS, J. I. F. P. A corrosão: a outra perspectiva de abordagem. *Corros. Prot. Mater.*, Vol. 31, N. 3-4, 2012.

Matula, M., Hyspecka, L., Svoboda, M., Vodarek, V., Dagbert, C., Galland, J., ... & Tuma, L. (2001). *Intergranular corrosion of AISI 316L steel. Materials characterization*, 46(2), 203-210.

NUNES, Laerce de Paula. Fundamentos de resistência à corrosão. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. p. 64.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L.C. Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestruturas e propriedades. Hemus Editora Limitada, S.P, 1994.

PONOSSIAN, Z. (1993). Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas (1 ed., p. 387). São Paulo: IPT.

ROBERGE, Pierre R. Handbook of Corrosion Engineering. EUA: McGraw-Hill, 1999.

Serna-Giraldo, C. A. (2006). Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização. Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização.

Viana, P. R. P., Venturini, L., & Souza, Y. S. (2015). *Intergranular Corrosion of AISI 304 Heat Treated at 800 C Varying Range Times*. J. Chem, 9, 262-268.

WOLYNEC, S. (2003). Técnicas Eletroquímicas em Corrosão (1 ed., p. 175). São Paulo: Edusp.