CARLOS AUGUSTO SERNA-GIRALDO

**Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico
UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de
tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo
2006

A mi familia: mi papá Alfonso, mi mamá Clara; mis hermanos: Beatriz, Arturo, Cecilia, Mario, Claudia, Estela, Diego; mis cuñados (as): Alonso, Nelson, Miriam, Mabel; mis sobrinos (as): Diana, Ana Maria, Susana, David, Andrés, Mateo, Natalia, Sebastian, Santiago, Katerine, David, Juan Diego y los que vendran...

A Hilda, por su compañía, amor y comprensión en esta etapa de mi vida.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros pela orientação, dedicação, compreensão, incentivo e confiança depositada para que eu pudesse realizar estudos de pós-graduação no Brasil. MUCHAS GRACIAS!!!

A CAPES pelo auxílio econômico concedido mediante bolsa de doutorado.

A minha irmã Mestra Claudia Patricia Serna Giraldo pelo seu incentivo e motivação na realização dos estudos de doutorado e a meu cunhado Mestre Nelson Antonio Vanegas Molina pela acolhida na sua casa aqui, no Brasil.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Maganabosco pela ajuda no trabalho experimental e na discussão do trabalho.

Ao pessoal técnico do Laboratório de Materiais da FEI pela colaboração na realização dos tratamentos térmicos e preparação dos corpos-de-prova.

A Dr. Clarice Kunioshi e Vinicius Freire pela amizade e análise dos corpos-de-prova no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Ao Prof. Dr Nelson Baptista de Lima pela colaboração na utilização do difratômetro de raios X no IPEN.

A meus colegas do laboratório de processos eletroquímicos: Rodrigo, Maria do Carmo, Alexandra, Maria Luisa, Leila, Tatiana e prof. Silvio pela ajuda e colaboração recebida.

Ao senhor Antonio Livio da Silva Nunes pela sua amizade e colaboração no desenvolvimento experimental desta pesquisa.

Ao pessoal do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: Cláudio Roberto dos Santos, Ivo de Macedo Gomes, Maria Cristina Biasoli, Valquiria Justo e demais funcionários.

À bibliotecária Clélia de Lourdes Lara Meguerditchian e ao senhor Gilberto Martins, pelo fundamental trabalho na procura de informação.

A meus colegas e amigos de pós-graduação: Adriana Gómez, Clara Herrera, Diana López, Pilar, Francisco do Santos (in memoriam), Wanderson Santana, Carlos Mario Garzón, Gustavo Cueva, Adolfo Pihilluaman, Modesto Hurtado, Adonias, John Alexander Cifuentes, Shang Xiaogang, Osvaldo, Alessandra, Joelmir de Sousa, Alberto, Leonardo Villabon, Doris Villabuena, Pablo, Risomá Chaves, Eliseu Evangelista de Oliveira.

A Claudia Patricia Ossa Orozco pela amizade e ajuda incondicional, obrigado amiga!!!!!!

A meus colegas e amigos em Colômbia por sua importante motivação. A meu compadre Miguel Jaramillo, Lilia, Daniel e Samuel.

A ACESITA pela doação do material e a todos os que de uma ou outra maneira contribuíram para a realização desta tese.

RESUMO

SERNA-GIRALDO, C. A. Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensitização. 2006. 197f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Os aços inoxidáveis ferríticos são susceptíveis à corrosão intergranular após resfriamento rápido a partir de 950°C. A teoria de empobrecimento no teor de cromo nas vizinhanças do carboneto e/ou nitreto, precipitados nos contornos de grão, é o mecanismo mais aceito para descrever este fenômeno. O presente trabalho avalia o efeito dos tratamentos isotérmicos na resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000, utilizando o método de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR). As amostras foram solubilizadas a 1200°C e posteriormente tratadas isotermicamente a temperaturas entre 500°C e 700°C, por tempos de 5 minutos a 16 horas. O ensaio DL-EPR foi realizado em solução 0,5M H₂SO₄ com velocidade de varredura de 1,67 mV/s. As amostras foram examinadas em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura após ensaio DL-EPR, Práticas W e X da norma ASTM A763 e ataque metalográfico com reagente Vilella. Foram obtidos diferentes valores de grau de sensitização em função do tempo de tratamento isotérmico. Análises por difração de raios X, sobre resíduos extraídos quimicamente identificaram precipitação de nitretos e de carbonetos de cromo, Cr₂N e Cr₂₃C₆, respectivamente. As temperaturas de 550°C e 600°C mostraram dois máximos de grau de sensitização em função do tempo, por isso este processo de sensitização foi denominado de *dupla sensitização*. A partir dos resultados obtidos: grau de sensitização DL-EPR, exame microestrutura e difração de raios X, o presente trabalho propõe o seguinte mecanismo para explicar a *dupla sensitização*: (Etapa 1) no resfriamento da temperatura de solubilização são precipitados nos contornos de grão fases ricas em cromo; (Etapa 2) os tratamentos isotérmicos geram uma fina precipitação de Cr₂N nos contornos de grão sobre os precipitados formados na Etapa 1; (Etapa 3) esses precipitados são posteriormente dissolvidos o que permite (Etapa 4) uma nova precipitação de Cr₂N e Cr₂₃C₆ nos contornos de grão e (Etapa 5) finalmente tem-se o processo de crescimento, coalescimento e recuperação final. A recuperação total da resistência à corrosão intergranular foi obtida após tratamentos isotérmicos realizados a 650°C por tempos maiores que 20 minutos e a 700°C a partir de 5 minutos. O trabalho confirma que tanto os fenômenos de precipitação, sensitização e recuperação são controlados

pela difusão do cromo na ferrita. Tal confirmação foi possível a partir de análises da solução da segunda lei de Fick e gráficos de Arrhenius, construídos a partir do ensaio DL-EPR e dos exames microestruturais, os quais indicaram uma energia de ativação de precipitação com valor de 255 kJ/mol (219 kJ/mol é o valor da energia de ativação para difusão do cromo na ferrita encontrado em literatura (ARAI; TAKEDA; ARATA, 1987; WOLFE; PAXTON, 1964)).

Palavras-chave: Aços inoxidáveis ferríticos. UNS S43000. Método de reativação eletroquímica potenciodinâmica. Corrosão intergranular. Sensitização.

ABSTRACT

SERNA-GIRALDO, C. A. **Resistance of intergranular corrosion of UNS S43000 ferritic stainless steel: evaluate for electrochemical potentiodynamic reactivation test, effect of heat treatment and sensitization mechanism.** 2006. 197f. Thesis (Doctoral) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Ferritic stainless steels are prone to intergranular corrosion following quick cooling from 950°C. The explanation based on chromium impoverishment near the carbides and/or nitrides precipitated in the grain boundaries is the most accepted to describe the observations. This work study the effects of heat treatments on the resistance to intergranular corrosion of the UNS S43000 ferritic stainless steel, using the Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation test (DL-EPR). Specimens have been solution annealed at 1200°C followed by isothermal holding at temperatures between 500°C and 700°C, for times of 5min up to 16h. The DL-EPR test was made in a 0,5M H₂SO₄ solution using scan rate of 1,67 mV/s. The specimens were observed by optical microscope and scanning electron microscope after DL-EPR test, Practices W and X (ASTM A763) and metallographic etch with Vilella reagent. Different degrees of sensitization were obtained for different isothermal holding time. X rays diffraction of extracted precipitates identified chromium nitrides and chromium carbides, Cr₂N and Cr₂₃C₆. The temperatures of 550°C and 600°C produced two maxima in the curves of degree of sensitization as function of time; the process was named *double sensitization*. From the results of degree of sensitization DL-EPR, microstructural examination and X rays diffraction, this work proposes the following mechanism to explain *double sensitization*: (1st stage) during cooling from the solution annealing temperature there is grain boundary precipitation of chromium rich phases; (2nd stage) the isothermal treatments produce a fine grain boundary precipitation of Cr₂N on the precipitates formed in the 1st stage; (3rd stage) increasing the time, these precipitates are dissolved, allowing for a (4th stage) new grain boundary precipitation of Cr₂N e Cr₂₃C₆; finally (5th stage) there is growth, coalescence and recovery. Total recovery of intergranular corrosion resistance was achieved, isothermically at 650°C for times longer than 20min and at 700°C for times longer then 5min. Precipitation, sensitization and recovery are controlled by diffusion of chromium in ferrite. This conclusion was based on analysis of solution of Fick's second law and Arrhenius plots constructed with DL-EPR data and microstructural observations. The calculus of the experimental energy of activation for precipitation produced a value of 255kJ/mol (energy of activation for chromium

diffusion in the ferrite reported by Arai, Takeda and Arata (1987) and Wolfe and Paxton (1964) is 219kJ/mol).

Keywords: Ferritic stainless steel. UNS S43000. Electrochemical potentiodynamic reactivation test. Intergranular corrosion. Sensitization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Diagrama de fases Fe-Cr com indicação de uma liga com 17%Cr (CAMPBELL, 1992)	30
Figura 3.2. Efeito do carbono e nitrogênio no campo austenítico do diagrama Fe-Cr (STREICHER, 1973)	31
Figura 3.3. Porcentagem de ferrita e austenita em equilíbrio em função da temperatura para um aço UNS S43000 (17,5%Cr) com diferentes teores de carbono e nitrogênio (CASTRO; TRICOT, 1964a)	32
Figura 3.4. Diagrama TTT para o aço inoxidável ferrítico UNS S43000 com 17,3%Cr e 0,045%C. Material aquecido inicialmente a 1100°C por 30 minutos, seguido de tratamentos isotérmicos em temperaturas mais baixas (1000°C – 450°C) (CASTRO; TRICOT, 1964b)	33
Figura 3.5. Perfil de concentração do cromo nas vizinhanças do carboneto $M_{23}C_6$ no contorno de grão do aço inoxidável austenítico 316L, após tratamento térmico de sensibilização. Na figura também estão apresentadas as barras de erros e a composição nominal da liga, indicada à esquerda das figuras (HALL; BRIANT, 1984)	40
Figura 3.6. Perfil de cromo do material não sensibilizado (LEE et al., 1985)	40
Figura 3.7. Perfil de cromo para o material sensibilizado (LEE et al., 1985)	41
Figura 3.8. Perfil de cromo para o material recuperado (LEE et al., 1985)	41
Figura 3.9. Curvas TTP e TTS para o aço inoxidável austenítico UNS S30400. Curva TTS determinada por teste de Strauss (FOLKHARD, 1988). Curvas 1 e 4: curvas que caracterizam o tempo de incubação para a precipitação de carboneto de cromo ($M_{23}C_6$) em baixas temperaturas (curva 1) e altas temperaturas (curva 4). Curva 2: curva que representa o mesmo empobrecimento no teor de cromo. Linha 3: Temperatura de solubilidade (T_L) do carbono na austenita. T_c : Maior temperatura na qual ocorre a corrosão intergranular. t_{min} : tempo mínimo para ocorrer corrosão intergranular	43
Figura 3.10. Curvas TTP e TTS para aços inoxidáveis austenítico e ferrítico com teores de cromo equivalentes e mesmos teores de carbono (FOLKHARD, 1998)	44
Figura 3.11. Seção transversal da estrutura gerada após ataque em ácido oxálico (COWAN II, TEDMON, 1973)	49
Figura 3.12. Faixa de potenciais de corrosão onde atuam os ensaios de imersão e sua relação com a determinação da região empobrecida em cromo em aços inoxidáveis austeníticos (COWAN II, TEDMON, 1973)	53
Figura 3.13. Curvas de polarização dos aços com 17%Cr e 10%Cr em solução em ebulição 50% H_2SO_4 indicando a faixa de potenciais estabelecidos quando há adição de $CuSO_4.5H_2O$ ou $Fe_2(SO_4)_3$ (LEE, 1983)	53

Figura 3.14. Curva de polarização anódica típica para aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico apresentando passivação (SEDRIS, 1996) 56

Figura 3.15. Curvas de polarização anódica do ferro e cromo puro e de ligas binárias Fe-Cr em solução H_2SO_4 a 25°C (COWAN II; TEDMON, 1973) 58

Figura 3.16. Curvas de polarização anódica experimentais de vários aços inoxidáveis austeníticos Cr-Ni solução 40% NaOH a temperatura ambiente (WEST, 1986).

Aço A: 18Cr-25Ni-3Mo (austenita); 1150°C têmpera na água.

Aço B: 35Cr-30Ni (austenita + ferrita); 1250°C têmpera na água.

Aço C: 20Cr-12Ni-3Mo (austenita + fase sigma); 1050°C têmpera na água, 1 h a 500°C .

Aço D: 33Cr (ferrita + fase sigma + Cr_7C_3); 1150°C têmpera na água, 400 h a 650°C . 59

Figura 3.17. Curvas de polarização anódica do aço inoxidável com 18%Cr; 12%Ni; 0,08%C; 1,22%Si solubilizado (1 hora a $1065\text{--}1095^\circ\text{C}$) e sensibilizado (25 horas a 675°C após solubilização) numa solução 1N H_2SO_4 a 25°C (ROCKEL, 1971) 60

Figura 3.18. a) Curvas de polarização potencioestática em solução 1N H_2SO_4 a 25°C para o aço UNS S43000 (17%Cr, 0,5%Ni), liga Fe-16%Cr e níquel puro. b) Curva de polarização potenciodinâmica mostrando o efeito do pré-tratamento catódico em solução 1N H_2SO_4 a 25°C . Curva 1 sem tratamento catódico a $-0,8V_{\text{ECS}}$. Curva 2 com 30 minutos de pré-tratamento catódico. Curva 3 com 60 minutos de pré-tratamento catódico (ROCKEL, 1971) 61

Figura 3.19. Curva de polarização potenciodinâmica do aço UNS S43000 (RIGGS, 1975) 61

Figura 3.20. Diagrama esquemático do ensaio eletroquímico SL-EPR (MAJIDI; STREICHER, 1986) 63

Figura 3.21. Diagrama esquemático do ensaio DL-EPR (MAJIDI, STREICHER, 1986) 65

Figura 3.22. Diagrama esquemático do ensaio S-EPR (MAJIDI; STREICHER, 1986) 66

Figura 3.23. Curvas obtidas após ensaio SL-EPR em diferentes tipos de aços inoxidáveis ferríticos em solução de H_2SO_4 a 30°C . Demais condições indicadas nos gráficos. a) UNS S43000; b) UNS S44600; c) UNS S43400; d) UNS S44400 (LEE, 1986) 68

Figura 3.24. Curvas SL-EPR experimentais de aços inoxidáveis ferríticos com 40% de cromo e baixo teor de elementos intersticiais (TULLMIN et al, 1990).

Liga 1: 40,2%Cr; 0,01%C; 0,003%N. Liga 3: 38,5%Cr; 0,01%C; 0,003%N; 1,86%Ni. Liga 5: 37,98%Cr; 0,005%C; 0,0182%N; 1,81%Ni; 2,13%Mo. Liga 7: 39,2%Cr; 0,005%C; 0,006%N; 1,99%Ni; 2,15%Mo. 68

Figura 3.25. Curva obtida pelo ensaio DL-EPR para um aço tipo 405 (12%Cr) na condição solubilizada com estrutura completamente ferrítica em solução 0,1M H_2SO_4

+ 50 ppmKSCN (FRANGINI; MIGNONE, 1992)	70
Figura 3.26. Resultados obtidos após a) ensaio de perda de massa e b) ensaio DL-EPR para o aço tipo 409L mostrando duas faixas de temperaturas em que ocorre sensibilização (JOE; KIM, 1999)	71
Figura 3.27. Potencial de passivação de ligas Fe-Cr em solução 0,5M H ₂ SO ₄ (PISTOTIUS; COETZEE, 1996)	74
Figura 4.1 Esquema de arranjo experimental para os ensaios DL-EPR e Prática W (MAGRI, 1995)	80
Figura 5.1. Micrografias do material tal como recebido. a) (MO) Observa-se a microestrutura de grãos de ferrita recristalizados, com leve orientação devida aos processos anteriores de laminação. b) (MO) Detalhe da micrografia a). Nota-se estrutura de grãos recristalizados de ferrita com carbonetos dispersos pela matriz. c) (MEV) Observam-se os precipitados dispersos na matriz ferrítica (presumivelmente carboneto tipo M ₂₃ C ₆). d) (MEV) Detalhe da micrografia c). Observa-se a morfologia dos precipitados vistos com maior aumento. Ataque: Vilella	83
Figura 5.2. Micrografias após tratamento térmico a 1200°C por 20 minutos (solubilizado). a) (MO) Nota-se microestrutura de grãos de ferrita recristalizados. b) (MO) Detalhe da micrografia a) mostrando região do contorno de grão. c) (MEV) Nota-se precipitação fina e contínua nos contornos de grãos ferríticos. d) (MEV) Nota-se, com maior aumento, a morfologia do precipitado de contorno de grão. Ataque: Vilella	85
Figura 5.3. Micrografias após Prática W para a amostra na condição solubilizada. a) Aspecto geral do ataque. b) Detalhe da micrografia a): observa-se ataque em alguns contornos de grão (estrutura tipo vala) e outros com ausência de ataque (estrutura tipo degrau)	86
Figura 5.4. Micrografias após Prática W para diversos tempos a 500°C. Observam-se estruturas completamente ferríticas e contornos de grão apresentando estrutura tipo vala e degrau	87
Figura 5.5. Micrografias após Prática W para diversos tempos a 550°C. Observam-se estruturas completamente ferríticas, apresentando degraus e valas nas regiões de contornos de grão, sendo que para tempos superiores a 3 horas os grãos são completamente circundados por valas	89
Figura 5.6 Micrografias após Prática W para diversos tempos a 600°C. Observam-se estruturas completamente ferríticas e ataque nos contornos de grão. Em 5 minutos ainda é possível encontrar degraus e valas nos contornos de grão; a partir de 10 minutos todos os grãos são circundados por valas, sendo que a partir de 20 minutos há um ataque intenso no interior dos grãos. As micrografias para os tempos de 90 minutos, 2 horas, 4 horas e 8 horas, não estão apresentadas aqui, pois de 20 minutos a 16 horas a morfologia observada é a mesma	90
Figura 5.7. Micrografias após Prática W para diversos tempos a 650°C. Observam-se	

estruturas ferríticas e ataque generalizado no interior e nos contornos de grão. A partir de 10 minutos o ataque no interior dos grãos é intenso e permanece assim até 16 horas (amostras tratadas por 20 minutos, 40 minutos, 90 minutos, 2 horas, 3 horas e 4 horas apresentam a mesma microestrutura) 91

Figura 5.8. Micrografias após Prática W para diversos tempos a 700°C. Observa-se estrutura ferrítica, valas em contornos de grão e forte ataque generalizado por toda a extensão do material. Exatamente a mesma microestrutura é observada nas amostras para os tempos de: 20 minutos, 40 minutos, 90 minutos, 2 horas, 3 horas, 4 horas 92

Figura 5.9. Curvas de polarização cíclica, obtidas no ensaio DL-EPR para o material solubilizado a 1200°C por 20 minutos em solução 0,5M H₂SO₄ 94

Figura 5.10. Curvas de polarização cíclica obtidas no ensaio DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ para o tratamento isotérmico a 500°C e tempos de 3, 16 e 64 horas. Nota-se o maior valor de i_r para o tempo de 64 horas 96

Figura 5.11. Curvas de polarização cíclica obtidas no ensaio DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ para o tratamento isotérmico a 550°C e tempos de 20 minutos, 2 horas e 8 horas. Nota-se o maior grau de sensitização para o tempo de 8 horas 97

Figura 5.12. Curvas de polarização cíclica obtidas no ensaio DL-EPR para o tratamento isotérmico a 600°C e tempos de 10 minutos e 2, 4 e 16 horas. As curvas apresentam diferentes valores de i_r e $i_{2máx}$ 98

Figura 5.13. Curvas de polarização cíclica obtidas no ensaio DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ para o tratamento isotérmico a 650°C e tempos de 5 minutos e 16 horas . 99

Figura 5.14. Curva de polarização cíclica obtida no ensaio DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ para o tratamento isotérmico realizado a 700°C por 90 minutos. Nota-se ausência da corrente anódica no processo de reativação 100

Figura 5.15. Variação do grau de sensitização (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 500°C 102

Figura 5.16. Variação do grau de sensitização (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 550°C 103

Figura 5.17. Variação do grau de sensitização (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 600°C 104

Figura 5.18. Variação do grau de sensitização (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 650°C 106

Figura 5.19. Variação do grau de sensitização (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 700°C. (Notar que nas figuras anteriores a escala de GS variou 0 a 0,14, as vezes 0 a 0,12 e 0 a 0,4 e, nesta figura a escala varia de 0 a 0,0025) 107

Figura 5.20. Micrografia apresentando precipitados finos nos contornos após

tratamento isotérmico a 500°C por 5 minutos	108
Figura 5.21. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 500°C por 40 minutos	109
Figura 5.22. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 500°C por 16 horas. a) Observam-se precipitados nos contornos de grão. Em b): detalhe de a), onde se nota duas formas distintas de precipitados: uma de aspecto mais granuloso (região central) e outra mais compacta ...	109
Figura 5.23. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 500°C por 32 horas	110
Figura 5.24. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 500°C por 64 horas. Observa-se alteração da morfologia dos precipitados comparativamente ao tratamento por 16 horas	110
Figura 5.25. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 550°C por 40 minutos	111
Figura 5.26. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 550°C por 2 horas. Observa-se em: a) e b) precipitados na região de contornos de grão	111
Figura 5.27. Micrografia mostrando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 550°C durante 3 horas. Notam-se regiões com intensa precipitação nos contornos de grãos ferríticos	112
Figura 5.28. Micrografias mostrando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 550°C durante 8 horas. Notam-se regiões com intensa precipitação nos contornos de grãos ferríticos	112
Figura 5.29. a) Micrografias mostrando precipitados nos contornos de grãos após tratamento isotérmico a 550°C durante 16 horas. Notam-se em a) regiões com intensa precipitação nos contornos dos grãos e em b) são observados, com maior aumento, estes precipitados	113
Figura 5.30. a) Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 10 minutos. Em b): detalhe de a): nota-se a formação de duas regiões distintas de precipitados: uma central e outra mais espessa e compacta ao redor desta. Notam-se ainda precipitados dispersos	115
Figura 5.31. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 20 minutos. A estrutura é semelhante a da figura 5.31. No entanto, em b) observa-se uma região já apresentando dissolução parcial	115
Figura 5.32. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 600°C por 40 minutos. Observa-se em a) e b) precipitados nos contornos e no interior dos grãos. Nota-se a ausência da camada espessa de precipitados observada em tempos anteriores de tratamento: o que sugere sua dissolução	116

- Figura 5.33. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 90 minutos. Observa-se em a) precipitados não contínuos nos contornos de grão e precipitação no interior dos grãos. Em b) são observados grãos onde há novamente precipitados formando-se próximo aos contornos de grão 116
- Figura 5.34. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 2 horas. São observados precipitados contínuos e não contínuos nos contornos de grão a) e b), além do início de nova precipitação nas regiões próximas do contorno. Também há precipitados intragranulares 117
- Figura 5.35. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 3 horas. São observados precipitados nos contornos de grão e nas proximidades em a) e b), além de precipitados intragranulares. Nota-se que a precipitação iniciada em tempos anteriores (figura 5.34) agora tende a formar uma camada mais espessa 117
- Figura 5.36. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 4 horas em a) e b). Nota-se que a nova precipitação intensifica-se comparativamente à condição de 3 horas de tratamento (figura 5.35), notando-se com clareza uma faixa espessa de precipitados 118
- Figura 5.37. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 8 horas. Observa-se em a) e b) que a faixa espessa de precipitados observados anteriormente dá lugar a precipitados relativamente grosseiros e não contínuos nos contornos de grão, típico de processo de crescimento e coalescimento 118
- Figura 5.38. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 16 horas a) e b). Nesta condição observam-se precipitados não contínuos nos contornos de grão e precipitados menores nas proximidades 119
- Figura 5.39. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 650°C por 5 minutos. Observa-se em a) precipitação inicial e nova precipitação nos contornos de grão. Em b) observam-se precipitados não contínuos no próprio contorno de grão e espessa precipitação sobre as regiões do contorno de grão 120
- Figura 5.40. Micrografias apresentando precipitação após tratamento isotérmico a 650°C por 20 minutos. Observa-se em a) e b) precipitados não contínuos nos contornos de grão e precipitados na matriz ferrítica 120
- Figura 5.41. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 650°C por 2 horas. Observa-se em a) e b) a presença de precipitados não contínuos 121
- Figura 5.42. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 650°C por 4 horas. Observa-se precipitados não contínuos nos contornos de grão e precipitados intragranulares na matriz ferrítica (micrografias a) e b) 121

Figura 5.43. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 650°C por 16 horas (micrografias a) e b)	122
Figura 5.44. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C por 5 minutos. Observa-se em a) e b) precipitados intergranulares em toda a extensão dos contornos de grão e precipitados intragranulares distribuídos uniformemente na matriz	123
Figura 5.45. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C durante 40 minutos. Observa-se em a) e b) precipitados em toda a extensão dos contornos de grão e precipitados intragranulares distribuídos na matriz ferrítica	123
Figura 5.46. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C por 2 horas. Observa-se em a) e b) precipitados intergranulares	124
Figura 5.47. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C por 4 horas. Em a) são observados precipitados não contínuos em toda a extensão dos contornos de grão e em b) se observa o tamanho e morfologia destes precipitados. Nota-se precipitação na matriz ferrítica	124
Figura 5.48. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C durante 8 horas. Observa-se em a) e b) precipitados intergranulares com maior tamanho e precipitados intragranulares na matriz ferrítica	125
Figura 5.49. Micrografias mostrando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C durante 16 horas. Observa-se em a) e b) precipitados intergranulares com maior tamanho	125
Figura 5.50. Difratogramas característicos do aço UNS S43000 após a) solubilizados a 1200°C – 20 minutos b) 600°C – 10 minutos e c) 700°C – 16 horas. Notam-se em todos eles, os picos característicos da ferrita	127
Figura 5.51. Variação do potencial de corrosão em função do tempo de imersão para o aço UNS S43000 em solução 0,5M H ₂ SO ₄ após diferentes condições de tratamento térmico	128
Figura 5.52. Variação do grau de sensitização (GS) e taxa de corrosão para o aço UNS S43000 a 600°C	131
Figura 5.53. Micrografias mostrando o ataque gerado após ensaio de imersão em aço inoxidável ferrítico UNS S43000. Observa-se o ataque nos contornos de grão e no interior dos grãos, além de queda de grãos, o que gera a grande perda de massa registrada no ensaio. Condição 600°C – 5 minutos	132
Figura 5.54. Micrografias após ensaio de imersão mostrando ataque geral no grão e uma rede continua de precipitados nos contornos dos grãos, os quais são presumivelmente carbonetos e/ou nitretos de cromo em amostras com tratamento isotérmico a 600°C – 5 minutos	133

Figura 5.55. Microestrutura após ensaio de imersão da condição 600°C – 20 minutos. Observa-se a amplitude e profundidade das valas nos contornos de grão e ausência de grãos, o que proporciona uma maior perda de massa e conseqüente maior taxa de corrosão	133
Figura 5.56. Microestrutura da condição 600°C – 40 minutos. Observam-se valas amplas e profundas nos contornos de grãos ferríticos. Pode se notar também a falta de grãos e o deslocamento produzido pelo ataque da solução	134
Figura 5.57. Microestrutura da condição 600°C – 8 horas após ensaio de imersão. Ataque intenso nos contornos de grão onde são observadas valas amplas e profundas. Também são observadas regiões onde ocorreu queda de grãos	134
Figura 5.58. Microestrutura da condição 600°C – 16 horas após ensaio de imersão. Observa-se ataque diferenciado nos contornos de grão. Alguns grãos apresentam valas mais amplas e profundas e outros, valas mais rasas	135
Figura 5.59 Microestrutura de corpos-de-prova que apresentaram boa resistência à corrosão intergranular após ensaio de imersão. a) Condição 650°C – 10 minutos. observam-se os grãos de ferrita e ataque diferenciado nos contornos de grão onde se pode observar regiões onde há valas amplas e profundas e regiões onde as valas são rasas. Em b) observa-se um grão de ferrita circundado por valas pouco profundas para o corpo-de-prova tratado isotermicamente a 700°C – 16 horas	135
Figura 6.1. Precipitado rico em cromo no contorno de grão observado no MET para a condição solubilizada (a) e os respectivos espectros de difração de raios X do precipitado (b) e da matriz (c). O Apêndice D apresenta informação do procedimento experimental na preparação da lâmina fina	139
Figura 6.2. Micrografias após Prática W observadas em MEV a) 500°C-64 h: valas e contorno de grão sem ataque; b) 600°C-16h: valas e ataque generalizado da matriz	143
Figura 6.3. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,5M H ₂ SO ₄ para o material solubilizado (a). Microestrutura resultante do ensaio DL-EPR observada no MEV (b): observam-se regiões de contornos de grão com ataque intergranular e regiões livres desse ataque (degrau). Microestrutura resultante da Prática W observada em MO (c): observam-se regiões de valas onde fases ricas em cromo foram dissolvidas e regiões livres desse ataque (degraus)	145
Figura 6.4. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,5M H ₂ SO ₄ para o aço tratado isotermicamente a 550°C durante 2 horas. Microestrutura resultante do ensaio DL-EPR observada no MEV. Observa-se o ataque gerado pelas regiões pobres em cromo nos contornos de grão ferríticos	146
Figura 6.5. Microestruturas típicas obtidas após ensaio DL-EPR para corpos-de-prova tratados isotermicamente a 600°C por a) 5 minutos, b) 10 minutos, c) 20 minutos, d) 40 minutos, e) 90 minutos, f) 2 horas, g) 4 horas e h) 8 horas (MEV)	147
Figura 6.6. Variação do grau de sensitização em função do tempo de tratamento isotérmico medido pelo parâmetro i_p/i_a para 600°C	148

- Figura 6.7. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,5M H_2SO_4 para o aço tratado isotermicamente a 700°C durante 2 horas. A figura b) mostra precipitados nos contornos de grãos e ausência de ataque intergranular 151
- Figura 6.8. Variação do grau de sensitização em função do tempo para o aço UNS S43000 em temperaturas de 500°C a 700°C 152
- Figura 6.9. Correlação microestrutural entre o ensaio DL-EPR e o ataque metalográfico com reagente Vilella para as condições de tratamento isotérmico realizadas na temperatura de 600°C por tempos entre 5 minutos e 16 horas 158
- Figura 6.10. Espectros de difração de raios X do filtro e dos resíduos extraídos quimicamente de amostras submetidas a tratamento isotérmico a 600°C . Observam-se os picos característicos do nitreto de cromo Cr_2N e conforme se aumenta o tempo de tratamento isotérmico, também é identificada, a presença do pico de maior intensidade do carboneto de cromo Cr_{23}C_6 . Picos 1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12 correspondem ao nitreto Cr_2N . Picos 2, 4 e 6 ao carboneto Cr_{23}C_6 . Pico 7, SnO_2 , possivelmente 160
- Figura 6.11. Difratoograma do filtro e dos resíduos extraídos de amostras de diferente condição de tratamento isotérmico. Observa-se que conforme se incrementa a temperatura ou o tempo, a quantidade precipitada do carboneto de cromo Cr_{23}C_6 e o nitreto de cromo Cr_2N aumenta. Os picos 1, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11 correspondem aos do nitreto de cromo Cr_2N . Os picos 2, 4, 6 correspondem aos carbonetos de cromo Cr_{23}C_6 162
- Figura 6.12. Dependência do $\log(\Delta\text{GS} / \Delta t)$ com o inverso do tempo. $(\Delta\text{GS} / \Delta t)$ foi obtido a partir dos gráficos das figuras 5.15 a 5.19, para as respectivas temperaturas ... 165
- Figura 6.13. Dependência do $\log(1/t)$ com o inverso da temperatura, onde t é o tempo para o início das Etapas 2, (a), e 4 (b), apresentados na tabela 5.7 166
- Figura 6.14. Diagrama TTS para o aço UNS S43000 mostrando as regiões de sensitização devida a presença de precipitados e regiões de recuperação. As linhas tracejadas são esquemáticas. A linha tracejada em cor preta representa os pares (tempo, temperatura) onde se tem a precipitação e recuperação instantânea 168

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Limite de solubilidade do carbono e nitrogênio na ferrita em diferentes temperaturas (HONEYCOMBE, 1982)	36
Tabela 3.2. Máximos níveis de elementos intersticiais que proporcionam imunidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis ferríticos com diferentes teores de cromo e molibdênio (STAINLESS STEELS, 1994)	37
Tabela 3.3. Coeficientes de difusão do cromo na ferrita e na austenita calculados segundo equação de Arai, Takeda e Arata (1987) e os reportados na literatura para a ferrita em várias temperaturas	45
Tabela 3.4. Tratamentos térmicos para produzir diferentes graus de sensitização em aço inoxidável ferrítico realizados por Lee (1981, 1983, 1984 e 1986)	50
Tabela 4.1. Composição química (% em massa) do aço UNS S43000 (balanço ferro) ..	75
Tabela 5.1. Valores de máximos de densidade de corrente e seus respectivos potenciais para a condição solubilizada	95
Tabela 5.2. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizados para avaliar o grau de sensitização com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 500°C	101
Tabela 5.3. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizadas para avaliar o grau de sensitização com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 550°C	103
Tabela 5.4. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizadas para avaliar o grau de sensitização com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 600°C	104
Tabela 5.5. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizadas para avaliar o grau de sensitização com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 650°C	105
Tabela 5.6. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizadas para avaliar o grau de sensitização com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 700°C	106
Tabela 5.7 Sequência de precipitação em função do tempo e temperatura de tratamento isotérmico	126
Tabela 5.8 Valores de taxa de corrosão para: material tal como recebido, após solubilização e alguns tratamentos isotérmicos, submetidos a ensaios de imersão (Prática X) com seu corresponde GS (DL-EPR)	129

Tabela 6.1 Tabela 6.1 Tipo de ataque observado após Prática W para as diferentes condições de tratamento isotérmico nas temperaturas de 500°C, 550°C e 600°C. Mista : apresenta estruturas degrau e vala, mas a estrutura vala não contorna completamente um único grão; Valas : um ou mais grãos são completamente circundados por valas	141
Tabela 6.2 Tipo de ataque observado após Prática W para as diferentes condições de tratamento isotérmico nas temperaturas de 650°C e 700°C. Mista : apresenta estruturas degrau e vala, mas a estrutura vala não contorna completamente um único grão. Valas : um ou mais grãos são completamente circundados por valas	142
Tabela 6.3. Comparação entre os tempos observados experimentalmente e calculados para onde se tem início do ataque por valas sem ataque da matriz ferrítica	154
Tabela 6.4. Comparação entre os tempos observados experimentalmente e calculados para onde se tem início de ataque generalizado na matriz ferrítica	155
Tabela 6.5. Comparação entre os tempos observados experimentalmente e calculados para onde se tem o primeiro e segundo máximos de grau de sensitização nas temperaturas de 550°C e 650°C	155

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 Antecedentes Históricos, Definição e Classificação dos Aços Inoxidáveis	26
3.2 Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis Ferríticos	28
3.2.1 Efeito do carbono e nitrogênio	30
3.2.2 Curva TTT para o aço UNS S43000	32
3.3 Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis Ferríticos	34
3.3.1 O papel do contorno de grão	34
3.3.2 Mecanismo de sensibilização dos aços inoxidáveis ferríticos	35
3.3.3 Observações de regiões empobrecidas em cromo	38
3.3.4 Diagramas TTP e TTS	42
3.4 Técnicas para Avaliar a Corrosão Intergranular	47
3.4.1 Ensaios normalizados para aços inoxidáveis ferríticos	47
3.4.1.1 Ataque em ácido oxálico	48
3.4.1.2 Sulfato de cobre-ácido sulfúrico	51
3.4.1.3 Sulfato férrico-ácido sulfúrico	51
3.4.2 Métodos eletroquímicos	54
3.4.2.1 Eletroquímica das ligas Fe-Cr.....	57
3.4.2.2 Influência da microestrutura	58
3.4.2.3 Reativação potenciodinâmica	62
3.4.2.3.1 SL-EPR	62
3.4.2.3.2 DL-EPR	64
3.4.2.3.3 S-EPR	65
3.4.3 Utilização do método de reativação potenciodinâmica para aços inoxidáveis ferríticos	66
3.4.4 Efeito da composição do eletrólito no ensaio EPR	71
4. MATERIAIS E MÉTODOS	75
4.1 Material	75
4.2 Tratamentos Térmicos	76
4.3 Preparação dos Corpos-de-prova	76

4.4 Equipamentos Utilizados	77
4.5 Métodos	78
4.5.1 Prática W da norma ASTM A763	78
4.5.2 Reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR)	79
4.6 Exames Metalográficos	80
4.7 Determinação do Potencial de Corrosão em Função do Tempo de Imersão	81
4.8 Prática X da norma ASTM A763	81
5. RESULTADOS	83
5.1 Caracterização do Material	83
5.1.1 Tal como recebido	83
5.1.2 Solubilizado	84
5.2 Prática W	85
5.2.1 Solubilizado	86
5.2.2 Tratamentos isotérmicos a 500°C	86
5.2.3 Tratamentos isotérmicos a 550°C	88
5.2.4 Tratamentos isotérmicos a 600°C	89
5.2.5 Tratamentos isotérmicos a 650°C	91
5.2.6 Tratamentos isotérmicos a 700°C	92
5.3 Ensaio Eletroquímico	93
5.3.1 Ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR)	93
5.3.1.1 Material solubilizado	94
5.3.1.2 Tratamento isotérmico a 500°C	95
5.3.1.3 Tratamento isotérmico a 550°C	96
5.3.1.4 Tratamento isotérmico a 600°C	97
5.3.1.5 Tratamento isotérmico a 650°C	98
5.3.1.6 Tratamento isotérmico a 700°C	100
5.3.2 Variação do grau de sensitização em função do tempo de tratamento isotérmico ..	101
5.4 Exames e Ensaio para Condições Específicas de Grau de Sensitização	108
5.4.1 Exames de microscopia eletrônica de varredura	108
5.4.1.1 Tratamento isotérmico a 500°C	108
5.4.1.2 Tratamento isotérmico a 550°C	111
5.4.1.3. Tratamento isotérmico a 600°C	115

5.4.1.4 Tratamento isotérmico a 650°C	120
5.4.1.5 Tratamento isotérmico a 700°C	123
5.4.2 Difração de raios X	126
5.4.3 Determinação do potencial de corrosão em função do tempo de imersão	128
5.4.4 Ensaio de imersão para condições específicas de tratamento isotérmico	129
6. DISCUSSÃO	137
6.1 Caracterização do Material Após Solubilização	137
6.2 Prática W	139
6.3 Relação entre Prática W, DL-EPR e Prática X Visando Entendimento do Mecanismo de Sensitização	144
6.4 Relação entre Microestrutura e Mecanismo de Sensitização	156
7. CONCLUSÕES	169
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	171
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172
APÊNDICE A - Informação extraída das curvas de polarização cíclica após ensaio DL-EPR em solução 0,5M H ₂ SO ₄	181
APÊNDICE B - Comentário sobre a dispersão dos resultados	187
APÊNDICE C - Resultados obtidos da simulação no programa ThermoCalc	188
APÊNDICE D - Metodologia experimental da preparação da lâmina fina	194
APÊNDICE E - Metodologia experimental da extração de precipitados	195
APÊNDICE F - Indexação dos difratogramas das figuras 6.10 e 6.11	196

1. INTRODUÇÃO

A característica mais importante na escolha de um aço inoxidável para uma determinada aplicação é a resistência à corrosão, acrescida da resistência mecânica, ductilidade, soldabilidade, custo, entre outros fatores. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam a melhor combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão, mas o custo de fabricação, especialmente pelo preço do níquel, levaram ao desenvolvimento e a utilização dos aços inoxidáveis ferríticos, em aplicações onde sua resistência à corrosão é superior a dos austeníticos, como na corrosão sob tensão (CAMPBELL, 1992; PICKERING, 1976, 1985).

A corrosão generalizada é freqüentemente menos prejudicial que a corrosão localizada, a qual pode causar, algumas vezes, falhas catastróficas e inesperadas, enquanto o restante da estrutura permanece inalterada; tais fatores são, portanto, cuidadosamente considerados no desenho e seleção da liga. Os aços inoxidáveis ferríticos estão sujeitos a vários fenômenos de corrosão localizada tais como: corrosão por pite, corrosão em fresta e a corrosão intergranular em materiais sensitizados pelo calor dos processos de soldagem ou tratamentos térmicos inadequados.

Em meios nos quais se requer resistência à corrosão sob tensão contendo íons cloreto, os aços inoxidáveis superausteníticos, dúplex ou superferríticos podem ser considerados, mas para ambientes menos severos, aços inoxidáveis ferríticos, tal como a liga UNS S43000, pode ser mais adequada. A liga UNS S43000 é, em geral, menos resistente que os aços inoxidáveis austeníticos ou dúplex, mas o custo é menor por não conter níquel como elemento de liga. O aço UNS S43000 resiste efetivamente à corrosão atmosférica não marinha e a produtos alimentícios; sendo utilizado freqüentemente nas indústrias alimentícia e automobilística (BROWN, 1994). Na indústria química é utilizado como reservatório para ácido nítrico e alguns ácidos orgânicos (STAINLESS ..., 2005).

Os aços inoxidáveis ferríticos são também susceptíveis à corrosão intergranular, tal como os aços inoxidáveis austeníticos. O mecanismo de corrosão intergranular mais amplamente aceito é a teoria de empobrecimento no teor de cromo, produzido por precipitados ricos em cromo nos contornos de grão, o qual reduz localmente o teor de cromo nas regiões adjacentes

a estes precipitados. Esta redução, geralmente a teores menores que 10,5% de cromo, impede a formação da película passiva e por conseguinte, o estabelecimento da propriedade de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

O aço UNS S43000 é a liga base da primeira geração dos aços inoxidáveis ferríticos. Numerosos estudos tratando sobre a susceptibilidade à corrosão intergranular deste aço têm sido realizados, visando clarificar o mecanismo atuante. Apesar dos novos processos de fabricação permitirem a redução do teor de carbono e nitrogênio a sensitização continua um problema a ser tratado.

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos podem ser realizados ensaios de imersão em soluções ácidas em ebulição por intervalos de tempo prolongados, variando-se o tempo de execução segundo o tipo de aço e o ensaio escolhido. Tais procedimentos e critérios de avaliação estão apresentados na norma ASTM A763.

Nos últimos anos, tem-se desenvolvido amplamente o emprego de técnicas eletroquímicas, como alternativas aos ensaios de imersão para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular de aços inoxidáveis e ligas de níquel. Este método, denominado de reativação eletroquímica potenciodinâmica (EPR), tem três versões: o “*Single Loop*” (SL: ciclo simples), “*Double Loop*” (DL: ciclo duplo) e o “*Simplified*” (S: simplificado) sendo que o método SL-EPR está normalizado pela ASTM G108 para as ligas 304 e 304L. As vantagens desses métodos, comparadas com os ensaios de imersão são, principalmente, o menor tempo de execução e a possibilidade de ser aplicado como ensaio não destrutivo em campo. O método DL-EPR, o qual está em fase de normalização pela ASTM (SEDRIKS, 1996; STREICHER, 1995), também tem sido utilizado com o mesmo propósito. Trabalhos procurando validar esta técnica (DL-EPR) têm sido encontrados na literatura: para aços inoxidáveis dúplex (AMADOU; BRAHAM; SIDHOM, 2004; CHAVES, 2002; LÓPEZ et al., 1997) e para aços inoxidáveis martensíticos (ALONSO-FALLEIROS; MAGRI; FALLEIROS, 1999) além de outros aços inoxidáveis e ligas de níquel (COCKERAM, 2000; EDGEMON et al., 1994; REICHERT; STONER, 1990; TEODORO; WOLYNEC, 1998).

As vantagens do método DL-EPR sobre o SL-EPR residem no fato de que o DL-EPR tem melhor reprodutibilidade, não necessita normalização do resultado obtido pelo tamanho de grão e apresenta melhor correlação com os ensaios de imersão e a Prática A (para os aços

inoxidáveis austeníticos 304 e 304L), além de necessitar apenas lixamento até lixa #100 (o SL-EPR necessita polimento até $1\mu\text{m}$) (MAJIDI; STREICHER, 1984a, 1986).

A literatura tem sugerido trabalhos sistemáticos relacionando novas técnicas de avaliação da sensitização com o tipo, distribuição e morfologia dos precipitados em função de tratamentos isotérmicos em aços inoxidáveis ferríticos (DEMO; BOND, 1975). Por outro lado, a norma ASTM A763 recomenda avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço UNS S43000 através da Prática X ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 50\% \text{H}_2\text{SO}_4$) ou Z ($\text{Cu} - \text{CuSO}_4 - 16\% \text{H}_2\text{SO}_4$). No caso da Prática Z, o ensaio é realizado em solução em ebulição durante 24 horas. A avaliação da resistência à corrosão intergranular é determinada por meio do ensaio de dobramento. A presença de fissuras intergranulares após ensaio indica susceptibilidade à corrosão intergranular. No entanto, materiais com baixa ductilidade, tal como a liga UNS S43000, podem apresentar trincas mesmo no estado não sensitizado (LEE, 1981). Assim Streicher (1995) sugere a alteração da norma ASTM A763 através da recomendação para o aço UNS S43000 das Práticas X e Y ($\text{Cu}-\text{CuSO}_4-50\%\text{H}_2\text{SO}_4$) ao invés de X e Z.

Particularmente, o mecanismo de sensitização do aço UNS S43000 é caracterizado pela rápida velocidade de precipitação de carbonetos de cromo e também pela rápida cinética de recuperação através da homogeneização do teor de cromo (FOLKHARD, 1988). Trabalhos encontrados na literatura quantificam a resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000 mediante ensaios de imersão em soluções de: 65% ácido nítrico (BOND, 1969; STREICHER, 1973), sulfato férrico-ácido sulfúrico e sulfato de cobre-ácido sulfúrico (LEE, 1983; STREICHER, 1973). Por outro lado, a técnica EPR somente tem sido utilizada na versão SL (LEE, 1986). Por tais motivos, o objetivo do presente trabalho é explorar o método DL-EPR como meio de caracterização e quantificação da resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000, bem como acompanhar as alterações microestruturais após tratamentos isotérmicos e sua relação com a resistência à corrosão intergranular.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

1. Avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 após tratamentos isotérmicos na faixa de temperatura entre 500°C e 700°C, por intervalos de tempo entre 5 minutos e 16 horas.
2. Relacionar a microestrutura obtida após os tratamentos térmicos com a resistência à corrosão intergranular.

Para atingir tais objetivos foram empregados:

- a) Prática W da norma ASTM A763.
- b) Ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR).
- c) Prática X da norma ASTM A763.
- d) Exames das microestruturas em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Antecedentes Históricos, Definição e Classificação dos Aços Inoxidáveis

A falta de resistência à corrosão e oxidação a altas temperaturas dos aços carbono convencionais levou ao desenvolvimento de ligas mais resistentes a ambientes agressivos, tais como os aços inoxidáveis. O desenvolvimento histórico destes aços corresponde ao período no qual metalurgistas da França, Alemanha, Inglaterra e mais tarde dos Estados Unidos começaram a publicar seus estudos sobre as ligas de ferro com baixo carbono contendo cromo (STAINLESS STEEL, 1994).

O fato de o cromo melhorar a resistência à corrosão foi notado quase na mesma época por Stodart e Faraday em 1820, e por P. Berthier em 1821 (RAY, 1999). Em 1892 R. A. Hadfield pesquisou aços contendo até 17,64%Cr, concentrando seus estudos em ligas contendo 1,18 a 9,18 %Cr (faixa em que o aço não sofre passivação) em solução 50% H₂SO₄. A partir desse trabalho Hadfield concluiu, erroneamente, que o cromo diminui a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, atrapalhando o desenvolvimento desse tipo de liga (PADILHA, 2002; PICKERING, 1985). De fato, foi só a partir de 1908 que Monnartz passou a estudar as características químicas das ligas Fe-Cr, publicando o resultado de suas pesquisas em 1911, mostrando que, para teores acima de 12% de cromo, os aços inoxidáveis sofrem passivação (RAY, 1999). A passivação é a propriedade de resistência à corrosão devida a uma película passiva superficial, fina, com espessura típica de 3 a 5 nm, aderente, invisível e estável de óxido de cromo (Cr₂O₃), que se forma instantaneamente na presença do oxigênio, responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (KERBER; TVERBERG, 2000; LOPER Jr, 2004; NEWMAN, 2001).

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro, com teor de cromo mínimo de 10,5% e de carbono máximo de 1,2% em peso (DAVISON, 1999). A classificação mais simples e mais usada dos aços inoxidáveis é baseada na microestrutura, composição química e fatores cristalográficos, os quais estão relacionados com suas propriedades mecânicas e químicas. São divididos em cinco famílias com suas próprias características gerais, em termos de propriedades mecânicas

e resistência à corrosão. A quinta família obedece mais ao tratamento térmico realizado que as características microestruturais, e elas são (CAMPBELL, 1992; STAINLESS STEEL, 1994):

1. Aços inoxidáveis martensíticos: são ligas com teores de cromo entre 10,5% e 18% e até 1,2% de carbono. Elementos de liga tais como nióbio, molibdênio, tungstênio e vanádio ajudam a modificar a resposta no revenimento após têmpera. São ferromagnéticos e endurecíveis por tratamento térmico.
2. Aços inoxidáveis ferríticos: são ligas Fe-Cr, de estrutura alfa (α) cúbica de corpo centrado (ccc), não são endurecíveis por tratamento térmico. Contém entre 10,5 e 30% de cromo.
3. Aços inoxidáveis austeníticos: são ligas Fe-Cr-Ni com teores entre 16% e 26% de cromo e 6% e 22% de níquel. Sua estrutura é austenítica (γ) cúbica de face centrada (cfc), não magnética e não endurecível por tratamento térmico.
4. Aços inoxidáveis dúplex: estes aços têm uma microestrutura mista de ferrita e austenita, tendo algumas de suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superiores aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, respectivamente.
5. Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação: são ligas com teores de cromo entre 12% e 18% e níquel entre 3% e 10%. Também contém elementos como cobre, titânio ou alumínio que promovem o endurecimento por precipitação após tratamento térmico.

A produção de aço inoxidável representa ao redor de 2% da produção mundial de aço bruto, sendo os aços inoxidáveis austeníticos os mais amplamente usados, chegando a somar mais de 70% da produção de aços inoxidáveis, com destaque para o tipo 304. Em 1998 o Japão foi o maior produtor, com 21,5% da produção total. No ano 2002 a produção mundial chegou ao recorde de 18,85 milhões de toneladas. (MERCADO..., 2003, p.8) e em 2005 alcançou a cifra de 24,33 milhões de toneladas (NÚCLEO INOX, 2006). A produção no Brasil variou entre 140 e 180 mil toneladas por ano no período entre 1989 e 1998 sendo que, em 1999 o volume de produção foi de 259 mil toneladas e no 2005 de 400,6 mil toneladas (NÚCLEO INOX, 2006). O maior produtor no Brasil de aço inoxidável é a ACESITA. Japão, Estados Unidos, Alemanha e China são os maiores consumidores, somando juntos aproximadamente 57% do consumo mundial. Por sua vez, o Brasil consome 1% da produção mundial, sendo que em 1999 o consumo atingiu 167 mil toneladas (BNDES, 2000) e no 2005 231,7 mil toneladas aproximadamente (NÚCLEO INOX, 2006).

A seguir, são apresentados os aspectos metalúrgicos mais importantes dos aços inoxidáveis ferríticos.

3.2 Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis Ferríticos

A base dos aços inoxidáveis é o sistema binário Fe-Cr. Estes aços são, na teoria, soluções sólidas de ferro-cromo com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), com pouco carbono dissolvido, pois sua maior parte precipita na forma de finos carbonetos de cromo (CAMPBELL, 1992; DEMO, 1977; VILLAFUERTE; KERR, 1992).

O cromo é o elemento mais importante e eficiente, quando utilizado em teores acima de 10,5%, na proteção à corrosão em meios industriais. Os aços inoxidáveis ferríticos podem ter até 30% de cromo (CAMPBELL, 1992; STAINLESS STEEL, 1994). A resistência à corrosão aumenta com o aumento no teor de cromo. Estes aços não têm níquel e algumas vezes podem conter molibdênio, alumínio, nióbio ou titânio. Como o teor de carbono é baixo (máximo 0,20%) a faixa austenítica fica reduzida a um intervalo de temperatura e composição, em consequência, esses aços não são endurecíveis pela têmpera, por outro lado, pode-se endurecer moderadamente, mediante trabalho a frio.

Os aços inoxidáveis ferríticos oferecem propriedades desejáveis para muitas aplicações. A principal vantagem é a resistência à corrosão sob tensão em meios contendo cloreto, corrosão atmosférica e oxidação a um custo relativamente baixo. Sua baixa expansão térmica o torna interessante na fabricação de juntas com materiais cerâmicos, além de incrementar a eficiência dos trocadores de calor em até 10%, devido a sua maior condutividade térmica (PLUMTREE; GULLBERG, 1980, TOMARI et al., 1982). Eles são classificados em gerações do ponto de vista cronológico (CAMPBELL, 1992; PADILHA, 2002). Os de primeira geração correspondem às ligas UNS S43000, S442000 e S44600; estas ligas contêm apenas cromo como elemento estabilizador da ferrita, sua estrutura consiste geralmente de uma matriz ferrítica e carbonetos. A liga UNS S43000 pode transformar-se parcialmente em austenita no aquecimento. Os tipos UNS S40500 e UNS S40900 correspondem à segunda geração: estas ligas contêm menores teores de cromo e carbono, mas contêm elementos como alumínio e titânio que são adicionados durante a fusão contribuindo para que sua

microestrutura seja completamente ferrítica. As ligas UNS S44400, UNS S44627 (E-Brite 26-1) e UNS S44735 (AL 29-4C) correspondem à terceira geração e são denominados superferríticos, e contém baixos teores de elementos intersticiais, como resultado do avanço nos métodos de descarburização com oxigênio a vácuo (VOD) ou mais economicamente com argônio (AOD).

A aplicação dos aços inoxidáveis ferríticos depende do teor de cromo; as ligas baixo cromo, ao redor de 11% (UNS S40500 e UNS S40900) são utilizadas em sistemas de exaustão de carros, têm satisfatória resistência à corrosão, oxidação e boa fabricabilidade a baixo custo. As ligas com teores de cromo entre 16% e 18% (UNS S43000 e UNS S43400) têm baixa resistência mecânica e baixa soldabilidade e são utilizadas na indústria automotiva e para utensílios de cozinha, enquanto que as de elevado teor de cromo, entre 19% e 30% (UNS S44200 e UNS S44600) são utilizadas em aplicações que requerem alto nível de resistência à corrosão e oxidação (STAINLESS STEEL, 1994).

Considerando o diagrama de equilíbrio binário Fe-Cr, apresentado na figura 3.1, os principais pontos a notar são:

- O cromo reduz o campo de existência da austenita (γ) em uma faixa de temperaturas de 850-1400°C. Todas as ligas à direita da composição entre 12% ou 13% de cromo solidificam na forma de ferrita (α) e assim permanecem até a temperatura ambiente. Na verdade, isto é válido para resfriamentos considerados rápidos e/ou baixos teores de cromo. Caso contrário o material pode apresentar em temperaturas abaixo de aproximadamente 800°C (em função do teor de cromo), a precipitação da fase sigma (σ) e/ou ferrita alfa linha (α').
- A fase frágil σ é um composto intermetálico e não magnético, presente em teores entre 42% e 48% Cr (figura 3.1). À esquerda do campo da fase sigma, nota-se um campo em que estão presentes duas fases: ferrita e sigma. Esta fase tem a desvantagem de afetar as propriedades mecânicas do aço, reduzindo a ductilidade e principalmente a tenacidade e sua resistência à corrosão. Esse inconveniente pode ser atenuado pela dissolução da fase σ na austenita ou conversão em ferrita por meio de aquecimento em temperaturas superiores de 900°C.

Figura 3.1. Diagrama de fases Fe-Cr com indicação de uma liga com 17%Cr (CAMPBELL, 1992).

O aço inoxidável ferrítico UNS S43000 é uma liga que contém 17% de cromo, e em temperatura ambiente consiste geralmente de uma estrutura α mais carbonetos (CAMPBELL, 1992), dependendo da velocidade de resfriamento e do teor de carbono. A formação da fase sigma não ocorre durante a aplicação normal deste aço, devido a que sua taxa de formação é muito lenta, sendo necessários longos tempos de aquecimentos na faixa de temperaturas entre 480 e 565°C (LINK; MARSHALL, 1952). A seguir apresenta-se o efeito dos elementos intersticiais, carbono e nitrogênio, no diagrama de fases Fe-Cr.

3.2.1 Efeito do carbono e nitrogênio

Conforme Streicher (1973), o carbono e nitrogênio afetam as ligas Fe-Cr expandindo o campo de existência da fase γ e removendo cromo da matriz que se precipita como carbonetos e/ou nitretos ricos em cromo. Tanto o carbono como o nitrogênio são elementos estabilizadores da austenita, sua influência consiste em deslocar o campo de existência da austenita para maiores teores de cromo (figura 3.2), aumentando a temperatura da transformação α/γ . Assim, uma

liga com 17% de cromo, e teores de carbono de 0,05% e nitrogênio de 0,25% tem estrutura $\alpha + \gamma$ a 950°C (CAMPBELL, 1992; DEMO, 1977).

Por outro lado, a liga com 17% de cromo, e teores de carbono e nitrogênio suficientemente baixos, tem estrutura completamente ferrítica quando aquecida a temperaturas superiores a 1150°C, estando o carbono e nitrogênio em solução sólida. Além disso, o material sofre acentuado crescimento de grão (VILLAFUERTE; KERR, 1992) devido à facilidade de difusão atômica na estrutura ferrítica (PICKERING, 1976) quando comparado com a austenítica.

Castro e Tricot (1964a) estudaram o efeito do C e N numa liga com 17%Cr, mostrando que não é possível ter uma estrutura completamente ferrítica em ligas com mais de 0,012% de carbono e baixos teores de nitrogênio (0,007-0,013%) em temperaturas compreendidas entre 900°C e 1100°C. A figura 3.3 mostra a porcentagem de ferrita em equilíbrio com a austenita contra a temperatura em função do teor de carbono (baixo nitrogênio) e o nitrogênio.

Figura 3.2. Efeito do carbono e nitrogênio no campo austenítico do diagrama Fe-Cr (STREICHER, 1973).

Figura 3.3. Porcentagem de ferrita e austenita em equilíbrio em função da temperatura para um aço UNS S43000 (17,5%Cr) com diferentes teores de carbono e nitrogênio (CASTRO; TRICOT, 1964a).

3.2.2 Curva TTT para o aço UNS S43000

Tratamentos térmicos, de aços inoxidáveis envolvendo C e N dissolvidos na ferrita e na austenita, provocam a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo. Além disso, na secção anterior foi apresentado que dependendo do teor de elementos intersticiais o aço UNS S43000 pode transformar-se parcialmente em austenita. Trabalhos reportados na literatura mostram que acima de 1200°C a fase estável é a α , enquanto que entre 1100°C e 1200°C o aço pode apresentar a estrutura bifásica $\alpha + \gamma$ (TAKESHITA; HARASE; YADA, 1987).

A decomposição isotérmica do aço UNS S43000 foi estudada por Nehrenberg e Lillys (1954) e por Castro e Tricot (1964b) por meio de metalografia convencional, raios X e ensaios mecânicos, entre outras técnicas. A figura 3.4 apresenta o diagrama TTT determinado por Castro e Tricot (1964b) para a liga com composição química: 0,045%C; 17,3%Cr; 0,028%N; 0,455%Si; 0,116%Ni. O diagrama foi desenhado para o aço com estrutura inicial bifásica, $\alpha + \gamma$, obtida por aquecimento na temperatura de 1100°C. Nessa temperatura há maior quantidade de fase γ e não há precipitados de carbono e nitrogênio. As curvas que apresentam a forma de um C, estão todas abaixo de 1100°C, e mostram inicialmente o início de precipitação de carbonetos e nitretos de Cr e em seguida têm-se as curvas das frações de γ transformada. O início da transformação martensítica ocorre a 160°C e 90% da transformação se completa a 93°C. Tanto Castro e Tricot (1964a, 1964b, 1964c) como Nehrenberg e Lillys (1954) determinaram que o abaixamento da temperatura leva à transformação de ferrita em austenita, e esta se transforma posteriormente, na faixa de 865°C e 1040°C, em um agregado de carboneto lamelar $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ e austenita, denominado agregado D. Em mais baixas temperaturas ocorre a decomposição da austenita em ferrita e carboneto $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$.

Figura 3.4. Diagrama TTT para o aço inoxidável ferrítico UNS S43000 com 17,3%Cr e 0,045%C. Material aquecido inicialmente a 1100°C por 30 minutos, seguido de tratamentos isotérmicos em temperaturas mais baixas (1000°C – 450°C) (CASTRO; TRICOT, 1964b).

3.3 Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis Ferríticos

A aplicação dos aços inoxidáveis ferríticos, como material de construção, está limitada pelas propriedades mecânicas e a baixa soldabilidade (DEVINE; RITTER; DRUMMOND, 1981; PICKERING, 1976). Em consequência, as pesquisas sobre o fenômeno da sensitização destes aços não são estimuladas, comparativamente, aos aços inoxidáveis austeníticos, o que origina uma quantidade de referências disponíveis bem menor no caso dos ferríticos (ARAI; TAKEDA; ARATA, 1987). No entanto, seu baixo custo associado à sua resistência à corrosão sob tensão sempre faz ressurgir o interesse pela aplicação em diversos dispositivos, tornando necessária a pesquisa sobre o desempenho e mecanismo de sensitização deste tipo de aço.

A susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos foi reportada por Houdremont e Shafmeister em 1933 (DEVINE; RITTER; DRUMMOND, 1981; LULA; LENA; KIEFER, 1954). Nesse ano Bain, Aborn e Rutheford (1933) propuseram a teoria de empobrecimento no teor de cromo para explicar a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos. Em 1963 Baümel propôs que a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos pode também ser explicada por essa teoria (KELLY; IYER; PICKERING, 1993). Evidências experimentais que suportam a teoria de empobrecimento no teor de cromo nos aços inoxidáveis ferríticos têm sido reportadas por Bond (1969), Streicher (1973) e Frankental e Pickering (1973).

Outras teorias consideradas para explicar a corrosão intergranular tais como: dissolução preferencial de carbonetos de ferro, a teoria da tensão no reticulado cristalino, a presença de austenita ou seus produtos de decomposição nos contornos de grão e a corrosão galvânica entre os precipitados e a matriz metálica, não têm encontrado sustentação adequada (DEMO, 1977). A seguir são considerados os aspectos importantes sobre a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos.

3.3.1 O papel do contorno de grão

Metais e ligas consistem geralmente de aglomerados de cristais individuais com diferentes orientações cristalográficas, unindo-se em regiões que formam estruturas menos perfeitas,

formando os denominados contornos de grão (CHADWICK, 1972). Os contornos de grão são regiões de transição nas quais as posições dos átomos estão comprometidas pelo arranjo cristalográfico dos grãos vizinhos. A deformação plástica, as propriedades magnéticas, o comportamento à corrosão e vários outros aspectos são dependentes de sua estrutura e dos processos que ocorrem ali (CIHAL, 1984).

Os aços inoxidáveis são geralmente ligas policristalinas e estão sujeitas a dois processos termicamente ativados nos contornos de grão: segregação de impurezas residuais e precipitação de segundas fases. Estes processos conduzem a consideráveis mudanças na composição local e nas vizinhanças dos contornos de grão com relação à matriz metálica (CRAIG, 1987) quando o aço é exposto a processos de soldagem, fabricação ou tratamentos térmicos inapropriados.

O ataque intergranular, por outro lado, é a dissolução seletiva dos contornos de grão ou das regiões próximas deste, sem ataque apreciável do interior do grão. Se ocorrer mudança de composição de algum elemento de liga que é essencial para a resistência à corrosão, a região adjacente fica empobrecida nesse elemento e o metal se diz, então, sensitizado. No estado sensitizado o material é susceptível ao ataque intergranular por ação de um meio corrosivo, principalmente ácido (BRIANT; BANERJI, 1978; HÄNNINEM, 1979; STAINLESS STEEL, 1994; STREICHER, 1995). Nos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, por exemplo, pode ocorrer segregação de fósforo, arsênio e estanho e precipitação de carbonetos e/ou nitretos ricos em cromo. A precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão pode produzir empobrecimento deste elemento nas vizinhanças do precipitado (interface matriz - precipitado). Segundo Sehgal, Ateya e Pickering (1997, p.3389), a sensitização nos aços inoxidáveis é devida ao empobrecimento no teor de cromo nos contornos de grão. No item seguinte é apresentado o mecanismo de sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos.

3.3.2 Mecanismo de sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos

Quando os aços inoxidáveis ferríticos são aquecidos a temperaturas acima de 950°C ocorre a dissolução dos precipitados ricos em cromo (carboneto $M_{23}C_6$ e/ou nitreto Cr_2N) na matriz ferrítica. Se o teor de elementos intersticiais é baixo, o C e o N permanecem em solução

sólida após resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Neste caso o material apresenta boa resistência à corrosão intergranular. Se estas ligas são aquecidas a temperaturas entre 500°C e 900°C pode ocorrer rápida precipitação de carbonetos e nitretos de cromo, causando o alívio da matriz ferrítica supersaturada. Na faixa de temperaturas entre 700°C e 950°C, simultaneamente à precipitação ocorre a difusão de cromo até as regiões vizinhas empobrecidas, levando à recuperação da resistência à corrosão intergranular. Na faixa de temperaturas entre 500°C e 700°C, devido ao elevado coeficiente de difusão do C, ocorre rápida precipitação de fases ricas em Cr resultando numa região empobrecida nesse elemento em suas vizinhanças. Devido à baixa velocidade de difusão do Cr nessas temperaturas, é necessário certo tempo de tratamento térmico para sua difusão até as regiões pobres e assim re-estabelecer a resistência à corrosão intergranular (DEMO, 1977).

Um aspecto importante a se considerar é a quantidade de elementos intersticiais mínima que um aço inoxidável ferrítico pode tolerar para ser imune à corrosão intergranular. A tabela 3.1 apresenta os limites de solubilidade do C e N na ferrita em diferentes temperaturas.

Tabela 3.1. Limite de solubilidade do carbono e nitrogênio na ferrita em diferentes temperaturas (HONEYCOMBE, 1982).

Elemento intersticial	Temperatura (°C)	Solubilidade	
		% peso	% atômica
Carbono	723	0,02	0,095
	20	<0,00005	<0,00012
Nitrogênio	590	0,10	0,40
	20	<0,0001	<0,0004

Observa-se que a ferrita admitiria uma quantidade de C mais N de aproximadamente <0,00015% em peso a 20°C. Este valor é muito inferior aos produzidos em ligas comerciais, e assim é de se esperar que ocorra a precipitação de carbonetos e nitretos em tais ligas.

Quando os níveis de carbono estão entre 0,0020% e 0,0060% a precipitação de carbonetos de cromo não ocorre de forma abundante (CIHAL; STEFEC, 2001). Teores de carbono e nitrogênio da ordem de 0,01% são suficientes para produzir susceptibilidade à corrosão intergranular nos aços inoxidáveis ferríticos (FOLKHARD, 1988; SEDRIKS, 1996; TULLMIN et al., 1990).

A composição química da liga pode produzir maiores níveis de solubilidade dos elementos intersticiais, contribuindo para a imunidade à corrosão intergranular. A tabela 3.2 apresenta os níveis máximos que podem ser tolerados em ligas com diferentes teores de cromo e molibdênio determinados após ensaios de imersão (Prática Z da ASTM A763).

Tabela 3.2. Máximos níveis de elementos intersticiais que proporcionam imunidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis ferríticos com diferentes teores de cromo e molibdênio (STAINLESS STEELS, 1994).

Liga	18%Cr - 2%Mo	26%Cr - 1%Mo	29%Cr - 4%Mo
C + N (ppm)	60 - 80	150	250

A corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos também pode ser prevenida adicionando elementos estabilizadores, tais como Ti e Nb. Esses elementos se combinam preferencialmente com o C e o N, precipitando carbonetos e nitretos de Ti e/ou Nb, os quais são mais estáveis que os carbonetos de Cr (OGWU; DAVIES, 1997). A relação entre elementos intersticiais e elementos estabilizadores tem sido determinada experimentalmente para a liga 18%Cr – 2%Mo, tal como apresentada na seguinte equação (LEE, 1983, 1986):

$$\text{Ti ou Nb} = 0,2 + 4(\text{C} + \text{N})$$

Lee (1986) determinou que o aço Fe-17%Cr estabilizado com titânio ou nióbio é imune à corrosão intergranular quando apresenta uma relação entre Ti ou Nb e (C + N) maior que nove. Tullmin et al. (1990) determinaram para aços inoxidáveis ferríticos com 40% de cromo e baixos teores de elementos intersticiais a imunidade à corrosão intergranular quando a relação é maior que vinte.

Tomari et al. (1982) determinaram os níveis de Ti necessários para estabilizar aços inoxidáveis ferríticos com teores entre 13% e 18% de Cr como sendo:

$$\text{Ti} \geq 15(\text{C} + \text{N}), \text{ aço com 13\%Cr}$$

$$\text{Ti} \geq 15(\text{C} + \text{N}) \text{ e } \text{Ti} \geq 0,25\%, \text{ aço com 18\%Cr}$$

Esses valores são maiores que os estequiometricamente necessários para esses aços. De fato, Tomari et al. (1982) explicaram o resultado como sendo devido à dificuldade do Ti de se combinar com o C e o N durante resfriamentos rápidos a partir das altas temperaturas. Em experimentos realizados com amostras resfriadas lentamente no forno, no intervalo de

temperaturas onde ocorre a precipitação de TiC e TiN (1000°C a 900°C), o teor de Ti requerido é de $5,9(C + N)$.

Em geral, os aços inoxidáveis ferríticos comerciais apresentam maiores níveis de elementos intersticiais. Nessas ligas o aquecimento a temperaturas de 950°C aproximadamente e posterior resfriamento rápido até a temperatura ambiente, não é suficiente para impedir a precipitação de carbonetos e nitretos de Cr, assim como, a presença de uma região pobre em Cr envolta desses precipitados. Nesse caso o material estará susceptível à corrosão intergranular. A recuperação da resistência à corrosão intergranular ocorre se o material é aquecido na faixa de temperaturas entre 700°C e 950°C. Essas temperaturas propiciam a difusão de Cr da matriz até as regiões empobrecidas (DEMO, 1977).

3.3.3 Observações de regiões empobrecidas em cromo

Evidências indiretas de regiões empobrecidas em Cr têm sido obtidas por curvas de polarização (descritas mais adiante); mas com o desenvolvimento da microscopia eletrônica de transmissão foi possível determinar diretamente regiões empobrecidas em Cr. Os microscópios utilizados para tais propósitos são: microscópio eletrônico analítico e microscópio eletrônico de transmissão-varredura acoplado com equipamento de microanálise por difração de raios X (EDX) ou por dispersão de energia (EDS). Pande et al. (1977) reportaram a primeira evidência direta do empobrecimento no teor de Cr em aço inoxidável austenítico UNS S30400 (19%Cr, 8%Ni e 0,08%C) sensibilizado. A diminuição no teor de cromo atingiu o valor de 14% aproximadamente, e a extensão da região empobrecida foi de 100 a 150 nm (nanômetros).

Bruemmer e Charlot (1986) determinaram o perfil de concentração de cromo de aços inoxidáveis austeníticos UNS S30400 e S31600 após tratamento de solubilização a 1100°C e tratamentos isotérmicos de sensibilização entre 480°C e 900°C por intervalos de tempo entre 0,5 e 5000 horas. O mínimo teor de cromo foi determinado em 9,6% para o aço S30400 tratado termicamente a 480°C por 5000 horas. A amplitude da região empobrecida foi de 70 nm. Para o aço UNS S31600 o teor de cromo mínimo foi de 10,4% e amplitude da região empobrecida de 50 nm com o tratamento térmico realizado a 700°C por 1 hora.

Hall e Briant (1984) determinaram o perfil de concentração de cromo e molibdênio em aço inoxidável austenítico 316L (composição aproximada 16%Cr; 9,8%Ni; 2,5%Mo; 0,4%Si; 1,66%Mn; 0,03%P; 0,025%C; 0,1%N). O teor de cromo nas vizinhanças do carboneto $M_{23}C_6$ foi determinado em função do tempo e temperatura (650°C e 700°C) de tratamento térmico (figura 3.5). Hall e Briant concluíram que o perfil da região empobrecida (profundidade e largura) é função do tempo e a temperatura de tratamento térmico. Para o corpo-de-prova tratado a 700°C por 100 horas a amplitude da região empobrecida foi de aproximadamente 3µm a partir do carboneto, resultado similar foi obtido quando a região empobrecida em molibdênio foi determinada.

Lee et al. (1985) descrevem o primeiro exame direto do perfil de concentração de cromo no contorno de grão do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 sensitizado e recuperado (16,8%Cr, 0,070%C) e não sensitizado (17%Cr, 0,007%C) por microscópio eletrônico analítico. Para o material não sensitizado (1093°C e resfriado em água gelada) foi obtido o perfil de cromo na interface ferrita/ferrita como apresenta a figura 3.6, esta liga é completamente ferrítica na temperatura de 1093°C e o valor de 17%Cr está distribuído uniformemente na matriz.

A figura 3.7 apresenta o perfil de cromo obtido para o material sensitizado (1093°C e resfriado ao ar). Durante o tratamento térmico os carbonetos de Cr são dissolvidos na matriz, mas o resfriamento ao ar não é suficientemente rápido para prevenir a precipitação de carbonetos de Cr nos contornos de grão. A amplitude da zona empobrecida em cromo foi de 4.000 Å medidos a partir do centro do carboneto. O carboneto foi identificado por espectrômetro de raios X como $(Cr_{0,5}Fe_{0,5})_{23}C_6$ com uma espessura de aproximadamente 500 Å.

Figura 3.5. Perfil de concentração do cromo nas vizinhanças do carboneto $M_{23}C_6$ no contorno de grão do aço inoxidável austenítico 316L, após tratamento térmico de sensibilização. Na figura também estão apresentadas as barras de erros e a composição nominal da liga, indicada à esquerda das figuras (HALL; BRIANT, 1984).

Figura 3.6. Perfil de cromo do material não sensibilizado (LEE et al., 1985).

O mesmo aço com tratamento térmico a 760°C e resfriamento na água apresenta-se recuperado e com carbonetos nos contornos de grão, maiores e mais esféricos, identificados por microscópio eletrônico de transmissão como $(Cr_{0,9}Fe_{0,1})_{23}C_6$, sendo estes mais ricos em

cromo (figura 3.8). Nessa condição não foi observada região empobrecida, reafirmando o mecanismo do empobrecimento/recuperação no teor de cromo nessa temperatura para corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos (LEE et al., 1985). A concentração de cromo nos grãos da ferrita do aço no estado recuperado foi de 14,8%, sendo mais baixo que a concentração de cromo nos grãos da ferrita da condição sensitizada (17,6%Cr). A maior fração precipitada do carboneto e seu enriquecimento em cromo foi a causa da diminuição de cromo no grão de ferrita do material recuperado. De fato, Streicher (1973, p. 356) assumiu que se todo carbono forma Cr_{23}C_6 e todo nitrogênio forma Cr_2N a concentração de cromo na solução sólida poderia ser reduzida até 14,5% num aço UNS S43000 não estabilizado, com 16% de cromo (15,85%Cr; 0,079%C e 0,025%N).

Figura 3.7. Perfil de cromo para o material sensitizado (LEE et al., 1985).

Figura 3.8. Perfil de cromo para o material recuperado (LEE et al., 1985).

3.3.4 Diagramas TTP e TTS

Dos elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis ferríticos, o C é dos mais importantes. Devido a sua alta afinidade química pelo Cr, há uma forte tendência a se formar carbonetos, os quais são diretamente responsáveis pela resistência à corrosão intergranular destes aços. A precipitação dos carbonetos é um processo que depende do tempo e da temperatura. Segundo Folkhard (1988), aços inoxidáveis ferríticos com teores maiores que 0,01% de carbono são susceptíveis à corrosão intergranular. Existem na literatura diversos diagramas, além dos diagramas de equilíbrio e de transformação (curvas TTT, por exemplo) que foram desenvolvidos para relacionar a estrutura obtida num determinado processo ou operação com a sensitização e a corrosão intergranular. Tais diagramas têm sido denominados de Tempo-Temperatura-Precipitação (TTP), Tempo-Temperatura-Corrosão (TTC) e/ou Tempo-Temperatura-Sensitização (TTS). Os diagramas TTC ou TTS são obtidos por meio de ensaios de imersão contidos na norma ASTM, A262 para os aços inoxidáveis austeníticos e A763 para os aços inoxidáveis ferríticos, ou através de ensaios eletroquímicos, tais como os ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica (EPR) (SAHLAOIU et al., 2004).

A figura 3.9 mostra as curvas TTP e TTS para o aço inoxidável austenítico UNS S30400 (17,46%Cr; 10,58%Ni; 0,042%C; 0,046%N). Esta curva TTS foi obtida por teste de Strauss (Prática E da norma ASTM A262). Observa-se que a área marcada para corrosão intergranular é bem menor que a área na qual ocorre a precipitação dos carbonetos, isto é devido à presença de uma faixa de tempos e temperaturas mais elevadas nas quais o fenômeno de recuperação ocorre em sua totalidade. Nesse diagrama o autor desenha as curvas de precipitação e de corrosão intergranular cuidadosamente separadas nas regiões de baixa temperatura, por um intervalo de tempo ainda que pequeno.

Figura 3.9. Curvas TTP e TTS para o aço inoxidável austenítico UNS S30400. Curva TTS determinada por teste de Strauss (FOLKHARD, 1988).

Curvas 1 e 4: curvas que caracterizam o tempo de incubação para a precipitação de carboneto de cromo ($M_{23}C_6$) em baixas temperaturas (curva 1) e altas temperaturas (curva 4). Curva 2: curva que representa o mesmo empobrecimento no teor de cromo. Linha 3: Temperatura de solubilidade (T_L) do carbono na austenita. T_c : Maior temperatura na qual ocorre a corrosão intergranular. t_{min} : tempo mínimo para ocorrer corrosão intergranular.

As curvas TTS têm sido utilizadas para estimar a susceptibilidade gerada por um determinado tratamento térmico quanto à corrosão intergranular. Hodges (1970) apud Demo (1977) mostrou que o comportamento da sensitização e recuperação de aços inoxidáveis ferríticos com teores de elementos intersticiais moderados pode ser descrito por uma curva TTS, como nos casos dos aços inoxidáveis austeníticos. A figura 3.10 apresenta a diferença de posição entre as curvas TTS para o aço inoxidável ferrítico e austenítico. O nariz da curva especifica o tempo mínimo requerido para ocorrer sensitização, o qual depende da composição química do material (BRUEMMER, 1986). Observa-se que a cinética de sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos é maior que a dos aços inoxidáveis austeníticos. Esse comportamento pode ser entendido através das velocidades de difusão do C na matriz ferrítica e na matriz austenítica, os quais podem ser expressados pelas seguintes equações (ROUFF, 1972):

$$D_C^{\alpha} = 0,02 \exp\left(\frac{-83750}{RT}\right) \text{ [cm}^2\text{/s]}$$

$$D_C^{\gamma} = 0,21 \exp\left(\frac{-140803}{RT}\right) \text{ [cm}^2\text{/s]}$$

Onde: $R = 8,314$ [Joule/(mol K)]

T = Temperatura absoluta [K]

D_C^{α} , D_C^{γ} : coeficientes de difusão do C na ferrita e na austenita, respectivamente.

A 600°C, por exemplo, a velocidade de difusão do carbono na ferrita é $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ enquanto que na austenita é $7,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Essa rápida velocidade de difusão do C na ferrita, junto a sua menor solubilidade, quando comparadas com a austenita, propiciam mais rápida precipitação do carboneto M_{23}C_6 e conseqüentemente, mais rápida sensitização.

Figura 3.10. Curvas TTP e TTS para aços inoxidáveis austenítico e ferrítico com teores de cromo equivalentes e mesmos teores de carbono (FOLKHARD, 1998).

Diversos trabalhos encontrados na literatura apresentam curvas TTS, obtidas teoricamente a partir de considerações termodinâmicas e cinéticas da precipitação de carbonetos de Cr e subsequente formação de uma região empobrecida em Cr nas vizinhanças desses precipitados, com destaque para as ligas austeníticas (aços inoxidáveis austeníticos e ligas de níquel) (BRUEMMER, 1990; FULLMAN, 1982; HALL; BRIANT, 1984; MAYO, 1997, STRAWSTRÖM; HILLERT, 1969; WAS; KRUGER, 1985). Esses modelos se baseiam principalmente na difusão simultânea dos elementos de liga, principalmente Cr, Fe e Ni, e do equilíbrio local existente entre a matriz e o carboneto precipitado nos contornos de grão.

No trabalho de Arai, Takeda e Arata (1987) encontram-se as seguintes expressões para os coeficientes de difusão do Cr na ferrita e na austenita:

$$D_{\text{Cr}}^{\alpha} = 0,46 \exp\left(\frac{-219600}{RT}\right) [\text{cm}^2/\text{s}]$$

$$D_{\text{Cr}}^{\gamma} = 0,13 \exp\left(\frac{-264000}{RT}\right) [\text{cm}^2/\text{s}]$$

Na tabela 3.3 estão apresentados, comparativamente, valores para os coeficientes de difusão do Cr na ferrita e austenita em várias temperaturas, calculados a partir das fórmulas reportadas por Arai, Takeda e Arata (1987) e valores encontrados na literatura. Observa-se que a difusão do Cr é mais rápida na ferrita que na austenita. Esse fato, somado à velocidade de difusão do C, explica o incremento na susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos, sendo até 10^5 vezes mais rápida quando comparada com os aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 3.3. Coeficientes de difusão do cromo na ferrita e na austenita calculados segundo equação de Arai, Takeda e Arata (1987) e os reportados na literatura para a ferrita em várias temperaturas.

T (°C)	Coeficientes de difusão do cromo (cm^2/s)		
	D_{Cr}^{α}	D_{Cr}^{α}	D_{Cr}^{γ}
	Arai, Takeda e Arata (1987)	Literatura	Arai, Takeda e Arata (1987)
400	$4,15 \times 10^{-18}$	$1,0 \times 10^{-18}$ (*)	$4,20 \times 10^{-22}$
500	$6,65 \times 10^{-16}$	$2,7 \times 10^{-15}$ (+)	$1,88 \times 10^{-19}$
600	$3,33 \times 10^{-14}$	$2,5 \times 10^{-14}$ (-)	$2,08 \times 10^{-17}$
700	$7,47 \times 10^{-13}$	$1,7 \times 10^{-12}$ (+)	$8,73 \times 10^{-16}$
800	$9,38 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-11}$ (*)	$1,83 \times 10^{-14}$
900	$7,65 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-10}$ (+)	$2,28 \times 10^{-13}$
1000	$4,48 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-10}$ (-)	$1,91 \times 10^{-12}$
1100	$2,03 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-9}$ (*)	$1,17 \times 10^{-11}$
1200	$7,50 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-8}$ (-)	$5,65 \times 10^{-11}$
1300	$2,35 \times 10^{-8}$	-----	$2,22 \times 10^{-10}$
1400	$6,40 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7}$ (*)	$7,43 \times 10^{-10}$

(*) Folkhard (1988); (+) Demo (1971); (-) Castro e Tricot (1964c)

Pistorius e Coetzee (1996) estudaram a sensitização de dois aços UNS S43000, um com alto teor de carbono (16,24%Cr; 0,037%C; 0,01771%N) e o outro com baixo teor de carbono (17,00%Cr; 0,0160%C; 0,0142%N). Após laminação a quente os materiais foram submetidos a temperaturas na faixa de 745°C a 980°C por 200 s. Através da Prática W e de ensaios potencioestáticos (variação de densidade de corrente para aplicação de potencial constante na região passiva: 100 mV_{ECS}, por 300 s) os autores concluíram que a 859°C o aço com baixo teor de C encontra-se sensitizado enquanto que o com alto teor de C não se encontra sensitizado. Apenas a partir da temperatura de 897°C, o aço com alto teor de C apresenta-se sensitizado. Na discussão desses resultados os autores descartaram a formação de austenita

após análise do diagrama de fases, que indica para as temperaturas empregadas apenas a existência de ferrita e carboneto de Cr. Para explicar os resultados, os autores basearam-se em equações cinéticas de difusão de Cr, obtidas para a região próxima ao contorno de grão. A equação básica é o resultado da integração da segunda lei de Fick. Através dessas análises os autores concluíram que o fenômeno que melhor explica os resultados é o efeito do gradiente de Cr nos contornos de grão sobre a velocidade de recuperação do material. Trata-se então do seguinte raciocínio: para a temperatura de 859°C o aumento do teor de C passou o material de sensitizado para não sensitizado. Com o aumento do teor de C, tem-se uma maior fração volumétrica de precipitados de carbonetos de Cr nos contornos de grão, o que gera um gradiente de Cr mais acentuado. Este gradiente, por sua vez, acelera o fluxo de Cr das regiões mais ricas para estas empobrecidas. Isso faz com que o material apresente-se recuperado após o tratamento térmico. Por outro lado, o aço com menor teor de C terá uma menor fração de precipitados, o que gera um gradiente de Cr não tão acentuado, retardando o fenômeno de recuperação. O efeito do aumento da temperatura sobre o aço com alto teor de C é explicado da mesma forma, isto é, com o aumento da temperatura a fração volumétrica de precipitados de carboneto de Cr será menor, o que gera novamente um gradiente de Cr pouco acentuado, não favorecendo a difusão do Cr para a recuperação, desta forma, ao final do tratamento térmico, o material encontra-se sensitizado.

Bond (1969) já havia observado em aços UNS S43000 que, com maiores teores de C e N a sensitização é menos severa quando comparada com aços que tem baixos teores destes elementos.

Por outro lado, Arai, Takeda e Arata (1987) concluíram que o efeito de maiores teores de C e N está na formação de austenita. Os autores estudaram aços com 17% de cromo após tratamento de soldagem. Foi medida a quantidade de martensita formada próxima à solda. Ensaio de corrosão foram feitos em três meios: o ensaio de Strauss, numa solução contendo 3000 ppm de íons cloreto (Cl^-), 0,15% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 85°C por quatro meses e num ambiente atmosférico na cidade de Sagamihara (Japão) por seis meses. Os resultados obtidos mostraram corrosão intergranular em aços inoxidáveis ferríticos com 17% de cromo e teores de C e N $\leq 0,04\%$ ou menos. Quando a quantidade de martensita foi inferior 5% a corrosão intergranular foi mais severa.

Nos aços inoxidáveis ferríticos não é possível prevenir a precipitação após têmpera em água no intervalo de temperatura onde o C não é solúvel com a matriz, mas este efeito é minimizado pela rápida recuperação da liga, a qual restaura a resistência à corrosão pela difusão de Cr às regiões empobrecidas adjacentes ao contorno de grão. Uma vez que a liga atinge a condição recuperada, não é mais possível sensiti-la, a menos que seja feito um novo tratamento no intervalo de temperatura onde se tem a redissolução dos carbonetos. Esta temperatura de dissolução de carbonetos é geralmente de 950°C, mas depende da quantidade de cromo e carbono na liga (PISTORIUS, COETZEE, 1996).

3.4 Técnicas para Avaliar a Corrosão Intergranular

Os ensaios de imersão e os ensaios eletroquímicos são técnicas de grande utilidade para estabelecer a compatibilidade entre metais e soluções, e estudar seu comportamento quanto à resistência à corrosão (SUESS, 1997). Estes ensaios são tipicamente classificados como ensaios de serviço simulado (simulação das condições de serviço durante o ensaio) ou serviço acelerado (ensaio mais agressivo com o fim de se obter resultados mais rápidos) (CORBETT, 1995). O primeiro teste de laboratório realizado para detectar a corrosão intergranular foi de serviço simulado, em 1926, em um tanque de aço inoxidável austenítico contendo uma solução de $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (STAINLESS STEEL, 1994; STREICHER, 1995). Atualmente as normas ASTM A262 e A763 avaliam a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, mas nos últimos anos têm-se desenvolvido as técnicas eletroquímicas como uma técnica capaz de avaliar a sensitição para diferentes aços inoxidáveis; sendo que a norma ASTM G108-94 contém o procedimento para detectar a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico tipo 304 e 304L.

3.4.1 Ensaios normalizados para aços inoxidáveis ferríticos

Antes de 1979, a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos era avaliada de acordo com a norma ASTM A262, Práticas A, B, E e F. Nesse ano, a ASTM separou e aprovou, para os aços inoxidáveis ferríticos uma nova norma, designando-a como

A763, Práticas W, X, Y e Z sendo a principal diferença entre estas o tempo de exposição do ensaio para certos aços inoxidáveis (LULA, 1986; STREICHER, 1995).

3.4.1.1 Ataque em ácido oxálico

A Prática W da norma ASTM A763 descreve os procedimentos para verificação da possibilidade de susceptibilidade ou não à corrosão intergranular, a qual é realizada por exame metalográfico após ataque eletrolítico a temperatura ambiente por 90 segundos em uma solução 10% em peso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e uma densidade de corrente de 1 A/cm^2 . Este ensaio foi desenvolvido por Streicher e é usado apenas para aceitação de um material, não para a sua rejeição (COWAN II, TEDMON, 1973). O ensaio é simples e rápido e é utilizado para a classificação das estruturas antes de utilizar uma das outras Práticas descritas na norma. A figura 3.11 mostra a representação esquemática de uma seção transversal da morfologia do ataque gerado. A diferença nas velocidades de dissolução dos grãos devida à orientação cristalográfica gera a estrutura tipo degrau, enquanto que a estrutura tipo vala é obtida pela presença de carbonetos de cromo, os quais são dissolvidos durante o ataque em potenciais de $2 V_{\text{EH}}$ (COWAN II, TEDMON, 1973; SHEIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994; STREICHER, 1995).

A estrutura obtida no exame metalográfico é classificada da seguinte forma:

- “degrau”, onde são observados degraus entre os grãos, sem valas;
- “mista”, que contém algumas valas além dos degraus, mas sem contornar completamente um único grão;
- “vala”, onde um ou mais grãos são completamente circundados por valas.

A estrutura tipo “degrau” significa que o material não está sensitizado, pois os contornos de grão estão livres de precipitados de carbonetos de Cr. Por sua vez, a estrutura tipo “vala” indica a presença de carbonetos ricos em Cr nos contornos dos grãos. No entanto, deve-se lembrar que os aços inoxidáveis ferríticos não estabilizados, por exemplo, o UNS S43000, sempre apresentam carbonetos de Cr. De fato, o tratamento térmico recomendado para os aços inoxidáveis ferríticos é justamente naquela faixa de temperaturas onde ocorre

precipitação de carbonetos e nitretos de Cr (STAINLESS STEEL, 1994). Disso resulta que a Prática W não cumpre a função de peneiramento nestes casos, por isso a norma ASTM A763 recomenda a realização da Prática W somente para os aços estabilizados. Nestes casos quando a estrutura gerada é tipo “vala” a norma recomenda a realização de outras Práticas, em função da especificação do aço, já que a presença de carbonetos de Cr nos contornos de grão não implica necessariamente a presença de regiões empobrecidas em Cr (COWAN II, TEDMON, 1973).

Figura 3.11. Seção transversal da estrutura gerada após ataque em ácido oxálico (COWAN II, TEDMON, 1973).

No caso dos aços não estabilizados, a norma ASTM direciona o material diretamente para as Práticas X, Y ou Z aplicando-se a Prática W só quando se deseja uma avaliação do efeito do tratamento térmico ou soldagem sobre a microestrutura.

Na tentativa de se ter um teste simples e rápido, que pudesse cumprir a função de peneiramento, por mero exame microestrutural do corpo-de-prova, equivalente à Prática W, Lee (1981) desenvolveu uma técnica de ataque químico para o aço UNS S43000. O ensaio consiste do ataque do corpo-de-prova polido em 40 mL de solução 60% ácido sulfúrico e 120 g/L de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) por um tempo de 5 minutos a aproximadamente 165°C (solução em ebulição). Segundo Lee (1981) este ataque dissolve somente regiões pobres em Cr e não os carbonetos de Cr (como na Prática W). Nesta solução, a dissolução das regiões pobres em Cr se dá em potenciais de $50 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, enquanto que os carbonetos ricos em Cr permanecem aí estáveis. Em solução em ebulição $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ os carbonetos Cr_{23}C_6 têm um potencial de corrosão de $850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ o qual se incrementa com o aumento da concentração do ácido sulfúrico. A avaliação do grau de sensibilização é equivalente ao da Prática W, ou seja, o

exame do corpo-de-prova em microscópio óptico e classificação da estrutura obtida como tipo degrau, vala ou mista. Nessa pesquisa, Lee (1981) utilizou aços UNS S43000 que foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos para produzir diferentes graus de sensitização tal como apresentado na tabela 3.4. O grau de sensitização foi determinado por outros ensaios de imersão (Práticas X, Y e Z descritos a seguir) e a Prática W. O autor reporta, a partir dos resultados, boa correlação entre os ensaios de imersão e o ensaio proposto, concluindo que a técnica pode ser utilizada como peneiramento para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000. No entanto, quando os valores de C e N das ligas eram mais elevados, originaram também a estrutura martensítica, a qual pode comprometer alguns resultados devido a sua dissolução preferencial, misturando-se com a corrosão intergranular.

Esse mesmo ataque químico foi também testado em outros aços inoxidáveis ferríticos (S43000 estabilizado com Ti e Nb, S43400, S44400 e S44600) e austeníticos (S30400 e S31600), sendo reportada boa correlação quando comparada com ensaios de imersão e Prática W, concluindo-se, portanto, aplicabilidade desta técnica a outros tipos de aços inoxidáveis (LEE, 1984).

Os inconvenientes desse ataque são: a temperatura do ensaio, a imersão do corpo-de-prova na solução que faz do ensaio uma técnica destrutiva, e a necessidade de se polir todas as faces do corpo-de-prova.

Tabela 3.4. Tratamentos térmicos para produzir diferentes graus de sensitização em aço inoxidável ferrítico realizados por Lee (1981, 1983, 1984, e 1986).

Tratamento térmico			Efeito produzido
T (°C)	t (h)	resfriamento	
1093	1	ar	sensitizada
1093	1	água	levemente sensitizada
760	1	água	não sensitizada

3.4.1.2 Sulfato de cobre-ácido sulfúrico

A norma ASTM A763 apresenta duas versões do ensaio sulfato de cobre – ácido sulfúrico denominadas Práticas Y e Z. A susceptibilidade à corrosão intergranular causada por carbonetos e nitretos de cromo em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados e não estabilizados é detectada com estas Práticas. Estas se diferenciam na composição da solução e no procedimento utilizado para se avaliar o grau de sensitização. A Prática Z consiste na imersão do corpo-de-prova numa solução 16% H_2SO_4 e 6% CuSO_4 em ebulição, juntamente com pedaços de cobre metálico, por 24 horas (pode ser realizado para maiores tempos). Neste ensaio os íons de cobre tornam o aço inoxidável passivo em solução de ácido sulfúrico. A avaliação é feita de forma qualitativa pelo exame das fissuras sobre o corpo-de-prova, o qual é dobrado a 180° sobre um raio igual a duas vezes a sua espessura após exposição na solução de ensaio. A avaliação é feita pela aparência da fissura com aumentos de 5X a 20X. Este ensaio é aplicável para ligas com teores de cromo de 17-18%. Para materiais com baixa ductilidade o ensaio pode ser inviável. A pouca ductilidade do aço UNS S43000 tem dificultado sua avaliação por esta Prática sendo reportadas fissuras quando o aço não está sensitizado, limitando sua aplicação para este tipo de aço (LEE, 1981) além de não quantificar o grau de sensitização. Streicher (1995) propõe sua eliminação da norma já que resultados similares são obtidos em solução 50% H_2SO_4 – CuSO_4 (Prática Y). A Prática Y diferencia-se da anterior na maior concentração do ácido (50%), maior duração do teste (96 a 120 h) e no fato que o cobre metálico não está em contacto com o corpo-de-prova. O ensaio é aplicável para ligas com alto teor de cromo (25-29%). O método de avaliação é feito determinando-se a perda de massa (ligas com 26%Cr) ou por exame em microscópio com aumento de 40X (ligas com 29%Cr).

3.4.1.3 Sulfato férrico-ácido sulfúrico

Conhecido como teste de Streicher (Prática X ASTM A 763) detecta a susceptibilidade à corrosão intergranular de aços inoxidáveis ferríticos estabilizados e não estabilizados devido à precipitação de carbonetos e nitretos de Cr. O ensaio consiste em submeter o corpo-de-prova a uma solução 50% H_2SO_4 + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ por intervalos de tempo que variam entre 24h e 120h. Para o aço UNS S43000 o tempo de exposição especificado na norma é de 24 horas e para o

tipo 446 é de 72 horas. O ensaio pode detectar também a susceptibilidade associada à fase σ e à fase χ . O efeito da exposição à solução ácida é medido pela perda de massa. O $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, tal como o CuSO_4 , inibe a corrosão generalizada dos aços inoxidáveis na solução de ácido sulfúrico. Streicher notou que a mistura dos dois componentes na proporção correta permite que o ataque acelerado ocorra somente nas regiões pobres em cromo. O destacamento dos grãos produzidos durante o ensaio permite diferenciar entre aços sensibilizados e não sensibilizados, o qual é evidenciado pela maior perda de massa obtida. A figura 3.12 apresenta as curvas de polarização de dois aços inoxidáveis austeníticos com diferentes teores de cromo, mostrando a faixa de potenciais onde atuam os ensaios de imersão e sua respectiva relação com as regiões empobrecidas indicadas no gráfico como a liga com 10%Cr.

A norma ASTM A763 recomenda para o aço UNS S43000 realizar a Prática X ou Z. Lee (1983) estudou o efeito dos ensaios de imersão de aços inoxidáveis ferríticos UNS S43000 não estabilizado e estabilizado com titânio e nióbio, além dos aços S43400, S44400, S44600. A figura 3.13 mostra a caracterização eletroquímica do aço com 17%Cr e 10%Cr. O aço com 10%Cr representa as regiões pobres neste elemento nos contornos de grão. A partir desta figura pode se verificar que a passivação é obtida na faixa de potenciais entre 0 e 1000 mV_{ECS} , mas o aço com 10%Cr exibe na região onde se teria a passivação uma densidade de corrente aproximadamente 100 vezes maior que a liga com 17%Cr. Os potenciais de corrosão da liga com 17%Cr nas soluções em ebulição de 50% H_2SO_4 com sulfato férrico e sulfato de cobre foram determinados em $(580 \pm 70) \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $(230 \pm 100) \text{ mV}_{\text{ECS}}$ mostrando que nestes potenciais a liga se encontra no estado passivo. Para o aço UNS S43000 (não estabilizado) Lee (1983) propõe que o ensaio pode ser modificado adicionando mais $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Os resultados obtidos por Lee (1983) indicam que o ensaio por 24 horas de imersão numa solução em ebulição de 50% ácido sulfúrico + 40 g de sulfato férrico representa a condição ótima para diferenciar entre o material sensibilizado do não sensibilizado mas, os resultados obtidos segundo os procedimentos recomendados na norma ASTM A763 [25g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] são pertinentes. Dissolução ativa dos corpos-de-prova é freqüentemente observada neste ensaio.

Nota-se que apesar da norma ASTM A763 apresentar detalhes dos procedimentos experimentais dos ensaios, nenhuma informação é encontrada nela para as taxas típicas de corrosão ou critérios de aceitação para as diversas ligas tratadas termicamente (SHEIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

Figura 3.12. Faixa de potenciais de corrosão onde atuam os ensaios de imersão e sua relação com a determinação da região empobrecida em cromo em aços inoxidáveis austeníticos (COWAN II, TEDMON, 1973).

Figura 3.13. Curvas de polarização dos aços com 17%Cr e 10%Cr em solução em ebulição 50% H_2SO_4 indicando a faixa de potenciais estabelecidos quando há adição de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (LEE, 1983).

3.4.2 Métodos eletroquímicos

Os métodos eletroquímicos envolvem as curvas de polarização anódica. São alternativas interessantes para o estudo das características da corrosão das ligas metálicas em meios específicos, devido à quantidade de informação que pode ser extraída em cada ensaio, além da rapidez de execução, reprodutibilidade, precisão e da possibilidade de ser adaptado como ensaio não destrutivo (AMADOU; BRAHAM; SIDHOM, 2004; CIHAL; STEFEC, 2001; FRANGINI; MIGNONI, 1992). Os ensaios eletroquímicos são realizados com ajuda de um potenciostato, o qual permite impor e/ou medir potenciais e corrente no sistema metal/eletrólito de interesse. Tal sistema proporciona uma curva de polarização, a qual é uma representação prática da relação entre a corrente e o potencial (MAGRI, 1995). As curvas de polarização avaliam o comportamento de resistência à corrosão de metais e ligas além da agressividade de uma grande variedade de meios corrosivos (CIHAL; STEFEC, 2001).

As bases teóricas dos ensaios de corrosão eletroquímicos se derivam da teoria do potencial misto. Esta teoria postula que a velocidade total das reações de oxidação é igual à velocidade total das reações de redução sobre a superfície corroída (SEDRIKS, 1996).

As reações de dissolução sobre o metal corroído em uma célula eletroquímica são representadas pela equação geral:

Ou mais corretamente (WOLYNEC, 2003):

Um metal em contato com um determinado meio adquire um certo potencial, conhecido como potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão (E_{corr}). A polarização é a alteração do potencial de eletrodo a partir do valor do circuito aberto, pela imposição de um potencial externo. Por exemplo, para os aços inoxidáveis em soluções como 1N H_2SO_4 , a imposição de um potencial maior que E_{corr} é acompanhada por um aumento na taxa de dissolução do

material, que se traduz num aumento na densidade de corrente medida. Esta grandeza pode ser estimada pela equação de Wagner - Traud (SEDRIKS, 1996):

$$\Delta i = i^* \left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right]$$

Onde: Δi : densidade de corrente medida:

i^* : densidade de corrente de corrosão (correspondente ao potencial de corrosão E_{corr})

$$\Delta E = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{corr}}$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad \text{declive de Tafel da reação anódica}$$

$$b_c = \frac{-2,303RT}{[(1-\alpha)zF]} \quad \text{declive de Tafel da reação catódica}$$

R: $8,621 \times 10^{-5}$ eV/K;

T: temperatura absoluta (K);

z: número de cargas elétricas envolvidas nas respectivas reações;

F = 96494 C/mol = 1 eV/V: constante de Faraday;

α : coeficiente de simetria da dupla camada elétrica.

A figura 3.14 ilustra uma curva de polarização anódica típica que seria obtida em potenciostatos para um aço inoxidável não sensibilizado em meio ácido. Nota-se que a densidade de corrente aumenta rapidamente até que seja atingido o potencial correspondente ao equilíbrio da reação de formação de óxido que reage com o meio e forma normalmente, óxidos insolúveis. Acima deste potencial haverá a formação de uma película superficial, que funciona como barreira entre o metal e o meio, ocasionando uma diminuição considerável da velocidade de corrosão. Esta condição é denominada passivação e o potencial onde isto ocorre é chamado potencial de passivação (E_{pp}). O potencial de passivação delimita duas regiões de potenciais: a ativa ($E_{\text{corr}} < E < E_{\text{pp}}$) e a passiva ($E > E_{\text{pp}}$). A máxima taxa de corrosão obtida antes da passivação do aço é denominada densidade de corrente crítica (Δi_{crit}).

Figura 3.14. Curva de polarização anódica típica para aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico apresentando passivação (SEDRIKS, 1996).

Em potenciais mais elevados (E_t) onde a película passiva não é mais estável, o metal sofre dissolução eletroquímica, podendo se redissolver sob a forma de íons hidrolisados, como o íon CrO₇²⁻ (HAUPT; STREHBLOW, 1995). Este fenômeno é conhecido como transpassividade e é acompanhado por um aumento da taxa de corrosão. A passivação secundária é uma nova redução na taxa de aumento de corrente, provocada por uma forte adsorção de oxigênio, ou mais provavelmente pela redeposição de um óxido de valência mais elevada (WEST, 1986). Logo acima desta região está a curva de formação de oxigênio, dada pela reação:

O potenciostato detecta um aumento de corrente por causa dos elétrons fornecidos pela reação acima e não porque o metal esteja se dissolvendo a uma taxa elevada.

3.4.2.1 Eletroquímica das ligas Fe-Cr

Os aços inoxidáveis são ligas com boa resistência à corrosão em meio aquoso, sendo o Cr o responsável pela sua resistência à corrosão. O Cr é menos nobre que o Fe; seus potenciais de eletrodo padrão são $-0,91V_{EH}$ e $-0,44V_{EH}$ (EH: eletrodo padrão de hidrogênio), respectivamente. Em soluções ácidas, os dois metais são dissolvidos pela redução do íon H^+ (COWAN II, TEDMON, 1973).

A figura 3.15 apresenta as curvas de polarização anódica do Fe e Cr puro, e do Fe ligado com Cr em solução 1N H_2SO_4 a 25°C. Nota-se que o Fe e o Cr exibem comportamento passivo sobre uma grande faixa de potenciais. O Cr tem baixa densidade de corrente crítica antes da passividade, da ordem de $1-10 \text{ mA/cm}^2$, enquanto que o Fe tem um valor na ordem de 1 A/cm^2 , mas exibem baixos valores de densidade de corrente passiva, na ordem de $10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$. No Cr a passividade ocorre na faixa de potenciais entre $-0,15$ e $+1,25 V_{EH}$. Em potenciais mais positivos tem-se a quebra da passividade (comportamento transpassivo) com dissolução de Cr a íon Cr^{6+} . A importância do Cr como agente ligante reside no fato de apresentar um comportamento passivo numa grande faixa de potenciais; o que o faz resistente a muitos meios ácidos agressivos (CIHAL, 1984; COWAN II; TEDMON, 1973; WEST, 1986).

Com a adição de Cr ao Fe, as curvas de polarização da liga resultante começam a tomar o caráter do Cr. Com 10%Cr, a região ativa é reduzida em magnitude de corrente e em amplitude do potencial. Com 20%Cr a faixa de passividade estável estende-se a partir de $-0,15$ a $+1,2 V_{EH}$.

O teor de 10,5%Cr é o mínimo especificado para que as ligas Fe-Cr apresentem o caráter passivo e, portanto a característica inoxidável. É importante notar que com teores de Cr menores a este mínimo, a liga corroerá ativamente em uma ampla faixa de potenciais em soluções ácidas (COWAN II; TEDMON, 1973).

Figura 3.15. Curvas de polarização anódica do ferro e cromo puro e de ligas binárias Fe-Cr em solução H_2SO_4 a 25°C (COWAN II; TEDMON, 1973).

A forma da curva de polarização para ligas com teores maiores do que 20%Cr permanece essencialmente constante. A diferença reside no fato de que aumentando o teor de Cr, a densidade de corrente passiva será menor, enquanto o potencial de passivação permanece praticamente o mesmo (COWAN II; TEDMON, 1973).

A adição de Cr ao Fe favorece a dissolução em potenciais maiores que $+1,2 V_{\text{EH}}$. A região transpassiva se movimenta na direção ativa do Cr puro, podendo gerar a passivação secundária (CIHAL, 1984; COWAN II; TEDMON, 1973).

Uma liga de Fe com 18%Cr tem um potencial de passivação de $-0,15 V_{\text{EH}}$, densidade de corrente crítica de aproximadamente $31,6 \text{ mA/cm}^2$ e uma densidade de corrente de passivação de $1 \mu\text{A/cm}^2$ em solução de ácido sulfúrico a 25°C (WEST, 1986).

3.4.2.2 Influência da microestrutura

Os aços inoxidáveis não são geralmente materiais homogêneos nem monofásicos. A composição química, o trabalho mecânico e história térmica influenciam suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, mas também a composição e estrutura destes aços são fatores importantes sobre sua resistência à corrosão. A microestrutura do material influencia nas

curvas de polarização experimentais. Com relação à presença de mais de uma fase na microestrutura, West (1986) propõe que a curva de polarização obtida é resultado da superposição das curvas de polarização das diversas fases que fazem parte da microestrutura, o que pode originar vários picos de corrente anódica (figura 3.16).

Figura 3.16. Curvas de polarização anódica experimentais de vários aços inoxidáveis austeníticos Cr-Ni solução 40% NaOH a temperatura ambiente (WEST, 1986).

Aço A: 18Cr-25Ni-3Mo (austenita); 1150°C têmpera na água.

Aço B: 35Cr-30Ni (austenita + ferrita); 1250°C têmpera na água.

Aço C: 20Cr-12Ni-3Mo (austenita + fase sigma); 1050°C têmpera na água, 1 h a 500°C.

Aço D: 33Cr (ferrita + fase sigma + Cr₇C₃); 1150°C têmpera na água, 400 h a 650°C.

As curvas de polarização potenciodinâmica em soluções 1N H₂SO₄ mostram também, em alguns casos, o surgimento de um segundo máximo de densidade de corrente, sendo explicado de diversas formas (figura 3.17). O aço inoxidável austenítico 18-8 sensitizado apresenta este máximo em potenciais entre 0,14 e 0,24 V_{ECS} após ataque potencioestático, o qual foi interpretado como devido a regiões empobrecidas em Cr. Este segundo máximo não esteve presente no mesmo aço na condição solubilizada ou estabilizada. As faixas de potenciais onde ocorre o segundo máximo correspondem à dissolução ativa de regiões pobres em Cr (SHEIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

A forma das curvas de polarização anódica também pode detectar a presença de sensitização em aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos. Rockel, 1971 estudou o aparecimento deste segundo máximo em soluções de ácido sulfúrico em vários aços inoxidáveis (figura 3.18). A

teoria de empobrecimento no teor de Cr adjacente ao carboneto precipitado no contorno de grão, depois dos tratamentos isotérmicos de sensibilização, tem sido uma das explicações atribuídas para o dito fenômeno. Estes resultados são sustentados por microanálises do teor de Cr através do contorno de grão e por estudos de polarização em amostras sensibilizadas (ROCKEL, 1971).

Figura 3.17. Curvas de polarização anódica do aço inoxidável com 18%Cr; 12%Ni; 0,08%C; 1,22%Si solubilizado (1 hora a 1065-1095°C) e sensibilizado (25 horas a 675°C após solubilização) numa solução 1N H₂SO₄ a 25°C (ROCKEL, 1971).

A dissolução de níquel acumulado na superfície da amostra durante a dissolução ativa em baixos potenciais (Figura 3.18 a) e a oxidação de hidrogênio para amostras pré-tratadas nos potenciais catódicos por tempos prolongados (Figura 3.18 b), têm sido outras explicações atribuídas ao surgimento do segundo máximo de densidade de corrente anódica (COWAN II; TEDMON, 1973; RIGGS, 1975; ROCKEL, 1971).

Riggs (1975) estudou o surgimento do segundo máximo de densidade de corrente anódica do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 numa solução 1 N H₂SO₄ a 30°C. Este segundo máximo ocorreu em potenciais de aproximadamente 20 mV_{ECS} com uma densidade de corrente de 22 μA/cm², atribuindo-se sua aparição à dissolução de íons ferrosos, o qual acontece durante o tempo requerido para atravessar a faixa de potencial do primeiro máximo de densidade de corrente anódica. A figura 3.19 apresenta o efeito dos íons ferrosos no segundo máximo de densidade de corrente do aço UNS S43000.

Figura 3.18. a) Curvas de polarização potenciostática em solução 1N H₂SO₄ a 25°C para o aço UNS S43000 (17%Cr, 0,5%Ni), liga Fe-16%Cr e níquel puro. b) Curva de polarização potenciodinâmica mostrando o efeito do pré-tratamento catódico em solução 1N H₂SO₄ a 25°C. Curva 1 sem tratamento catódico a $-0,8V_{ECS}$. Curva 2 com 30 minutos de pré-tratamento catódico. Curva 3 com 60 minutos de pré-tratamento catódico (ROCKEL, 1971).

Figura 3.19. Curva de polarização potenciodinâmica do aço UNS S43000 (RIGGS, 1975).

3.4.2.2 Reativação potenciodinâmica

A técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica (EPR) foi proposta por Cihal e desenvolvida por Novak e outros como uma técnica rápida, quantitativa e não destrutiva para estabelecer o grau de sensitização de aços inoxidáveis austeníticos (SHEIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994). 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 2,5M H_2SO_4 a 70°C e uma velocidade de varredura de 9 V/h. Foi também demonstrado que o contorno de grão sensitizado pode ser estudado junto com a dissolução de carbonetos e nitretos (CIHAL; STEFEC, 2001). A seguir está feita uma descrição das técnicas existentes.

3.4.2.2.1 SL - EPR

Em 1978, foi desenvolvido um método eletroquímico para medir a sensitização em tubulações construídas de aço inoxidável AISI 304 ou AISI 304L, soldadas, utilizadas no sistema de água aquecida de reatores nucleares. O método proposto por Clarke, Romero e Denko (MAJIDI; STREICHER 1984b) está apresentado na norma ASTM G108-94 (reaprovada em 1999) e consiste em estabelecer inicialmente o potencial de corrosão, E_{corr} , da amostra em uma solução 0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN polida até diamante 1 μ m. A liga é polarizada posteriormente num potencial onde o material encontra-se passivo (+200 mV_{ECS} para o aço tipo 304) por um período de dois minutos. Depois de atingido este potencial, novamente diminuí-se este até o potencial de corrosão numa velocidade de varredura constante de 1,67 mV/s. Este processo produz quebra da película passiva onde há região empobrecida em cromo o que resulta em um grande pico gerado na curva potencial contra corrente. O ensaio se sustenta na suposição de que só os contornos de grãos sensitizados são ativos enquanto que o restante do grão ou os contornos não sensitizados permanecem passivos (EDGEMON et al., 1994; FANG et al., 1998; TURNBULL et al., 2002). A figura 3.20 mostra esquematicamente o processo experimental do ensaio de ciclo simples, SL.

A área sombreada da figura 3.20 é proporcional à carga elétrica, Q , gerada na transferência de material da liga para a solução, que depende da área superficial da amostra e do tamanho de

grão. Em um material não sensitizado, a película passiva permanece praticamente intacta e o tamanho do máximo, e, portanto, da carga Q , são pequenos (MAJIDI; STREICHER, 1984b).

Figura 3.20. Diagrama esquemático do ensaio eletroquímico SL-EPR (MAJIDI; STREICHER, 1986).

O grau de sensitização é avaliado pela carga normalizada, P_a , (Coulomb/cm²) conforme a equação:

$$P_a = \frac{Q}{GBA}$$

Onde GBA é a área total dos contornos de grão e é dada por:

$$GBA = A_s \left[5,09544 \times 10^{-3} \exp(0,34696X) \right]$$

A_s é a área superficial da amostra e X é o tamanho de grão ASTM (de acordo a norma ASTM E112). Na utilização da relação acima, assume-se que a espessura da região atacada no material sensitizado vale sempre 10^{-4} cm e que esta região está uniformemente distribuída ao longo dos contornos de grão. Majidi e Streicher (1984b) verificaram variações na espessura da região atacada preferencialmente e que, no caso da sensitização não ser muito severa, só uma parte dos contornos de grão é atingida. Além disso, há a formação de pites no interior dos grãos causados por inclusões não metálicas, que contribuem para a carga total Q . Assim, os

valores de P_a não correspondem a um processo de corrosão bem definido, contudo são indicadores úteis.

O SL é um teste muito sensível na avaliação de graus medianos de sensitização, isto é, para valores de P_a de até 10 Coulomb/cm². Estes materiais austeníticos, submetidos ao ataque em ácido oxálico apresentam estruturas do tipo “degrau” ou “mista”. Para graus de sensitização que resultem em valores de P_a maiores que 10 Coulomb/cm², o ensaio eletroquímico torna-se insensível, sendo melhor determinado pelos testes em sulfato de cobre ou sulfato férrico. Estes materiais apresentam estrutura tipo “vala” após ataque com ácido oxálico (MAJIDI; STREICHER, 1984b).

3.4.2.2.2 DL-EPR

O método, o qual foi normalizado pela JIG G 0580-1986 (norma japonesa) e pela ISO TC 156/WG9 (CIHAL et al., 2000) para aços inoxidáveis austeníticos, foi proposto como método B para sua inclusão na norma ASTM G108 (SEDRIKS, 1996; STREICHER, 1995). O método, proposto por Akashi, Kawamoto e Umemura em 1982 (MAJIDI; STREICHER, 1986) foi desenvolvido para diminuir o tempo na preparação, em campo, da superfície da amostra polida até 1 µm, neste método podem ser empregados acabamentos até lixa #100.

O ensaio consiste em polarizar anodicamente, a partir do potencial de corrosão, a amostra até um potencial onde o material encontra-se passivo. Uma vez atingido este potencial a amostra é polarizada novamente até o potencial de corrosão. Neste teste, a reativação a partir de um potencial de passivação é precedida por uma polarização anódica do potencial de corrosão até a região passiva. Como resultado, dois picos de densidade de corrente anódica são obtidos: um de ativação, i_a , e outro de reativação, i_r (figura 3.21).

Ao invés de se usar a área abaixo do pico para avaliar a sensitização como no ensaio SL-EPR, utiliza-se a razão entre os dois máximos de densidade de corrente, i_r/i_a . A relação i_r/i_a do ensaio DL-EPR é equivalente adotar a carga normalizada P_a . O aparato experimental e a solução de teste e a temperatura são as mesmas utilizadas no SL-EPR.

Figura 3.21. Diagrama esquemático do ensaio DL-EPR (MAJIDI, STREICHER, 1986).

As desvantagens do método SL - EPR (necessidade de polimento do corpo-de-prova até $1\mu\text{m}$, medição do tamanho de grão, inclusões não metálicas e os pites formados na superfície do corpo-de-prova que aumentam o grau de sensitização), são atenuadas pelo método DL-EPR, que é insensível a estas variáveis, uma vez que a etapa de ativação provoca a limpeza da superfície. Conseqüentemente, não há necessidade de observar o corpo-de-prova no microscópio óptico e só necessitar lixamento até lixa #100. O método DL-EPR também apresenta melhor reprodutibilidade que o SL e é mais sensível na determinação de baixos graus de sensitização, apresentando boa correlação com as estruturas “mistas” e “degraus”, obtidas após ataque com ácido oxálico (Prática A) para o caso dos aços austeníticos.

3.4.2.2.3 S-EPR

Este teste foi desenvolvido para ser mais rápido e simples que os dois anteriores. O ensaio consiste em submeter o corpo-de-prova lixado até lixa #100 na solução e deixar se estabelecer o potencial de corrosão, ao redor de $-400\text{ mV}_{\text{ECS}}$ por 2 minutos. Após este tempo é feita uma polarização a $-230\text{ mV}_{\text{ECS}}$ por outros 2 minutos. Este procedimento tem o mesmo efeito que a varredura de ativação realizada no ensaio DL-EPR, ou seja, tem-se um polimento eletrolítico que elimina a necessidade de se ter um bom acabamento superficial antes de se realizar o ensaio. Depois deste tempo o corpo-de-prova é polarizado por mais dois minutos a $+200$

mV_{ECS} e imediatamente é feita a reversão até o potencial de corrosão com uma velocidade de $1,67 \text{ mV/s}$. O grau de sensitização, neste caso, é tomado como sendo a corrente do pico de polarização reversa, i_r , dividida pela área da superfície do corpo-de-prova ensaiada, ou pela área dos contornos de grão, GBA, se uma medida mais precisa for requerida. (MAJIDI; STREICHER, 1986). O esquema deste teste é mostrado na figura 3.22. A solução e temperatura do ensaio são as mesmas que para os testes anteriores.

Figura 3.22 Diagrama esquemático do ensaio S-EPR (MAJIDI; STREICHER, 1986).

3.4.3 Utilização do método de reativação potenciodinâmica para aços inoxidáveis ferríticos

Nos últimos 40 anos tem-se desenvolvido amplamente o emprego do método EPR com o fim de se avaliar a corrosão intergranular de diversos tipos de aços inoxidáveis e ligas de níquel (CIHAL; STEFEC, 2001). Esforços para validar esta técnica em aços inoxidáveis ferríticos estão reportados na literatura. As técnicas que vem sendo empregadas são a SL-EPR em ligas com médio e alto teor de Cr (16% a 40%) e a DL-EPR em aços com baixo teor de Cr (12%).

LEE (1986) mostrou que a técnica EPR é capaz de quantificar o grau de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos com teores de Cr compreendidos entre 16% e 26%. Os aços pesquisados foram: UNS S43000 (16,8%Cr), UNS S43400 (16,08%Cr, 0,78%Mo), S44400 (17,4%Cr, 2%Mo, 0,09%Ti) e S44600 (25,3%Cr) nas condições de tratamentos térmicos da tabela 3.4. O ensaio SL-EPR desenvolvido por Lee (1986) para os aços S43000 e S44600 consiste na passivação dos corpos-de-prova a $+400 \text{ mV}_{ECS}$ por 10 minutos, seguido pela etapa de

reativação até o potencial de corrosão. O ensaio foi feito numa solução desaerada 3N H_2SO_4 a 30°C e uma velocidade de varredura de 250 mV/min (4,17mV/s). Para os aços S43400 e S44400 foram necessárias ligeiras modificações a fim de que os resultados representassem a real sensitização do material. O mesmo procedimento desenvolvido para o S43000 foi realizado para o S43400 sendo o único requisito alterado o emprego de uma velocidade de varredura de 150 mV/min (2,5 mV/s). Já o ensaio SL-EPR para o aço S44400 consistiu da passivação do corpo-de-prova a +400 mV_{ECS} por 2 minutos em uma solução desaerada 5N de H_2SO_4 a 30°C e velocidade de varredura de 100 mV/s (1,67 mV/s). Na figura 3.23 estão apresentadas as curvas obtidas após os ensaios SL-EPR. Observa-se em todas elas que os aços na condição sensitizada apresentam maior densidade de corrente que aqueles na condição levemente sensitizados, o que indica maior quantidade de regiões pobres em cromo. A ausência de densidade de corrente durante a etapa de reversão indica que o corpo-de-prova não está sensitizado. O critério utilizado por Lee (1986) para separar os aços sensitizados dos não sensitizados foi a comparação do ensaio eletroquímico com a perda de massa obtida após Prática Y da norma ASTM A763, constatando que os dois métodos apresentam boa correlação sendo que no caso do ensaio SL-EPR há maior sensibilidade na quantificação no grau de sensitização.

Tullmin et al. (1990) pesquisou a resistência à corrosão intergranular de aços inoxidáveis ferríticos com teores 40%Cr e baixos teores de elementos intersticiais (teores de C + N entre 0,009 e 0,0232). As amostras foram tratadas termicamente a 1050°C por uma hora e resfriadas em salmoura gelada. Algumas amostras foram depois tratadas isotermicamente a 760°C e 800°C por uma hora e a 621°C por 4 horas com o fim de produzir corpos-de-prova livres de sensitização (recuperados). O ensaio eletroquímico utilizado foi o SL-EPR o qual consistiu na imersão do corpo-de-prova polido até diamante 1µm em uma solução desaerada 20%vol H_2SO_4 + 100 ppmKSCN a 40°C. Os corpos-de-prova foram polarizados até +400 mV_{ECS} por 10 minutos e em seguida submetidos à etapa de reversão até o potencial de corrosão. A velocidade de varredura empregada foi de 250 mV/min (4,17 mV/s). Exemplos destas curvas são apresentados na figura 3.24. Os resultados apresentados por Tullmin et al. (1990) foram comparados com o ensaio de imersão (120 horas em solução em ebulição de 50% H_2SO_4 + 5,7% CuSO_4 e cobre metálico) concluindo que, as ligas com 40%Cr e baixo teor de elementos intersticiais são susceptíveis a severa corrosão intergranular, a qual é devida a precipitação de carbonetos e nitretos de Cr nos contornos de grão. O tratamento térmico a 621°C por 4 horas promove a recuperação da resistência à corrosão intergranular destas ligas.

Figura 3.23. Curvas obtidas após ensaio SL-EPR em diferentes tipos de aços inoxidáveis ferríticos em solução de H_2SO_4 a $30^\circ C$. Demais condições indicadas nos gráficos. a) UNS S43000; b) UNS S44600; c) UNS S43400; d) UNS S44400 (LEE, 1986).

Figura 3.24. Curvas SL-EPR experimentais de aços inoxidáveis ferríticos com 40% de cromo e baixo teor de elementos intersticiais (TULLMIN et al, 1990).

Liga 1: 40,2%Cr; 0,01%C; 0,003%N. Liga 3: 38,5%Cr; 0,01%C; 0,003%N; 1,86%Ni. Liga 5: 37,98%Cr; 0,005%C; 0,0182%N; 1,81%Ni; 2,13%Mo. Liga 7: 39,2%Cr; 0,005%C; 0,006%N; 1,99%Ni; 2,15%Mo.

A avaliação da resistência à corrosão intergranular de ligas com baixo teor de Cr também tem sido reportada utilizando a técnica DL-EPR. O aço inoxidável ferrítico UNS S40500 (13,92%Cr, 0,06%C, 0,027%N, 0,25%Al) foi pesquisado após tratamento térmico a 1050°C por 1 hora e tratamentos isotérmicos na faixa de 500°C a 700°C por 2 horas e resfriamento ao ar (FRANGINI; MIGNONE; RONCHETTI, 1991, FRANGINI; MIGNONE, 1992). As condições do ensaio DL-EPR foram estudadas com o fim de se obter resultados representativos, isto é, ataque só nos contornos de grão. As variáveis pesquisadas pelos autores foram o pH da solução (1,6 e 2,5), a concentração do ativador KSCN (0,0005, 0,005 e 0,01), velocidade de varredura (6 V/h e 12 V/h), potencial de reversão (500 mV_{ECS} a 1000 mV_{ECS}) e o tempo de passivação (0 e 2 minutos). Após análise, o método definido pelos autores depende da concentração de KSCN, sendo empregado basicamente: corpo-de-prova polido até 3µm a partir do potencial de corrosão em solução desoxigenada de 0,1M H₂SO₄ + 0,4Na₂SO₄ + 1000 ppmKSCN até o potencial de reversão de 1000 mV_{ECS} (sem tempo de espera) ou 50 ppmKSCN com reversão a 500 mV_{ECS} (com dois minutos de espera). Com os resultados obtidos os autores concluíram que o método DL-EPR é aplicável como método de determinação do grau de sensitização de aços com 12%Cr, sendo capaz de medir o empobrecimento em Cr do contorno de grão apesar do baixo teor de Cr no aço. Além disso, a forma da curva de polarização revela a presença da estrutura martensítica através do início da reativação em potenciais mais altos. No caso do aço totalmente ferrítico, a curva típica é a apresentada na figura 3.25.

Figura 3.25. Curva obtida pelo ensaio DL-EPR para um aço tipo 405 (12%Cr) na condição solubilizada com estrutura completamente ferrítica em solução 0,1M H_2SO_4 + 50 ppmKSCN (FRANGINI; MIGNONE, 1992).

Joe e Kim (1999), utilizaram a técnica DL-EPR e ataque químico em solução 30% H_2SO_4 – 160g CuSO_4 para estudar a sensitização do aço 409L (11,32%Cr, 0,011%C, 0,014%N, 0,25%Ti(Nb)) após solubilização a 1300°C por 1 hora e tratamentos isotérmicos no intervalo de temperatura entre 500°C e 1150°C por tempos entre 0,1h e 12 h para determinar a curva TTS. Os ensaios eletroquímicos foram realizados numa solução 0,1M H_2SO_4 + 0,4M Na_2SO_4 + 0,01M KSCN e uma velocidade de varredura de 6 V/h (1,67 mV/s), e nada se diz quanto à temperatura da solução. O ataque químico utilizado pelos autores para caracterizar a susceptibilidade à corrosão intergranular foi realizado numa solução em ebulição 30% H_2SO_4 e 160g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por 4 minutos e o critério foi a perda de massa. A figura 3.26 apresenta os resultados obtidos. Estes gráficos mostram que há dois máximos de sensitização, um em baixas temperaturas (500°C-650°C) e outro em altas temperaturas (1000°C–1150°C) os quais foram atribuídos à precipitação de carbonitretos de Cr e a precipitação de carbonitretos de Ti respectivamente, sendo que, segundo os autores, a maior intensidade de corrosão em alta temperatura deve-se à corrosão galvânica devido a presença de Ti(CN) e à formação de regiões pobres em Cr geradas durante o resfriamento. Em baixas temperaturas o tratamento isotérmico não gerou Ti(CN) e as regiões pobres em Cr nos contornos de grão já sofreram recuperação parcial, daí a menor intensidade de corrosão intergranular. Por outro lado, os autores não apresentam nenhuma evidência do efeito galvânico originado pelo Ti(CN) em alta temperatura. Por isso, é mais aceitável que, após a precipitação de Ti(CN), houve a formação

de carbonetos de Cr durante o resfriamento, mas não houve a recuperação devido ao pouco tempo disponível para a difusão do Cr.

Apesar destas considerações, é notável a excelente correlação entre os métodos DL-EPR e o método de imersão empregado (figura 3.26).

A partir destes trabalhos é possível, portanto, verificar a aplicabilidade das técnicas eletroquímicas na determinação do grau de sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos.

Figura 3.26. Resultados obtidos após a) ensaio de perda de massa e b) ensaio DL-EPR para o aço tipo 409L mostrando duas faixas de temperaturas em que ocorre sensitização (JOE; KIM, 1999).

3.4.4 Efeito da composição do eletrólito no ensaio EPR

As condições utilizadas para avaliar o grau de sensitização da liga UNS S30400 propostos inicialmente são geralmente modificadas, procurando determinar os parâmetros adequados que sejam compatíveis à resistência à corrosão de cada liga. A composição do eletrólito, temperatura, velocidade de varredura e potencial de passivação são frequentemente os

parâmetros pesquisados. A eficácia do ensaio EPR é verificada pelo incremento na relação i_r/i_a , a qual deve estar de acordo com o grau de sensitização do material sendo confirmada pela presença de um pico de reativação relacionado com o empobrecimento no teor de cromo nos contornos de grão (AMADOU; BRAHAM; SIDHOM, 2004, REICHERT; STONER, 1990).

Reichert e Stoner (1990) determinaram para o ensaio DL-EPR que aumentando a concentração de KSCN (0,02%), diminuindo a velocidade de varredura (3V/h) e elevando o potencial de reversão (450 mV_{ECS}) em relação às condições originais, têm-se parâmetros adequados para determinar a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável dúplex fundido. A temperatura da solução foi mantida em 30°C.

Fang et al. (1998) pesquisaram o efeito de outros ativadores além do KSCN: tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), carbomida (H_2NCONH_2), sulfocarbomida (H_2NCSNH_2), acetamida (CH_3CONH_2), tiocetamida (CH_3CSNH_2), aminotiourea ($\text{H}_2\text{NHNCSNH}_2$) e tiourea ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{HNCSNH}_2$) por meio do ensaio DL-EPR em aços UNS S30403 e S30800. O KSCN é utilizado como ativador do contorno de grão (promove a quebra da película passiva), incrementando a corrente durante o processo de reativação. A variação da concentração de KSCN afeta a reprodutibilidade do ensaio SL-EPR (MAJIDI; STREICHER, 1984b) mas não a do ensaio DL-EPR (MAJIDI; STREICHER, 1984a). No aço UNS S30400 avaliado pelo ensaio DL-EPR o aumento na quantidade de KSCN incrementa a corrosão generalizada durante a varredura tanto na ativação quanto na reativação, e aumenta a corrosão nos contornos de grão na reativação. Na ausência de KSCN somente alguns contornos de grão são atacados (MAJIDI; STREICHER, 1984a). Fang et al. (1998) concluíram que de todos os ativadores pesquisados, 10^{-3}M de tiocetamida (CH_3CSNH_2) é o ativador mais sensível na detecção de leves e médios graus de sensitização de aços UNS S30403 e S30800, comparativamente ao método tradicional.

A utilização de um eletrólito em gel (dióxido de silício A-380) contendo H_2SO_4 e KSCN têm sido reportada na avaliação da corrosão intergranular de aços inoxidáveis e ligas de níquel (CIHAL et al., 2000). No entanto sua utilização causa pequeno incremento nas densidades de corrente de passivação e reativação durante o ensaio DL-EPR. Apesar de que a utilização do eletrólito em gel e líquido apresentam boa correlação, foi observada uma diminuição na

relação de corrente i_r/i_a entre 10% e 40% nos ensaios utilizando-se o gel, sendo explicada como devida à menor condutividade e a maior dificuldade de difusão no gel.

Edgemon et al. (1994) estudaram a sensitização da liga de níquel 800 modificando a concentração da solução devido a que as condições utilizadas para o aço UNS S30400 mostraram elevadas densidades de corrente durante a reativação em ligas não sensitizadas. Nessas condições foi observada corrosão generalizada e pites na superfície do corpo-de-prova sendo necessária a diminuição da concentração do ativador (KSCN) a níveis de 0,005M para garantir o ataque só nas regiões empobrecidas em cromo nos contornos de grão, mas o ataque generalizado da superfície do corpo-de-prova ainda se manteve.

A susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável martensítico UNS S41000 foi estudada em solução 0,5M H_2SO_4 por meio do ensaio DL-EPR (ALONSO-FALLEIROS; MAGRI; FALLEIROS, 1999). Esse aço é menos resistente à corrosão que os aços inoxidáveis austeníticos, por isso as condições de ensaio originais foram agressivas para o aço UNS S41000. Quando o ensaio foi realizado na presença de KSCN, foram observadas instabilidades nas densidades de corrente e nos potenciais de corrosão. A eliminação de KSCN e o abaixamento da temperatura (21°C a 26°C) viabilizou a aplicação do método DL-EPR ao aço S41000.

Lee (1986) avaliou a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço UNS S43000 através do ensaio SL-EPR. As condições do ensaio também foram modificadas e a solução utilizada foi 3N H_2SO_4 a 30°C. Por outro lado, trabalhos encontrados na literatura têm estudado a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos em solução 0,5M H_2SO_4 . Frankental e Pickering (1973) mostraram que a faixa de potenciais nas quais a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos (20%Cr) está limitada pelo potencial de passivação. A figura 3.27 mostra a variação do potencial de passivação de ligas Fe-Cr em solução 0,5M H_2SO_4 . A região de estabilidade da película passiva depende do teor de cromo. Se o teor de cromo diminui a níveis inferiores a 10,5%, não formará película passiva podendo ser atacada pela solução. Esse argumento foi utilizado por Kelly, Iyer e Pickering (1993) e por Pistorius e Coetzee (1996) para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular de aços UNS S43000 por ensaios potenciostáticos. Pires e Alonso-Falleiros (2004) concluíram de seu estudo sobre o efeito do meio de resfriamento (água, óleo, ar e forno) na susceptibilidade à corrosão intergranular do aço UNS S43000, através do ensaio

DL-EPR a 23°C, que a solução 0,5M H₂SO₄ é adequada para diferenciar e quantificar o grau de sensibilização do aço UNS S43000 após solubilização a 1200°C por 20 minutos.

Figura 3.27. Potencial de passivação de ligas Fe-Cr em solução 0,5M H₂SO₄ (PISTORIUS; COETZEE, 1996).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para se avaliar a resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000 foi seguido o seguinte procedimento experimental:

- Tratamentos térmicos.
- Preparação dos corpos-de-prova.
- Prática W da norma ASTM A763.
- Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica pelo método DL-EPR.
- Exames metalográficos em microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV).
- Difração de raios X.
- Ensaio de imersão segundo a Prática X, da norma ASTM A763.

A seguir estão apresentadas as descrições do material e destes métodos experimentais utilizados.

4.1 Material

O aço inoxidável ferrítico UNS S43000 utilizado no presente trabalho apresenta a composição química da tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química (% em massa) do aço UNS S43000 (balanço ferro).

% C	% Mn	% Si	% P	% S	% Cr	% Ni	% Ti	% Nb	% N	% Mo	% V
0,040	0,37	0,32	0,033	0,0065	16,0	0,23	0,08	0,01	0,032	0,02	0,054

O material foi recebido como doação da ACESITA, na forma de chapas quadradas, lisas, produzidas por lingotamento contínuo e laminação, com dimensões de 1,6 mm de espessura e 30 cm de lado. Deste material foram cortadas amostras quadradas, com cerca de 1,5 cm de lado.

4.2 Tratamentos Térmicos

➤ Solubilização

Todas as amostras foram submetidas a tratamento térmico de solubilização realizado a 1200°C durante 20 minutos, seguido de resfriamento (rápido) em água.

➤ Tratamentos isotérmicos

Foram separados aleatoriamente grupos de quatro amostras solubilizadas e realizados os tratamentos isotérmicos em temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C, 650°C e 700°C por tempos de 5, 10, 20, 40 e 90 minutos e 2, 3, 4, 8 e 16 horas. Depois de finalizado o aquecimento, as amostras foram resfriadas em água. Estes tratamentos foram realizados visando provocar diferentes graus de sensitização no material. Posteriormente, tratamentos isotérmicos adicionais na temperatura de 500°C foram realizados para os tempos de 32 e 64 horas.

Para a proteção contra oxidação das amostras, todos os tratamentos foram realizados a vácuo.

4.3 Preparação dos Corpos-de-prova

Todas as amostras, após tratamentos térmicos, foram embutidas em baquelite, de modo a deixar a seção transversal da chapa original exposta para o ensaio. Antes do embutimento, a totalidade das amostras foi lixada em todas suas faces até lixa #600, para remover a oxidação superficial causada pelo tratamento térmico e com o fim de se ter uma boa aderência e continuidade na interface metal/baquelite e assim, eliminar a possibilidade de corrosão em fresta. Em seguida foi feito o furo de rosca necessário ao contato elétrico. A área exposta para

os ensaios eletroquímicos e para a caracterização microestrutural do corpo-de-prova foi de aproximadamente $0,20 - 0,25 \text{ cm}^2$.

Os acabamentos superficiais variaram conforme o ensaio: lixa #600 para as curvas de polarização e ensaios de imersão, e diamante $1 \text{ }\mu\text{m}$ para a Prática W e outros ataques metalográficos.

4.4 Equipamentos Utilizados

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI (LabMat/FEI), em forno tubular marca LINDBERG, modelo 54453, equipado com controle eletrônico de temperatura e sistema de vácuo, para evitar a excessiva oxidação das amostras.

A observação dos corpos-de-prova foi realizada em microscópio óptico (MO) marca OLYMPUS e Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL – 30 e microsonda EDAX para análise espectrométrica de raios X, ambos instalados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT - EPUSP).

Os ensaios eletroquímicos e a Prática W foram feitos em potenciostato/galvanostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A. O controle dos parâmetros de ensaio e o registro dos resultados foram feitos com auxílio do programa “Model 342 Softcorr Corrosion Software v. 3.2” instalado em microcomputador acoplado ao potenciostato no Laboratório de Processos Eletroquímicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (LPE - EPUSP).

A difração de raios X foi feita utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$, com tensão 40kV, corrente 20 mA, varredura passo a passo cada $0,02^\circ$ por segundo realizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo (PQI - EPUSP).

Os ensaios de imersão foram realizados no LPE - EPUSP utilizando o equipamento descrito na norma ASTM A763. Foi utilizada placa aquecedora marca FISATOM, modelo 753A e aquecimento máximo de temperatura até 350°C , condensador de 4 bulbos e Erlenmeyer de 1000 mL.

As amostras utilizadas nos ensaios de imersão foram pesados em balança semi-analítica marca BOSCH-Wägesysteme GmbH EP 200 e precisão de 0,001g, pertencente ao LPE - EPUSP.

4.5 Métodos

4.5.1 Prática W da norma ASTM A763

O ensaio em ácido oxálico foi realizado segundo o procedimento da Prática W da norma ASTM A763. As amostras foram polidas até diamante $1\mu\text{m}$ e atacadas com solução aquosa de 10% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ácido oxálico), preparada com água destilada e deionizada e reagente padrão analítico, com densidade de corrente de 1 A/cm^2 , durante 90 s.

Foi utilizado o potenciostato PAR 273A acoplado a microcomputador. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS), empregando-se um capilar de Luggin contendo solução saturada em KCl como ponte salina. O contra eletrodo consistiu de um fio de platina de 1 mm de diâmetro imerso no eletrólito em forma de espiral. O eletrodo de trabalho era o próprio corpo-de-prova embutido em baquelite, rosqueado a uma haste de aço inoxidável para fins de contato elétrico e sustentação. O isolamento foi possível

utilizando-se um tubo de vidro vedado na extremidade com fita de teflon. A figura 4.1 apresenta o arranjo experimental dos ensaios. Após o ensaio o corpo-de-prova foi examinado em microscópio óptico e sua microestrutura fotografada.

4.5.2 Reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR)

O ensaio DL-EPR foi realizado com o auxílio de um potenciostato PAR-273A acoplado a microcomputador e demais acessórios descrito no item anterior (4.5.1). Foi utilizado 700 mL de solução naturalmente aerada de 0,5M H_2SO_4 , à $(24 \pm 2)^\circ\text{C}$. A solução 0,5M H_2SO_4 foi preparada com reagente padrão analítico e água destilada e deionizada. A face exposta dos corpos-de-prova foi lixada até lixa #600 imediatamente antes da imersão no eletrólito, onde permanecia por 5 minutos sem aplicação de potencial para permitir a estabilização do potencial de corrosão.

O corpo-de-prova foi polarizado anodicamente a partir do potencial de corrosão estabelecido até o potencial de 500 mV, potencial onde o material encontra-se passivo. Este processo é chamado de ativação. Em seguida o potencial foi diminuído até o potencial inicial, e este processo é chamado de reativação. Tanto na ativação quanto na reativação a velocidade de varredura empregada foi de 1,67 mV/s. Depois de finalizado o ensaio os valores de densidade de corrente i_a e i_r foram lidos diretamente da tabela de pontos da curva. O grau de sensitização foi medido através do quociente entre os dois máximos de densidade de corrente, i_r / i_a .

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, as curvas de polarização mostram o aparecimento de um segundo máximo de densidade de corrente anódica durante o processo de ativação, denominado $i_{2máx}$. Uma das possíveis causas para o aparecimento desse valor de densidade de corrente, é o empobrecimento no teor de cromo adjacente a precipitados ricos em cromo. Por tal motivo, esse valor foi lido diretamente das curvas de polarização, calculando-se a relação $i_{2máx} / i_a$ para comparação com a relação i_r / i_a .

Os ensaios para cada uma das condições foram repetidos no mínimo 10 vezes e os corpos-de-prova foram observados nos microscópios óptico e eletrônico de varredura para controle das possíveis alterações superficiais.

Figura 4.1 Esquema de arranjo experimental para os ensaios DL-EPR e Prática W (MAGRI, 1995).

4.6 Exames Metalográficos

A caracterização microestrutural do material, antes e depois dos tratamentos térmicos (descritos no item 4.2), e a identificação dos microconstituintes presentes, foram realizados utilizando o reagente Vilella, o qual revela martensita e a presença de partículas de segunda fase em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos (VANDER VOORT, 1989). O reagente Vilella tem a seguinte composição química: 1g ácido pícrico ($C_6H_3N_3O_7$), 5 mL ácido clorídrico (HCl) e 100 mL etanol (CH_3CH_2OH). Depois de revelada a microestrutura o material foi examinado em microscópio óptico (MO) e/ou microscópio eletrônico de varredura (MEV).

4.7 Determinação do Potencial de Corrosão em Função do Tempo de Imersão

Algumas condições de tratamento térmico foram selecionadas para determinar a variação de potencial de corrosão contra o tempo de imersão. Os corpos-de-prova foram imersos em solução 0,5M H_2SO_4 após lixamento até lixa #600. O potencial de corrosão foi medido por tempos de 30000 s (8,33 h).

4.8 Prática X da norma ASTM A763

Foram realizados ensaios de imersão segundo os procedimentos descritos na norma ASTM A763. Segundo esta norma, para o aço UNS S43000, é recomendada a Prática X: ensaio de imersão em solução fervente de sulfato férrico – ácido sulfúrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -50% H_2SO_4].

O ensaio foi realizado numa solução com 400 mL de água destilada e deionizada, 236 mL de ácido sulfúrico (95-98% massa) e 25 g de sulfato férrico. A solução foi levada a aquecimento até a completa dissolução do sulfato férrico e mantida em ebulição. As amostras previamente lixadas até lixa #600 foram pesadas e medidas, antes da imersão na solução, onde permaneceram por 24 horas. A área superficial exposta ao ensaio foi de aproximadamente 5 cm^2 .

Finalizado o tempo de ensaio, as amostras foram retiradas da solução, secadas e pesadas. O grau de sensitização foi determinando convertendo a perda de massa em taxa de corrosão. Para algumas condições onde foi observada acentuada corrosão generalizada foi adicionada mais uma quantidade de sulfato férrico com o intuito de tentar quantificar o grau de sensitização, procedimento este permitido pela norma ASTM A763 (para cada grama de aço inoxidável dissolvido são consumidos 10 g de Fe_2SO_4 , que age como inibidor).

O grau de sensitização foi avaliado pelo cálculo da taxa de corrosão a partir da seguinte expressão.

$$\frac{\text{Polegadas}}{\text{mês}} = \frac{287 \times W}{A \times t \times d}$$

W = perda de massa, g.

A = área, cm².

t = tempo de exposição, h.

d = densidade, g/cm³. Onde d = 7,7 g/cm³ para aços com teores de cromo entre 14% e 20%.

Para expressar a taxa de corrosão em mm / ano, foi multiplicado o valor obtido por 304,8.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização do Material

Inicialmente são apresentadas as microestruturas do aço UNS S43000 tal como recebido e após tratamento térmico de solubilização. O ataque metalográfico utilizado para revelar a microestrutura foi o Vilella; utilizou-se microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.1.1 Tal como recebido

As figuras 5.1 a)-d) mostram as micrografias obtidas através do MO e MEV do aço tal como recebido.

Figura 5.1. Micrografias do material tal como recebido. a) (MO) Observa-se a microestrutura de grãos de ferrita recristalizados, com leve orientação devida aos processos anteriores de laminação. b) (MO) Detalhe da micrografia a). Nota-se estrutura de grãos recristalizados de ferrita com carbonetos dispersos pela matriz. c) (MEV) Observam-se os precipitados dispersos na matriz ferrítica (presumivelmente carboneto tipo $M_{23}C_6$). d) (MEV) Detalhe da micrografia c). Observa-se a morfologia dos precipitados vistos com maior aumento. Ataque: Vilella.

A figura 5.1 mostra no material tal como recebido precipitados (presumivelmente de carbonetos de cromo) dispersos na matriz ferrítica. Estes precipitados se caracterizam por apresentarem forma arredondada e tamanho inferior a $1\mu\text{m}$.

5.1.2 Solubilizado

A figura 5.2 mostra a microestrutura observada em MO e em MEV depois do tratamento térmico de solubilização a 1200°C por 20 minutos, seguido de têmpera em água.

As micrografias mostram que durante o tratamento térmico de solubilização ocorre recristalização e acentuado crescimento dos grãos, ao mesmo tempo em que são dissolvidos os precipitados originais, os quais segundo os diagramas de fases apresentados na literatura, correspondem a precipitados de carboneto de cromo. Por outro lado, durante o resfriamento estes carbonetos precipitam novamente, mas desta vez, nos contornos de grão de forma contínua e muito fina. Esta precipitação é devida a baixa solubilidade dos intersticiais (C e N, que no presente caso correspondem a 0,040%C e 0,032%N) associada a seus elevados coeficientes de difusão na estrutura ferrítica. No entanto, convém ressaltar que o teor de nitrogênio presente no aço em estudo é da mesma ordem de grandeza do teor de carbono. Isso merece especial atenção, uma vez que é possível não só a precipitação de carbonetos como também de nitretos de cromo, ou ainda de um composto que se pode chamar de carbonitreto de cromo.

Figura 5.2. Micrografias após tratamento térmico a 1200°C por 20 minutos (solubilizado). a) (MO) Nota-se microestrutura de grãos de ferrita recristalizados. b) (MO) Detalhe da micrografia a) mostrando região do contorno de grão. c) (MEV) Nota-se precipitação fina e contínua nos contornos de grãos ferríticos. d) (MEV) Nota-se, com maior aumento, a morfologia do precipitado de contorno de grão. Ataque: Vilella.

5.2 Prática W

São apresentadas a seguir as micrografias obtidas após Prática W para o material após tratamentos térmicos de solubilização e isotérmicos nas temperaturas de: 500°C, 550°C, 600°C, 650°C e 700°C, para diversos tempos. Este ataque foi utilizado para revelar a presença de fases ricas em cromo (no presente caso: carbonetos e/ou nitretos de cromo).

5.2.1 Solubilizado

A figura 5.3 mostra a micrografia resultante após ataque eletrolítico em ácido oxálico (Prática W) do aço na condição solubilizada.

Figura 5.3. Micrografias após Prática W para a amostra na condição solubilizada. a) Aspecto geral do ataque. b) Detalhe da micrografia a): observa-se ataque em alguns contornos de grão (estrutura tipo vala) e outros com ausência de ataque (estrutura tipo degrau).

A partir da figura 5.3 observa-se ataque diferenciado nos contornos de grão. A figura 5.3 b) apresenta isto mais evidentemente, pois observam-se contornos com estrutura tipo vala, devido a dissolução de carbonetos de cromo, enquanto que outros apresentam estrutura tipo degrau o que indica ausência destes carbonetos.

5.2.2 Tratamentos isotérmicos a 500°C

A figura 5.4 mostra micrografias típicas obtidas após ataque em ácido oxálico depois do tratamento isotérmico a 500°C para tempos de 5 e 20 minutos e 4, 16 e 32 horas.

Figura 5.4. Micrografias após Prática W para diversos tempos a 500°C. Observam-se estruturas completamente ferríticas e contornos de grão apresentando estrutura tipo vala e degrau.

As micrografias apresentadas mostram estruturas muito similares às aquelas obtidas para o material com tratamento de solubilização (figura 5.3). Observa-se em todas elas que o ácido oxálico revelou a estrutura ferrítica do material e que apesar de encontrar-se majoritariamente valas nos contornos de grão, também foi observada a estrutura em degrau.

5.2.3. Tratamentos isotérmicos a 550°C

A figura 5.5 mostra a seqüência de micrografias obtidas após ataque em ácido oxálico para amostras tratadas isotermicamente a 550°C em diversos tempos (5 minutos a 16 horas).

5 minutos

10 minutos

20 minutos

40 minutos

90 minutos

2 horas

Continua na página seguinte.

Figura 5.5. Micrografias após Prática W para diversos tempos a 550°C. Observam-se estruturas completamente ferríticas, apresentando degraus e valas nas regiões de contornos de grão, sendo que para tempos superiores a 3 horas os grãos são completamente circundados por valas.

Após ataque em ácido oxálico foi revelada a microestrutura do material. Nos primeiros tempos (até 40 minutos) são observadas estruturas similares àquelas para a temperatura de 500°C. A partir de 90 minutos de tratamento observa-se um ataque mais forte nos contornos de grão e já para 3 horas são observados grãos completamente circundados por valas sendo o ataque mais intenso para 4 horas. Em 16 horas de tratamento isotérmico observa-se maior extensão de ataque nos contornos e regiões adjacentes. Neste caso, o interior do grão ferrítico também começa a ser atacado.

5.2.4 Tratamentos isotérmicos a 600°C

A figura 5.6 mostra micrografias típicas obtidas após ataque em ácido oxálico depois do tratamento isotérmico a 600°C nos diversos tempos pesquisados.

Figura 5.6 Micrografias após Prática W para diversos tempos a 600°C. Observam-se estruturas completamente ferríticas e ataque nos contornos de grão. Em 5 minutos ainda é possível encontrar degraus e valas nos contornos de grão; a partir de 10 minutos todos os grãos são circundados por valas, sendo que a partir de 20 minutos há um ataque intenso no interior dos grãos. As micrografias para os tempos de 90 minutos, 2 horas, 4 horas e 8 horas, não estão apresentadas aqui, pois de 20 minutos a 16 horas a morfologia observada é a mesma.

A partir destas micrografias pode-se ver que o ataque em ácido oxálico mostra duas características importantes. No primeiro tempo (5 minutos) são observados valas nos contornos de grãos e poucos degraus. Para 10 minutos o ataque intergranular é mais intenso,

semelhante à condição 550°C por 4 horas (figura 5.5). A partir de 20 minutos de tratamento isotérmico até 16 horas é observado ataque generalizado na superfície dos corpos-de-prova: o interior dos grãos é atacado de forma uniforme e mantém-se o ataque intergranular. Resultados que estão apresentados mais adiante indicam que a causa do ataque no interior dos grãos é uma fina precipitação de carbonetos de cromo intragranulares (seção 5.4.1).

5.2.5 Tratamentos isotérmicos a 650°C

A figura 5.7 mostra a sequência de micrografias obtidas após ataque em ácido oxálico para tratamento isotérmico a 650°C nos diversos tempos pesquisados.

Figura 5.7. Micrografias após Prática W para diversos tempos a 650°C. Observam-se estruturas ferríticas e ataque generalizado no interior e nos contornos de grão. A partir de 10 minutos o ataque no interior dos grãos é intenso e permanece assim até 16 horas (amostras tratadas por 20 minutos, 40 minutos, 90 minutos, 2 horas, 3 horas e 4 horas apresentam a mesma microestrutura).

As micrografias da figura 5.7 mostram que a partir de 5 minutos de tratamento térmico já há ataque tanto nos contornos de grão como no interior dos grãos, valendo aqui os mesmos comentários anteriores, entre eles, que a fina precipitação intragranular está presente.

5.2.6 Tratamentos isotérmicos a 700°C

A figura 5.8 mostra micrografias típicas obtidas após ataque em ácido oxálico para tratamentos isotérmicos realizados a 700°C nos diversos tempos.

Figura 5.8. Micrografias após Prática W para diversos tempos a 700°C. Observa-se estrutura ferrítica, valas em contornos de grão e forte ataque generalizado por toda a extensão do material. Exatamente a mesma microestrutura é observada nas amostras para os tempos de: 20 minutos, 40 minutos, 90 minutos, 2 horas, 3 horas, 4 horas.

A figura 5.8 mostra, para todos os tempos, ataque generalizado no interior dos grãos e valas nos contornos de grão. Novamente, através dos resultados apresentados na seção 5.4, verificou-se que o ataque no interior dos grãos está associado à fina precipitação intragranular de carbonetos de cromo.

Todas as micrografias apresentadas (figuras 5.3 a 5.8) mostram a estrutura completamente ferrítica do material, sendo que, para as temperaturas mais baixas e menores tempos ocorre a formação de degraus nos contornos de grão. Na medida em que se aumenta o tempo e a temperatura do tratamento isotérmico a micrografia obtida revela a presença de valas nos contornos de grão, cuja tendência é o envolvimento completo do grão por tais valas, e em seguida o aparecimento de ataque generalizado no interior dos grãos (este último ocorre em temperaturas iguais ou superiores a 600°C e tempos maiores de 20 minutos). Lembrando que o ataque eletrolítico em ácido oxálico dissolve fases ricas em cromo e que o sistema Fe-Cr-C-N (aço UNS S43000) permite a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo, tem-se que nos contornos de grão a causa da formação das valas é a dissolução de tais carbonetos e/ou nitretos. Isto inclusive é comentado na literatura (COWAN II, TEDMON, 1973). Por outro lado, também foi observada dissolução na forma de corrosão generalizada no interior dos grãos. Esta também deve estar associada a fases ricas em cromo, portanto, é de se esperar que no interior dos grãos também esteja ocorrendo precipitação de carbonetos e/ou nitretos de cromo.

5.3 Ensaios Eletroquímicos

5.3.1 Ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR)

A seguir são apresentadas curvas obtidas após ensaios DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ a (24 ± 2)°C para as condições solubilizada e tratadas isotermicamente. Para cada condição de tratamento térmico foram realizados 10 ensaios, com velocidade de varredura de 1,67 mV/s, sendo o acabamento superficial de lixa #600, imediatamente antes da imersão no eletrólito. A polarização foi iniciada após 5 minutos de imersão.

5.3.1.1 Material solubilizado

Na Figura 5.9 são apresentadas duas curvas características obtidas através do ensaio DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ para o material na condição solubilizada.

Figura 5.9. Curvas de polarização cíclica, obtidas no ensaio DL-EPR para o material solubilizado a 1200°C por 20 minutos em solução 0,5M H₂SO₄.

Observa-se que o ensaio inicia-se no potencial corrosão sendo que a amostra era polarizada anodicamente até o potencial de 500 mV_{ECS} onde o material encontra-se passivo. Imediatamente é feita a reversão até o potencial de corrosão inicial. Na curva azul, depois de atingida a máxima densidade de corrente ativa i_a , ocorre a passivação não sendo observado no trecho passivo variação significativa do valor da densidade de corrente passiva, permanecendo quase que inalterada até 500 mV_{ECS}. Na reversão tem-se a mudança de comportamento anódico para catódico em potencial de aproximadamente 170 mV_{ECS} permanecendo assim até o potencial final do ensaio, portanto a densidade de corrente de reversão, i_r , é inexistente. Para fins de cálculo este valor foi assumido como zero ($i_r = 0$). A diferença com a curva rosa reside, primeiramente, no fato de que nesta tem-se um novo máximo de corrente anódica denominada *segundo máximo de corrente anódica*, $i_{2máx}$, que como foi apresentado na revisão bibliográfica, pode ser também interpretado como devido à presença de regiões pobres em cromo e pode medir o grau de sensitização através do

quociente $i_{2m\acute{a}x}/i_a$. Em segundo lugar, no trecho de reativação é também observada uma mudança de comportamento anódico para catódico no potencial de $-180 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ voltando ao comportamento anódico em potenciais de aproximadamente $-400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, e em potenciais mais baixos tem-se a definição da densidade de corrente máxima no processo de reativação denominada i_r , que permite o cálculo do grau de sensitização através do quociente i_r/i_a (que é o objetivo do ensaio DL-EPR). O grau de sensitização obtido para a condição solubilizada foi de $i_r/i_a = 0,0025 \pm 0,0026$ e $i_{2m\acute{a}x}/i_a = 0,0026 \pm 0,0029$. Nota-se que os dois parâmetros concordam entre si. Os valores individuais de i_r , i_a , $i_{2m\acute{a}x}$, E_{ia} , E_{ir} , $E_{i2m\acute{a}x}$ e E_{corr} estão apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Valores de máximos de densidade de corrente e seus respectivos potenciais para a condição solubilizada.

E_{corr} (mV_{ECS})	i_r (mA/cm^2)	E_{ir} (mV_{ECS})	i_a (mA/cm^2)	E_{ia} (mV_{ECS})	$i_{2m\acute{a}x}$ (mA/cm^2)	$E_{i2m\acute{a}x}$ (mV_{ECS})
-530	0	-----	20,13	-432	0,0236	-17
-542	0	-----	17,07	-446	0,03	-10
-530	0,0632	-495	18,73	-449	0,1811	15
-539	0,02375	-490	17,98	-450	0,02409	-22
-546	0,05543	-473	10,07	-447	-----	-----
-544	0,06645	-484	11,88	-440	0,02809	-23
-539	0,01808	-483	15,09	-427	0,03124	14
-544	0,07433	-493	9,967	-446	-----	-----
-530	0,03556	-481	16,62	-432	0,02108	-1
-542	0	-----	20,04	-445	0,02435	-13

5.3.1.2 Tratamento isotérmico a 500°C

A figura 5.10 mostra exemplos de curvas obtidas após ensaio DL-EPR para corpos-de-prova tratados isotermicamente a 500°C e por tempos de 3, 16 e 64 horas. São curvas típicas, pois para os demais tempos de tratamento a forma das curvas obtidas foi a mesma.

Figura 5.10. Curvas de polarização cíclica obtidas no ensaio DL-EPR em solução 0,5M H_2SO_4 para o tratamento isotérmico a 500°C e tempos de 3, 16 e 64 horas. Nota-se o maior valor de i_r para o tempo de 64 horas.

Observa-se que os máximos valores de densidade de corrente crítica, i_a , na etapa de ativação são muito próximos. Destaca-se para o tratamento feito por 64 horas que o valor de i_r é maior que o apresentado para 3 e 16 horas, o que indica um maior grau de sensibilização. Outra característica destas curvas é que os valores de densidade de corrente passiva nos trechos de ativação e reativação se incrementam em mais de uma década respectivamente quando se comparam as curvas para 3 horas com aquelas de 16 e 64 horas.

5.3.1.3 Tratamento isotérmico a 550°C

A figura 5.11 mostra curvas características obtidas após ensaio DL-EPR para o tratamento isotérmico a 550°C .

Figura 5.11. Curvas de polarização cíclica obtidas no ensaio DL-EPR em solução 0,5M H_2SO_4 para o tratamento isotérmico a 550°C e tempos de 20 minutos, 2 horas e 8 horas. Nota-se o maior grau de sensitização para o tempo de 8 horas.

A curva apresentada para 20 minutos se diferencia das outras no segundo máximo de densidade de corrente anódica (não perceptível) e no menor valor de densidade de corrente de reativação, i_r . Este valor aumenta com o tempo de tratamento sendo maior a 8 horas. Nestas curvas pode-se observar também que no trecho passivo as densidades de corrente para os tempos de 2 e 8 horas são também maiores.

5.3.1.4 Tratamento isotérmico a 600°C

A figura 5.12 mostra curvas características obtidas após ensaio DL-EPR para o tratamento isotérmico a 600°C.

Figura 5.12. Curvas de polarização cíclica obtidas no ensaio DL-EPR para o tratamento isotérmico a 600°C e tempos de 10 minutos e 2, 4 e 16 horas. As curvas apresentam diferentes valores de i_r e $i_{2máx}$.

As curvas apresentadas na figura 5.12 mostram novamente que os valores de i_a são praticamente invariáveis ao tempo de tratamento térmico e que na etapa de ativação há, nas curvas de 10 minutos e 4 horas, um marcado segundo máximo de densidade de corrente, os quais se apresentam quase que no mesmo potencial. Observa-se também que os valores de i_r variam com o tempo de tratamento isotérmico, o que indica o grau de sensitização do aço. As curvas que apresentam maiores valores de i_r também apresentam maiores densidades de corrente no trecho passivo.

5.3.1.5 Tratamento isotérmico a 650°C

A figura 5.13 mostra curvas características obtidas após ensaio DL-EPR para o tratamento isotérmico a 650°C.

Figura 5.13. Curvas de polarização cíclica obtidas no ensaio DL-EPR em solução 0,5M H_2SO_4 para o tratamento isotérmico a 650°C e tempos de 5 minutos e 16 horas.

As curvas apresentadas na figura 5.13 mostram a variação de i_r em função do tempo de tratamento isotérmico. A curva para 5 minutos tem um valor de i_r maior que para 16 horas e é também observado um marcado segundo máximo de corrente anódica em potencial mais baixo que a curva para 16 horas. A curva para 16 horas apresenta sucessivas variações de comportamento anódico para catódico. Isto ocorre em vários potenciais, as densidades de corrente nos trechos passivo das etapas de ativação e reativação são menores que para 5 minutos de tratamento isotérmico. Os valores de i_a novamente mostram-se invariáveis com o tempo de tratamento isotérmico.

É importante notar que as curvas apresentadas nas figuras 5.10 a 5.13 mostram que quando o aço tem um grau de sensibilização significativo, as densidades de corrente nos trechos do segundo máximo de corrente anódica e de reativação são bem maiores do que nas condições nas quais há pouca ou ausência de sensibilização.

5.3.1.6 Tratamento isotérmico a 700°C

A figura 5.14 mostra curvas características obtidas após ensaio DL-EPR para o tratamento isotérmico a 700°C.

Figura 5.14. Curva de polarização cíclica obtida no ensaio DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄ para o tratamento isotérmico realizado a 700°C por 90 minutos. Nota-se ausência da corrente anódica no processo de reativação.

Na figura 5.14 é apresentada, como exemplo, uma curva obtida a 700°C para o tempo de 90 minutos. Esta figura tem uma forma similar à obtida para a condição solubilizada, onde foi observado que depois da máxima densidade de corrente ativa o material sofre passivação em potenciais de cerca de -250 mV_{ECS} e um pequeno segundo máximo de corrente anódica em aproximadamente -50 mV_{ECS}. Na etapa de reativação foi observada uma mudança de comportamento anódico para catódico (em 242 mV_{ECS}) e ausência de máxima densidade de corrente anódica na etapa de reversão. Praticamente, todas as curvas obtidas nesta temperatura se caracterizaram pela ausência de densidade de corrente máxima na etapa de reativação, isto é, $i_r = 0$.

5.3.2 Variação do grau de sensibilização em função do tempo de tratamento isotérmico

Na seção anterior foram apresentadas curvas obtidas após ensaio DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄. Dessas curvas foram lidos através do programa de corrosão (342 SoftCorr III) os valores i_a , $i_{2máx}$ e i_r (Apêndice A). Nas tabelas 5.2 a 5.6 estão apresentados os valores médios calculados das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ com seu correspondente desvio padrão para todas as condições ensaiadas na presente pesquisa. Os gráficos apresentados nas figuras 5.15 a 5.19 foram construídos a partir dessas tabelas e mostram a variação do grau de sensibilização em função do tempo de tratamento isotérmico para cada temperatura segundo as relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$.

Tabela 5.2. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizados para avaliar o grau de sensibilização com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 500°C.

Tempo	i_r/i_a	$i_{2máx}/i_a$
Solubilizado	0,0025 ± 0,0026	0,0026 ± 0,0029
5 minutos	0,0052 ± 0,0043	0,0029 ± 0,0018
10 minutos	0,0058 ± 0,0037	0,0032 ± 0,0006
20 minutos	0,0018 ± 0,0006	0,0049 ± 0,0076
40 minutos	0,0023 ± 0,0032	0,0020 ± 0,0006
90 minutos	0,0048 ± 0,0047	0,0023 ± 0,0008
2 horas	0,0011 ± 0,0008	0,0017 ± 0,0006
3 horas	0,0003 ± 0,0002	0,0017 ± 0,0005
4 horas	0,0014 ± 0,0012	0,0020 ± 0,0006
8 horas	0,0006 ± 0,0006	0,0025 ± 0,0007
16 horas	0,0814 ± 0,0772	0,0523 ± 0,0457
32 horas	0,1407 ± 0,1660	0,2068 ± 0,2999
64 horas	0,2065 ± 0,1209	0,2918 ± 0,2125

Figura 5.15. Variação do grau de sensitização (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 500°C.

A partir das curvas apresentadas na figura 5.15 observa-se que o grau de sensitização permanece inalterado até aproximadamente 8 horas. Para tempos maiores de 16 horas observa-se um aumento gradativo no grau de sensitização avaliado pelos dois parâmetros, sendo que para os tempos de 32 e 64 horas fica evidenciada uma grande dispersão para os valores de i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$.

A tabela 5.3 contém os valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ para 550°C. A partir destes valores foram obtidas as curvas apresentadas na figura 5.16.

A figura 5.16 mostra que para tempos de até 40 minutos o grau de sensitização não varia significativamente segundo os parâmetros estudados, comparativamente a temperatura de 500°C diminuiu-se o tempo necessário para a ocorrência de grau de sensitização significativo. A partir deste tempo é observado um aumento gradativo do grau de sensitização chegando-se a um valor máximo para 3 horas de tratamento isotérmico, a partir deste tempo é observada uma diminuição no grau de sensitização para depois aumentar novamente até outro valor máximo para o tempo de 8 horas. Este máximo é ainda maior ao observado em 3 horas. Depois de 8 horas é novamente observada uma diminuição do grau de sensitização sem, no entanto, ser atingido aquele da condição solubilizada. O grau de sensitização medido pelo

parâmetro i_r/i_a está sempre acima do parâmetro $i_{2máx}/i_a$; aqui também vale a mesma observação feita para a temperatura de 500°C de que grandes dispersões são obtidas para os tempos de maiores graus de sensitização.

Tabela 5.3. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizadas para avaliar o grau de sensitização com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 550°C.

Tempo	i_r/i_a	$i_{2máx}/i_a$
Solubilizado	$0,0025 \pm 0,0026$	$0,0026 \pm 0,0029$
5 minutos	$0,0006 \pm 0,0007$	$0,0021 \pm 0,0004$
10 minutos	$0,0030 \pm 0,0007$	$0,0019 \pm 0,0004$
20 minutos	$0,0003 \pm 0,0006$	$0,0018 \pm 0,0001$
40 minutos	$0,0009 \pm 0,0012$	$0,0012 \pm 0,0005$
90 minutos	$0,0200 \pm 0,0065$	$0,0163 \pm 0,0083$
2 horas	$0,0322 \pm 0,0146$	$0,0148 \pm 0,0039$
3 horas	$0,0440 \pm 0,0313$	$0,0227 \pm 0,0154$
4 horas	$0,0331 \pm 0,0082$	$0,0159 \pm 0,0070$
8 horas	$0,0738 \pm 0,0272$	$0,0330 \pm 0,0242$
16 horas	$0,0530 \pm 0,0073$	$0,0128 \pm 0,0053$

Figura 5.16. Variação do grau de sensitização (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 550°C.

A tabela 5.4 contém os valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ para 600°C. A partir destes valores foram obtidas as curvas apresentadas na figura 5.17.

Tabela 5.4. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizadas para avaliar o grau de sensibilização com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 600°C.

Tempo	i_r/i_a	$i_{2máx}/i_a$
Solubilizado	0,0025± 0,0026	0,0026 ± 0,0029
5 minutos	0,0296± 0,0131	0,0063 ± 0,0033
10 minutos	0,0702 ± 0,0525	0,0068 ± 0,0056
20 minutos	0,0486 ± 0,0099	0,0022 ± 0,0001
40 minutos	0,0125 ± 0,0060	0,0023 ± 0,0005
90 minutos	0,0125 ± 0,0029	0,0020 ± 0,0002
2 horas	0,0052 ± 0,0054	0,0023 ± 0,0002
3 horas	0,0453 ± 0,0259	0,0062 ± 0,0029
4 horas	0,0402 ± 0,0203	0,0051 ± 0,0034
8 horas	0,0053 ± 0,0037	0,0020 ± 0,0007
16 horas	0,0016 ± 0,0013	0,0023 ± 0,0007

Figura 5.17. Variação do grau de sensibilização (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 600°C.

A figura 5.17 mostra a variação do grau de sensibilização em função do tempo de tratamento isotérmico a 600°C. Observa-se que já para 5 minutos tem-se um elevado valor no grau de sensibilização o qual atinge um valor máximo para 10 minutos. Depois deste tempo há uma

diminuição gradativa do grau de sensitização até um valor mínimo em 2 horas. A partir deste tempo nota-se um novo incremento no grau de sensitização para um tempo entre 3 e 4 horas para logo se ter uma diminuição definitiva até o maior tempo de tratamento isotérmico. Estas curvas mostram novamente que o parâmetro i_r/i_a está acima do parâmetro $i_{2máx}/i_a$ e este último parâmetro não se apresenta sensível à variação do grau de sensitização. Outro ponto é o fato já comentado para as temperaturas anteriores de que amostras mais sensitizadas apresentam maior dispersão do parâmetro i_r/i_a .

A tabela 5.5 contém os valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ para 650°C. A partir destes valores foram obtidas as curvas apresentadas na figura 5.18.

Tabela 5.5. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizadas para avaliar o grau de sensitização com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 650°C.

Tempo	i_r/i_a	$i_{2máx}/i_a$
Solubilizado	$0,0025 \pm 0,0026$	$0,0026 \pm 0,0029$
5 minutos	$0,0711 \pm 0,0418$	$0,0069 \pm 0,0050$
10 minutos	$0,0096 \pm 0,0060$	$0,0020 \pm 0,0003$
20 minutos	$0,0003 \pm 0,0004$	$0,0024 \pm 0,0004$
40 minutos	$0,0012 \pm 0,0018$	$0,0022 \pm 0,0006$
90 minutos	$0,0002 \pm 0,0007$	$0,0023 \pm 0,0005$
2 horas	$0,0001 \pm 0,0002$	$0,0021 \pm 0,0005$
3 horas	$0,00002 \pm 0,00007$	$0,0018 \pm 0,0003$
4 horas	$0,0019 \pm 0,0038$	$0,0016 \pm 0,0003$
8 horas	$0,0016 \pm 0,0021$	$0,0018 \pm 0,0004$
16 horas	$0,0008 \pm 0,0004$	$0,0015 \pm 0,0001$

A partir da figura 5.18 nota-se uma diminuição gradativa no grau de sensitização a partir do primeiro tempo ensaiado (5 minutos). Para tempos maiores de 20 minutos observa-se que o grau de sensitização permanece quase que invariável ao tempo de tratamento isotérmico e os valores obtidos são inferiores ao obtido à condição solubilizada. O parâmetro i_r/i_a é mais sensível com a variação do grau de sensitização que o parâmetro $i_{2máx}/i_a$. Aqui também se nota a maior dispersão para a condição de maior grau de sensitização (5 minutos). O Apêndice B apresenta uma discussão sobre a dispersão observada nos resultados.

Figura 5.18. Variação do grau de sensitizer (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 650°C.

A tabela 5.6 contém os valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ para 700°C. A partir destes valores foram obtidas as curvas apresentadas na figura 5.19.

Tabela 5.6. Valores médios das relações i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ utilizadas para avaliar o grau de sensitizer com seu correspondente desvio padrão para os diferentes tempos de tratamento isotérmico a 700°C.

Tempo	i_r/i_a	$i_{2máx}/i_a$
Solubilizado	$0,0025 \pm 0,0026$	$0,0026 \pm 0,0029$
5 minutos	0 ± 0	$0,0021 \pm 0,0005$
10 minutos	0 ± 0	$0,0024 \pm 0,0002$
20 minutos	$0,0001 \pm 0,0003$	$0,0021 \pm 0,0003$
40 minutos	0 ± 0	$0,0020 \pm 0,0003$
90 minutos	$0,0002 \pm 0,0005$	$0,0020 \pm 0,0002$
2 horas	0 ± 0	$0,0017 \pm 0,0002$
3 horas	0 ± 0	$0,0019 \pm 0,0004$
4 horas	0 ± 0	$0,0017 \pm 0,0001$
8 horas	$0,00004 \pm 0,00010$	$0,0020 \pm 0,0004$
16 horas	$0,00003 \pm 0,00006$	$0,0065 \pm 0,0073$

Figura 5.19. Variação do grau de sensitização (GS) medido pelos parâmetros i_r/i_a e $i_{2máx}/i_a$ em função do tempo de tratamento isotérmico para a temperatura de 700°C. (Notar que nas figuras anteriores a escala de GS variou 0 a 0,14, as vezes 0 a 0,12 e 0 a 0,4 e, nesta figura a escala varia de 0 a 0,0025).

Na seção 5.3.1.6 foi mostrada uma curva característica do ensaio DL–EPR para a condição de 90 minutos de tratamento a 700°C. Muitas das curvas obtidas caracterizaram-se pela ausência de uma máxima densidade de corrente na etapa de reativação ou por apresentarem valores muito baixos, proporcionando os baixos graus de sensitização apresentados na tabela 5.6. A figura 5.19 mostra este fenômeno. O gráfico foi propositadamente elaborado com o valor máximo do eixo GS de 0,0025, valor que corresponde ao grau de sensitização obtido para a condição solubilizada. Observa-se que absolutamente todos os valores obtidos pelo parâmetro i_r/i_a são inferiores ao resultado da condição solubilizada. A partir disso pode-se concluir que o tratamento isotérmico a 700°C proporciona resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000 independente do tempo de tratamento térmico.

5.4 Exames e Ensaio para Condições Específicas de Grau de Sensitização

5.4.1 Exames de microscopia eletrônica de varredura

A seguir são apresentadas micrografias características de algumas condições de tratamentos isotérmicos observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), no modo de elétrons secundários após ataque com reagente Vilella. O reagente Vilella foi utilizado para revelar a microestrutura geral do aço após tratamentos isotérmicos (VANDER VOORT, 1989). O estudo foi focalizado para os fenômenos que ocorrem principalmente nos contornos de grão. As mudanças observadas nesses precipitados dependem tanto da temperatura como do tempo de tratamento isotérmico.

5.4.1.1 Tratamento isotérmico a 500°C

Nas figuras 5.20 a 5.24 são apresentadas micrografias típicas para o material com tratamento isotérmico a 500°C após solubilização da amostra por tempos de 5 e 40 minutos e 16, 32 e 64 horas.

Figura 5.20. Micrografia apresentando precipitados finos nos contornos após tratamento isotérmico a 500°C por 5 minutos.

Figura 5.21. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 500°C por 40 minutos.

a)

b)

Figura 5.22. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 500°C por 16 horas. a) Observam-se precipitados nos contornos de grão. Em b): detalhe de a), onde se nota duas formas distintas de precipitados: uma de aspecto mais granuloso (região central) e outra mais compacta.

Figura 5.23. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 500°C por 32 horas.

Figura 5.24. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 500°C por 64 horas. Observa-se alteração da morfologia dos precipitados comparativamente ao tratamento por 16 horas.

As micrografias apresentadas mostram grãos de ferrita com precipitados nos contornos de grãos. Até 40 minutos de tratamento a 500°C (figuras 5.20 e 5.21) o material apresenta o mesmo aspecto micrográfico da condição solubilizada (figura 5.2), ou seja, os precipitados são caracterizados por serem muito finos. Já para tempos maiores, como 16 horas (figura 5.22) observa-se uma nova forma de precipitação: nota-se primeiramente que a precipitação ocorre de forma a envolver completamente os grãos e com uma espessura uniforme ao longo dos contornos de grão (figura 5.22 a); em segundo lugar, examinando-se com mais cuidado, por exemplo, através da figura 5.22 b), nota-se que há evidências de que esta nova precipitação - mais espessa - ocorreu sobre a precipitação anteriormente gerada (durante o resfriamento do tratamento de solubilização), pois se nota no centro dos precipitados uma linha divisória, a qual acredita-se corresponder aos precipitados do referido tratamento de

solubilização. Para tempos maiores de tratamento a 500°C (32 e 64 horas - figuras 5.23 e 5.24) nota-se alteração da morfologia destes precipitados.

5.4.1.2 Tratamento isotérmico a 550°C

As figuras 5.25 a 5.29 mostram micrografias típicas para os tratamentos isotérmicos a 550°C por tempos de 40 minutos e 2, 3, 8 e 16 horas.

Figura 5.25. Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 550°C por 40 minutos.

a)

b)

Figura 5.26. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 550°C por 2 horas. Observa-se em: a) e b) precipitados na região de contornos de grão.

Figura 5.27. Micrografia mostrando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 550°C durante 3 horas. Notam-se regiões com intensa precipitação nos contornos de grãos ferríticos.

a)

b)

Figura 5.28. Micrografias mostrando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 550°C durante 8 horas. Notam-se regiões com intensa precipitação nos contornos de grãos ferríticos.

Figura 5.29. a) Micrografias mostrando precipitados nos contornos de grãos após tratamento isotérmico a 550°C durante 16 horas. Notam-se em a) regiões com intensa precipitação nos contornos dos grãos e em b) são observados, com maior aumento, estes precipitados.

Igualmente à seção 5.4.1.1, as micrografias apresentadas para os diferentes tratamentos isotérmicos na temperatura de 550°C consistem de grãos de ferrita com precipitados nos contornos de grão. Observa-se para 40 minutos de tratamento isotérmico (figura 5.25), precipitados finos e contínuos nos contornos de grãos da ferrita semelhante à condição solubilizada. Para 2 horas de tratamento isotérmico (figura 5.26) são observados grãos de ferrita com intensa precipitação sobre o contorno de grão, tendo uma espessura de aproximadamente 0,7 µm (medido aleatoriamente em MEV). Esta precipitação, que para 500°C se inicia em 16 horas (figura 5.22), em 550°C ocorre para 2 horas de tratamento isotérmico. Analogamente ao tratamento a 500°C por 16 horas, essa precipitação se apresenta sobre os precipitados formados durante o tratamento solubilização. A figura 5.27 mostra as regiões de contornos de grão após 3 horas de tratamento. Nota-se que o aumento do tempo de tratamento (comparativamente ao tratamento por 2 horas) alterou a morfologia dos precipitados dos contornos de grão. O aspecto geral sugere uma dissolução parcial dos precipitados observados para o tempo de 2 horas de tratamento. No entanto, aumentando-se ainda mais o tempo de tratamento (8 horas - figura 5.28) observa-se que a precipitação volta a apresentar a morfologia observada para 2 horas de tratamento (figura 5.26). E com mais um incremento no tempo de tratamento (16 horas - figura 5.29) nota-se que a morfologia é conservada, e que se tem um aumento da precipitação mais fina ao redor dos contornos.

Estas observações sugerem que há uma sequência de reações em função do tempo de tratamento isotérmico que pode ser assim resumida:

- Etapa 1: precipitação durante o resfriamento do tratamento de solubilização o qual gera uma precipitação fina nos contornos de grão.
- Etapa 2: nova precipitação ao redor dos precipitados inicialmente formados (Etapa 1), constituindo uma região mais espessa e compacta que envolve os primeiros (região central).
- Etapa 3: dissolução parcial dos precipitados formados na Etapa 2 (o que não exclui a ocorrência de algum coalescimento).
- Etapa 4: nova precipitação (justificada pelo enriquecimento devido à dissolução da etapa anterior) ao redor dos precipitados gerados na Etapa 1, constituindo nova região espessa e compacta, mantendo-se a região central (precipitados da Etapa 1) praticamente inalterados.

De fato, voltando-se a examinar as micrografias das figuras 5.20 a 5.24 nota-se que esta sequência de reações também se adapta ao caso do tratamento a 500°C. No entanto, como a cinética é mais lenta nesta temperatura tem-se que cada etapa é observada em tempos maiores do que aqueles para a temperatura de 550°C. Assim a Etapa 2 é observada após 2 horas a 550°C e após 16 horas a 500°C; a Etapa 3 ocorre a 3 horas a 550°C e após 32 horas a 500°C e por fim a Etapa 4 ocorre a 8 horas a 550°C e após 64 horas a 500°C.

Esta sugestão baseia-se na observação da alteração da morfologia dos microconstituintes (neste caso, os precipitados dos contornos de grão). A justificativa para a precipitação de uma fase seguida de sua dissolução pode estar relacionada com a formação de diferentes fases, portanto, de estruturas diferentes, onde as primeiras são metaestáveis em relação as seguintes.

5.4.1.3. Tratamento isotérmico a 600°C

Nas figuras 5.30 a 5.38 são apresentadas micrografias típicas observadas para o tratamento isotérmico realizado a 600°C.

Figura 5.30. a) Micrografia apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 10 minutos. Em b): detalhe de a): nota-se a formação de duas regiões distintas de precipitados: uma central e outra mais espessa e compacta ao redor desta. Notam-se ainda precipitados dispersos.

Figura 5.31. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 20 minutos. A estrutura é semelhante a da figura 5.31. No entanto, em b) observa-se uma região já apresentando dissolução parcial.

Figura 5.32. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 600°C por 40 minutos. Observa-se em a) e b) precipitados nos contornos e no interior dos grãos. Nota-se a ausência da camada espessa de precipitados observada em tempos anteriores de tratamento: o que sugere sua dissolução.

Figura 5.33. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 90 minutos. Observa-se em a) precipitados não contínuos nos contornos de grão e precipitação no interior dos grãos. Em b) são observados grãos onde há novamente precipitados formando-se próximo aos contornos de grão.

Figura 5.34. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 2 horas. São observados precipitados contínuos e não contínuos nos contornos de grão a) e b), além do início de nova precipitação nas regiões próximas do contorno. Também há precipitados intragranulares.

Figura 5.35. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 3 horas. São observados precipitados nos contornos de grão e nas proximidades em a) e b), além de precipitados intragranulares. Nota-se que a precipitação iniciada em tempos anteriores (figura 5.34) agora tende a formar uma camada mais espessa.

Figura 5.36. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 4 horas em a) e b). Nota-se que a nova precipitação intensifica-se comparativamente à condição de 3 horas de tratamento (figura 5.35), notando-se com clareza uma faixa espessa de precipitados.

Figura 5.37. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 8 horas. Observa-se em a) e b) que a faixa espessa de precipitados observados anteriormente dá lugar a precipitados relativamente grosseiros e não contínuos nos contornos de grão, típico de processo de crescimento e coalescimento.

Figura 5.38. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 600°C por 16 horas a) e b). Nesta condição observam-se precipitados não contínuos nos contornos de grão e precipitados menores nas proximidades.

A série de micrografias apresentadas nesta temperatura confirma as observações anteriores (para 500°C e 550°C) e acrescenta uma última etapa à seqüência de reações anteriormente sugerida, a qual trata-se dos processos de crescimento e coalescimento dos precipitados para os maiores tempos de tratamento. Nota-se, portanto que a chamada Etapa 2 já é visível após 10 minutos (figura 5.30) de tratamento a 600°C. Em seguida, o processo de dissolução parcial torna-se evidente para tempos entre 20 e 40 minutos (figuras 5.31 e 5.32). Já a nova precipitação (Etapa 4) é notada a partir de tempos de 90 minutos a 2 horas (figuras 5.33 e 5.34); esta, por sua vez, apresenta um espessamento até pelo menos 4 horas. Para tempos maiores - 8 horas (figura 5.37) - nota-se a ausência desta camada espessa de precipitados. Aqui, no entanto, não se trata de dissolução, como nos tempos anteriores, uma vez que a micrografia obtida apresenta no lugar desta camada espessa uma série de precipitados não contínuos e relativamente grosseiros, o que sugere a ocorrência de crescimento e coalescimento a partir da precipitação anterior. Para tempos ainda maiores (16 horas - figura 5.38) observa-se o contínuo crescimento destes precipitados além da formação de precipitados nas proximidades dos contornos de grão. Esta última etapa pode ser denominada de Etapa 5 e corresponde ao crescimento e coalescimento dos precipitados gerados na Etapa 4 bem como aqueles da Etapa 1 (resfriamento da solubilização).

5.4.1.4 Tratamento isotérmico a 650°C

As figuras 5.39 a 5.43 mostram micrografias típicas para os tratamentos isotérmicos a 650°C por tempos de 5 minutos, 20 minutos e 2, 4 e 16 horas.

Figura 5.39. Micrografias apresentando precipitados nos contornos de grão após tratamento isotérmico a 650°C por 5 minutos. Observa-se em a) precipitação inicial e nova precipitação nos contornos de grão. Em b) observam-se precipitados não contínuos no próprio contorno de grão e espessa precipitação sobre as regiões do contorno de grão.

Figura 5.40. Micrografias apresentando precipitação após tratamento isotérmico a 650°C por 20 minutos. Observa-se em a) e b) precipitados não contínuos nos contornos de grão e precipitados na matriz ferrítica.

a)

b)

Figura 5.41. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 650°C por 2 horas. Observa-se em a) e b) a presença de precipitados não contínuos.

a)

b)

Figura 5.42. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 650°C por 4 horas. Observa-se precipitados não contínuos nos contornos de grão e precipitados intragranulares na matriz ferrítica (micrografias a) e b).

Figura 5.43. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 650°C por 16 horas (micrografias a) e b).

A sequência de micrografias apresentadas para 650°C, também confirma o desenvolvimento das etapas propostas. Nesta temperatura as Etapas 2 e 3 não são observadas, estas poderiam ocorrer em tempos inferiores do estudado. Observa-se na figura 5.39 que há precipitados nos contornos de grão e precipitação espessa ao redor destes, sugerido que a Etapa 4 estaria presente neste tempo. Observa-se na figura 5.40 (20 minutos) precipitados não contínuos nos contornos de grão e ausência da precipitação envolta deste. Para tempos maiores de tratamento isotérmico é observado, nos contornos de grão, um aumento gradativo no tamanho dos precipitados (figuras 5.41 a 5.43). Semelhante a seção 5.1.4.3, para tempos de 20 minutos a 16 horas, o fenômeno que está acontecendo é de precipitação, crescimento e coalescimento dos precipitados nos contornos de grão.

Apesar do crescimento e coalescimento observado nos precipitados, estes se caracterizam por serem muito pequenos (menores de 1µm) o que faz difícil sua observação no microscópio óptico e dificulta análises por EDS.

5.4.1.5 Tratamento isotérmico a 700°C

As figuras 5.44 a 5.49 mostram micrografias típicas após tratamentos isotérmicos a 700°C por tempos de 5 e 40 minutos e 2, 4, 8, 16 horas.

a)

b)

Figura 5.44. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C por 5 minutos. Observa-se em a) e b) precipitados intergranulares em toda a extensão dos contornos de grão e precipitados intragranulares distribuídos uniformemente na matriz.

a)

b)

Figura 5.45. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C durante 40 minutos. Observa-se em a) e b) precipitados em toda a extensão dos contornos de grão e precipitados intragranulares distribuídos na matriz ferrítica.

a)

b)

Figura 5.46. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C por 2 horas. Observa-se em a) e b) precipitados intergranulares.

a)

b)

Figura 5.47. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C por 4 horas. Em a) são observados precipitados não contínuos em toda a extensão dos contornos de grão e em b) se observa o tamanho e morfologia destes precipitados. Nota-se precipitação na matriz ferrítica.

Figura 5.48. Micrografias apresentando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C durante 8 horas. Observa-se em a) e b) precipitados intergranulares com maior tamanho e precipitados intragranulares na matriz ferrítica.

Figura 5.49. Micrografias mostrando precipitados após tratamento isotérmico a 700°C durante 16 horas. Observa-se em a) e b) precipitados intergranulares com maior tamanho.

Observa-se a partir da série de micrografias apresentadas (figuras 5.44 a 5.49) precipitados nos contornos de grão e ausência da precipitação espessa observada em temperaturas inferiores para algumas condições de tratamento isotérmico. Nesta temperatura, conforme se incrementa o tempo, é observado crescimento dos precipitados. A partir de 40 minutos (figura 5.45) observa-se um engrossamento desses precipitados nos contornos de grão. Como pode se observar nas figuras 5.45 a 5.49, os precipitados nos contornos de grão se caracterizam por se

apresentar de forma mais grosseira e não contínuos. Verifica-se, portanto, que nesta temperatura, a partir do primeiro tempo pesquisado, ocorre só a Etapa 5.

Na tabela 5.7 estão apresentados de forma resumida os tempos nos quais ocorre cada Etapa nas diversas temperaturas pesquisadas. A Etapa 1 é comum para todas as condições já que ela vem do tratamento de solubilização realizado em todas as amostras.

Tabela 5.7 Sequência de precipitação em função do tempo e temperatura de tratamento isotérmico.

ETAPA	TEMPERATURA				
	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C
1	Precipitados originados no tratamento de solubilização				
2	16 h	2 h	10 min	---	---
3	32 h	3 h	20/40 min	---	---
4	64 h	8 h	90 min/2 h	5 min	---
5	---	---	8 h	20 min	5 min

5.4.2 Difração de raios X

Foram realizadas difrações de raios X na superfície de corpos-de-prova nas condições tal como recebida, solubilizada e para algumas condições de tratamento isotérmico, tanto na condição sensibilizada como recuperada. A figura 5.50 apresenta, como exemplo, difratogramas característicos de algumas dessas condições (solubilizado, 600°C – 10 min e 700°C – 16h). Nota-se apenas a presença da fase ferrita, no entanto, sabe-se através dos exames microscópicos, que a matriz apresenta significativa precipitação de carbonetos de cromo.

Figura 5.50. Difrátogramas característicos do aço UNS S43000 após a) solubilizados a 1200°C – 20 minutos b) 600°C – 10 minutos e c) 700°C – 16 horas. Notam-se em todos eles, os picos característicos da ferrita.

5.4.3 Determinação do potencial de corrosão em função do tempo de imersão

Na figura 5.51 são apresentadas curvas de potencial de corrosão em função do tempo de imersão para várias condições de tratamento térmico numa solução 0,5M H_2SO_4 . O tempo máximo do ensaio foi de 8 horas. As condições de tratamento térmico ensaiadas foram: 500°C-16 horas, 550°C-20 minutos, 650°C-10 minutos e 700°C-90 minutos e a solubilizada (1200°C-20 minutos). Essas condições apresentaram no ensaio DL-EPR diferentes graus de sensitização. Observa-se que todas as curvas mostram o mesmo comportamento: aumento gradativo do potencial de corrosão em função do tempo de imersão. O ensaio inicia-se a partir do potencial de corrosão, o qual variou entre -563 e -534 mV_{ECS}. Para tempos inferiores a 1 hora há rápido aumento do potencial de corrosão, sendo mais acentuado para a condição solubilizada. Em tempos maiores que 1 hora há tendência à estabilização do potencial para valores compreendidos entre -500 mV_{ECS} e -480mV_{ECS}.

Figura 5.51. Variação do potencial de corrosão em função do tempo de imersão para o aço UNS S43000 em solução 0,5M H_2SO_4 após diferentes condições de tratamento térmico.

Apesar das diversas condições de tratamento térmico apresentarem diferentes graus de sensitização, não foi observada diferença significativa do comportamento do potencial de corrosão em função do tempo de imersão. Também foi observada a formação de produto de

corrosão (escuro) uniforme e relativamente poroso, pouco aderente e que recobria toda a superfície da amostra. Este produto pode agir como despolarizante da curva catódica do hidrogênio levando ao aumento do potencial de corrosão com o tempo de imersão (ALONSO-FALLEIROS; WOLYNEC, 1998).

5.4.4 Ensaios de imersão para condições específicas de tratamento isotérmico

A tabela 5.8 apresenta os resultados do ensaio de imersão em solução de ácido sulfúrico-sulfato férrico em ebulição (Prática X da norma ASTM A763) e o respectivo valor do grau de sensibilização (GS) obtido no ensaio DL-EPR.

Tabela 5.8 Valores de taxa de corrosão para: material tal como recebido, após solubilização e alguns tratamentos isotérmicos, submetidos a ensaios de imersão (Prática X) com seu corresponde GS (DL-EPR).

Condição de tratamento térmico		Taxa de corrosão (pol/mês)	Taxa de corrosão (mm/ano)	GS (DL-EPR)
Solubilizado		dissolvido	dissolvido	0,0025 ± 0,0026
500°C	10 minutos	desintegrado	desintegrado	0,0058 ± 0,0037
	4 horas	desintegrado	desintegrado	0,0014 ± 0,0012
	16 horas	dissolvido	dissolvido	0,0814 ± 0,0772
	32 horas	dissolvido	dissolvido	0,1407 ± 0,1660
600°C	5 minutos	0,534	162,63	0,0296 ± 0,0131
	20 minutos	0,223	68,05	0,0486 ± 0,0099
	40 minutos	0,104	31,72	0,0125 ± 0,0060
	90 minutos	dissolvido	dissolvido	0,0125 ± 0,0029
	2 horas	dissolvido	dissolvido	0,0052 ± 0,0054
	3 horas	dissolvido	dissolvido	0,0453 ± 0,0259
	8 horas	0,055	16,62	0,0053 ± 0,0237
	16 horas	0,042	12,82	0,0016 ± 0,0013
650°C	5 minutos	dissolvido	dissolvido	0,0711 ± 0,0418
	10 minutos	0,058	17,78	0,0096 ± 0,0060
	20 minutos	0,0502	15,72	0,0003 ± 0,0004
	8 horas	dissolvido	dissolvido	0,0016 ± 0,0021
	16 horas	dissolvido	dissolvido	0,0009 ± 0,0004
700°C	5 minutos	0,034	10,48	0 ± 0
	20 minutos	0,02	6,2	0,0001 ± 0,0003
	4 horas	0,024	7,2	0 ± 0
	16 horas	0,028	8,52	0,0003 ± 0,00006

Nota: dissolvido significa que todo o material transformou-se em íons em solução; desintegrado significa que foram encontrados resíduos de material metálico (grãos) ao término do ensaio.

A Prática X foi realizada para comparação dos resultados obtidos com o método eletroquímico DL-EPR. Essa Prática encontra-se normalizada pela ASTM A763 e na literatura são encontrados valores que são utilizados, na presente pesquisa, como critério de avaliação da resistência à corrosão intergranular, no entanto, segundo a norma ASTM A763, o valor do grau de sensitização deve ser definido de comum acordo entre o comprador e o fornecedor.

Inicialmente observa-se que na condição solubilizada as amostras foram dissolvidas ativamente durante o ensaio. O resultado experimental está de acordo com a literatura, a qual menciona que tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 925°C, os aços inoxidáveis ferríticos são susceptíveis à corrosão intergranular. Com o intuito de quantificar o grau de sensitização por esse método, nesta condição, o ensaio foi repetido várias vezes e, em todos eles, sempre foi observada dissolução ativa dos corpos-de-prova, muito embora o grau de sensitização determinado no ensaio DL-EPR seja baixo.

Para 500°C e tempos de 10 minutos e 4 horas, os corpos-de-prova foram desintegrados, apresentando no ensaio eletroquímico valores próximos da condição solubilizada, enquanto que a 16 e a 32 horas os corpos-de-prova foram dissolvidos. Para estas condições foi observado um aumento significativo e progressivo do GS.

A 600°C é observada diminuição gradativa na taxa de corrosão até tempos de 40 minutos. Ocorrendo dissolução dos corpos-de-prova em tempos entre 90 minutos e 3 horas e, novamente, diminuição da taxa de corrosão para tempos de 8 e 16 horas. Os tempos de 10 minutos e 4 horas não foram ensaiados pela Prática X, pois dado seu elevado valor no ensaio DL-EPR esperava-se dissolução ativa destas condições.

Os valores da tabela 5.8, correspondentes à temperatura de 600°C, foram utilizados para a elaboração da figura 5.52. Nesta figura mostram-se a variação do grau de sensitização em função do tempo a 600°C para ambos os métodos utilizados, Prática X e ensaio DL-EPR.

Figura 5.52. Variação do grau de sensitização (GS) e taxa de corrosão para o aço UNS S43000 a 600°C.

O resultado obtido no ensaio DL-EPR foi apresentado na seção 5.3.2. Na figura 5.52 se reproduz este resultado e sobre ele foi traçado o gráfico do resultado obtido na Prática X. Inicialmente, existe uma semelhança nas formas das curvas - em ambas encontram-se dois máximos de sensitização - havendo diminuição da taxa de corrosão e do grau de sensitização para tempos entre 10 e 40 minutos. Há um aumento da taxa de corrosão para tempos de 90 minutos e do grau de sensitização para 2 horas, e uma nova diminuição para tempos de 8 e 16 horas para os dois parâmetros. Ambos os ensaios são, portanto, sensíveis na detecção dos dois máximos de graus de sensitização presentes nesta temperatura. A natureza da solução e a maior agressividade do ensaio de imersão têm sido relatadas na literatura como a causa para as diferenças obtidas entre esses métodos em aço inoxidável ferrítico UNS S40500 (FRANGINI; MIGNONE, 1992) e UNS S44400 (CIHAL et al, 2000).

Para a temperatura de 650°C observam-se nos dados da tabela 5.8, que a correlação entre os resultados apresentados pelos dois ensaios não é completa. Para 5 minutos há dissolução do corpo-de-prova e alto grau de sensitização. Em tempos de 10 e 20 minutos há diminuição na taxa de corrosão e no grau de sensitização, sendo mais acentuado no ensaio DL-EPR. O baixo

grau de sensitização foi mantido para os demais tempos no ensaio DL-EPR, mas foi observada dissolução ativa dos corpos-de-prova na Prática X nos tempos de 8 e 16 horas.

Os tratamentos isotérmicos realizados a 700°C, em todos os tempos, mostram baixas taxas de corrosão e baixo grau de sensitização, confirmando que nesta temperatura ocorre completa recuperação da resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000. Na literatura são relatadas taxas de corrosão de 0,03 polegadas/mês (9 mm/ano) como sendo resistentes à corrosão intergranular (LEE, 1983), sendo assim, as amostras tratadas com no mínimo 20 minutos a 700°C estão recuperadas (a 5 minutos de tratamento a resistência ficou no limite).

Foram selecionadas algumas microestruturas típicas após ensaio de imersão observadas em MEV, estas são apresentadas nas figuras 5.53 a 5.59.

Figura 5.53. Micrografias mostrando o ataque gerado após ensaio de imersão em aço inoxidável ferrítico UNS S43000. Observa-se o ataque nos contornos de grão e no interior dos grãos, além de queda de grãos, o que gera a grande perda de massa registrada no ensaio. Condição 600°C – 5 minutos.

Figura 5.56. Microestrutura da condição 600°C – 40 minutos. Observam-se valas amplas e profundas nos contornos de grãos ferríticos. Pode se notar também a falta de grãos e o deslocamento produzido pelo ataque da solução.

Figura 5.57. Microestrutura da condição 600°C – 8 horas após ensaio de imersão. Ataque intenso nos contornos de grão onde são observadas valas amplas e profundas. Também são observadas regiões onde ocorreu queda de grãos.

Figura 5.58. Microestrutura da condição 600°C – 16 horas após ensaio de imersão. Observa-se ataque diferenciado nos contornos de grão. Alguns grãos apresentam valas mais amplas e profundas e outros, valas mais rasas.

Figura 5.59 Microestrutura de corpos-de-prova que apresentaram boa resistência à corrosão intergranular após ensaio de imersão. a) Condição 650°C – 10 minutos. observam-se os grãos de ferrita e ataque diferenciado nos contornos de grão onde se pode observar regiões onde há valas amplas e profundas e regiões onde as valas são rasas. Em b) observa-se um grão de ferrita circundado por valas pouco profundas para o corpo-de-prova tratado isotermicamente a 700°C – 16 horas.

As figuras 5.53 a 5.59 mostram diferentes aspectos morfológicos do ataque que ocorre nas superfícies das amostras depois do ensaio de imersão. As figuras 5.53 (a e b) e 5.54 (a e b) correspondem à condição 600°C–5 minutos. Observa-se inicialmente que o ataque não se restringe ao contorno do grão, uma vez que a matriz também é severamente atacada. Na figura

5.54, as figuras a e b, mostram que além do ataque generalizado no interior do grão, há regiões do corpo-de-prova onde é revelada uma película fina e contínua, a qual acredita-se sejam os carbonetos de cromo precipitados no contorno de grão. Observa-se que esta película fina ocorre de modo a envolver completamente os grãos ferríticos.

As figuras 5.55 (a e b) e 5.56 (a e b) correspondem a corpos-de-prova tratados isotermicamente a 600°C por tempos de 20 e 40 minutos respectivamente. Observa-se nessas figuras que o ataque ocorre só nos contornos de grão, apresentando valas largas e profundas, proporcionando a possibilidade de desprendimento (figura 5.55 a e b) e deslocamento (figura 5.56 b) dos grãos ferríticos e a subsequente elevada perda de massa registrada nestas condições.

As figuras 5.57 e 5.58 mostram o ataque que ocorre nas superfícies dos corpos-de-prova para os tempos de 8 e 16 horas a 600°C. A figura 5.57 mostra que nessa condição também há valas largas e profundas e ocorrência de queda de grãos, apesar da baixa taxa de corrosão registrada. A figura 5.58 mostra, por outro lado, que o ataque intergranular ocorre em alguns contornos de grão, enquanto outros se apresentam pouco atacados ou com valas pouco profundas (figura 5.58 b). Os resultados obtidos para estas duas condições reafirmam o processo de recuperação observado para a temperatura de 600°C.

As figuras 5.59 a) e b), correspondem às condições 650°C – 10 minutos e 700°C - 16 horas. Essas figuras mostram a microestrutura típica obtida para corpos-de-prova que apresentaram melhor resistência à corrosão intergranular. Observa-se que apesar do ataque ocorrer nos contornos de grão, este é menos severo e em alguns dos casos, as valas já não se apresentam profundas nem ocorre desprendimento dos grãos, daí a baixa taxa de corrosão registrada. Microestruturas como estas foram observadas em temperaturas de 650°C para o tempo de 20 minutos e em 700°C para todos os tempos submetidos ao ensaio de imersão.

6. DISCUSSÃO

No presente capítulo são discutidos os resultados obtidos e apresentados no capítulo 5 e sua relação com a resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000. Cuidados especiais foram tomados com relação aos eventos que ocorrem nos contornos do grão. Os resultados obtidos nos ensaios de corrosão intergranular foram correlacionados com a microestrutura resultante do material.

6.1 Caracterização do Material Após Solubilização

Na revisão bibliográfica foram tratados aspectos concernentes à microestrutura do aço inoxidável ferrítico UNS S43000. A partir da figura 3.1 e 3.2 pode-se verificar que dependendo do teor de elementos intersticiais (carbono e nitrogênio), pode ocorrer transformação parcial de austenita na faixa de temperaturas entre 900°C e 1400°C. Considerando os elementos de liga deste aço: cromo (16%), carbono (0,040%) e nitrogênio (0,032%) e dependendo da temperatura de solubilização, pode-se esperar que o aço apresente transformação parcial da ferrita em austenita. No presente trabalho, o aquecimento a 1200°C permitiu a dissolução dos carbonetos e/ou nitretos de cromo, uma vez que estes já estão completamente dissolvidos a 1100°C (PICKERING, 1976, p.242), e permitiu a obtenção de uma estrutura completamente ferrítica.

Trabalhos existentes na literatura sobre o aço UNS S43000 reportam a formação de austenita, a qual transforma-se posteriormente em martensita, isto não foi o caso do tratamento térmico realizado no aço da presente pesquisa. O material estudado apresentou estrutura constituída de grãos de ferrita e precipitados, formados preferencialmente nos contornos de grão (figura 5.2).

Sabe-se através dos diagramas de equilíbrio que, abaixo de 700°C (Apêndice C), nos aços inoxidáveis ferríticos ocorre precipitação de carbonetos e nitretos de cromo. Na seção 3.3.2 foi apresentado o mecanismo de sensibilização dos aços inoxidáveis ferríticos. A precipitação dos compostos de cromo ocorre rapidamente. O resfriamento rápido libera, em parte, a

supersaturação dos elementos intersticiais, os quais, precipitam como carbonetos e/ou nitretos ricos em cromo nos contornos de grão.

Lula, Lena, Kiefer (1954) identificaram o carboneto Cr_{23}C_6 por extração eletrolítica de precipitados e posterior análise por difração raios X. Bond (1969) identificou o carboneto Cr_7C_3 por extração de réplica em microscópio eletrônico de transmissão (MET) de amostras submetidas a ensaios de corrosão, enquanto que ligas com adições de nitrogênio apresentaram precipitados muito finos, não sendo possível sua identificação. Lee et al. (1985) observaram pela técnica de lâmina fina em microscópio eletrônico analítico amostras do aço UNS S43000 após tratamentos térmicos de sensitização e recuperação. Para a amostra sensitizada foram observados carbonetos não contínuos (imagens em MET) nos contornos de grão e identificados como $(\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{23}\text{C}_6$ por análise por espectroscopia de difração de raios X (EDX), enquanto que na liga recuperada o carboneto foi mais rico em cromo, e identificado como $(\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{23}\text{C}_6$. A importância da presença destes precipitados reside no fato de influenciar o comportamento quanto à resistência à corrosão intergranular. Por sua vez, no presente trabalho, a análise por difração de raios X (figura 5.50a) não revelou a presença de precipitados de carbonetos ou nitretos de cromo no material após solubilização, a única fase identificada foi a ferrita. No entanto, tendo em vista os exames micrográficos (figura 5.2) o material apresenta precipitados nos contornos de grão, que a partir dos dados da literatura, mencionados acima, estima-se que sejam carbonetos e/ou nitretos de cromo.

Com o propósito de identificar os precipitados formados nos contornos de grão, foram preparadas lâminas finas da condição solubilizada e observadas em MET, pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (Campinas – SP). A figura 6.1 mostra a imagem obtida de um precipitado formado no contorno de grão, assim como os espectros de difração de raios X do precipitado e da matriz da condição solubilizada. Observa-se no precipitado o maior teor de cromo em relação a matriz ferrítica. Devido ao pequeno tamanho dos precipitados observados para a condição solubilizada não foi possível obter um padrão de difração que permitisse identificar o tipo de precipitado (informação verbal)¹.

¹ Informação fornecida pelo Dr. Antonio José Ramirez-Londoño [LNLS - Campinas (SP), em 11/2005].

Figura 6.1. Precipitado rico em cromo no contorno de grão observado no MET para a condição solubilizada (a) e os respectivos espectros de difração de raios X do precipitado (b) e da matriz (c). O Apêndice D apresenta informação do procedimento experimental na preparação da lâmina fina.

6.2 Prática W

O principal inconveniente da Prática W, como ensaio para se avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos não estabilizados, reside no fato de que durante o tratamento térmico de solubilização e posterior resfriamento até a temperatura ambiente, não é possível conter a precipitação de carbonetos e/ou nitretos de cromo, ou seja, independentemente da velocidade de resfriamento, os precipitados ricos em cromo sempre estão presentes. Na seção 3.4.1.1 foi mencionado que durante o ataque em ácido oxálico, esses precipitados são dissolvidos, o que gera uma estrutura definida pela norma ASTM A-763 como vala. A dissolução desses precipitados justifica, portanto, as valas apresentadas nas figuras 5.3 a 5.8 para o material solubilizado e para os tratados isotermicamente em temperaturas entre 500°C e 700°C. Ainda, segundo Lee (1984, p. 164) o ataque em ácido oxálico poderia dissolver simultaneamente tanto os precipitados quanto as regiões pobres em cromo, o que justifica a ocorrência de valas largas, comparativamente ao tamanho esperado para os precipitados.

No material solubilizado foram observados precipitados nos contornos de grão (figuras 5.2 c e d), mas depois do ataque em ácido oxálico, foram observados além de valas em alguns contornos de grão, degraus em outros, e alguns contornos de grão simplesmente foram apenas revelados, não se tratando de degrau ou vala (figura 5.3). Como mencionado na revisão bibliográfica, a estrutura tipo degrau significa ausência de precipitados nos contornos de grão e a vala significa presença de fases ricas em cromo. Partindo disso, uma possível explicação, além daquela de não haver carboneto no contorno de grão, para a ocorrência do terceiro caso (contornos de grão apenas revelados), seria que o carboneto formado durante o tratamento de solubilização não tem a composição química suficiente para ser atacado pelo ácido oxálico e, por conseguinte, não é atacado severamente a ponto de caracterizar uma vala. Por exemplo, pode-se pensar em carbonetos mais ricos em ferro do que em cromo nestas posições dos contornos de grão, uma vez que os carbonetos não são completamente estequiométricos durante a etapa inicial de precipitação (CIHAL, 1984, p. 96).

Após Prática W para os tratamentos isotérmicos na faixa de temperaturas entre 500°C e 700°C (figuras 5.4 a 5.8) notam-se duas morfologias de corrosão em função do tempo: uma é o ataque intergranular (regiões do contorno de grão dissolvidas) e a outra é o ataque generalizado da superfície dos corpos-de-prova. As tabelas 6.1 e 6.2 resumem o aspecto micrográfico observado para cada condição de tratamento isotérmico. Observa-se que, em temperaturas de 500°C e 550°C são obtidas principalmente microestruturas mistas (valas e degraus) e ausência do ataque no interior dos grãos. Em temperaturas acima de 600°C predominam as valas e ocorre ataque generalizado nas superfícies dos corpos-de-prova. A figura 6.2 mostra duas micrografias típicas, observadas em MEV, após ataque com ácido oxálico para corpos-de-prova com diferentes condições de tratamento isotérmico. Na figura 6.2 a) observam-se contornos de grão ferríticos mostrando estrutura tipo valas e um contorno de grão onde o ataque não ocorre de forma contínua (500°C – 64h). Na figura 6.2 b) observa-se a microestrutura resultante para a condição 600°C – 16h. Para essa condição são observadas valas nos contornos de grão e intenso ataque generalizado na matriz ferrítica. Esse ataque generalizado é devido a intensa precipitação de carbonetos e/ou nitretos de cromo no interior dos grãos, os quais são atacados pelo ácido oxálico. Em resumo, a estrutura tipo mista cede lugar a estrutura tipo vala na medida em que se aumenta o tempo e a temperatura de tratamento térmico, o mesmo ocorre para o ataque generalizado da matriz ferrítica.

Tabela 6.1 Tipo de ataque observado após Prática W para as diferentes condições de tratamento isotérmico nas temperaturas de 500°C, 550°C e 600°C. **Mista**: apresenta estruturas degrau e vala, mas a estrutura vala não contorna completamente um único grão; **Valas**: um ou mais grãos são completamente circundados por valas.

Condição de tratamento térmico		Estrutura no contorno de grão	Ataque na matriz
Temperatura	tempo		
500°C	5 minutos	mista	não
	10 minutos	mista	não
	20 minutos	mista	não
	40 minutos	mista	não
	90 minutos	mista	não
	2 horas	mista	não
	3 horas	mista	não
	4 horas	mista	não
	8 horas	mista	não
	16 horas	mista	não
	32 horas	mista	não
	64 horas	mista	não
550°C	5 minutos	mista	não
	10 minutos	mista	não
	20 minutos	mista	não
	40 minutos	mista	não
	90 minutos	Valas	não
	2 horas	Valas	não
	3 horas	Valas	não
	4 horas	Valas	não
	8 horas	Valas	não
	16 horas	Valas	sim
600°C	5 minutos	Mista	não
	10 minutos	Valas	não
	20 minutos	Valas	sim
	40 minutos	Valas	sim
	90 minutos	Valas	sim
	2 horas	Valas	sim
	3 horas	Valas	sim
	4 horas	Valas	sim
	8 horas	Valas	sim
	16 horas	Valas	sim

Tabela 6.2 Tipo de ataque observado após Prática W para as diferentes condições de tratamento isotérmico nas temperaturas de 650°C e 700°C. **Mista**: apresenta estruturas degrau e vala, mas a estrutura vala não contorna completamente um único grão. **Valas**: um ou mais grãos são completamente circundados por valas.

Condição de tratamento térmico		Estrutura no contorno de grão	Ataque na matriz
Temperatura	tempo		
650°C	5 minutos	Valas	sim
	10 minutos	Valas	sim
	20 minutos	Valas	sim
	40 minutos	Valas	sim
	90 minutos	Valas	sim
	2 horas	Valas	sim
	3 horas	Valas	sim
	4 horas	Valas	sim
	8 horas	Valas	sim
	16 horas	Valas	sim
700°C	5 minutos	Valas	sim
	10 minutos	Valas	sim
	20 minutos	Valas	sim
	40 minutos	Valas	sim
	90 minutos	Valas	sim
	2 horas	Valas	sim
	3 horas	Valas	sim
	4 horas	Valas	sim
	8 horas	Valas	sim
	16 horas	Valas	sim

Figura 6.2. Micrografias após Prática W observadas em MEV a) 500°C-64 h: valas e contorno de grão sem ataque; b) 600°C-16h: valas e ataque generalizado da matriz.

Microestruturas similares à apresentada na figura 6.2 b), também têm sido reportadas na literatura para o caso do aço UNS S43000 por Lee (1984) e Paroni (2004). Em ambos os casos, o aço foi submetido a tratamento térmico de eliminação da sensitizerização em temperaturas de 760°C por 1 hora (LEE, 1984) e 800°C por intervalos de tempos de 10 minutos e 320 minutos (PARONI, 2004). No entanto, os resultados do presente estudo mostram que nem sempre o ataque generalizado como o da figura 6.2 b) significa a recuperação do material, como observado por Lee (1984) e Paroni (2004). Por exemplo, no tratamento térmico a 600°C por 3 horas a morfologia de corrosão (figura 5.6) é idêntica a da figura 6.2 b), no entanto, nesta condição há sensitizerização (figura 5.17), ou seja, a simples análise da morfologia da corrosão não revela o estado do material como recuperado ou sensitizerizado. Além disso, outra limitação desse ataque é que ele não proporciona informação sobre os tipos de precipitados, carbonetos ou nitretos, já que o ácido oxálico dissolve fases ricas em cromo sem distinguir a quais fases correspondem, nem muito menos, informação sobre a forma e o tamanho de tais precipitados, já que os contornos de grão se apresentam fortemente atacados em quase toda sua extensão.

6.3 Relação entre Prática W, DL-EPR e Prática X Visando Entendimento do Mecanismo de Sensitização

Primeiramente, os resultados obtidos no presente trabalho para a condição solubilizada do aço UNS S43000 mostram que o ensaio DL-EPR é suficientemente sensível para quantificar até mesmo baixos graus de sensitização, relacionados a regiões empobrecidas em cromo. Isto se justifica através da análise das curvas DL-EPR e das respectivas microestruturas apresentadas ao longo do presente trabalho, mas particularmente através das apresentadas na figura 6.3. Lembrando que durante a reversão de potencial, no método DL-EPR, as regiões mais fracamente passivadas são as preferencialmente dissolvidas, concluiu-se que as valas observadas na micrografia 6.3b) correspondem às regiões empobrecidas em cromo para esta amostra. Tem-se, portanto, para esta amostra, um grau de sensitização cuja intensidade é proporcional ao valor i_r . Vale ressaltar que há na mesma amostra regiões não sensitizadas, isto é, sem empobrecimento do teor de cromo. Nestas regiões, observam-se, na micrografia b), degraus após o ensaio DL-EPR. Por sua vez, a geração das regiões empobrecidas somente é possível no presente caso a partir da existência de fases ricas em cromo (carbonetos e/ou nitretos). A presença de tais fases é confirmada através da micrografia da figura 6.3c), a qual é o resultado da aplicação da Prática W da norma ASTM A763. Nesta prática, conforme comentado anteriormente, as fases dissolvidas preferencialmente são aquelas ricas em cromo. Também nesta micrografia c) observam-se tanto contornos de grão atacados - portanto, confirmando que aí existiam as fases ricas em cromo - quanto contornos na forma de degraus, ou seja, sem a formação de precipitados ricos em cromo.

Quanto à intensidade do grau da sensitização, foi obtido para a condição solubilizada o valor de $0,0025 \pm 0,0026$. Pode-se afirmar que este corresponde a um baixo grau de sensitização através da comparação das micrografias obtidas para esta condição e aquelas após tratamentos isotérmicos, apresentadas anteriormente. Além disso, após os tratamentos isotérmicos, a ordem de grandeza do grau de sensitização aumenta significativamente. Vale ressaltar que o valor obtido está coerente com outros apresentados na literatura: $0,001 \pm 0,002$ (PIRES; ALONSO-FALLEIROS, 2004) e $0,0044 \pm 0,0009$ (PARONI, 2004), e vale ainda lembrar que a sensitização pode ser quantificada através do parâmetro $i_{2máx}/i_a$ (item 5.3.2), o qual mostra valores coerentes para o grau de sensitização medido por i_r/i_a .

Figura 6.3. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,5M H_2SO_4 para o material solubilizado (a). Microestrutura resultante do ensaio DL-EPR observada no MEV (b): observam-se regiões de contornos de grão com ataque intergranular e regiões livres desse ataque (degrau). Microestrutura resultante da Prática W observada em MO (c): observam-se regiões de valas onde fases ricas em cromo foram dissolvidas e regiões livres desse ataque (degraus).

Os tratamentos térmicos realizados na faixa de temperatura entre 500°C e 700°C confirmam os comentários acima para a condição solubilizada. O principal efeito do tempo de tratamento isotérmico, no ensaio DL-EPR foi a variação na densidade de corrente anódica na etapa de reativação, i_r (figuras 5.10 a 5.14). Os resultados obtidos na Prática W mostraram para a temperatura de 500°C , em todos os tempos, contornos de grão com valas, o que indica que existem fases ricas em cromo precipitadas, sendo que as micrografias são muito parecidas entre si, isto é, não é possível visualizar diferença no grau de sensitização através das micrografias (figuras 5.4). Por outro lado, o grau de sensitização obtido pelo método DL-EPR é muito baixo nas primeiras horas de tratamento, e só após 16 horas observa-se um incremento significativo no grau de sensitização que prossegue até 64 horas (figura 5.15). No

entanto, conforme já mencionado, não foi observada variação significativa da morfologia após ataque em ácido oxálico para essas condições. O resultado mostra que, apesar da presença de valas na microestrutura, estas micrografias não distinguem quando o material sofre variação no grau de sensitização. Também a temperatura de 550°C mostra que a Prática W não corresponde perfeitamente aos resultados do ensaio DL-EPR. Por exemplo, na figura 5.5 a micrografia para 10 minutos a 550°C apresenta um ataque mais severo do que o esperado pelo grau de sensitização observado na figura 5.16. Raciocínio semelhante pode ser feito para os tempos de 4 e 16 horas, que deveriam ser menos atacados do que os tempos de 3 e 8 horas, respectivamente, a fim de acompanhar o grau de sensitização da figura 5.16.

Na figura 6.4 tem-se a curva do ensaio DL-EPR e a microestrutura resultante para a condição 550°C por 2 horas. Observa-se ataque em todos os contornos de grão o que justifica o aumento no grau de sensitização observado para esta condição quando comparada com a condição solubilizada (figura 6.3) e com condições de graus de sensitização similares à condição solubilizada (baixos tempos de tratamento).

Na figura 6.5 é apresentada uma sequência de microestruturas após ensaio DL-EPR para a temperatura de 600°C e na figura 6.6 repete-se a figura 5.17 (com o objetivo de facilitar a análise).

Figura 6.4. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,5M H_2SO_4 para o aço tratado isotermicamente a 550°C durante 2 horas. Microestrutura resultante do ensaio DL-EPR observada no MEV. Observa-se o ataque gerado pelas regiões pobres em cromo nos contornos de grão ferríticos.

Figura 6.5. Microestruturas típicas obtidas após ensaio DL-EPR para corpos-de-prova tratados isotermicamente a 600°C por a) 5 minutos, b) 10 minutos, c) 20 minutos, d) 40 minutos, e) 90 minutos, f) 2 horas, g) 4 horas e h) 8 horas (MEV).

Figura 6.6. Variação do grau de sensibilidade em função do tempo de tratamento isotérmico medido pelo parâmetro i_r/i_a para 600°C.

Na figura 6.5 chama atenção o fato de que após um período inicial de corrosão intergranular (tempos de 5 a 20 minutos) tem-se uma alteração da morfologia da corrosão após ensaio DL-EPR: a seqüência 40 minutos, 90 minutos e 2 horas de tratamento mostra que a superfície tornou-se livre de corrosão intergranular, isto é, o material encontra-se recuperado. Tais aspectos morfológicos estão perfeitamente de acordo como os valores de grau de sensibilidade obtidos (figura 6.6). De fato, a condição de tratamento por 2 horas apresenta grau de sensibilidade com a mesma ordem de grandeza da condição solubilizada (0,0052 e 0,0025, respectivamente). O resultado obtido após ensaio DL-EPR mostra que tratamentos térmicos realizados após 40 minutos a 600°C recuperam significativamente a resistência à corrosão intergranular.

O processo que descreve a etapa de sensibilidade e recuperação, passando por um valor de máximo de grau de sensibilidade em função do tempo de tratamento isotérmico, é consistente, semelhantemente, ao observado em aços inoxidáveis austeníticos (BRUEMMER, 1986) e martensíticos (ALONSO FALLEIROS; MAGRI; FALLEIROS, 1999). O presente trabalho mostra que nesta temperatura, tempos entre 40 minutos e 2 horas, podem ser utilizados para proporcionar resistência à corrosão intergranular do UNS S43000.

No entanto, continuando com o aumento no tempo de tratamento isotérmico, esperava-se que ocorresse continuidade no processo de recuperação, de tal forma que o material chegasse a ficar livre de sensitização. Tal como apresentado na figura 6.6, essa continuidade não foi observada, mas, pelo contrario, houve um grande aumento no grau de sensitização para tempos entre 3 e 4 horas, muito embora a Prática W não mostre diferença da morfologia de ataque para tempos superiores a 20 minutos (figura 5.6). Na figura 6.5 g) apresenta-se a aparência da superfície do corpo-de-prova após ensaio DL-EPR para 4 horas de tratamento isotérmico. Observa-se, surpreendentemente, que o ataque ocorre, novamente, nos contornos de grão. Esse fato foi totalmente inesperado, pois se acreditava, tal como sugere a literatura (HODGES, 1971; PISTORIUS; COETZEE, 1996), que o material atingiria a recuperação completa de resistencia à corrosão intergranular. Conclui-se, portanto, que na temperatura de 600°C, o aço inoxidável ferrítico UNS S43000 sofre dupla sensitização.

As análises dos resultados apresentados após ensaio DL-EPR, junto com os resultados obtidos após Prática W, não são suficientes para compreender o fenômeno que ocorre após 2 horas de tratamento isotérmico a 600°C.

Por sua vez, os resultados apresentados após ensaios de imersão (tabela 5.8 e figura 5.52), confirmam esta observação. A série de micrografias apresentadas nas figuras 5.53 a 5.58, mostram que o ataque ocorre, principalmente nos contornos de grão. Para 5 minutos de tratamento isotérmico foi observado tanto ataque generalizado como intergranular (figuras 5.53 e 5.54). Inclusive, houve regiões da amostra submetida ao ensaio de imersão nos quais foram revelados precipitados contínuos nos contornos de grão (figura 5.54). As figuras 5.55 e 5.56 mostram também evidências do ataque, o qual ocorreu exclusivamente nos contornos de grão. Apesar da ocorrência de queda de grãos, figuras 5.55 e 5.56, para 20 minutos e 40 minutos respectivamente, foi observada acentuada diminuição na taxa de corrosão, o que está de acordo com os resultados do ensaio DL-EPR (figura 5.52). Por fim, tem-se também no ensaio de imersão o aumento do grau de sensitização seguido de recuperação para tempos maiores. A técnica da imersão confirmou o comportamento inesperado de *dupla sensitização*. De fato, a figura 6.5 h) mostra o aspecto microestrutural da superfície do corpo-de-prova após ensaio DL-EPR, onde o material mostra-se livre de corrosão intergranular após 8 horas de aquecimento. Acredita-se que o material encontra-se no processo de recuperação final da resistência à corrosão intergranular.

Os resultados obtidos nesta temperatura, 600°C, sugerem que os fenômenos envolvidos são os mesmos nesta e na temperatura de 550°C, uma vez que o comportamento é o mesmo, apenas defasado no tempo: nas duas temperaturas tem-se *dupla sensitização*. A 550°C o processo de recuperação da primeira sensitização é menos evidente - curto - uma vez que logo se tem o início do segundo máximo de sensitização, o qual ocorre em 8 horas de tratamento. Após 8 horas a diminuição no grau de sensitização é atribuída, principalmente, ao restabelecimento da passividade como consequência da difusão do cromo a partir da matriz ferrítica até as regiões empobrecidas.

Com o incremento na temperatura de tratamento isotérmico, também há aumento significativo na velocidade de difusão de cromo (tabela 3.3). Como apresentado na figura 5.18, para 650°C, o maior valor no grau de sensitização foi obtido já para 5 minutos de tratamento isotérmico. Em 10 minutos há uma diminuição drástica do grau de sensitização e já para 20 minutos atinge-se valores inferiores ao obtido para a condição solubilizada. Observando-se o ataque em ácido oxálico (figura 5.7) não se chega a diferenciar alguma característica particularmente importante em sua microestrutura, que permita diferenciar essas duas condições (5 e 10 minutos). Nesta temperatura, diferentemente da temperatura de 600°C, após a diminuição no grau de sensitização, não foi observado o segundo máximo no grau de sensitização. Considerando-se que existe a *dupla sensitização*, esta ocorreria para tempos inferiores a 5 minutos. Observando-se os valores reportados na tabela 5.5, verifica-se que a partir de 20 minutos de tratamento isotérmico, todos os valores de grau de sensitização obtidos são inferiores ao da condição solubilizada. Como resultado, tratamentos isotérmicos realizados a 650°C por tempos de apenas 20 minutos recuperam a resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000, tal e como reportado na literatura (VILLAFUERTE, KERR, 1992, p.134). Este tempo é inferior ao necessário para 600°C, o qual é entre 40 minutos e 2 horas, no caso da primeira recuperação ou de 8 horas ou mais no caso da segunda recuperação.

Os resultados do ensaio de imersão apresentados na tabela 5.8 também confirmam a tendência de diminuição do grau de sensitização para 650°C. Para 5 minutos ocorreu dissolução ativa do corpo-de-prova, enquanto que para 10 minutos (figura 5.59 a) e 20 minutos ocorreu diminuição do grau de sensitização, mas ainda sem chegar aos valores reportados como resistentes à corrosão intergranular, os quais, segundo Lee (1983), são tipicamente: 0,03 polegadas/mês (9 mm/ano). A tendência de completa recuperação à corrosão intergranular

ocorreria com o aumento do tempo de tratamento isotérmico, mas estranhamente ao esperado, houve dissolução ativa para as amostras com 8 e 16 horas de tratamento isotérmico. Não foram encontradas razões que expliquem esta disparidade entre os dois métodos, no entanto, sugere-se que a elevada agressividade da Prática X pode estar relacionada a este resultado.

Finalmente, a recuperação da resistência à corrosão intergranular, do aço UNS S43000, foi completamente estabelecida após tratamentos isotérmicos realizados a 700°C, independentemente do tempo. Os valores de i_r/i_a , apresentados na tabela 5.6, mostram para todos os casos, valores de grau de sensibilização inferiores aos obtidos para a condição solubilizada, sendo inclusive registrados valores zero para alguns tempos. A figura 6.7 mostra uma curva DL-EPR característica e sua respectiva micrografia para 700°C por 2 horas. A superfície dos corpos-de-prova, após ensaio DL-EPR, mostrou características idênticas às apresentadas na figura 6.5, micrografias d), e), f) e h). Por outro lado, o ensaio em ácido oxálico (figura 5.8) para as condições de tratamento isotérmico a 700°C, não acrescenta informação adicional, uma vez que o aspecto micrográfico foi idêntico para todos os tempos pesquisados: todos apresentaram corrosão generalizada, a qual pode ser entendida pela precipitação intra e intergranular seguida de recuperação, com conseqüente empobrecimento em cromo da matriz de forma uniforme. Já no ensaio de imersão, tem-se a confirmação da recuperação da resistência à corrosão intergranular através dos valores de perda de massa apresentados na tabela 5.8 e a micrografia da figura 5.59 b).

Figura 6.7. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,5M H₂SO₄ para o aço tratado isotermicamente a 700°C durante 2 horas. A figura b) mostra precipitados nos contornos de grãos e ausência de ataque intergranular.

Os resultados obtidos após ensaios DL-EPR, em função do tempo e temperatura de tratamento isotérmico, são parcialmente coerentes com o mecanismo de sensitização de aços inoxidáveis ferríticos, tal como apresentado na revisão bibliográfica (seção 3.3.2). Os resultados mostraram que, ao invés do comportamento da função grau de sensitização com o tempo apresentar a forma de sino, como ocorre para aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos, foi observada *dupla sensitização* nas temperaturas de 550°C e 600°C. Esse fenômeno em princípio inesperado está discutido mais adiante no item 6.4.

Estimativa dos Fenômenos que Envolvem a Difusão do Cromo

O processo de sensitização e recuperação é controlado pela difusão de cromo. Em temperaturas mais elevadas, a difusão desse elemento de liga é favorecida, provocando adiantamento dos fenômenos que dela dependem. A figura 6.8 apresenta a variação do grau de sensitização em função do tempo de tratamento isotérmico para o aço estudado no presente trabalho. O gráfico mostra o adiantamento dos fenômenos que ocorrem a 600°C comparativamente a 500°C e 550°C.

Figura 6.8. Variação do grau de sensitização em função do tempo para o aço UNS S43000 em temperaturas de 500°C a 700°C.

Observa-se das tabelas 6.1 e 6.2 que conforme se incrementa a temperatura, os tempos de início da formação de valas e ataque generalizado da matriz ferrítica são menores. Como o papel do cromo nos processos de sensitização e recuperação da resistência à corrosão intergranular é sua velocidade de difusão, pode-se estimar a distância de difusão, utilizando-se uma das soluções da integração da Lei de Fick. Por exemplo, a seguinte equação (SHEWMON, 1969):

$$\frac{c_x - c_o}{c_s - c_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

válida para o sólido semi-infinito, com as seguintes condições de contorno:

para $x = 0$, $c = c_s$, $\forall t$

para $x \rightarrow \infty$, $c = c_o$, $\forall t$

c_x é a concentração do elemento na posição x no tempo t .

D : coeficiente de difusão do cromo

erf : função erro de Gauss.

O termo $\sqrt{Dt}$ é conhecido como distância de difusão. Como nos processos de precipitação do carboneto de cromo e correspondente formação da região empobrecida a difusão é o mecanismo controlador, espera-se que a distância de difusão seja um termo comum.

Uma estimativa cuidadosa da distância de difusão, esbarra na complexidade do fenômeno, que envolve um perfil de concentração que apresenta: concentração constante de cromo na matriz, diminuição desse teor no interior da região pobre em cromo, seguido de um aumento brusco do teor de cromo que é o teor deste elemento na fase carboneto precipitado no contorno de grão. Tal perfil não corresponde às condições de contorno mencionadas acima e, por isso, necessita um modelamento detalhado a fim de se obter as condições de contorno reais e correta integração da Segunda Lei de Fick. No entanto, como muitos fenômenos que dependem de difusão apresentam o termo $\sqrt{Dt}$ na solução integrada (BOKSTEIN; MENDELEV; SROLOVITZ, 2005), realizou-se uma análise comparativa entre os valores experimentais e valores estimados a partir do seguinte procedimento:

- a. Cálculo do coeficiente de difusão do cromo para cada temperatura através da seguinte equação, a qual está apresentada na Revisão Bibliográfica, item 3.3.4:

$$D_{Cr}^{\alpha} = 0,46 \exp\left(\frac{-219600}{RT}\right)$$

Onde:

D_{Cr}^{α} = coeficiente de difusão do cromo na ferrita (cm^2/s)

Energia de ativação para a difusão do cromo na ferrita = -219600 (J/mol)

$R = 8,314 \text{ J/mol K}$

T = Temperatura (K)

- b. Cálculo do termo Dt para a temperatura de 550°C , usando-se o primeiro tempo experimental onde se obteve o ataque por valas (90 minutos, tabela 6.1).
- c. Determinação do tempo para ataque por valas para as demais temperaturas utilizando-se a distância de difusão (valor Dt) obtido no item anterior.
- d. Comparação dos valores obtidos em c) com os valores experimentais.

Desse modo, chegou-se aos seguintes resultados (tabela 6.3).

Tabela 6.3. Comparação entre os tempos observados experimentalmente e calculados para onde se tem início do ataque por valas sem ataque da matriz ferrítica.

T ($^{\circ}\text{C}$)	D^{α} (cm^2/s)	Tempo para início de vala sem ataque da matriz	
		Experimental	Calculado
500	$6,65 \times 10^{-16}$	-----	-----
550	$5,30 \times 10^{-15}$	90 minutos	-----
600	$3,33 \times 10^{-14}$	10 - 20 minutos	14 minutos
650	$1,72 \times 10^{-13}$	menos de 5 minutos	3 minutos
700	$7,47 \times 10^{-13}$	menos de 5 minutos	38 segundos

Observa-se que os tempos calculados para início de ataque por valas sem ataque da matriz ferrítica ajustam-se bem aos observados experimentalmente, o que confirma o mecanismo por controle por difusão do cromo.

O mesmo tratamento foi realizado para determinar o tempo de início de ataque generalizado na matriz ferrítica. No entanto, não se obteve boa correlação. Os valores obtidos foram sistematicamente maiores do que os obtidos experimentalmente (tabela 6.4). Uma razão para tal comportamento pode ser o número de direções de difusão consideradas na integração da Segunda Lei de Fick. De fato, no caso do contorno de grão, pode-se considerar o fluxo

unidirecional, mas no caso dos precipitados intergranulares pode-se ter até três direções que contribuem para o fluxo, diminuindo assim, o valor do tempo calculado (tabela 6.4) o que o aproximaria mais do tempo experimental.

Tabela 6.4. Comparação entre os tempos observados experimentalmente e calculados para onde se tem início de ataque generalizado na matriz ferrítica.

T (°C)	D ^α (cm ² /s)	Tempo para início de ataque à matriz ferrítica	
		Experimental	Calculado
500	6,65x10 ⁻¹⁶	-----	-----
550	5,30x10 ⁻¹⁵	entre 8 e 16 horas (12 horas)	
600	3,33x10 ⁻¹⁴	20 minutos	1,9 horas
650	1,72x10 ⁻¹³	menos de 5 minutos	22 minutos
700	7,47x10 ⁻¹³	menos de 5 minutos	5 minutos

Outra abordagem possível é repetir, para os resultados do ensaio DL-EPR, aquela realizada para a determinação do tempo de formação de vala sem ataque da matriz ferrítica na Prática W, ou seja, o cálculo do termo $\sqrt{Dt}$, para os tempos de ocorrência de primeiro e segundo máximos de grau de sensitização. Então, seguindo-se o mesmo procedimento, tem-se os resultados da tabela 6.5.

Tabela 6.5. Comparação entre os tempos observados experimentalmente e calculados para onde se tem o primeiro e segundo máximos de grau de sensitização nas temperaturas de 550°C e 650°C.

T (°C)	D ^α (cm ² /s)	Tempo para 1º máximo		Tempo para 2º máximo	
		Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
550	5,30x10 ⁻¹⁵	3 horas	1,05 horas	8 horas	19 horas
600	3,33x10 ⁻¹⁴	10 minutos	*	3 horas	*
650	1,72x10 ⁻¹³	menos de 5 minutos	1,9 minutos	menos de 5 minutos	35 minutos

* Os dados da temperatura de 600°C foram usados na estimativa.

Nota-se, na tabela 6.5, que os valores estimados para o primeiro máximo de sensitização guardam certa correlação com os valores obtidos experimentalmente. O que novamente reforça o controle por difusão do elemento cromo. Por sua vez, os valores estimados para o tempo de ocorrência do segundo máximo de sensitização estão muito acima dos valores obtidos experimentalmente. O adiantamento do fenômeno da segunda sensitização pode ser

explicado pelas etapas envolvidas no mecanismo de sensitização - recuperação - nova sensitização - recuperação final, discutidas no item 5.4.1. De fato, lá esquematizou-se um mecanismo onde após a primeira sensitização há um período onde se observa a recuperação, explicada pela dissolução dos precipitados inicialmente formados. No item 5.4.1, esta etapa de dissolução foi identificada como Etapa 3. Portanto, a justificativa que se apresenta para tempos de segunda sensitização experimentais menores do que os estimados teoricamente é o fato da dissolução proporcionar um enriquecimento em cromo da região, ou seja, favorecer o processo de precipitação diminuindo o tempo para a ocorrência do segundo máximo de sensitização.

6.4 Relação entre Microestrutura e Mecanismo de Sensitização

Modelos termodinâmicos e cinéticos têm sido empregados, amplamente na literatura (SAHLAOU, SIDHOM, PHILIBERT, 2002, SOURMAIL, TOO, BHADESHIA, 2003), para explicar o fenômeno de sensitização e recuperação da corrosão intergranular. Esses modelos baseiam-se principalmente nas equações de difusão (leis de Fick) e em sistemas de difusão multicomponentes.

Devido à importância do cromo na resistência à corrosão intergranular, tais modelos consideram principalmente a difusão desse elemento, como controladora do processo de sensitização e recuperação. Igualmente aos aços inoxidáveis austeníticos, a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos também é afetada pela precipitação, principalmente de carbonetos de cromo tipo $M_{23}C_6$, sendo M uma combinação de Cr e Fe no carboneto, a qual varia conforme o tempo e a temperatura de tratamento isotérmico.

No presente trabalho, a solubilização a 1200°C durante 20 minutos e resfriamento rápido até a temperatura ambiente (água a 23°C), propiciou a precipitação nos contornos de grão, como apresentado na figura 5.2 c) e d). A análise de difração de raios X sobre a superfície polida de amostras nesta condição não permitiu identificar picos diferentes aos característicos da ferrita (figura 5.50 a). A pequena fração de fases precipitadas parece ser a causa para sua difícil identificação mesmo após extração de precipitados e posterior difração de raios X. Também não foi possível identificar esse precipitado no MET. A presença de tais precipitados, como já

comentada, é suficiente para gerar o grau de sensitização inicial do aço. Segundo Demo (1977, p.5) os precipitados formados preferencialmente nos contornos de grão seriam carbonetos complexos de cromo $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ e $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$.

Após tratamentos isotérmicos foi observada variação na morfologia de precipitação nos contornos de grão (figuras 5.20 a 5.49). Na tabela 5.7 apresenta-se a sequência de tempos e temperaturas onde ocorrem os diversos fenômenos (etapas) já comentados no item 5.4.1.

Nos primeiros tempos de tratamento isotérmico nas temperaturas de 500°C e 550°C, os precipitados não sofreram alteração significativa da morfologia (figuras 5.20, 5.21 para 500°C e 5.25 para 550°C), comparativamente a da condição solubilizada (figura 5.2d). Os valores obtidos nos ensaios DL-EPR confirmam isto, uma vez que, também não foi observada variação do grau de sensitização para até 8 horas em 500°C e 40 minutos em 550°C.

Conforme há incremento do tempo e/ou da temperatura de tratamento isotérmico, ocorre o alívio da matriz ferrítica, supersaturada nos elementos intersticiais carbono e nitrogênio. A diminuição da supersaturação propiciada pela precipitação, que como esperado, ocorre para menores tempos em função do incremento na temperatura correlaciona-se muito bem com os valores de grau de sensitização obtidos através dos ensaios DL-EPR. A temperatura que melhor representa essa sequência de eventos, com a correlação microestrutura e grau de sensitização é a de 600°C. A figura 6.9 apresenta, de forma esquemática, esta sequência de eventos e as microestruturas e graus de sensitização correlacionados.

DL-EPR

VILELLA

Figura 6.9. Correlação microestrutural entre o ensaio DL-EPR e o ataque metalográfico com reagente Vilella para as condições de tratamento isotérmico realizadas na temperatura de 600°C por tempos entre 5 minutos e 16 horas.

Observa-se inteira correlação entre a microestrutura gerada no tratamento isotérmico com a variação do grau de sensitização obtido após ensaio DL-EPR. A microestrutura apresentada para o material solubilizado representa a Etapa 1 das reações que descrevem a sequência de sensitização e recuperação. Observa-se, também, grande quantidade de precipitados nos contornos de grão nas condições onde foram observados os maiores graus de sensitização.

Para melhor entendimento do mecanismo de sensitização apresentado no aço, vale ressaltar aqui algumas considerações importantes dos aços inoxidáveis ferríticos. O primeiro é quanto ao fenômeno da precipitação. As baixas solubilidades do carbono e nitrogênio, juntamente com suas velocidades de difusão, seriam suficientes para que o carbono e o nitrogênio presentes na solução sólida precipitassem como carbonetos e/ou nitretos de cromo, característica esta da estrutura ferrítica do material. Um segundo aspecto seria o relacionado com o fenômeno de sensitização. Segundo Pistorius e Coetzee (1996, p.120) uma vez que a liga atinja o estado recuperado, esta não é mais sensitizada; a re-sensitização só ocorreria se o aço fosse aquecido a temperaturas nas quais a dissolução dos carbonetos fosse possível. No presente trabalho, os resultados mostraram que, por exemplo, a 600°C (figura 6.9) tem-se uma precipitação inicial ao lado dos precipitados formados no resfriamento da solubilização. Nota-se, para 5 minutos a morfologia do ataque intergranular após DL-EPR, quantificado com relativo alto grau de sensitização. Com o aumento do tempo, nota-se claramente o primeiro máximo de grau de sensitização, associado a um aumento da precipitação. Em seguida, para 20 minutos, a quantidade de precipitados diminui (sugerindo sua dissolução), no entanto, o grau de sensitização ainda é relativamente alto, mas em declínio. Para 40 minutos, tem-se uma situação de ausência dos precipitados antes observados, bem como a primeira recuperação do material. Em 90 minutos a situação se mantém. Para 2 horas, nota-se nova precipitação, fina, mas, sem sensitização. Em 3 e 4 horas, a precipitação acentua-se, bem como o grau de sensitização. Finalmente, para 8 horas, os precipitados apresentam-se coalescidos e o material encontra-se recuperado.

Com intuito de verificar a sequência de eventos que ocorrem, foram realizadas difrações de raios X sobre superfícies polidas de algumas condições de tratamento isotérmico (figura 5.50 b e c). Os difratogramas obtidos só identificaram os picos característicos da ferrita o que levou a necessidade de realizar extração de precipitados com o objetivo de caracterizar completamente o material e propor o mecanismo de sensitização atuante.

Para a identificação de fases precipitadas durante os tratamentos térmicos, utilizou-se a técnica de extração química de precipitados (o Apêndice E apresenta a metodologia experimental utilizada). A figura 6.10 apresenta os resultados obtidos. Como comparação, é apresentado o difratograma do papel filtro utilizado.

Figura 6.10. Espectros de difração de raios X do filtro e dos resíduos extraídos quimicamente de amostras submetidas a tratamento isotérmico a 600°C. Observam-se os picos característicos do nitreto de cromo Cr_2N e conforme se aumenta o tempo de tratamento isotérmico, também é identificada, a presença do pico de maior intensidade do carboneto de cromo Cr_{23}C_6 . Picos 1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12 correspondem ao nitreto Cr_2N . Picos 2, 4 e 6 ao carboneto Cr_{23}C_6 . Pico 7, SnO_2 , possivelmente.

Observa-se inicialmente em 5 minutos, um pico de máxima intensidade em 51,9°, além dos picos correspondentes ao papel filtro. Com o aumento no tempo de tratamento isotérmico para 40 minutos foi observada diminuição do pico observado em 51,9°, mas surgiram outros picos, sendo identificados como nitretos de cromo, $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ (cartão JCPDS 35-0803). Conforme se incrementa ainda mais o tempo de tratamento isotérmico, aparecem novos picos em 2 horas, os quais permanecem para os demais tempos pesquisados. Tais picos correspondem aos de máxima intensidade do carboneto de cromo Cr_{23}C_6 (JCPDS 35-0783). Esses precipitados

foram identificados com auxílio do programa *Crystallographica Search Match (CSM) Evaluation version 2.1.1.1* disponível gratuitamente por 90 dias na Internet².

Os resultados apresentados são consistentes com as análises prévias realizadas através do programa ThermoCalc (Apêndice C). Tais resultados mostraram que, na faixa de temperaturas estudadas, as únicas fases presentes com a ferrita, seriam os carbonetos de cromo Cr_{23}C_6 e os nitretos de cromo Cr_2N , titânio TiN e nióbio NbN . A possibilidade de identificar o nitreto de titânio, TiN (JCPDS 6-642, 38-1420), se dificulta uma vez que os picos de máxima intensidade dessa fase coincidem com os picos do nitreto de cromo, enquanto que o nitreto de nióbio (JCPDS 43-1420, 43-1421), termodinamicamente possível, teria pouca fração volumétrica que permitisse sua identificação. A identificação das fases através do cálculo da distância interplanar está apresentada no Apêndice F, o qual apresenta também uma breve discussão sobre o pico $51,9^\circ$ (SnO_2 , provavelmente resultado de contaminação a partir de sucata empregada na elaboração do aço).

Observando-se os resultados apresentados nos difratogramas, cabe ainda a possibilidade de que em 5 minutos, exista alguma quantidade precipitada de nitreto de cromo Cr_2N e/ou carboneto de cromo. Mas a pouca fração volumétrica dos precipitados presentes nessa condição poderia ter sido a causa para sua difícil identificação. Outra possibilidade seria que os precipitados teriam sido dissolvidos pelo reagente químico durante a dissolução da matriz. Nesse sentido, segundo Burke (1975), o nitreto Cr_2N e o carboneto Cr_{23}C_6 apresentam uma insolubilidade de $(96 \pm 1)\%$, no reagente Berzelius. A insolubilidade do carboneto Cr_7C_3 é de $(93 \pm 1)\%$. Uma outra possibilidade, considerada na literatura, seria quanto à dificuldade dos precipitados serem retidos no papel filtro (GARZÓN, TORO, TSCHIPTSCHIN, 2000, p.2118), uma vez que seu tamanho é muito reduzido.

A figura 6.11 mostra os difratogramas dos resíduos extraídos para as condições de tratamento isotérmico nas temperaturas de 650°C e 700°C . Nesses difratogramas foram identificadas as presenças do carboneto Cr_{23}C_6 e do nitreto de cromo Cr_2N . Nota-se que conforme se aumenta o tempo de tratamento isotérmico na temperatura de 650°C , aumenta-se a intensidade difratada dos picos. Igual apreciação pode ser observada com o aumento da temperatura de

² <http://www.crystallographica.co.uk>

650°C a 700°C. Observa-se que a 700°C por 2 horas, começam a ser difratados outros picos, correspondentes ao nitreto de cromo Cr_2N .

Figura 6.11. Difratoograma do filtro e dos resíduos extraídos de amostras de diferente condição de tratamento isotérmico. Observa-se que conforme se incrementa a temperatura ou o tempo, a quantidade precipitada do carboneto de cromo Cr_{23}C_6 e o nitreto de cromo Cr_2N aumenta. Os picos 1, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11 correspondem aos do nitreto de cromo Cr_2N . Os picos 2, 4, 6 correspondem aos carbonetos de cromo Cr_{23}C_6 .

Os resultados obtidos a partir da difração de raios X mostram que sobre o precipitado inicial formado na Etapa 1, formam-se finos nitretos de cromo (Cr_2N), provavelmente na forma de precipitados muito finos. Essa fina forma de precipitação proporciona elevada energia interfacial, o que permite sua dissolução. Tal dissolução enriquece a matriz em cromo, que por sua vez favorece a formação de fases mais estáveis para maiores tempos de tratamento isotérmico. No presente caso, a dissolução de Cr_2N favorece a precipitação do carboneto Cr_{23}C_6 e do mesmo nitreto, uma vez que este também é fase estável. Os resultados obtidos após simulação no programa ThermoCalc (Apêndice C) no intervalo de temperaturas entre 500°C e 700°C, indicam a presença Cr_2N e Cr_{23}C_6 . Neste sentido, a formação do Cr_2N como primeira fase precipitada, ao invés do Cr_{23}C_6 , pode ser justificada a partir de considerações cinéticas. Dada a mais baixa velocidade de difusão do cromo nessa faixa de temperaturas, é cineticamente mais favorável a combinação de um átomo de N com dois átomos de Cr, para formar Cr_2N , do que 6 átomos de C com 23 átomos de Cr para formar Cr_{23}C_6 . Outra causa

que influencia este comportamento é a segregação de N, B, P, S ou Si no contorno de grão, retardando a precipitação de Cr_{23}C_6 ; no caso do aço inoxidável austenítico UNS S30400, o incremento no teor de N diminui o coeficiente de difusão do Cr aumentando a concentração de Cr em equilíbrio no contorno de grão, retardando a cinética de precipitação do carboneto (SOLOMON, 1984; MOZHI et al., 1985; BETRABET et al., 1987).

Com a análise conjunta dos resultados de difração de raios X, análises por ThermoCalc e os dados da figura 6.9, pode-se propor o mecanismo de sensitização para o aço UNS S43000. As etapas que o constituem são as mesmas propostas no item 5.4.1, mas agora reforçadas pela identificação dos nitretos e carbonetos de cromo, Cr_2N e Cr_{23}C_6 . São elas:

Etapa 1. Dado o elevado teor de elementos intersticiais presentes no material, o aquecimento a 1200°C e posterior resfriamento até temperatura ambiente, não se mantém todo o carbono e o nitrogênio em solução na matriz ferrítica, propiciando precipitação de fases ricas em cromo, as quais são suficientes para gerar o grau de sensitização inicial do material. Os precipitados presentes nessa condição são, provavelmente, um filme contínuo de precipitados de Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 e Cr_2N .

Etapa 2. Ao lado da precipitação da Etapa 1 ocorre nova precipitação que consome cromo da matriz aumentando o grau de sensitização. Tratam-se de precipitados de Cr_2N de elevada energia superficial, a qual lhe atribui um caráter instável.

Etapa 3. Nesta etapa ocorre dissolução dos finos precipitados da Etapa 2 reduzindo o grau de sensitização. Os precipitados formados inicialmente no tratamento térmico de solubilização (Etapa 1) permanecem no contorno de grão, praticamente inalterados.

Etapa 4. A dissolução da Etapa 3 enriquece a matriz ferrítica em cromo auxiliando uma nova precipitação nas regiões de contorno de grão. Nesta etapa ocorre precipitação de Cr_2N e Cr_{23}C_6 ocasionando novo incremento no grau de sensitização.

Etapa 5. Nesta etapa tem-se a recuperação total da resistência à corrosão intergranular. A difusão do cromo é suficientemente alta para dominar o processo de precipitação - recuperação. Nesta etapa os precipitados crescem e coalescem.

Aspectos Cinéticos e Diagrama TTS

A cinética de sensitização já foi analisada em item anterior (seção 6.3) através da segunda lei de Fick. No entanto, outro aspecto cinético que pode ser abordado a partir dos resultados obtidos é a estimativa da energia de ativação para formação de precipitado. Teodoro (1995) determinou a energia de ativação da precipitação dos carbonetos de cromo em aço inoxidável austenítico UNS S30400, através de *curvas de variação de grau de sensitização contra o tempo de tratamento isotérmico*. Segundo Teodoro (1995), o grau de sensitização atingido numa determinada temperatura sugere um compromisso entre a cinética de precipitação e a cinética com que o empobrecimento em cromo é eliminado. Para Teodoro (1995) a cinética de precipitação foi associada ao declive das *curvas de variação do grau de sensitização contra o tempo*, passando pela origem. Em tempos e/ou temperaturas maiores ocorre difusão do cromo, eliminando a sensitização e comprometendo o significado da tangente à *curva grau de sensitização em função do tempo* (o declive dessas curvas inicialmente aumenta com a temperatura para depois diminuir).

No presente trabalho a tangente à curva passando pelo tempo zero não representa o início da precipitação, uma vez que as amostras submetidas aos tratamentos isotérmicos já continham nos contornos de grão precipitados formados durante o resfriamento da solubilização inicial. Nos primeiros instantes dos tratamentos isotérmicos o processo teve andamento através de nova precipitação (Cr_2N - Etapa 2), seguindo-se sua dissolução (Etapa 3) e nova precipitação (Cr_{23}C_6 e Cr_2N , com predominância de Cr_{23}C_6 - Etapa 4).

Lembrando que, quando o grau de sensitização apresenta incremento acentuado tem-se predominância do fenômeno de precipitação, pode-se associar a velocidade de precipitação à tangente à curva. Assim, a análise apresentada a seguir considera a tangente à *curva de grau de sensitização em função do tempo* para a *primeira sensitização* como sendo representativa da velocidade de precipitação de Cr_2N e a tangente à curva no início da *segunda sensitização* como representativa da velocidade de precipitação de Cr_{23}C_6 . Tais considerações originam o gráfico da figura 6.12, que é a representação da equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$$

onde:

k_0 = constante.

ΔG^* = energia de ativação para a cinética da reação de precipitação (J/mol).

$R = 8,314 \text{ J/mol K}$

T = temperatura (K).

$k = \Delta GS / \Delta t$, com ΔGS calculado como sendo a diferença entre o grau de sensitização no tempo 2 e o grau de sensitização no tempo 1; e Δt a diferença entre o tempo 2 e o tempo 1.

A equação apresentada no gráfico é o ajuste de uma reta aos pontos obtidos. A partir do valor do declive (-13260) é possível calcular a energia de ativação para a formação do Cr_2N , obtendo-se o valor de: 254 kJ/mol, com coeficiente de correlação (r^2) de 0,8616.

Na figura 6.12 também estão apresentados os pontos obtidos dos declives para a segunda sensitização, no entanto, por se tratar de apenas dois pontos, não é possível estimar a energia de ativação da formação do carboneto Cr_{23}C_6 .

Figura 6.12. Dependência do $\log(\Delta GS / \Delta t)$ com o inverso do tempo. ($\Delta GS / \Delta t$) foi obtido a partir dos gráficos das figuras 5.15 a 5.19, para as respectivas temperaturas.

Por outro lado, uma outra forma de se observar a cinética de precipitação do Cr_2N e Cr_{23}C_6 é através dos exames microestruturais, os quais revelaram nitidamente o início e término de cada uma das etapas propostas para mecanismo (tabela 5.7).

Como o termo " k " na equação de Arrhenius representa uma velocidade, isto é, tem unidade de $[\text{tempo}^{-1}]$ pode-se utilizar o logaritmo do inverso dos tempos de início das etapas da tabela 5.7

para a construção de outro gráfico de Arrhenius. Esse procedimento dá origem aos gráficos da figura 6.13.

As equações presentes nos gráficos são os ajustes lineares. A partir dos declives foi calculada a energia de ativação para a formação do Cr_2N (figura 6.13a) e Cr_{23}C_6 (figura 6.13b). Nos dois casos obteve-se o valor de 255 kJ/mol.

Observa-se, inicialmente, que as energias de ativação são muito próximas da energia da ativação para difusão do cromo na ferrita: 219 kJ/mol, reportada por Arai; Takeda e Arata (1987) e Wolfe e Paxton (1964). Essa análise reforça novamente o papel da difusão do cromo como controlador do processo de precipitação e sensitização do aço UNS S43000.

Figura 6.13. Dependência do $\log(1/t)$ com o inverso da temperatura, onde t é o tempo para o início das Etapas 2, (a), e 4 (b), apresentados na tabela 5.7.

Na literatura consultada não foram encontrados valores de energia de ativação para a formação do Cr_2N e Cr_{23}C_6 que permitissem sua comparação. No entanto, a análise da tangente à *curva grau de sensitização em função do tempo* apresentada na figura 6.12 indica para a cinética de precipitação de Cr_2N o valor de 254 kJ/mol, que é praticamente o mesmo valor obtido por esta nova análise onde se considera os aspectos microestruturais (tempo de início das Etapas 2 e 4).

Os coeficientes de correlação obtidos para os dois precipitados nesta análise, $r^2 = 0,9927$ e $r^2 = 0,9763$, mostraram melhor ajuste do que aquele da análise anterior ($r^2 = 0,8616$). Segundo Chaves e Wolynech (2003), os tempos em que se tem a mesma fração de fase transformada, para cada temperatura, levaria à linearidade dos pontos no gráfico de Arrhenius. De fato, o grau de sensitização pode não corresponder diretamente à fração precipitada, resultando disso a melhor linearidade observada.

Isso posto, verifica-se que a análise microestrutural apresenta razoável correlação com a cinética de precipitação do material em estudo (UNS S43000). Por isso, procedeu-se à construção do diagrama TTS a partir das informações microestruturais, ou seja, dos tempos de início das etapas do mecanismo proposto. Os dados da tabela 5.7 permitem, então, a construção do diagrama apresentado na figura 6.14. Nota-se sua semelhança com o apresentado na figura 3.10. No entanto, o diagrama obtido se diferencia na delimitação de uma região intermediária na qual foi obtida recuperação da resistência à corrosão intergranular (Etapa 3). Na literatura consultada não foi encontrado nenhum diagrama TTS que apresentasse a característica observada nesta pesquisa.

Nota-se que os tempos de início das etapas origina linhas distintas e separadas por intervalos de tempo significativos. Além disso, observa-se que a partir de 700°C, 5 minutos há precipitação intergranular. Por isso, esquematizou-se na figura 6.14 a linha tracejada em cor preta representando este fenômeno. O limite é a temperatura de 950°C que conforme mencionado na literatura é a temperatura onde os precipitados são dissolvidos (DEMO, 1977).

Figura 6.14. Diagrama TTS para o aço UNS S43000 mostrando as regiões de sensitação devida a presença de precipitados e regiões de recuperação. As linhas tracejadas são esquemáticas. A linha tracejada em cor preta representa os pares (tempo, temperatura) onde se tem a precipitação e recuperação instantânea.

7. CONCLUSÕES

A seguir são apresentadas as principais conclusões do presente trabalho:

Sobre os métodos experimentais:

- Os parâmetros utilizados no ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR) são eficazes na quantificação do processo de sensitização, sendo capazes de identificar o estado recuperado do aço UNS S43000.
- A Prática W da norma ASTM A763 mostrou-se eficiente para caracterizar a presença e localização de precipitados ricos em cromo tanto nos contornos como no interior dos grãos, não sendo adequada para descrever o estado em que se encontra o material: sensitizado ou recuperado.
- O ensaio DL-EPR e o ensaio de imersão (Prática X da norma ASTM A763) mostram aceitável correlação na faixa de temperatura de 500°C a 700°C. Ambos os métodos foram sensíveis em mostrar o processo de *dupla sensitização*, no entanto o ensaio DL-EPR mostrou-se mais sensível na quantificação do grau de sensitização. O DL-EPR, através do parâmetro i_r/i_a (relação entre as máximas densidades de corrente nos processo de reativação, i_r e ativação, i_a) também mostrou-se mais sensível do que o parâmetro $i_{2máx}/i_a$ (relação entre o segundo máximo de densidade de corrente, $i_{2máx}$ e o máximo de densidade de corrente no processo de ativação, i_a).

Sobre o mecanismo:

- O aço inoxidável ferrítico UNS S43000 é susceptível à corrosão intergranular após resfriamento rápido (em água) a partir de tratamento térmico de solubilização a 1200°C. A causa é o empobrecimento localizado no teor de cromo devido aos precipitados ricos em cromo formados nos contornos de grão. Tratamentos isotérmicos realizados na faixa de temperatura entre 500°C e 650°C promovem inicialmente incremento no grau de sensitização. Tempos mais longos de tratamento isotérmico propiciam recuperação da resistência à corrosão intergranular. Destacam-se tratamentos isotérmicos a partir de 650°C por mais de 20 minutos e a 700°C por mais de 5 minutos, os quais recuperam totalmente o material da condição sensitizada.

- Os tratamentos isotérmicos geram precipitados finos distribuídos nas regiões próximas aos contornos de grão entre 500°C e 650°C. Estes precipitados são os responsáveis pelo incremento no grau de sensitização em função do tempo. Nas temperaturas intermediárias (550°C e 600°C) são observados, em função do tempo, dois máximos no grau de sensitização.
- Há correlação entre a microestrutura e os dois máximos de grau de sensitização. O *primeiro máximo* deve-se à forma de fina precipitação ao redor dos contornos de grão, que a partir de certo tempo de tratamento sofre dissolução e dá lugar a nova precipitação o qual gera o *segundo máximo* de grau de sensitização. Por difração de raios X identificou-se a primeira precipitação como sendo nitreto de cromo tipo Cr_2N , e a segunda precipitação como sendo carboneto de cromo tipo Cr_{23}C_6 .
- O presente trabalho propõe para mecanismo de sensitização e recuperação da resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000 a seguinte seqüência de etapas: precipitação intergranular durante o resfriamento da solubilização (Etapa 1), fina precipitação intergranular (Etapa 2) e dissolução (Etapa 3) de nitreto de cromo Cr_2N , nova precipitação tanto de nitreto Cr_2N como de carboneto Cr_{23}C_6 (Etapa 4) e finalmente crescimento e coalescimento dos precipitados (Etapa 5).

Sobre a cinética de precipitação e sensitização:

- A pesquisa realizada confirma que o processo de precipitação e sensitização do aço UNS S43000 é controlado pela difusão do elemento cromo. Os resultados mostram-se coerentes com a análise realizada a partir da segunda lei de Fick e a energia de ativação estimada para a precipitação e sensitização, a qual apresentou o valor de 255 kJ/mol concordando com valor reportado por Arai, Takeda e Arata (1987) e Wolfe e Paxton (1964) (219kJ/mol).
- Os resultados do ensaio DL-EPR e os dos exames microestruturais permitem estimar o diagrama TTS (Tempo-Temperatura-Sensitização) para o aço UNS S43000 nas temperaturas de 500°C a 700°C. O diagrama delimita as regiões de: primeira sensitização; recuperação, segunda sensitização e recuperação final, mantendo coerência com as etapas do mecanismo proposto.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A presente pesquisa permite relacionar alguns temas para pesquisas futuras, são elas:

- Através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), estudar a seqüência de precipitação do aço UNS S43000 na faixa de temperaturas entre 500°C e 700°C.
- Estudar o efeito da temperatura de solubilização (entre 950°C e 1150°C) do aço UNS S43000 sobre a variação do grau de sensitização após tratamentos isotérmicos na faixa de 500°C a 700°C por técnicas de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão de ciclo duplo.
- Estudar a estrutura do contorno de grão durante o processo de precipitação sobre no aço inoxidável ferrítico UNS S43000, utilizando a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD).
- Relacionar a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço UNS S43000 com outras formas de corrosão, como a corrosão por pite na faixa de temperaturas entre 500°C e 650°C.
- Estudar o efeito do grau de deformação na resistência à corrosão intergranular do aço UNS S43000 (aço utilizado para estampagem).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO-FALLEIROS, N.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I.G.S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. **Corrosion**, v.55, n. 8, p.769-778, August 1999.
- ALONSO-FALLEIROS, N.; WOLYNEC, S. Effect of niobium on corrosion resistance to sulfuric acid of 430 ferritic stainless steel. **Materials Research**. v.1, n.1, p. 35-45, October 1998.
- AMADOU, T.; BRAHAM, C.; SIDHOM, H. Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test optimization in checking of duplex stainless steel intergranular corrosion susceptibility. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.35A, n.11, p.3499-3513. November 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferric Stainless Steels”: A763-93. Philadelphia, 1999.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels. G 108-94. Philadelphia, 1999.
- ARAI, H.; TAKEDA, S.; ARATA, Y. Theoretical analysis of susceptibility of ferritic stainless steel to intergranular corrosion caused by welding. **Transactions of JWRI**, v.16, n.1, p.131-137, 1987.
- BAIN, E.C.; ABORN, R.H.; RUTHERFORD, J.J.B. The nature and prevention of intergranular corrosion in austenitic stainless steels. **Transactions of the A.S.S.T.**, p.481-509, June 1933.
- BETRABET, H.S.; NISHIMOTO, K.; WILDE, B.E.; CLRAK, W.A.T. Electrochemical and microstructural investigation of grain boundary precipitation in AISI 304 stainless steels containing nitrogen. **Corrosion**, v.43, n.2, p.77-84. February 1987.
- BNDES. Mineração e Metalurgia. Aço Inoxidável: Novo Ciclo de Crescimento. n.33, Junho 2000.
- BOKSTEIN, B.S.; MENDELEV, M.I.; SROLOVITZ, D.J. Thermodynamics and kinetics in materials science. 1^a. edição. Oxford university press. 2005. p.170.
- BOND, A.P. Mechanisms of intergranular corrosion in ferritic stainless steels. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.245, p.2127-34, October 1969.
- BRIANT, C.L.; BANERJI, S.K. Intergranular failure in steel: the role of grain-boundary composition. **International Metals Reviews**, v. 23, n. 4, 1978, p 164-199.

BROWN, R.S. How to select the right stainless steel. **Advanced Materials&Processes**, v.145, n.4, p.20-24, April, 1994.

BRUEMMER, S.M. Composition-based correlations to predict sensitization resistance of austenitic stainless steels. **Corrosion**, v.42, n.1, p.27-35, January, 1986.

BRUEMMER, S.M.; CHARLOT, L.A. Development of grain boundary chromium depletion in type 304 and 316 stainless steel. **Scripta Metallurgica**, v.20, n.7, p.1019-1024, Julho, 1986.

BRUEMMER, S.M. Quantitative modeling of sensitization development in austenitic stainless steel. **Corrosion**, v.46, n.9, p.698-709, September, 1990.

BURKE, K. Chemical extraction of refractory inclusions from iron –and- nikel base alloys. **Metallography**, v.8, 1975, p. 473-488.

CAMPBELL, R.D. Ferritic stainless steel welding metallurgy. **Key Engineering Materials**, v.69&70, p.167-216, 1992.

CASTRO, R.; TRICOT, R. Study of the isothermal transformation in 17%Cr stainless steel. Part II Influence of carbon and nitrogen. In PICKERIG. The Metallurgical Evolution of Stainless Steel. p.245-254. 1964a

_____. Study of the isothermal transformation in 17%Cr stainless steel. Part I Nature and morphology of the transformation products. In PICKERIG. The Metallurgical Evolution of Stainless Steel. p.230-244. 1964b.

_____. Study of the isothermal transformation in 17%Cr stainless steel. Part III Influence of alloying elements other than carbon and nitrogen. In PICKERIG. The Metallurgical Evolution of Stainless Steel. p.255-259. 1964c.

CHADWICK, G.A. Metallography of phase transformations. First Edition. London: Butterworth & Co, 1972. p. 160-161.

CHAVES, R. **Investigação da Corrosão Seletiva do Aço Inoxidável Dúplex UNS S31803 através de Técnicas Eletroquímicas**. 2002. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 140 p.

CHAVES, R.; WOLYNEC, S. Investigação da cinética da corrosão seletiva do aço inoxidável duplex UNS S31803 por meio de ensaios de reativação potenciocinética de ciclo duplo (COTEQ194_03). In: 7^A Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ), 9 a 12 de Setembro de 2003, Florianópolis-SC. Anais... Florianópolis-SC: Produzido por Mundo Virtual, 2003, p. 1-8.

CIHAL, V. Intergranular corrosion of steels and alloys. Materials Science Monography, 18. Elsevier Science Publisher Company, INC. Amsterdam, p.14-19, 30-39, 1984.

CIHAL, V., LASEK, S., BLAHETOVÁ, M., ZDENA, K. FAJKOŠ, R. Field applications for EPR technique to study intergranular corrosion sensibility. In: proceeding of international symposium on materials ageing and life management, Kalapkkam, October 3-6, 2000 India., p.912-918.

CIHAL, V.; STEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. **Electrochimica Acta**, v.46, n.24-25, p 3867-3877, August 2001.

COCKERAM, B. V. Corrosion resistance and electrochemical potentiokinetic reactivation testing of some iron-based hardfacing alloys. **Corrosion**, v.56, n.8, p.849-859, August 2000.

CORBETT, R. Immersion. In BOBIAN, R. Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation. p 100-101. 1995.

COWAN II, R.L.; TEDMON, C.S. Intergranular corrosion of Iron-Nickel-Chromium alloys. In: FONTANA, M., G.; STAEHLE, R., W. **Advances in Corrosion Science and Technology**. v.3. Plenum press. New York. 1973. p.293-400.

CRAIG, B. Environmentally Induced Cracking. Metals Handbook vol.13 Corrosion Ninth Edition. ASM International. Metals Park, Ohio. 1987. p. 154-157.

DAVISON, R.M. ASTM Update for stainless steels. **Materials Performance**, v.38 n.2 p.69, February 1999.

DEMO, J.J. Mechanism of high temperature embrittlement and loss of corrosion resistance in AISI type 446 stainless steel. **Corrosion**, v.27, n. 12, p.531-544, December 1971.

_____. Structure and constitution of wrought ferritic stainless steels. In: PECKNER, D. & BERNSTEIN, I. M., ed Handbook of stainless steels. New York, McGraw-Hill, 1977. p. 5-1-5-40.

DEMO, J.J.; BOND, A.P. Intergranular corrosion and embrittlement of ferritic stainless steels. **Corrosion**, v.31, n.1, p.21-22, January 1975.

DEVINE, T.M.; RITTER, A.M.; DRUMMOND, B.J. Influence of heat treatment on sensitization of 18Cr-2Mo-Ti stabilized ferritic stainless steel. **Metallurgical Transactions A**. v.12A, p. 2063-2069, December 1981.

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

FANG, Z. WU, Y.S., ZHANG, L., LI,J.Q. Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to evaluate intergranular corrosion susceptibility of stainless steels. **Corrosion**, v.54, n.5, p.339-346, May 1998.

FOLKHARD, E. Welding Metallurgy of Stainless Steel. Springer-Verlag Wien New York. 1988. p.103-110, 114-116, 125, 130, 178.

FRANGINI, S.; MIGNONE, A.; RONCHETTI, C. Application of the electrochemical potentiokinetic reactivation method for detecting sensitization in 12%Cr ferritic steel. In: 11th International Corrosion Congress. Florence Italy. v.5. p.303-310. 1991.

FRANGINI, S.; MIGNONE, A. Modified electrochemical potentiokinetic method for detecting sensitization in 12wt%Cr ferritic stainless steels. **Corrosion**, v.48, n.9, p.715-725, September 1992.

FRANKENTHAL, R.P.; PICKERING, H. W. Intergranular corrosion of ferritic stainless steel. **Journal of Electrochemical Society**, v.120, n.1, p.23-26, January 1973.

FULLMAN, R.L. A Thermodynamic model of the effects of composition on the susceptibility of austenitic stainless steels to intergranular stress corrosion cracking. **Acta Metallurgical**, v.30, p. 1407-1415, 1982.

GARZÓN, C.M.; TORO, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Identificação de precipitados em aço em aços inoxidáveis martensíticos de alto nitrogênio através da técnica de difração de raios X. In: Congresso anual da ABM, 55°, 24 a 28 de Julho de 2000, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Tec Art Editora Ltda., 2000, p. 2112-2121.

HÄNNINEM, H.E. Influence of metallurgical variables on environment-sensitive cracking of austenitic alloys. **International Metals Reviews**, v.24, n.3. p. 85-135. 1979.

HALL, E.L.; BRIANT, C.L. Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v.15A, p793-811, May 1984.

HAUPT, S.; STREHBLOW, H.H. A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0,5M H₂SO₄. **Corrosion Science**, v.37, n.1, p.43-54, 1995.

HODGES, R.J. Intergranular corrosion in high purity ferritic stainless steels: effect of cooling rate and alloy composition. **Corrosion**, v.27, n.3, p.119-127, March 1971.

HONEYCOMBE, R. W. K. Aços: Microestruturas e propriedades. Fundação Calouste Gulbenkian.. p. 16 – 18. 1982

JOE, M.Z.; KIM, D.R. Characterization of sensitization of type 409 stainless steel. **British Corrosion Journal**, v.34, n.3, p.210-213, 1999.

KELLY, W.K.; IYER, R.N.; PICKERING, H.W. Another grain boundary corrosion process in sensitized stainless steel. **Journal Electrochemical Society**, v.140, n.11, p.3134-3140, November 1993.

KERBER, S.J.; TVERBERG, J. Stainless steel: surface analysis. **Advanced Materials&Processes**, v.158, n.5, p.33-36, November 2000.

LEE, J.B. Development of an etching technique for determining the intergranular corrosion resistance of type 430 stainless steel. **Corrosion**, v.37, n.8. p.437-443, August. 1981.

_____. Modification of the ASTM standard ferric sulfate-sulfuric acid test and copper-copper sulfate-sulfuric acid test for determining the degree of sensitization of ferritic stainless steels. **Corrosion**, v.39, n.12, p.469-474, December 1983.

_____. Etching method for determining susceptibility to intergranular attack in ferritic stainless steels. **Corrosion**, v.40, n.4, p.163-169, April, 1984.

_____. A new electrochemical potentiokinetic reactivation test for determining degree of sensitization in ferritic stainless steels. **Corrosion**, v.42, n.2, p.106-110, February 1986.

LEE, J.B.; SMITH, J.F.; GEIGER, A.L.; KAH, D.H. An analytical electron microscope examination of sensitized AISI 430 stainless steel. **Corrosion**, v.41, n.2. p.76-80, February 1985.

LINK, M.S.; MARSHALL, P.W. The formation of sigma phase in 13 to 16% chromium steels. **Transactions of America Society for Metals**. v.44, 1952. ASM Cleveland, Ohio. P. 549-565.

LOPER Jr, C. R. Keeping stainless steels stainless: how important is passivation for SS?. Disponível em: <http://www2.thefabricator.com/Articles/Printer_Friendly_Article.cfm?ID=888>. Acesso em: 05 de novembro de 2004.

LOPEZ, N. ; CID, M.; PUIGGALI, M; AZKARATE, I; PELAYO, A. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels. **Materials Science & Engineering A**, v229, n.1-2, p.123-128, June 1997.

LULA, R.A.; LENA, A.J.; KIEFER, G.C. Intergranular corrosion of ferritic stainless steels. **Transactions of the ASM**, v.46, p.197-230, 1954.

LULA, R.S. Stainless Steel. Metals Park, O.H. American Society for Metals. 1986. p.139-148.

MAGRI, M. **Métodos eletroquímicos para avaliação da sensitização no aço inoxidável AISI 410**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica. da Universidade de São Paulo, 1995.

MAJIDI, A.P. STREICHER, M.A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. **Corrosion**, v.40, n.11, p. 584-593, November 1984a.

_____. Potentiodynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steels. **Corrosion**, v.40, n.8, p. 393-408, August 1984b.

_____. Nondestructive electrochemical test for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steels. In: *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineers*, Edited by BOBIAN, R. Houston, NACE, 1986. p. 217-228.

MAYO, W.E. Predicting IGSCC/IGA susceptibility of Ni-Cr-Fe alloys by modeling of grain boundary chromium depletion. **Materials Science & Engineering A**, v.A232, p.129-139, 1997.

MERCADO externo garante bom desempenho do sector. **GUIA BRASILEIRO DE AÇO INOX 2003**. (NÚCLEO INOX). 2003. p. 8-10.

MOZHI, T.A.; CLARK, W.A.T.; NISHIMOTO, K.; JOHNSON, W.B.; MACDONALD, D.D. The effect of nitrogen on the sensitization of AISI 304 stainless steel. **Corrosion**, v.41, n.10, p. 555-559, October 1985.

NEWMAN, R.C. 2001 W.R. Whitney Award Lecture: Understanding the corrosion of stainless steel. **Corrosion**, v.57, n.12, p.1030-1041, December 2001.

NEHRENBURG, A.E.; LILLYS, P. High temperature transformations in ferritic stainless steels containing 17 to 25% chromium. **Transaction of the ASM**, v.46, p.1176-1213, 1954.

NÚCLEO INOX. Disponível em:

<<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010170030721>>.

Acesso em: 25/03/2006.

OGWU, A.A.; DAVIES, T.J. Improving the sensitisation resistance of ferritic stainless steel. **Scripta Materialia**, v.37, n.3, p. 259-263. 1997.

PADILHA, A.F. Aços Inoxidáveis: Histórico e Desenvolvimento. Ivani Bott Editor. Aços: perspectivas para os próximos 10 anos. 1ª.edição. Rio de Janeiro, novembro 2002. p. 129-138.

PANDE, C.S.; SUENAGA, M. VYAS, B., ISAACS, H.S. Direct evidence of chromium depletion near the grain boundaries in sensitized stainless steels. **Scripta Metallurgical**, v.11, n.8, p. 681-684, 1977.

PARONI, A.S.M. **Corrosão intergranular e por pite do aço UNS S43000 após tratamento a 800°C**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

PICKERING, F.B. Physical metallurgy of stainless steel developments. **International Metals Reviews**, Review 211, p.227-249, December 1976.

_____. Physical metallurgical development of stainless steels. *Stainless Steels'84*, The Institute of Metals. London. p.1-28. 1985.

PIRES, R.F.; ALONSO-FALLEIROS, N. Avaliação da corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico através de método de reativação eletroquímica. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL 59º, 19 a 22 de Julho de 2004, São Paulo. Anais... São Paulo: Tec Art Editora Ltda., 2004, p. 482-491.

PISTORIUS, P.C.; COETZEE, M. Sensitization of type ferritic stainless steel during continuous annealing. **The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, v.96, n3. p.119-125, May/June 1996.

PLUMTREE, A. GULLBERG, R. Influence of interstitial and some substitutional alloying elements. In: *Toughness of Ferritic Stainless Steels*. ASTM STP 706. R. A. Lula, Ed. American Society for Testing and Materials, 1980, p. 34-35.

RAMIREZ-LONDOÑO, A.J. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 1997. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p.99-100.

RAY, D. The chronology of the development and use of corrosion-resistant alloys. In: STAINLESS STEEL WORLD 99 CONFERENCE, BOOK 1. The Hague, The Netherlands, 16-18 November. Anais: The Hague, Stainless Steel World, 1999. p. 9-18.

REICHERT, D.; STONER, G.E. A modified double loop EPR technique for detection of sensitization in cast stainless steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v.137 n.2, p. 411-413. February 1990.

RIGGS, O.L. The second anodic current maximum for type 430 stainless steel in 0,1N H₂SO₄. **Corrosion**, v.31, n.11, p.413-415, November 1975.

ROCKEL, M.B. Interpretation of the second anodic current maximum on polarization curves Of sensitized chromium steels in 1N H₂SO₄. **Corrosion**, v27, n.3, p.95-103, March 1971.

RUOFF, A.L. Introduction to materials science. Prentice-hall INC. Englewood Cliffs, New Jersey, 1972, p279, 406.

SAHLAOUI, H.; MAKHLOUF, K.; SIDHOM, H.; PHILIBERT, J. Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L: experimental and modeling results. **Materials Science & Engineering A**, v.372, p. 98-108, 2004.

SAHLAOUI, H.; SIDHOM, H.; PHILIBERT, J. Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni-Cr-Fe alloys. **Acta Materialia**, v.50, p. 1383-1392, 2002.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steel. Second Edition. Princeton. New Jersey. 1996. p 35-47, 238-242, 254-257.

SEHGAL, A.; ATEYA, B.G.; PICKERING, H.W. Synergistic effects of chromium depletion and ohmic potential drop on the susceptibility to intergranular corrosion and hydrogen embrittlement of sensitized stainless steel. **Acta Metallurgica**, v.45, n.8, p.3389-3399, August 1997.

SHEIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. ed. Corrosion, v.2: capítulo 19 Corrosion testing, Monitoring and Inspection. Third Edition, Butterworth Heinemann. Oxford. 1994. p.19:57-71.

SHEWMON, P.G. Transformation in metals. New York: McGraw – Hill, 1969, p.160.

SOLOMON, H.D. Influence of composition on continuous cooling sensitization of type 304 stainless steel. **Corrosion**, v.40, n.2, p.51-60, February 1984.

SOURMAIL, T.; TOO, C.H.; BHADESHIA, H.K.D.H. Sensitization and evolution of chromium-depleted zones in Fe-Cr-Ni-C systems. **ISIJ International**, v.43, n.11, p.1814-1820, 2003.

SUESS, S.J. Corrosion in stainless steel. **Advanced Materials&Processes**, v.151, n.4, p27-29, April 1997.

STAINLESS STEEL – GRADE 430. Disponível em:
<<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID-996>>. Acesso em: 05 de março de 2005.

STAINLESS STEEL. ASM International, 1994. Materials Park, Ohio. P 5-20, 146, 176-178.

STAWSTROM, C.; HILLERT, M. An improved depleted-zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel. **Journal of the Iron and Steel Institute**, p. 77-85, January 1969.

STREICHER, M.A. The role of carbon, nitrogen, and heat treatment in the dissolution of iron-chromium alloys in acids. **Corrosion**, v.29, n.9, p. 337-360, September 1973.

_____. Intergranular. In: BOBIAN, R. ed. Corrosion Tests and Standards: application and interpretation. Philadelphia, ASTM, 1995. p.197 – 217.

TAKESHITA, T.; HARASE, J.; YADA, H. Effect of $\alpha \leftrightarrow \gamma$ partial transformation on recrystallization after hot deformation in 17%Cr stainless steel. **Transaction ISIJ**, v.27, 1987, p. 432-438.

TEODORO, C.A. **Estudo da sensitização de aços inoxidáveis austeníticos e do inconel 600 por meio de método eletroquímico**. 1995. Tese (Doutor). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 233p.

TEODORO, C.A.; WOLYNEC; S. Sensitization and tunneling corrosion of austenitic type 347 stainless steel. **Corrosion**, v. 54, n.2, p. 121-128, February 1998.

TOMARI, H., FUJIWARA, K., SHIMOGORI, K., FUKUZUKA, T., KANDA, M. Intergranular stress corrosion cracking of 13%Cr and 18%Cr ferritic stainless steels in high temperature high purity water. **Corrosion**, v.38, n.5, p. 283-294. May 1982.

TULLMIN, M.A., WITCOMB, M.J., CORTIE, M.B., ROBINSON, F.P.A. Intergranular corrosion in low interstitial 40%Cr ferritic stainless steels. **British Corrosion Journal**, v.25, n.3, p. 191-196. 1990.

TURNBULL, A.; FRANCIS, P.E.; RYAN, M.P.; ORKNEY, L.P.; GRIFFITHS, A.J.; HAWKINS, B. A novell aproach to characterizing the corrosion resistance of super duplex stainless steel weld. **Corrosion**, v.58, n.12, p.1048, December 2002.

VANDER VOORT, G.F. The Metallography of stainless steels. **The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society JOM**, p.6-11, March 1989.

VILLAFUERTE, J.C.; KERR, H.W. Phase transformations in stainless steel weld metal and heat-affected zones. **Key Engineering Materials**, v.69&70, p.129-148, 1992.

WAS, G.S.; KRUGER, R.M. A thermodynamic and kinetic basis for understanding chromium depletion in Ni-Cr-Fe alloys. **Acta metallurgical**, v.33, n.5, p. 841-854, 1985.

WEST, J.M. Basic Corrosion and Oxidation. Second edition. New York: Ellis Horwood Limited, 1986. P.123, 125-127,138-140.

WOLFE, R.A.; PAXTON, H.W. Diffusion in BCC metals. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**. v.230, October 1964.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003, 166p.

APÊNDICE A - Informação extraída das curvas de polarização cíclica após ensaio DL-EPR em solução 0,5M H₂SO₄.

Tratamento isotérmico realizado a 500°C.

Tempo	E_{CORR} (mV)	Desvio	E_i(mV)	Desvio	i_a (A/cm²)	Desvio	E_{2máx}(mV)	Desvio	i_{2máx}(A/cm²)	Desvio
5 min	-532,4	18	-427,7	18,88	0,011165	0,001402			3,14E-05	1,76E-05
10 min	-530,9	18,36	-424,4	19,3	0,011236	0,0019224			3,47E-05	4,96E-06
20 min	-535,2	48,59	-435	44,97	0,01406	0,00087			7,16E-05	1,15E-04
40 min	-545,1	38,5	-441	37,98	0,012692	0,001186			2,60E-05	9,15E-06
90 min	-543,7	25,43	-446	25,39	0,01519	0,00214			3,52E-05	1,30E-06
2 horas	-551,6	25,98	-452,3	26	0,01228	0,00072			2,12E-05	8,08E-06
3 horas	-540	32,28	-441,3	30,75	0,01149	0,00075			1,98E-05	5,80E-06
4 horas	-561,8	26,28	-463,6	26,13	0,01291	0,00158			2,56E-05	6,00E-06
8 horas	-548,1	30,89	-452,2	34,27	0,0107545	0,0006475			2,66E-05	7,96E-06
16 horas	-523,9	6,9033	-423,9	12,714	0,0092316	0,0010337			4,86E-04	4,11E-04
32 horas	-528,5	5,5227	-430	6,893	0,009273	0,001107			1,77E-03	2,49E-03
64 horas	-532	4,79	-437	8,72	0,008321	0,0009014			2,33E-03	1,57E-03

Tratamento isotérmico realizado a 500°C (continuação)..

Tempo	$E_i(\text{mV})$	Desvio	$i_r(\text{A/cm}^2)$	Desvio	$i_{2\text{máx}}/i_a$	Desvio	i_r/i_a	Desvio
5 min	-472	19,57	5,76E-05	5,16E-05	0,0028973	0,0018458	0,0051567	0,004328
10 min	-465	19,32	6,70E-05	4,86E-05	0,0031582	0,0006441	0,0057797	0,003689
20 min	-460,9	44,43	2,62E-05	9,22E-06	0,0049159	0,0075609	0,0018465	0,000594
40 min	-475,2	54,34	2,94E-05	4,0823	0,00204	0,00062	0,002277	0,003185
90 min	-471,9	29,73	7,49E-05	8,00E-05	0,0023264	0,0007879	0,0048279	0,004701
2 horas	-484,4	25,04	1,37E-05	1,08E-05	0,001704	0,000588	0,0010866	0,00081
3 horas	-454,4	27,95	3,96174	2,96946	0,00173	0,00054	0,000337	0,000239
4 horas	-472,8	25,95	1,80E-05	1,59E-05	0,00201	0,00056	0,001375	0,001158
8 horas	-451,25	32,62	6,63E-06	6,42E-06	0,00246	0,00066	0,000611	0,000579
16 horas	-400,1	16,045	7,44E-04	7,15E-04	0,0523221	0,045666	0,0813923	0,077218
32 horas	-426	28,39	1,22E-03	1,36E-03	0,2068352	0,2999016	0,1406607	0,166037
64 horas	-407	28,45	1,65E-03	8,76E-04	0,2918416	0,2125477	0,206482	0,120883

Tratamento isotérmico realizado a 550°C.

Tempo	$E_{\text{CORR}}(\text{mV})$	Desvio	$E_i(\text{mV})$	Desvio	$i_a(\text{A/cm}^2)$	Desvio	$E_{2\text{máx}}(\text{mV})$	Desvio	$i_{2\text{máx}}(\text{A/cm}^2)$	Desvio
5 min	-604,2	8,72	-505,2	6,39	0,0081961	0,0007	2,7	8,53	1,72E-05	1,52E-06
10 min	-607,3	6,62	-505,4	1,96	0,01127	0,0004	0	0	2,17E-05	5,01E-06
20 min	-608,1	11,55	-506,8	1,81	0,008685	0,0006	0	0	1,60E-05	1,05E-06
40 min	-617,7	24,08	-505,4	3,75	0,012948	0,0004	0	0	1,63E-05	5,87E-06
90 min	-610,8	16,41	-509,2	3,2592	0,009852	0,0006	-177,61	63,08	1,63E-04	9,07E-05
2 horas	-612,1	15,38	-511,7	2,79	0,013818	0,0005	-243,5	21,72	2,03E-04	4,97E-05
3 horas	-607	5,1	-507	1,1	0,009994	0,0009	-188,6	26,48	2,15E-04	1,36E-04
4 horas	-611	13,6	-510,9	2,424	0,011223	12,71	-178,8	12,71	1,79E-04	8,09E-05
8 horas	-607,9	4,954	-517,1	2,85	0,012957	0,0012	-177,9	27,3839	4,41E-04	3,31E-04
16 horas	-613	15,42	-508,1	4,09	0,010136	0,0003	-173	10,15	1,30E-04	5,73E-05

Tratamento isotérmico realizado a 550°C (continuação).

Tempo	$E_r(\text{mV})$	Desvio	$i_r(\text{A/cm}^2)$	Desvio	$i_{2\text{máx}}/i_a$	Desvio	i_r/i_a	Desvio
5 min	-517,17	29,4	4,94E-06	6,46E-06	0,002122	0,00036	0,000584	0,00075
10 min	-540,4	5,56	3,46E-05	7,34E-06	0,001922	0,00043	0,003076	0,00065
20 min	-536,7	9,24	2,83E-06	5,64E-06	0,001843	8,56E-05	0,003144	0,00062
40 min	-549,43	2,23	1,23E-05	5,87E-06	0,016327	0,00834	0,000959	0,00119
90 min	-532,3	6,4	1,95E-04	5,68E-05	0,016327	0,00834	0,020011	0,00653
2 horas	-545,2	3,26	4,42E-04	1,94E-04	0,014757	0,0039	0,032161	0,01461
3 horas	-540,4	2,91	4,25E-04	2,94E-04	0,022661	0,01541	0,044017	0,03135
4 horas	-542	3,13	3,69E-04	8,12E-05	0,015862	0,00697	0,033114	0,00824
8 horas	-543	1,63	9,74E-04	4,13E-04	0,03303	0,0242	0,073754	0,02724
16 horas	-517	9	5,36E-04	6,77E-05	0,01277	0,00531	0,053026	0,0073

Tratamento isotérmico realizado a 600°C.

Tempo	$E_{\text{CORR}}(\text{mV})$	Desvio	$E_{i_a}(\text{mV})$	Desvio	$i_a(\text{A/cm}^2)$	Desvio	$E_{2\text{máx}}(\text{mV})$	Desvio	$i_{2\text{máx}}(\text{A/cm}^2)$	Desvio
5 min	-611	9,12	-510	2,66	0,013628	0,0011083	-150,8	19,91	8,57E-05	4,41E-05
10 min	-612	12,4	-510	3,16	0,01445	0,000978	-138	32,97	9,95E-05	8,26E-05
20 min	-614,3	15,51	-509,8	1,61	0,017461	0,000585	-62,3	6,38	3,76E-05	1,74E-06
40 min	-609,8	4,08	-507,8	2,66	0,011619	0,000931	-71,2	10,81	2,68E-05	5,39E-06
90 min	-610,9	3,18	-509	3,21	0,013243	0,000613	-61,3	10,2	2,58E-05	2,69E-06
2 horas	-607,3	5,17	-508	4,03	0,010161	0,000468	-71	7,75	2,34E-05	1,68E-06
3 horas	-611	3,68	-516	4,47	0,010332	0,000813	-156,5	6,87	6,58E-05	3,64E-05
4 horas	-611,6	10,51	-510,5	4,38	0,012963	0,000832	-151,7	22,2	6,63E-05	4,57E-05
8 horas	-611,3	7,26	-509,3	4,67	0,017577	0,001387	-57,4	6,77	3,49E-05	1,20E-05
16 horas	-616,5	17,01	-509,2	4,54	0,015207	0,001195	-72	13,52	3,44E-05	1,19E-05

Tratamento isotérmico realizado a 600°C (continuação).

Tempo	E _{ir} (mV)	Desvio	i _r (A/cm ²)	Desvio	i _{2máx} /i _a	Desvio	i _r /i _a	Desvio
5 min	-549,6	2,76	4,04E-04	1,79E-04	0,006319	0,003331	0,029599	0,013
10 min	-547	6,2	1,03E-03	7,84E-04	0,006768	0,005566	0,070163	0,052
20 min	-556,3	1,81	8,52E-04	1,87E-04	0,002152	8,49E-05	0,04864	0,01
40 min	-541,7	2,16	1,43E-04	6,68E-05	0,002315	0,000486	0,012455	0,006
90 min	-548,3	4,95	1,65E-04	3,70E-05	0,001953	0,000204	0,012514	0,003
2 horas	-540,3	5,12	5,27E-05	2,48E-05	0,002305	0,000196	0,005208	0,005
3 horas	-551,7	3,86	0,000485	0,000317	0,006188	0,002905	0,0453	0,026
4 horas	-544,8	8,7	5,28E-04	2,83E-04	0,005093	0,003406	0,040155	0,02
8 horas	-553,7	12,19	9,14E-05	6,26E-08	0,001987	0,000694	0,005283	0,004
16 horas	551,7	16,32	2,51E+00	2,08E-05	0,002253	0,000729	0,001603	0,001

Tratamento isotérmico realizado a 650°C.

Tempo	E _{CORR} (mV)	Desvio	Ei _a (mV)	Desvio	i _a (A/cm ²)	Desvio	E _{2máx} (mV)	Desvio	i _{2máx} (A/cm ²)	Desvio
5 min	-624	20,59	-518,7	2,98	0,017747	0,001873	-169	16,64	1,20E-04	8,17E-05
10 min	-620,9	13,49	-518	6,11	0,020063	0,00186	-71,4	5,85	3,91E-05	4,62E-06
20 min	-626	17,64	-517	3,093	0,01753	0,00137	-67,1	12,65	4,33E-05	9,82E-06
40 min	-623	18,67	-514	3,34	0,018802	0,00117	-71,63	8,48	4,10E-05	1,20E-05
90 min	-615	12,17	-513	2,35	0,011648	0,00065	0	0	2,67E-05	4,57E-06
2 horas	-619	19,68	-509,3	4,3	0,016877	0,0008	-48,4	25,92	3,53E-05	6,84E-06
3 horas	-538,4	31,56	-479,1	37,07	0,017727	0,00105	-35,4	-37,52	3,14E-05	5,22E-06
4 horas	-586,7	30,92	-481	39,5	0,020898	0,0015	-25,7	39,8	3,36E-05	4,93E-06
8 horas	-585	41,39	-484,8	40,53	0,016359	0,00189	-28,5	39,5	2,92E-05	6,53E-06
16 horas	-585,2	29,39	-479	36,52	0,01998	0,00109	-65,3	38,48	3,02E-05	3,23E-06

Tratamento isotérmico realizado a 650°C (continuação).

Tempo	E_i (mV)	Desvio	i_r (A/cm ²)	Desvio	$i_{2máx}/i_a$	Desvio	i_r/i_a	Desvio
5 min	-550	4,73	1,26E-03	7,38E-04	0,006916	0,00503	0,071059	0,04181
10 min	-563	7,04	1,87E-04	1,12E-04	0,001963	0,00028	0,009604	0,005953
20 min	-561	2,71	4,57E-06	7,70E-06	0,00245	0,00041	0,00026	0,000427
40 min	-556	24,04	2,38E-05	3,59E-05	0,002225	0,00061	0,001221	0,001771
90 min	-509	----	2,48E-06	7,85E-06	0,002309	0,0005	0,00023	0,000726
2 horas	-515	8,49	1,60E-06	3,39E-06	0,002108	0,00048	0,000101	0,000212
3 horas	-495	----	4,47E-07	1,41E-06	0,001768	0,00026	2,33E-05	7,37E-05
4 horas	-531,5	36,15	3,67E-05	6,50E-05	0,001618	0,00028	0,001939	0,003759
8 horas	-488,6	36,61	2,52E-05	3,22E-05	0,001788	0,00039	0,001634	0,002142
16 horas	-523	32,94	1,70E-05	8,98E-06	0,001512	0,00012	0,000846	0,000431

Tratamento isotérmico realizado a 700°C.

Tempo	E_{CORR} (mV)	Desvio	E_i (mV)	Desvio	i_a (A/cm ²)	Desvio	$E_{2máx}$ (mV)	Desvio	$i_{2máx}$ (A/cm ²)	Desvio
5 min	-561,7	33,78	-469	34,86	0,0100238	0,000348	-36,6	39,6013	2,16E-05	4,63E-06
10 min	-550,4	31,2	-439,9	43,01	0,008781	0,00053	-10,7	27,524	2,06E-05	2,07E-06
20 min	-554,7	46,9	-449,3	39,3	0,010725	0,00059	-16,8	36,49	2,23E-05	2,13E-06
40 min	-568,4	35,81	-465,2	34,58	0,011595	0,0005	-26,1	33,33	2,26E-05	2,90E-06
90 min	-564,2	34,79	-463,4	30,45	0,01145	0,00049	-27,5	30,39	2,35E-05	2,68E-06
2 horas	-554,6	27,47	-450	35,71	0,012521	0,00091	-16,5	38,04	2,14E-05	1,82E-06
3 horas	-556,3	35,19	-467,6	32,21	0,011824	0,00071	-26,7	27,32	2,27E-05	5,83E-06
4 horas	-594,9	20,64	-486,4	2,67	0,011238	0,00059	-53,8	4,8944	1,87E-05	5,05E-07
8 horas	-553,8	33,76	-449,2	39,36	0,013553	0,00063	-11,1	39,507	2,66E-05	6,37E-06
16 horas	-596,2	1,99	-497	1,29	0,014657	0,00052	-88	49,54	9,51E-05	1,07E-04

Tratamento isotérmico realizado a 700°C (continuação).

Tempo	Ei_r(mV)	Desvio	i_r(A/cm²)	Desvio	i_{2máx}/i_a	Desvio	i_r/i_a	Desvio
5 min	----	----	0,00E+00	0,00E+00	0,002118	0,00047	0	0
10 min	----	----	0,00E+00	0,00E+00	0,00235	0,00018	0	0
20 min	-427	----	1,02E-06	3,24E-06	0,002098	0,00025	9,67E-05	0,00031
40 min	----	----	0,00E+00	0	0,00196	0,00028	0	0
90 min	-481	----	1,76E-06	5,55E-06	0,002047	0,00017	0,00016	0,00052
2 horas	----	----	0,00E+00	0,00E+00	0,001716	0,00017	0	0
3 horas	----	----	0	0	0,00191	0,00039	0	0
4 horas	----	----	0,00E+00	0,00E+00	0,001667	0,00011	0	0
8 horas	-470	2,83	5,62E-07	1,31E-06	0,001955	0,00039	4,18E-05	9,89E-05
16 horas	-550	9,9	6,47E-03	7,28E-03	0,006469	0,00728	2,57E-05	5,99E-05

APÊNDICE B - Comentário sobre a dispersão dos resultados

Outro fato importante a ser comentado é a dispersão dos resultados apresentados, principalmente para as condições de tratamento isotérmico onde foi observado elevado grau de sensitização. Essa dispersão pode ser atribuída a cinética de precipitação em função do tempo de tratamento isotérmico, como apresentado por Paroni (2004). A figura 6.15 mostra um diagrama esquemático de quantidade precipitada contra o tempo de tratamento isotérmico. Existe uma faixa de tempo onde o processo de precipitação ocorre rapidamente. Tal precipitação poderia ter ocorrido de forma diferenciada entre as amostras durante o processo de resfriamento. Por exemplo, poderia ter-se uma amostra 1, onde a quantidade precipitada é inferior a uma amostra 2. Devido ao papel do cromo na formação desses precipitados, existem regiões pobres nesse elemento, ao redor dos precipitados formados. Tais regiões pobres são detectadas no ensaio DL-EPR. A explicação apresentada refere-se a cinética de precipitação em conjunto, independentemente se os precipitados são carbonetos ou nitretos de cromo. Tanto um como o outro, são fases ricas em cromo que geram ao seu redor regiões pobres.

Figura 6.15. Diagrama esquemático da cinética de precipitação em função do tempo de tratamento isotérmico indicando que uma mesma condição de tratamento pode gerar amostras com quantidades de precipitados muito diferentes, se o intervalo entre a nucleação da fase e a fração máxima precipitada for muito estreito (PARONI, 2004).

APÊNDICE C - Resultados obtidos da simulação no programa ThermoCalc.

Output from POLY-3

Mon Apr 03 2006 10:02:22

Database: TCFE3

Conditions: T=1473.15, P=1E5, W(C)=4E-4, B=100, W(CR)=0.16, W(MN)=3.7E-3, W(MO)=0, W(N)=3.2E-4, W(NB)=1E-4, W(NI)=2.3E-3, W(SI)=3.2E-3, W(TI)=8E-4, W(V)=0
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1473K (1200C, 2192F), Pressure 1.000000E+05

Number of moles of components 1.82189E+00, Mass 1.00000E+02

Total Gibbs energy -1.50999E+05, Enthalpy 8.26630E+04, Volume 1.34666E-05

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
C	3.3303E-03	4.0000E-04	1.5938E-03	-7.8900E+04	SER
CR	3.0772E-01	1.6000E-01	1.0537E-03	-8.3969E+04	SER
FE	1.4847E+00	8.2918E-01	1.3714E-03	-8.0741E+04	SER
MN	6.7349E-03	3.7000E-03	3.0790E-06	-1.5544E+05	SER
MO	3.6326E-12	3.4851E-12	7.2506E-15	-3.9878E+05	SER
N	2.2846E-03	3.2000E-04	1.4724E-07	-1.9268E+05	SER
NB	1.0764E-04	1.0000E-04	8.3424E-08	-1.9964E+05	SER
NI	3.9189E-03	2.3000E-03	3.4461E-06	-1.5407E+05	SER
SI	1.1394E-02	3.2000E-03	2.0593E-08	-2.1678E+05	SER
TI	1.6708E-03	8.0000E-04	5.6630E-10	-2.6079E+05	SER
V	3.6438E-12	1.8562E-12	4.2801E-16	-4.3344E+05	SER

BCC_A2#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Ferro α**

Number of moles 1.8180E+00, Mass 9.9877E+01

Mass fractions: FE 8.30040E-01 NI 2.30283E-03 TI 5.53635E-06 CR 1.60196E-01 C 3.99555E-04
MO 3.48561E-12 MN 3.70456E-03 NB 9.80878E-05 V 1.85076E-12 SI 3.20394E-03 N
4.95591E-05

FCC_A1#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **TiN**

Number of moles 3.8920E-03, Mass 1.2306E-01

Mass fractions: TI 6.45580E-01 CR 1.09157E-03 V 6.27738E-12 N 2.19808E-01 C 7.61418E-04
SI 3.38978E-12 FE 1.31107E-01 MN 3.14098E-07 MO 3.04508E-12 NB 1.65191E-03 NI
3.18303E-10

Output from POLY-3

Mon Apr 03 2006 10:02:29

Database: TCFE3

Conditions: T=973.15, P=1E5, W(C)=4E-4, B=100, W(CR)=0.16, W(MN)=3.7E-3, W(MO)=0, W(N)=3.2E-4, W(NB)=1E-4, W(NI)=2.3E-3, W(SI)=3.2E-3, W(TI)=8E-4, W(V)=0
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 973K (700C, 1292F), Pressure 1.000000E+05

Number of moles of components 1.82189E+00, Mass 1.00000E+02

Total Gibbs energy -7.86209E+04, Enthalpy 4.56606E+04, Volume 1.30233E-05

Component	Moles	W-Fraction	Activity	Potential	Ref.State
-----------	-------	------------	----------	-----------	-----------

C	3.3303E-03	4.0000E-04	4.9964E-04	-6.1507E+04	SER
CR	3.0772E-01	1.6000E-01	6.1757E-03	-4.1161E+04	SER
FE	1.4847E+00	8.2918E-01	5.7375E-03	-4.1757E+04	SER
MN	6.7349E-03	3.7000E-03	1.6785E-05	-8.8964E+04	SER
MO	3.9297E-12	3.7702E-12	8.6154E-14	-2.4341E+05	SER
N	2.2846E-03	3.2000E-04	1.1903E-08	-1.4764E+05	SER
NB	1.0764E-04	1.0000E-04	6.1373E-08	-1.3437E+05	SER
NI	3.9189E-03	2.3000E-03	1.7167E-05	-8.8782E+04	SER
SI	1.1394E-02	3.2000E-03	3.1496E-10	-1.7703E+05	SER
TI	1.6708E-03	8.0000E-04	9.6067E-15	-2.6116E+05	SER
V	4.8064E-12	2.4484E-12	4.3399E-16	-2.8622E+05	SER

BCC_A2#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Ferro α**

Number of moles 1.8014E+00, Mass 9.9146E+01

Mass fractions: FE 8.34938E-01 NI 2.31821E-03 TI 1.94183E-10 CR 1.55852E-01 NB 2.21696E-05
MO 3.48620E-12 MN 3.63256E-03 C 6.21247E-06 V 1.85107E-12 SI 3.22758E-03 N 2.61819E-06

FCC_A1#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **NbN**

Number of moles 8.5676E-05, Mass 4.2240E-03

Mass fractions: NB 7.48175E-01 TI 1.20129E-02 NI 2.12075E-10 N 1.07153E-01 FE 3.26219E-06
MO 1.98043E-12 CR 1.04887E-01 MN 2.06754E-06 SI 5.79752E-13 C 2.77664E-02 V 4.14159E-10

FCC_A1#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **TiN**

Number of moles 4.1952E-03, Mass 1.3475E-01

Mass fractions: TI 5.93311E-01 CR 4.75107E-03 MO 2.98722E-12 N 2.18013E-01 C 2.88229E-06
NI 1.82739E-12 FE 1.54779E-01 MN 6.57185E-08 SI 8.74479E-13 NB 2.91428E-02 V 3.72573E-10

HCP_A3#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂N**

Number of moles 4.3940E-04, Mass 1.7663E-02

Mass fractions: CR 8.38806E-01 C 5.55277E-03 V 2.25113E-10 N 1.08155E-01 MN 1.12482E-03
MO 3.98420E-12 NB 4.04606E-02 NI 1.04666E-05 SI 9.37703E-13 FE 5.88801E-03 TI 1.67484E-06

M23C6#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂₃C₆**

Number of moles 1.5762E-02, Mass 6.9774E-01

Mass fractions: CR 7.62481E-01 NI 2.28118E-04 TI 0.00000E+00 FE 1.67069E-01 MO 4.42783E-11
NB 0.00000E+00 C 5.61363E-02 V 7.72291E-12 SI 0.00000E+00 MN 1.40854E-02 N 0.00000E+00

Output from POLY-3

Mon Apr 03 2006 10:03:30

Database: TCFe3

Conditions: T=923.15, P=1E5, W(C)=4E-4, B=100, W(CR)=0.16, W(MN)=3.7E-3, W(MO)=0, W(N)=3.2E-4,
W(NB)=1E-4, W(NI)=2.3E-3, W(SI)=3.2E-3, W(TI)=8E-4, W(V)=0
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 923K (**650C**, 1202F), Pressure 1.000000E+05

Number of moles of components 1.82189E+00, Mass 1.00000E+02

Total Gibbs energy -7.23592E+04, Enthalpy 4.10132E+04, Volume 1.29892E-05

Component	Moles	W-Fraction	Activity Potential	Ref.State
C	3.3303E-03	4.0000E-04	2.6177E-04	-6.3308E+04 SER

CR	3.0772E-01	1.6000E-01	7.9607E-03	-3.7098E+04	SER
FE	1.4847E+00	8.2918E-01	6.6620E-03	-3.8465E+04	SER
MN	6.7349E-03	3.7000E-03	2.4056E-05	-8.1630E+04	SER
MO	3.9745E-12	3.8131E-12	1.2696E-13	-2.2792E+05	SER
N	2.2846E-03	3.2000E-04	4.3021E-09	-1.4786E+05	SER
NB	1.0764E-04	1.0000E-04	5.5080E-08	-1.2829E+05	SER
NI	3.9189E-03	2.3000E-03	2.1001E-05	-8.2673E+04	SER
SI	1.1394E-02	3.2000E-03	1.6530E-10	-1.7288E+05	SER
TI	1.6708E-03	8.0000E-04	3.2443E-15	-2.5607E+05	SER
V	4.9617E-12	2.5276E-12	4.0571E-16	-2.7203E+05	SER

BCC_A2#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Ferro α**
Number of moles 1.8012E+00, Mass 9.9137E+01
Mass fractions: FE 8.35252E-01 NI 2.31881E-03 TI 7.03247E-11 CR 1.55589E-01 NB 1.57168E-05
MO 3.48616E-12 MN 3.59302E-03 C 2.08375E-06 V 1.85105E-12 SI 3.22786E-03 N 9.10018E-07

FCC_A1#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **NbN**
Number of moles 8.9134E-05, Mass 4.5052E-03
Mass fractions: NB 7.83254E-01 TI 8.62919E-03 NI 7.71137E-11 N 1.01936E-01 MN 1.52576E-06
MO 1.93720E-12 CR 7.72161E-02 FE 9.85283E-07 SI 5.67096E-13 C 2.89622E-02 V 4.76191E-10

FCC_A1#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **TiN**
Number of moles 4.1464E-03, Mass 1.3308E-01
Mass fractions: TI 6.00839E-01 CR 3.70589E-03 MO 2.98932E-12 N 2.18186E-01 C 1.29264E-06
NI 1.82868E-12 FE 1.47143E-01 MN 3.92952E-08 SI 8.75095E-13 NB 3.01245E-02 V 4.22766E-10

HCP_A3#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂N**
Number of moles 5.4425E-04, Mass 2.1883E-02
Mass fractions: CR 8.40445E-01 FE 3.05596E-03 V 2.83503E-10 N 1.10306E-01 MN 1.11371E-03
MO 3.81951E-12 NB 4.13181E-02 NI 6.61534E-06 SI 9.37128E-13 C 3.75274E-03 TI 1.44104E-06

M23C6#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂₃C₆**
Number of moles 1.5928E-02, Mass 7.0364E-01
Mass fractions: CR 7.90336E-01 NI 1.70234E-04 TI 0.00000E+00 FE 1.33667E-01 MO 5.00447E-11
NB 0.00000E+00 C 5.62509E-02 V 6.59084E-12 SI 0.00000E+00 MN 1.95761E-02 N 0.00000E+00

Output from POLY-3
Mon Apr 03 2006 10:03:43

Database: TCFE3

Conditions: T=873.15, P=1E5, W(C)=4E-4, B=100, W(CR)=0.16, W(MN)=3.7E-3, W(MO)=0, W(N)=3.2E-4,
W(NB)=1E-4, W(NI)=2.3E-3, W(SI)=3.2E-3, W(TI)=8E-4, W(V)=0
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 873K (**600C**, 1112F), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 1.82189E+00, Mass 1.00000E+02
Total Gibbs energy -6.63360E+04, Enthalpy 3.68228E+04, Volume 1.29571E-05

Component	Moles	W-Fraction	Activity Potential	Ref.State
C	3.3303E-03	4.0000E-04	1.2596E-04	-6.5190E+04 SER
CR	3.0772E-01	1.6000E-01	1.0342E-02	-3.3189E+04 SER
FE	1.4847E+00	8.2918E-01	7.7366E-03	-3.5296E+04 SER

MN	6.7349E-03	3.7000E-03	3.3356E-05	-7.4836E+04	SER
MO	3.9934E-12	3.8312E-12	1.9178E-13	-2.1259E+05	SER
N	2.2846E-03	3.2000E-04	1.3896E-09	-1.4806E+05	SER
NB	1.0764E-04	1.0000E-04	4.7176E-08	-1.2247E+05	SER
NI	3.9189E-03	2.3000E-03	2.5731E-05	-7.6720E+04	SER
SI	1.1394E-02	3.2000E-03	7.7698E-11	-1.6900E+05	SER
TI	1.6708E-03	8.0000E-04	9.3907E-16	-2.5120E+05	SER
V	5.1793E-12	2.6384E-12	3.7215E-16	-2.5792E+05	SER

BCC_A2#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Ferro α**
Number of moles 1.8011E+00, Mass 9.9134E+01
Mass fractions: FE 8.35507E-01 NI 2.31924E-03 TI 2.30940E-11 CR 1.55388E-01 NB 1.08622E-05
MO 3.48612E-12 MN 3.54637E-03 C 6.15139E-07 V 1.85103E-12 SI 3.22797E-03 N 2.83466E-07

FCC_A1#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **NbN**
Number of moles 9.2470E-05, Mass 4.7524E-03
Mass fractions: NB 8.04980E-01 TI 7.13534E-03 NI 2.14701E-11 N 1.00457E-01 MN 1.01730E-06
MO 1.91055E-12 CR 5.94589E-02 FE 2.75432E-07 SI 5.59294E-13 C 2.79671E-02 V 5.75412E-10

FCC_A1#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **TiN**
Number of moles 4.0998E-03, Mass 1.3148E-01
Mass fractions: TI 6.08218E-01 CR 2.79752E-03 MO 2.99176E-12 N 2.18377E-01 C 5.23401E-07
NI 1.83017E-12 FE 1.39830E-01 MN 2.10218E-08 SI 8.75810E-13 NB 3.07773E-02 V 4.92033E-10

HCP_A3#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂N**
Number of moles 6.1855E-04, Mass 2.4878E-02
Mass fractions: CR 8.40862E-01 FE 1.50727E-03 V 3.64812E-10 N 1.11876E-01 MN 1.04673E-03
MO 3.65023E-12 NB 4.22521E-02 NI 3.92069E-06 SI 9.36514E-13 C 2.45088E-03 TI 1.08510E-06

M23C6#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂₃C₆**
Number of moles 1.5994E-02, Mass 7.0532E-01
Mass fractions: CR 8.14205E-01 NI 1.21624E-04 TI 0.00000E+00 FE 1.03221E-01 MO 5.25135E-11
NB 0.00000E+00 C 5.63507E-02 V 5.44470E-12 SI 0.00000E+00 MN 2.61016E-02 N 0.00000E+00

Output from POLY-3
Mon Apr 03 2006 10:03:48

Database: TCFe3

Conditions: T=823.15, P=1E5, W(C)=4E-4, B=100, W(CR)=0.16, W(MN)=3.7E-3, W(MO)=0, W(N)=3.2E-4, W(NB)=1E-4, W(NI)=2.3E-3, W(SI)=3.2E-3, W(TI)=8E-4, W(V)=0
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 823K (**550C**, 1022F), Pressure 1.000000E+05
Number of moles of components 1.82189E+00, Mass 1.00000E+02
Total Gibbs energy -6.05425E+04, Enthalpy 3.29720E+04, Volume 1.29266E-05

Component	Moles	W-Fraction	Activity Potential	Ref.State	
C	3.3303E-03	4.0000E-04	5.4347E-05	-6.7210E+04	SER
CR	3.0772E-01	1.6000E-01	1.3593E-02	-2.9417E+04	SER
FE	1.4847E+00	8.2918E-01	8.9877E-03	-3.2249E+04	SER
MN	6.7349E-03	3.7000E-03	4.5276E-05	-6.8460E+04	SER
MO	3.9863E-12	3.8244E-12	2.9926E-13	-1.9737E+05	SER

N	2.2846E-03	3.2000E-04	3.9126E-10	-1.4825E+05	SER
NB	1.0764E-04	1.0000E-04	3.8478E-08	-1.1685E+05	SER
NI	3.9189E-03	2.3000E-03	3.1640E-05	-7.0912E+04	SER
SI	1.1394E-02	3.2000E-03	3.2289E-11	-1.6533E+05	SER
TI	1.6708E-03	8.0000E-04	2.2758E-16	-2.4652E+05	SER
V	5.4819E-12	2.7926E-12	3.3148E-16	-2.4394E+05	SER

BCC_A2#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Ferro α**
 Number of moles 1.8010E+00, Mass 9.9132E+01
 Mass fractions: FE 8.35721E-01 NI 2.31954E-03 TI 6.71443E-12 CR 1.55230E-01 NB 7.25302E-06
 MO 3.48608E-12 MN 3.49347E-03 C 1.54867E-07 V 1.85101E-12 SI 3.22801E-03 N 7.72141E-08

FCC_A1#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **NbN**
 Number of moles 9.5489E-05, Mass 4.9606E-03
 Mass fractions: NB 8.17091E-01 TI 7.15884E-03 NI 4.41104E-12 N 1.02371E-01 MN 6.08325E-07
 MO 1.89565E-12 CR 4.86188E-02 FE 7.02992E-08 SI 5.54933E-13 C 2.47600E-02 V 7.58155E-10

FCC_A1#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **TiN**
 Number of moles 4.0551E-03, Mass 1.2992E-01
 Mass fractions: TI 6.15491E-01 CR 2.03069E-03 MO 2.99453E-12 N 2.18585E-01 C 1.87056E-07
 NI 1.83186E-12 FE 1.32764E-01 MN 1.00102E-08 SI 8.76619E-13 NB 3.11287E-02 V 5.83927E-10

HCP_A3#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂N**
 Number of moles 6.7868E-04, Mass 2.7305E-02
 Mass fractions: CR 8.40482E-01 MN 9.39061E-04 V 4.78842E-10 N 1.13018E-01 FE 6.96320E-04
 MO 3.48023E-12 NB 4.33429E-02 NI 2.15938E-06 SI 9.35834E-13 C 1.51915E-03 TI 7.21077E-07

M23C6#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂₃C₆**
 Number of moles 1.6024E-02, Mass 7.0561E-01
 Mass fractions: CR 8.33666E-01 NI 8.28823E-05 TI 0.00000E+00 FE 7.62873E-02 MO 5.15402E-11
 NB 0.00000E+00 C 5.64339E-02 V 4.33983E-12 SI 0.00000E+00 MN 3.35298E-02 N 0.00000E+00

Output from POLY-3
 Mon Apr 03 2006 10:04:00

Database: TCFE3

Conditions: T=773.15, P=1E5, W(C)=4E-4, B=100, W(CR)=0.16, W(MN)=3.7E-3, W(MO)=0, W(N)=3.2E-4, W(NB)=1E-4, W(NI)=2.3E-3, W(SI)=3.2E-3, W(TI)=8E-4, W(V)=0
 DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 773K (**500C**, 932F), Pressure 1.000000E+05
 Number of moles of components 1.82189E+00, Mass 1.00000E+02
 Total Gibbs energy -5.49746E+04, Enthalpy 2.93868E+04, Volume 1.28975E-05

Component	Moles	W-Fraction	Activity Potential	Ref.State	
C	3.3303E-03	4.0000E-04	2.0493E-05	-6.9397E+04	SER
CR	3.0772E-01	1.6000E-01	1.8145E-02	-2.5773E+04	SER
FE	1.4847E+00	8.2918E-01	1.0446E-02	-2.9323E+04	SER
MN	6.7349E-03	3.7000E-03	6.0646E-05	-6.2422E+04	SER
MO	3.9615E-12	3.8006E-12	4.8510E-13	-1.8227E+05	SER
N	2.2846E-03	3.2000E-04	9.3226E-11	-1.4847E+05	SER
NB	1.0764E-04	1.0000E-04	2.9624E-08	-1.1143E+05	SER

NI	3.9189E-03	2.3000E-03	3.9116E-05	-6.5241E+04	SER
SI	1.1394E-02	3.2000E-03	1.1639E-11	-1.6184E+05	SER
TI	1.6708E-03	8.0000E-04	4.4726E-17	-2.4200E+05	SER
V	5.9010E-12	3.0061E-12	2.8307E-16	-2.3014E+05	SER

BCC_A2#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Ferro α**
 Number of moles 1.8010E+00, Mass 9.9131E+01
 Mass fractions: FE 8.35902E-01 NI 2.31977E-03 MO 3.48605E-12 CR 1.55110E-01 NB 4.61900E-06 V 1.85100E-12 MN 3.43618E-03 C 3.21016E-08 TI 1.73976E-12 SI 3.22804E-03 N 1.78715E-08

FCC_A1#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **NbN**
 Number of moles 9.8786E-05, Mass 5.1643E-03
 Mass fractions: NB 8.22310E-01 TI 8.97694E-03 MO 1.88909E-12 N 1.07121E-01 MN 3.21639E-07 NI 1.15563E-12 CR 4.19460E-02 FE 1.62024E-08 SI 5.53013E-13 C 1.96461E-02 V 1.11381E-09

FCC_A1#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **TiN**
 Number of moles 4.0116E-03, Mass 1.2838E-01
 Mass fractions: TI 6.22769E-01 CR 1.40538E-03 MO 2.99781E-12 N 2.18829E-01 C 5.73758E-08 NI 1.83387E-12 FE 1.25957E-01 MN 4.18756E-09 SI 8.77581E-13 NB 3.10398E-02 V 7.02388E-10

HCP_A3#2 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂N**
 Number of moles 7.3143E-04, Mass 2.9436E-02
 Mass fractions: CR 8.39670E-01 MN 8.05583E-04 V 6.39723E-10 N 1.13832E-01 FE 2.96419E-04 MO 3.30430E-12 NB 4.45173E-02 NI 1.09197E-06 SI 9.35127E-13 C 8.77382E-04 TI 4.21574E-07

M23C6#1 STATUS ENTERED Driving force 0.0000E+00 **Cr₂₃C₆**
 Number of moles 1.6044E-02, Mass 7.0567E-01
 Mass fractions: CR 8.48371E-01 NI 5.36013E-05 TI 0.00000E+00 C 5.64989E-02 MO 4.81738E-11 NB 0.00000E+00 FE 5.34941E-02 V 3.33821E-12 SI 0.00000E+00 MN 4.15823E-02 N 0.00000E+00

APÊNDICE D - Metodologia experimental da preparação da lâmina fina

Amostras da condição solubilizada, com espessura inicial de 0,16 mm, foram selecionadas para preparação de lâminas finas. Inicialmente foi feito desbaste mecânico em lixa #220 até aproximadamente 0,8 mm. Posteriormente, as amostras foram coladas (com cera de abelha) num suporte que possui escala de medição (em μm), o qual permite controlar a espessura desbastada da amostra. Foram realizados desbastes graduais de aproximadamente 50 μm , sendo lixadas alternadamente, ambas faces da amostra. Esse procedimento foi realizado inicialmente com lixa #600 até uma espessura de 250 μm e com lixa #1000 até 100 μm aproximadamente. Posteriormente foram estampados discos de 3 mm de diâmetro e foi realizado polimento eletrolítico final em solução 10% de ácido perclórico em etanol, com 0,4-0,5 A de corrente e 40-50 voltios.

As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM) JEM 3010 URP operando em 300KV com resolução pontual de 0,17 nm e equipado com detector de raios X, instalado no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Campinas, SP.

APÊNDICE E - Metodologia experimental da extração de precipitados

Foi realizada extração química de precipitados utilizando reagente Berzelius o qual permite a dissolução da matriz ferrítica. O Berzelius foi preparado dissolvendo 320 g de cloreto cúprico dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 280 g de cloreto de potássio (KCl), 20 g de ácido tartárico ($\text{HOOC}[\text{CHOH}]_2\text{COOH}$) em 150 mL de ácido clorídrico (HCl) e 1,85 L de água destilada. A dissolução química foi feita em béqueres com aproximadamente 300 mL de solução Berzelius. Foi utilizada agitação magnética e os procedimentos foram conduzidos a temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas.

Após dissolução das amostras, o eletrólito foi cuidadosamente filtrado num sistema a vácuo, com um filtro de membrana PTFE marca Sartorius de 45 mm de diâmetro e tamanho de poro máximo de 0,2 μm .

Uma vez completada a filtração de todo o líquido foram lavados os precipitados com água destilada em abundância. Os precipitados coletados no filtro foram secos a 100°C por 24 horas e encaminhados para difração de raios X. As difrações de raios X foram realizadas em difratômetro PHILIPS MPD 1880 e tubo de cobre com relação KV/mA no tubo de 40-40 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

APÊNDICE F - Indexação dos difratogramas das figuras 6.10 e 6.11

Indexação das fases identificadas nos difratogramas da figura 6.10 após extração química de precipitados.

PICO	ÂNGULO 2θ	DISTÂNCIA	INDEXAÇÃO
1	37,46	2,3986	Cr ₂ N (110)
2	38,1	2,3611	Cr ₂₃ C ₆ (420)
3	40,56	2,2222	Cr ₂ N (002)
4	41,92	2,1532	Cr ₂₃ C ₆ (422)
5	42,68	2,1136	Cr ₂ N (111)
6	44,4	2,0386	Cr ₂₃ C ₆ (511)
7	51,9	1,7601	
8	56,5	1,6012	Cr ₂ N (112)
9	67,5	1,3862	Cr ₂ N (300)
10	75,4	1,2595	Cr ₂ N (113)
11	81,8	1,1764	Cr ₂ N (302)
12	83,2	1,1601	Cr ₂ N (221)

Indexação das fases identificadas nos difratogramas da figura 6.11 após extração química de precipitados.

PICO	ÂNGULO 2θ	DISTÂNCIA	INDEXAÇÃO
1	37,42	2,4009	Cr ₂ N (110)
2	38,08	2,3611	Cr ₂₃ C ₆ (420)
3	40,56	2,2222	Cr ₂ N (002)
4	41,9	2,1538	Cr ₂₃ C ₆ (422)
5	42,64	2,1183	Cr ₂ N (111)
6	44,36	2,0403	Cr ₂₃ C ₆ (511)
7	56,4	1,6297	Cr ₂ N (112)
8	67,2	1,3918	Cr ₂ N (300)
9	75,3	1,261	Cr ₂ N (113)
10	81,52	1,1797	Cr ₂ N (302)
11	82,96	1,1627	Cr ₂ N (221)

Quanto ao pico encontrado em 51,9°, observa-se que com o incremento no tempo, a tendência é a diminuição da sua intensidade até desaparecer para tempos acima de 2 horas. Foi considerado, como sugere Ramirez-Londoño (1997), a possibilidade de que o resíduo

estivesse contaminado com compostos químicos utilizados na preparação do reagente ou incluso a formação de outras fases. Com o intuito de se verificar essas possibilidades, foram comparados os seguintes cartões JCPDS: Cu (04-0836), CuCl (06-0344), CuCl₂ (34-0198), KCl (04-0587), FeCl₂ (01-1106), CrCl₂ (25-1038), NiCl₂ (01-1134), MoCl₂ (22-0732), Cr₃O₄ (12-0559), CrO (06-0532), (Cr,Fe)₂O₃ (34-0412), CrN (11-0065), (Cr,Fe)₇C₃ (05-0720). Nenhum desses cartões é consistente com a fase encontrada em 51,9°.

Na tentativa de se esgotar todas as possibilidades, o fornecedor do aço foi contactado (informação pessoal)³ com o qual se discutiu a presença de outros elementos na composição química do aço UNS S43000. Além dos elementos de liga presentes na tabela 4.1, o presente material contém: Al (0,004%), Cu (0,025%), Co (0,019%) e Sn (0,004%). Análise feita por EDS no MEV dos precipitados contidos no papel filtro mostrou que em 5 minutos e 40 minutos o material apresentou elevadas quantidades de estanho sendo este elemento, possivelmente, o responsável pelo pico observado em 51,9°. Nos demais tempos não foi encontrado o elemento estanho. A figura 6.16 mostra espectros de difração EDS obtidos para esses precipitados.

Figura 6.16. Espectro da análise por dispersão de energia dos precipitados contidos no papel filtro das condições 600°C-5 minutos e 600°C-40 minutos indicando a presença de estanho. O elemento Au se deve ao recobrimento utilizado.

Na tentativa de se confirmar esta hipótese, foi considerada a possibilidade de se formar óxido de estanho SnO₂. De fato, o cartão JCPDS 41-1445 mostra que em 51,780° existe um pico de difração de terceira intensidade, o qual seria consistente com o máximo observado em 51,9°. Os primeiros dois picos de máxima intensidade não aparecem no difratograma uma vez que estes ocorrem em ângulos menores aos utilizados para revelar a presença do nitreto e/ou carbonetos de cromo.

³ mensagem recibida por Tarcisio.oliveira@acesita.com.br em 09/09/2005