

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos que deram todo seu apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida, e pelo carinho e dedicação a mim demonstrados...

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus por iluminar meu caminho e proporcionar sabedoria.

À minha família e amigos pela compreensão e força.

Ao Daniel, pelo carinho, apoio e paciência durante esta caminhada.

Ao professor Luiz Cláudio Cândido por sua dedicação e apoio como meu orientador durante a realização do mestrado.

Aos professores e funcionários da REDEMAT pela competência e amizade durante os momentos em que convivemos juntos.

Aos amigos e colegas da turma de 2004 da REDEMAT pela boa convivência e troca de experiências que tornou mais interessante o trabalho realizado.

À “empresa” ACESITA pelo apoio, confiança e infra-estrutura oferecidos.

Aos funcionários do DEMET, em especial, Ivete da microscopia ótica, Sidney da transformação mecânica e Graciliano do tratamento térmico pelo apoio e cooperação sem os quais este trabalho tornar-se-ia muito mais difícil.

À colega Fernanda, aluna de engenharia metalúrgica, pela dedicação e disponibilidade nos momentos de maior dificuldade.

A todos que contribuíram para realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 – Fundamentos de Corrosão	5
3.1.1 – Classificação dos processos de corrosão	7
3.2 – Aços Inoxidáveis	14
3.2.1 – Classificação dos aços inoxidáveis	16
3.2.2 – Passividade dos aços inoxidáveis	26
3.3 – Corrosão em Aços Inoxidáveis	32
3.4 – Sensitização e Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis	33
3.5 – Formas para Prevenção da Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis Ferríticos	38
3.6 – Ensaio Eletroquímico de Polarização	38
3.6.1 – Ensaio de polarização potenciodinâmica	38
3.6.2 – Ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética (EPR) ..	39
3.6.3 – Ensaio de reativação eletroquímica potenciocinética por duplo <i>loop</i> (DL-EPR)	43
3.7 – Ensaio por Imersão	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 – Materiais	50
4.2 – Métodos	51
4.2.1 – Análises metalográficas	51
4.2.2 – Ensaio de polarização potenciodinâmica	53
4.2.3 – Ensaio por reativação eletroquímica	54
4.2.4 – Ensaio por imersão	55

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 – Ensaio por Imersão (Prática W – Norma ASTM A763-93)	57
5.2 – Ensaio de Polarização potenciodinâmica	60
5.3 – Ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciocinética (DL-EPR)	64
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
7. CONCLUSÕES	78
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
10. PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS COM O TRABALHO....	86
11. ANEXOS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática da espontaneidade da corrosão nos materiais metálicos.	6
Figura 3.2 – Sensitização em bloco fundido de aço inoxidável (ABRACO, 2006).	10
Figura 3.3 – Representação esquemática da morfologia dos pites, onde, (a) estreito e profundo; (b) elíptico; (c) largo e raso; (d) ocluso; (e) interno; (f) formas determinadas pela orientação microestrutural. Adaptação de ASM METALS HANDBOOK, 1992.	12
Figura 3.4 – (a) Representação esquemática da geometria da corrosão por fresta Adaptação de ASM Handbook, 1992; (b) Representação esquemática da corrosão por fresta em juntas dielétricas (CARBÓ, 2005).	13
Figura 3.5 – Esquema de distribuição de modalidades de falha de aço inoxidável em indústrias de processos químicos. Adaptação de ASM HANDBOOK, 2003.	14
Figura 3.6 – Sistema de composições e propriedades nas famílias de aços inoxidáveis. Adaptação de ASM Specialty Handbook; SEDRIKS, 1996	16
Figura 3.7 – Modelo esquemático da família dos aços inoxidáveis austeníticos. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CHAWLA, 1995	18
Figura 3.8 – Modelo esquemático da família dos aços inoxidáveis ferríticos padrão. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CHAWLA, 1995.	20

Figura 3.9 – Curvas de sensitização-temperatura-tempo com diferenças na posição, para aços ferrítico e austenítico com quantidade equivalente de cromo. Adaptação de SEDRIKS,1996; JONES, 1992.	21
Figura 3.10 – Modelo esquemático da família dos aços inoxidáveis martensíticos. Adaptação de ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1996; CHAWLA, 1995.	23
Figura 3.11 – Representação esquemática da presença do filme passivo em aço inoxidável.	27
Figura 3.12 – Representação esquemática de uma curva de polarização típica de um material não passivável. Adaptação de JONES, 1992. ..	28
Figura 3.13 – Representação esquemática de uma curva de polarização típica de materiais passivos em solução ácida. Adaptação de CHAWLA, 1995.	30
Figura 3.14 – Figura esquemática de variáveis metalúrgicas que afetam a passividade de aços inoxidáveis. Adaptação de SEDRIKS, 1996.	35
Figura 3.15 – Representação esquemática da precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão (a, b); microestrutura resultante do tratamento térmico à 675°C, durante 15 minutos, resfriamento ao ar, revelada pelo ataque ao ácido oxálico a 10% (peso), aumento de 400X (c), (GODEFROID et al., 2006; LOPES, 2004).	37

Figura 3.16 – (a) Curva esquemática do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo simples (SL-EPR) para um aço inoxidável AISI 304, (norma ASTM G 108, 1994), sensitizado e não sensitizado (WOLYNEC, 2003); (b) Representação esquemática de curvas de polarização simples para material sensitizado e não-sensitizado. Adaptação de SEDRIKS, 1996.	42
Figura 3.17 – Representação esquemática da técnica de EPR-DL (BATISTA, 2002).	43
Figura 3.18 – (a) Representação esquemática de um dispositivo de medida de curvas de polarização potenciostática ou galvanostática. Adaptação de TAIT, 1994; (GEMELLI, 2006); (b) Circuito de um potenciostato básico. Adaptação de SHEIR, 1994 ^b	44
Figura 3.19 – Representação esquemática de curva de reativação eletroquímica potenciocinética de duplo <i>loop</i> . Adaptação de SEDRIKS, 1996.	45
Figura 4.1 – Microestrutura de um aço P430; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.	52
Figura 4.2 – Microestrutura de um aço AISI 444; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.	52
Figura 4.3 – Microestrutura de um aço AISI 430; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.	52
Figura 4.4 – Microestrutura de um aço AISI 439; reativo Vilella; (a) 200X; (b) 500X.	53
Figura 4.5 – Sistema utilizado para ensaios eletroquímicos.	54

Figura 4.6 – Equipamento para ataque eletrolítico utilizado na Prática W (Norma ASTM A763-93), ataque com ácido oxálico.	56
Figura 5.1 – Microestrutura de um aço P430; 900 °C - 10 minutos; resfriado ao ar; após Prática W; 500X.	57
Figura 5.2 – Microestrutura de um aço AISI 430; 900 °C - 10 minutos; resfriado ao ar; após Prática W; 500X.	57
Figura 5.3 – Microestrutura de um aço P430; 900 °C - 10 minutos; resfriado em água; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.4 – Microestrutura de um aço AISI 430; 900 °C - 10 minutos; resfriado em água; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.5 – Microestrutura de um aço AISI 444; 950 °C - 20 minutos; resfriado em nitrogênio líquido; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.6 – Microestrutura de um aço AISI 439; 950 °C - 20 minutos; resfriado em nitrogênio líquido; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.7 – Microestrutura de um aço AISI 444; 950 °C - 20 minutos; resfriado em ar; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.8 – Microestrutura de um aço AISI 439; 950 °C - 20 minutos; resfriado em ar; após Prática W; 500X.	58
Figura 5.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço AISI 444 0,5M H ₂ SO ₄	61
Figura 5.10 – Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço P430 0,5M H ₂ SO ₄	61

Figura 5.11 – Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço AISI 439 0,5M H ₂ SO ₄	62
Figura 5.12 – Curvas de polarização potenciodinâmica. Sistema: aço AISI 430 0,5M H ₂ SO ₄	62
Figura 5.13 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento ao forno após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	65
Figura 5.14 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento ao ar após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	66
Figura 5.15 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento ao óleo após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	66
Figura 5.16 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento em água após aquecimento a 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	67
Figura 5.17 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 / 0,5M H ₂ SO ₄ ; resfriamento em nitrogênio líquido após aquecimento 900°C durante: “A” 10 minutos; “B” 20 minutos; 1,67mV/s.	68

- Figura 5.18 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” Água, “B” Óleo e “C” Nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 10 minutos; 1,67mV/s.69
- Figura 5.19 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” Água, “B” Nitrogênio líquido e “C” Forno após aquecimento a 900°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.69
- Figura 5.20 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 444/0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” forno e “B” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante: (a)10 minutos; (b) 20 minutos; 1,67mV/s.70
- Figura 5.21 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método - DL-EPR. Sistema: aço AISI 439 /0,5M H₂SO₄; resfriamento em “A” forno e “B” nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante: (a)10 minutos; (b) 20 minutos; 1,67mV/s.71
- Figura 5.22 – Taxa de resfriamento x Grau de sensitização dos aços P430 e AISI 430 em função do tempo de permanência no forno de 10 minutos, a 900°C.74
- Figura 5.23 – Taxa de resfriamento x Grau de sensitização dos aços P430 e AISI 430 em função do tempo de permanência no forno de 20 minutos, a 900°C.75
- Figura 11.1 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 submetido a tratamento térmico à 950°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.87

Figura 11.2 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 submetido a tratamento térmico à 950°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	90
Figura 11.3 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	93
Figura 11.4 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 444 submetido a tratamento térmico a 950°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	95
Figura 11.5 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	98
Figura 11.6 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	101
Figura 11.7 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico P430 submetido a tratamento térmico a 900°C durante 10 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	101
Figura 11.8 – Polarização cíclica do aço inoxidável ferrítico P430 submetido a tratamento térmico à 900°C durante 20 minutos seguido de resfriamentos em nitrogênio líquido (a), água (b), óleo (c), ar (d) e forno (e); 1,67mV/s.	104

- Figura 11.9 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 10 minutos 1,67mV/s.107
- Figura 11.10 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço P430 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.110
- Figura 11.11 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 10 minutos; 1,67mV/s.113
- Figura 11.12 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 430 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 900°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.115
- Figura 11.13 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 444 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante 10 minutos; 1,67mV/s.118
- Figura 11.14 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR. Sistema: aço AISI 444 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo, “B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” em nitrogênio líquido após aquecimento a 950°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.121

Figura 11.15 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR.
Sistema: aço AISI 439 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo,
“B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” nitrogênio líquido após
aquecimento a 950°C durante 10 minutos;
1,67mV/s.124

Figura 11.16 – Curvas de polarização cíclica obtidas pelo método DL-EPR.
Sistema: aço AISI 439 / 0,5M H₂SO₄; resfriamento “A” Óleo,
“B” Água, “C” Ar, “D” Forno e “E” nitrogênio líquido após
aquecimento a 950°C durante 20 minutos; 1,67mV/s.127

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição química dos aços (% peso).	49
Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas do aço AISI 430.	50
Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas do aço P430.	50
Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas do aço AISI 439.	50
Tabela 4.5 – Propriedades mecânicas do aço AISI 444.	50
Tabela 5.1 – Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica.	63
Tabela 5.2 – Graus de sensitização dos aços estudados em função do tempo de permanência no forno, 10 minutos, em 900° e 950°C.	72
Tabela 5.3 – Graus de sensitização dos aços estudados em função do tempo de permanência no forno, 20 minutos, em 900° e 950°C.	73

LISTA DE NOTAÇÕES

AIA	- aços inoxidáveis austeníticos
AIF	- aços inoxidáveis ferríticos
AISI	- American Iron and Steel Institute
ASTM	- American Society for Testing Materials
AT	- alongamento percentual
CSTF	- corrosão sob tensão fraturante
CP	- corpo-de-prova
DEMET	- Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais
E_a	- polarização anódica (mV)
E_{corr}	- potencial de corrosão (mV)
E_{ecs}	- potencial eletroquímico – eletrodo de referência de calomelano saturado (mV)
GS	- grau de sensitização
HR _B	- dureza Rockwell B
i	- densidade de corrente (A/cm ²)
i_{corr}	- densidade de corrente de corrosão (A/cm ²)
i_{pass}	- densidade de corrente de passivação completa (A/cm ²)
i_{crit}	- densidade de corrente crítica (A/cm ²)
I_a	- densidade de corrente anódica máxima
I_r	- densidade de corrente catódica máxima
LE _{0,2%}	- limite de escoamento (MPa)
LR	- limite de resistência (MPa)
R _{mm/ano}	- taxa de corrosão (milímetros por ano)
REDEMAT	- Rede Temática em Engenharia de Materiais
TG	- tamanho de grão
Ti	- titânio
UFOP	- Universidade Federal de Ouro Preto

RESUMO

A principal causa da corrosão intergranular de aços inoxidáveis ferríticos é a sensibilização que é causada por tratamentos térmicos inadequados onde ocorre a precipitação de fases ricas em cromo nos contornos de grão, gerando regiões empobrecidas deste elemento em suas vizinhanças. A resistência à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos (AIF) é normalmente avaliada por ensaios de imersão. Neste trabalho, avaliou-se o estado de sensibilização dos aços do tipo AISI 444, AISI 439 e AISI 430 e, P430 (AISI 430 modificado) que foram submetidos a aquecimentos, variando-se as condições de temperatura, 900°C e 950°C, e tempo de permanência em um forno, 10 e 20 minutos, sendo resfriados no próprio forno, ao ar, em água, óleo e nitrogênio líquido. Para caracterizar o grau de corrosão intergranular nos aços inoxidáveis ferríticos foi realizado o ensaio em ácido oxálico (Prática W) da norma ASTM A763-93. Os resultados obtidos foram correlacionados com o método da reativação eletroquímica potenciocinética na versão *Double Loop* (DL-EPR), técnica não destrutiva e quantitativa. O ensaio DL-EPR foi realizado em solução 0,5M H₂SO₄ a uma taxa de varredura de 1,67mV/s. Os resultados indicaram que o aço AISI 430 e P430 apresentaram diferentes graus de sensibilização. No entanto, esse comportamento não foi observado para os aços AISI 444 e AISI 439.

ABSTRACT

The main cause of the intergranular corrosion of ferritic stainless steel is the sensitization that is caused by inadequate heat treatments due precipitates phases rich in chromium in the grain boundary that generate depleted regions in this element of its neighborhoods. The resistance to the intergranular corrosion of the ferritic stainless steel normally is evaluated by immersion assays. In this work, the state of sensitization of ferritic stainless steel, AISI: 430; 439; 444 and P430 (AISI 430 modified) was evaluated. These steels were heated, varying the conditions of temperature, 900°C and 950°C, and holding time in an oven, 10 and 20 minutes, being cooled in the oven, in air, in water, oil and liquid nitrogen. To characterize the degree of intergranular corrosion in ferritic stainless steel, the test in acid oxalic (Practical W) of Norm ASTM A763-93 was carried through. The gotten results had been correlated with the method of the potentiocinetic electrochemical reactivation in the version Double Loop (DL-EPR), not destructive and quantitative technique. The DL-EPR test was carried out in solutions containing 0.5M H₂SO₄ and a scan rate was of 1.67mV/s. The results indicated that the AISI 430 and P430 steels presented different degrees of sensitization. However, sensitization was not observed for AISI 444 and 439 steels.