

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SENSITIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS PELO MÉTODO DL-EPR.

Silvio Tado Zanetic*
Neusa Alonso-Falleiros**

Resumo

O fenômeno da sensitização sujeita os aços inoxidáveis austeníticos a um dos tipos mais danosos de corrosão, a corrosão intergranular. Consiste na precipitação dos carbonetos nos contornos de grão e no empobrecimento em cromo da região vizinha, depois do material ter sido tratado termicamente ou aquecidos para trabalho a quente ou para soldagem numa certa faixa de temperatura entre 400^oC e 850^oC e quando o aço for aquecido dentro dessa faixa ainda que por um tempo muito curto.

Este trabalho tem por objetivo utilizar a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética DL-EPR (double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method), para determinar o grau de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos.

Palavras-Chave: aços inoxidáveis austeníticos – sensitização – métodos eletroquímicos.

Introdução

A corrosão intergranular nos aços inoxidáveis é geralmente resultado da sensitização, termo usualmente empregado para descrever tratamentos térmicos que tornam, ou podem tornar uma liga susceptível à corrosão intergranular. [1]. O mecanismo mais aceito para explicar a sensitização dos aços inoxidáveis se baseia na precipitação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão. O crescimento destes carbonetos faz surgir nas suas adjacências uma zona empobrecida em cromo. Quando estes permanecem por um determinado tempo na faixa de 550^oC a 850^oC ficam susceptível ao ataque preferencial num meio corrosivo (oxidante). [2]

A sensitização pode resultar de tratamentos térmicos, soldagem, resfriamento lento

através da faixa de temperatura de sensitização ou de condições de trabalho nesta faixa.

É uma prática comum a utilização de ensaios de laboratório para averiguar a integridade do material após a realização de processos de fabricação que envolvem aquecimento do material para garantir a qualidade dos elementos de construção de máquinas por exemplo a fim de atender os fatores de projeto previamente estabelecidos. [3]

A maioria dos testes de corrosão são acelerados, sendo assim o meio em que o teste é realizado tem pouca ou nenhuma relação com o meio efetivo que o equipamento deverá trabalhar, apesar disso os ensaios permitem detectar as causas de problemas com ataque intergranular.

A forma mais usual de detectar a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos é com o uso dos ensaios de imersão especificados pela norma ASTM A 262 (prática A) pela observação da microestrutura devido ao ataque eletrolítico em ácido oxálico, ou através da perda de massa. Que é o parâmetro indicador do grau de sensitização. Por ser simples e prático permite caracterizar a estrutura antes de ser comprovado através de outros testes, que devem decidir sobre a aceitação da peça. [4]

Entretanto, a prática demonstra que os ensaios de imersão apresentam inconvenientes e dúvidas quanto à sua validade. Como alternativa tem-se utilizado os métodos eletroquímicos, justificados pela sua rapidez, por não serem destrutivos e também por ser recomendados como ensaios de campo. Este trabalho tem como objetivo apresentar como alternativa de avaliação do grau de sensitização o ensaio DL-EPR.

*Professor Pleno do Departamento de Mecânica da FATEC-SP/CEETEPS, Mestre e Doutor em Engenharia pela UPM (Universidade Presbiteriana Mackenzie), Doutorando EPUSP.

** Professora Doutora e Orientadora do Departamento de Metalurgia e Materiais da EPUSP .

Revisão Bibliográfica
Sensitização dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são largamente empregados na construção de peças, componentes e até equipamentos em indústrias mecânicas, químicas, petroquímicas, térmicas e nucleares, devido principalmente à sua excelente resistência à corrosão, propriedades mecânicas a altas temperaturas, fácil fabricação por usinagem a até a construção soldada.

Denomina-se “sensitização” dos aços inoxidáveis à formação de carbonetos complexos de cromo, resultantes da combinação do cromo com o carbono livre existentes nos aços; este fenômeno ocorre quando os aços cromo-níquel, em geral são submetidos a temperaturas entre 450°C e 850°C, por um tempo suficiente, como consequência de tratamentos térmicos ou soldagem, nessas condições o material fica susceptível à corrosão intergranular.

Os principais tipos de carbonetos que podem precipitar nos aços inoxidáveis austeníticos são: $M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3 e M_2C [5]

As regiões com deficiência em cromo nos contornos de grão formam-se durante a precipitação de carbonetos ocasionadas pela grande diferença nas velocidades de difusão do cromo e carbono na austenita. Para que o aço não fique sujeito à corrosão intergranular a região adjacente ao contorno de grão não deverá apresentar teor de cromo inferior a 12%. A

insuficiência de cromo nos contornos de grão produz a quebra localizada do filme passivo, rico em cromo, o qual protege os aços inoxidáveis, conferindo aos mesmos susceptibilidade à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão.[6]

A corrosão intergranular ocorre principalmente nos meios ácidos (ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico, crômico, cianídrico, acético, oxálico, cloreto de ferro, etc.).

A sensitização é tanto mais intensa quanto maior for a quantidade de carbono no aço ou quanto mais tempo o material permanecer a temperatura crítica.

Um aço com 0,1%C sensitiza em dois minutos à 650°C, ao passo que são necessários 10 minutos para um aço com 0,06%C. Conclui-se pois que qualquer construção soldada provocará alguma sensitização nos aços inoxidáveis com teor de carbono normal (até 0,08%C).[7]

Curva para avaliação da sensitização e corrosão intergranular.

Uma forma prática para avaliar o desempenho do aço relativo à sensitização e consequente corrosão intergranular é através das curvas em C do tipo TTT (tempo-temperatura-transformação). No caso presente cita-se a curva TTS (tempo-temperatura-sensitização) conforme indicado na figura 1 para os aços inoxidáveis UNS S30400 com várias porcentagens de carbono na liga.

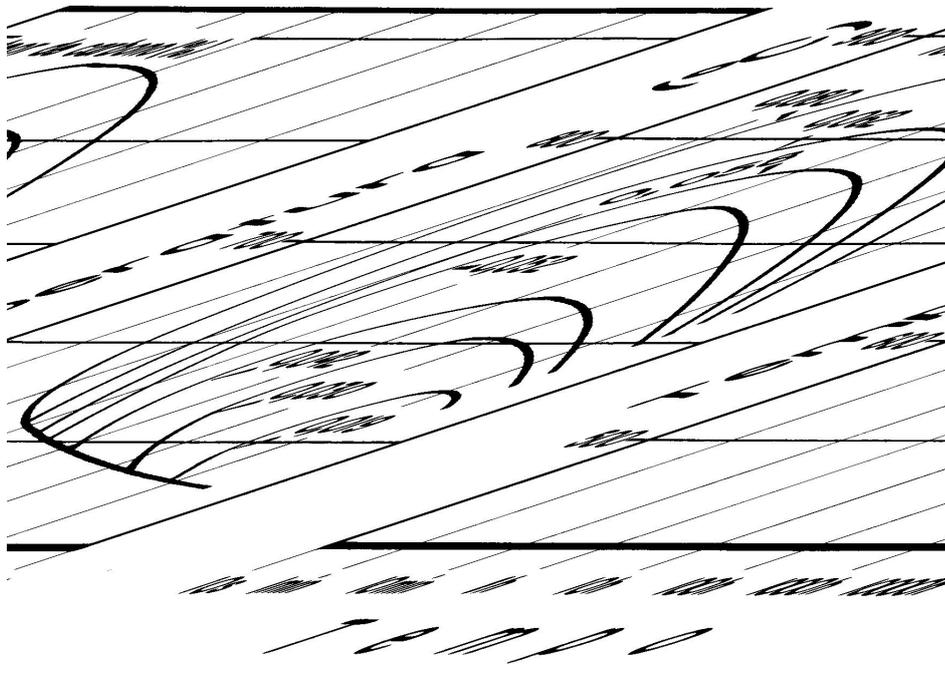


Figura 1-Curva TTS (tempo-temperatura-sensitização) para o aço UNS-S30400 (ABNT 304) [8]

Avaliação da sensitização por meio de métodos eletroquímicos

Os métodos eletroquímicos foram desenvolvidos e ou adaptados para a determinação da susceptibilidade dos aços inoxidáveis à corrosão intergranular, distinguindo-se entre outros as seguintes técnicas:

1. Levantamento de curvas de polarização anódica
2. Técnica de reativação potenciodinâmica

Levantamento de curvas de polarização anódica

O levantamento de curvas de polarização anódica é um método eletroquímico que tem sido utilizado para distinguir materiais sensitizados de não sensitizados assim como para quantificar o grau de sensitização.

O método baseia-se em elevar o potencial da amostra e registrar a densidade de corrente obtida. A avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular é baseada na alteração da forma da

curva de polarização, que traduz-se geralmente pelo surgimento de um segundo pico de corrente anódica, causada provavelmente por:

- tempo de permanência do corpo-de-prova na solução antes da polarização.
- dissolução preferencial dos contornos de grão, causada pela presença de zonas empobrecidas em cromo junto a carbonetos ricos nesse elemento.

A partir do levantamento das curvas de polarização anódica, determina-se quais potenciais provocaram maior ataque intergranular.[9]

Na figura 2 está indicado a configuração típica de uma curva de polarização de aços inoxidáveis em meios ácidos oxidantes, na qual identifica-se três principais regiões: *a ativa* (caracterizada pelo aumento da taxa de dissolução do metal com a elevação do potencial aplicado); *a passiva* (onde o material é protegido por uma película de óxido); e *a transpassiva* (onde a dissolução se dá através de íons hidrolizados).

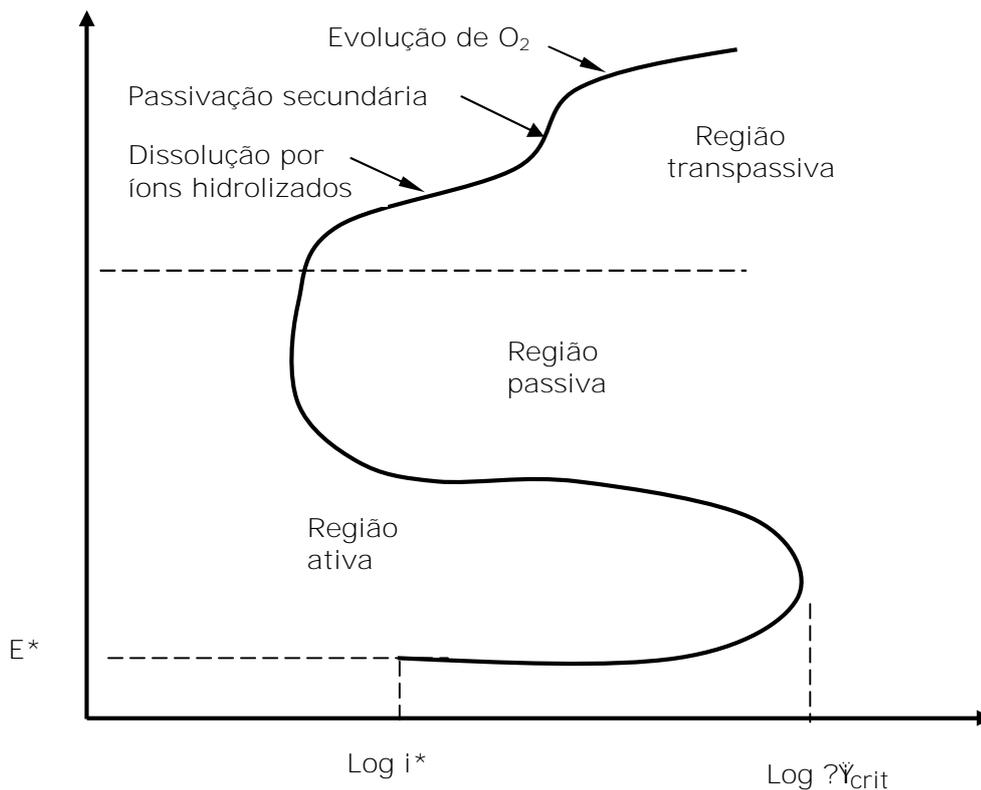


Figura 2-Esquema da curva de polarização anódica de um aço inoxidável não sensitizado em solução de ácido sulfúrico. [10]

Método da reativação potenciodinâmica (EPR- "Electrochemical Potentiokinetic Reactivation")

É uma técnica eletroquímica desenvolvida com o intuito de quantificar o grau de sensitização de juntas soldadas de tubulações fabricadas em aço AISI 304.

O procedimento consiste em :

- diminuir-se o potencial aplicado ao material, desde que o mesmo esteja completamente passivado, nas zonas pobres em cromo haverá quebra da película passiva. A medida da área sob a curva gerada, normalizada por um fator de tamanho de grão fornecerá o grau de sensitização. [11-12]

Método DL-EPR (" Double Loop EPR")

O método DL-EPR é uma versão muito utilizada para a determinação do grau de sensitização, que consiste numa alteração do método original EPR com a finalidade de torná-lo mais simples.

Neste método eletroquímico o varrimento de reativação é precedido por uma polarização

anódica do potencial de corrosão até a região passiva, resultando com isto dois picos de corrente:

1. corrente anódico (I_a)
2. corrente de reativação (I_r)

Na figura 3 abaixo está representado esquematicamente o diagrama do ensaio DL-EPR. A determinação do grau de sensitização é feita pela razão entre os dois máximos de corrente I_r/I_a .

A realização da polarização anódica dispensa um polimento mais fino da amostra, sendo suficiente o polimento até a grana 100, ao passo que em outros métodos seria necessário o polimento até a pasta de diamante com $1\mu\text{m}$. A polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra.

Tem-se utilizado nos ensaios a solução $0,50\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,001\text{M KSCN}$ a 30°C como eletrólito e o valor de 6 V/h como velocidade de varrimento.[13]

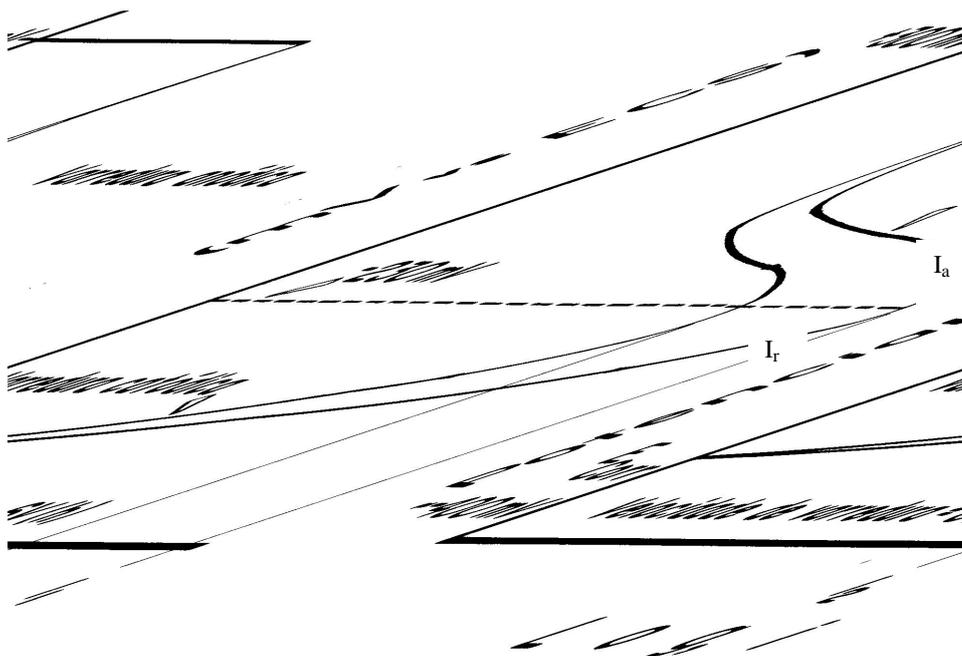


Figura 3- Diagrama esquemático do ensaio DL-EPR, para aços do tipo 304. [14]

Materiais e métodos experimentais

Para avaliar o grau de sensitização foi utilizado o aço inoxidável austenítico UNS S30400 (ABNT 304) cuja composição química está indicada na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do aço estudado (% massa)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Ns
0,045	1,70	0,68	0,0033	0,0024	12,5	8,40	0,53	<0,005	0,02

A avaliação quantitativa foi realizada pela utilização das seguintes técnicas eletroquímicas:

- ataque em ácido oxálico;

- levantamento das curvas de polarização;
- ataque potencioestático;

- reativação potenciodinâmica na versão DL-EPR.

A partir de barras trefiladas e retificadas foram extraídas amostras do material na forma de discos de diâmetro 54mm x 1cm de espessura, em seguida foram submetidas aos tratamentos térmicos.

As amostras foram solubilizadas a 1100⁰C por 120 minutos.

Após o tratamento térmico de solubilização as amostras foram lixadas nas superfícies até a lixa #600. Este acabamento permite obter boas condições de aderência pois evita a presença de frestas durante os ensaios eletroquímicos.

Para a execução da prática A, utilizou-se solução 10% H₂C₂O₄.2H₂O, preparada com água destilada e deionizada e reagente padrão analítico. Em todos os outros ensaios empregou-se a solução 1N H₂SO₄, também preparada com água destilada e deionizada e reagente padrão analítico. A fim de garantir a estabilização do potencial de corrosão os

corpos-de-prova foram introduzidos neste eletrólito e mantidos por 5 minutos. As soluções foram aeradas naturalmente e à temperatura ambiente.

O ataque em ácido oxálico e ensaio DL-EPR foram realizados em potenciostato PAR

(Princeton Applied Research nos laboratório de corrosão do PMT-USP) modelo 273. Sendo que o controle dos parâmetros de ensaio e o registro dos resultados foi feito no programa "Model 352 Softcorr Corrosion Software V.3.2" e adaptados ao programa Excel 5.0 para a elaboração da curva final de polarização.

Como eletrodo de referência utilizou-se o ECS (eletrodo de calomelano saturado) e um capilar de Luggin contendo solução saturada KCl como ponte salina. Como contra eletrodo foi utilizada a platina e o eletrodo de trabalho era o próprio corpo-de-prova, cujo esquema de montagem está mostrado na figura 4 abaixo.

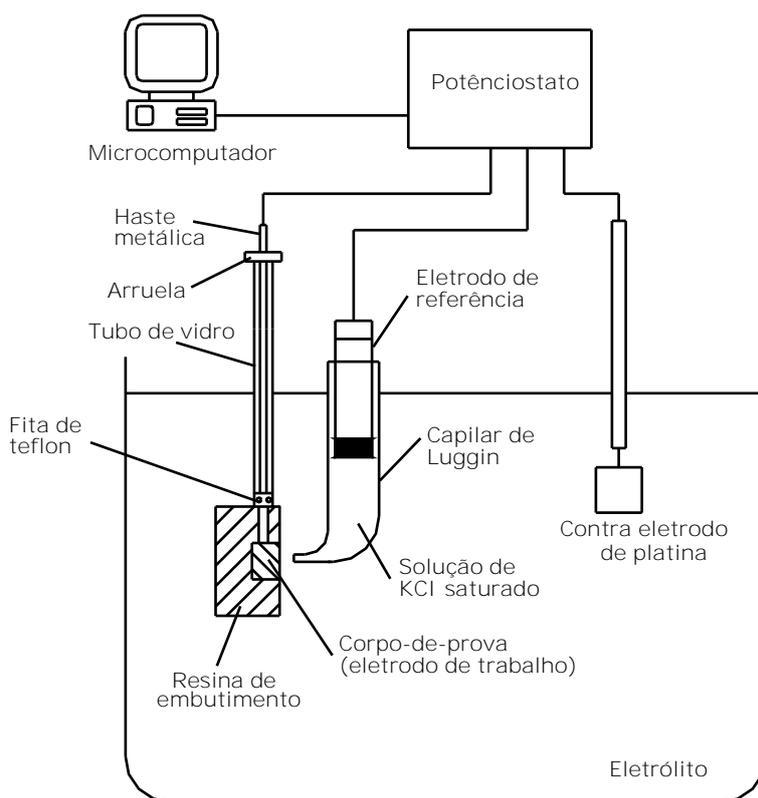


Figura 4. Arranjo experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Para a realização da prática A foi utilizada uma densidade de corrente de 1A/cm² por 1,5 min.

O levantamento das curvas de polarização foi obtido pelo método potenciodinâmico onde o potencial foi aplicado continuamente de -770mV a

1300 mV_{ECS} conforme sugerido no trabalho de MAGRI; ALONSO [15].

Procedeu-se então a determinação do grau de sensitização do aço inoxidável UNS S30400 (ABNT 304) que corresponde a um corpo-de-prova solubilizado (1100^oC-2h; embutido e preparado pelo método convencional em metalografia até a lixa 600), submetido ao tratamento térmico de sensitização (675^oC 10h).

Resultados e Discussão

Na figura 5(a) estão apresentados os resultados obtidos na execução da prática A após solubilização onde é identificado a presença de degraus, concluindo-se que o corpo-de-prova não está sensitizado devido a ausência de estrutura valetada nos contornos de grão.

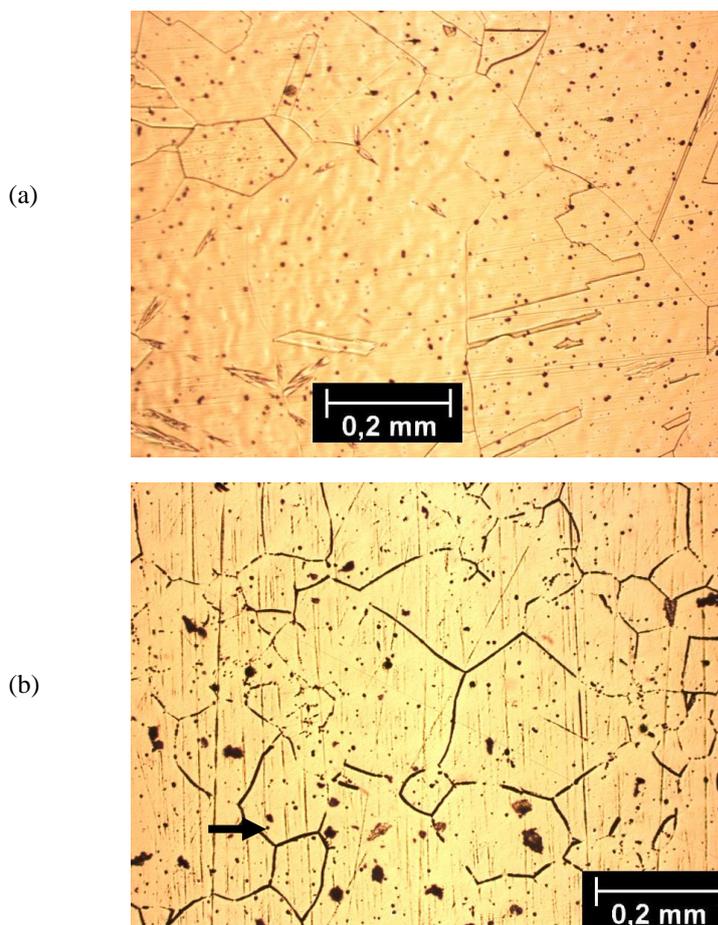


Figura 5-Fotomicrografia após a realização da prática A.

Em seguida foi realizado o tratamento de sensitização à temperatura de 675^oC. Com o tempo inicial de 30 minutos seguido de resfriamento em água, como estava previsto pelo gráfico da figura 1 em função do teor de carbono, o fenômeno da sensitização evidenciou-se de forma pronunciada somente após 10 horas

Nesse tempo a micrografia apresentada está indicada na figura 5(b) acima onde pode ser observado forte ataque preferencial nos contornos de grão(seta). Fica evidenciando o ataque intergranular provocado pelo ácido oxálico, apesar de alguns grãos não apresentar valetas em todo o contorno, entretando, pode-se afirmar com segurança que o material está sensitizado. Esta constatação está fundamentada na literatura.

A qual sugere que a precipitação de carbonetos preferencialmente nos contornos de grão acontecerá se a estes carbonetos estiverem associadas zonas com deficiência de cromo. [16]

A figura 6 abaixo apresenta as curvas de polarização para a amostra sensitizada à 675^oC em 10 horas. Obtida através da técnica eletroquímica DL-EPR. Foi utilizado um potencial de +300 mV_{ECS} e velocidade de varrimento de 1,67 mV/s. Neste gráfico a mudança mais evidente é o surgimento de um segundo máximo anódico, que foi concluído ser devido ao empobrecimento de cromo em certas regiões da matriz.

O grau de sensitização obtido entre os dois máximos de corrente obtidos diretamente do potenciostato pode ser calculado como segue:

Grau de sensitização :

$$GS = \frac{I_r}{I_a} = \frac{4,86 \text{ mA/cm}^2}{51,90 \text{ mA/cm}^2} = 0,0936$$

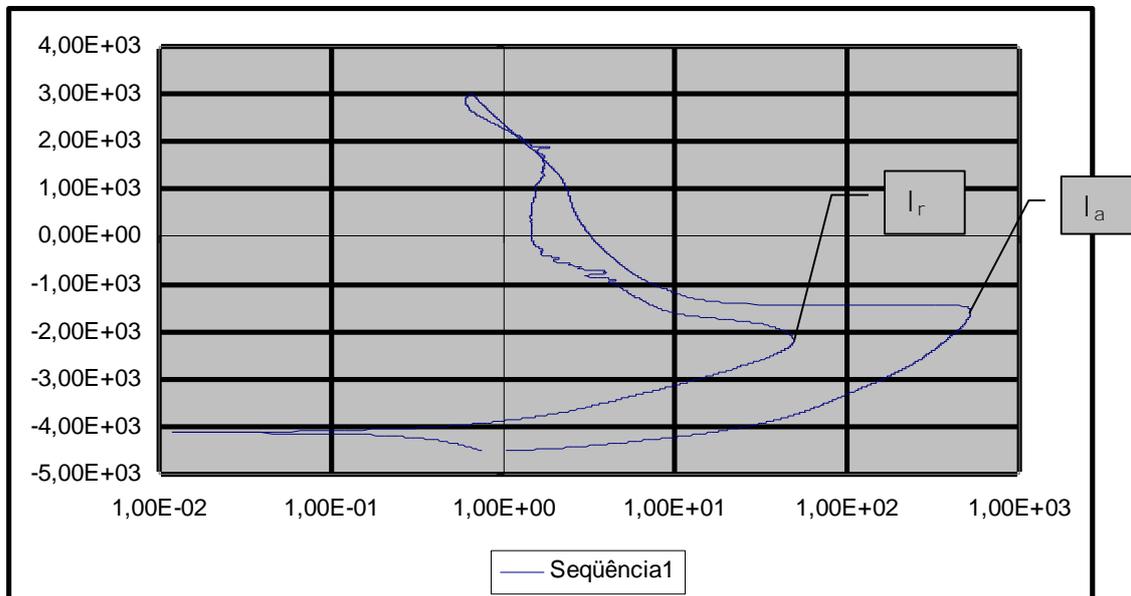


Figura 6-Ensaio do corpo-de-prova em aço UNS S30400 pelo método DL-EPR.

Desta forma, foi adotada a solução 1N H_2SO_4 a temperatura ambiente. O varrimento se deu a partir de $-490 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ com uma velocidade de $1,67 \text{ mV/s}$.

Conclusões

As principais conclusões obtidas do presente trabalho são as seguintes:

- 1) O aço inoxidável austenítico UNS S30400 sofreu sensitização, a partir de uma condição solubilizada, e na temperatura de 675°C por 10 horas.
- 2) Ficou constatado que o principal mecanismo pelo qual ocorre a sensitização é provavelmente a formação de zonas empobrecidas em cromo ao redor de carbonetos ricos nesse elemento, precipitados nos contornos de grão.
- 3) A utilização da prática A permitiu distinguir um material sensitizado de outro não sensitizado.
- 4) A reativação potenciodinâmica pelo método DL-EPR permitiu determinar o grau de sensitização e por isso é uma excelente alternativa para diferenciar materiais sensitizados dos não sensitizados, com elevada sensibilidade. Portanto a razão entre as densidades de corrente dos picos de reativação e polarização anódica, é um parâmetro que pode ser utilizado com boa

confiabilidade para fornecer o grau de sensitização do material.

Referências Bibliográficas

- [1] MAGRI, M. ;ALONSO, N. -Métodos eletroquímicos para a avaliação da sensitização em aços inoxidáveis martensíticos. In: 50^o CONGRESSO ABM- Corrosão e tratamento de superfície.São Paulo-1995.p.133.
- [2] SHREIR,L.L.- Corrosion. Vol 1. Seção 3.3 Stainless Steels. Third edition.Butterworth -Oxford 1995. P3.54-3.57.
- [3] TABOADA, A.;FRANK, L. -Intergranular corrosion in nuclear systems. In: Steigerwald, R.F., ed.Intergranular corrosion stainless alloys, Philadelphia, ASTM, 1978. P.85.
- [4] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). 1988. Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels, A262-86. Philadelphia Section 3, v.01.02.p.1-18.
- [5] TEODORO, C.A.;WOLYNEC, S. Estudo da Sensitização de Aços Inoxidáveis austeníticos e do inonel 600 por meio de método eletroquímico. Tese de doutorado EPUSP 1995.p.4-5.

- [6] SEDRIKS, A J. –Corrosion of stainless steels. John Wiley & Sons Inc. New York. 1996.pp.231-233.
- [7] TELLES, P.C.S.-Materiais para equipamentos de processo.2ª ed.. Rio de Janeiro 1979.pp.109-111.
- [8] TEODORO, C.A.;WOLYNEC, S. Estudo da Sensitização de Aços Inoxidáveis austeníticos e do inconel 600 por meio de método eletroquímico. Tese de doutorado EPUSP 1995.pp.4-5.
- [9] WALZAK, T.L. ; SHEASBY, J.S The effect of heat treatment parameters on the anodic polarization behavior of 440C stainless steel. Corrosion, Houston, v. 39, n. 12, pp. 502-507, Dec. 1983.
- [10] MAGRI, M. ;ALONSO, N. -Métodos eletroquímicos para a avaliação de sensitização em aços inoxidáveis martensíticos. In: 50^o CONGRESSO ABM- Corrosão e tratamento de superfície.São Paulo-1995.p.135.
- [11] CLARKE, W. L; ROMERO, V. M; DANKO, J. C; Detection of sensitization in stainless steel using electrochemical techniques. Springfield: NTIS, 1977. Paginação irregular (NTIS GEAP 21382)
- [12] SEDRIKS, A J. –Corrosion of stainless steels. John Wiley & Sons Inc. New York. 1996.p.232.
- [13] MAGRI, M. ;ALONSO, N. -Métodos eletroquímicos para a avaliação de sensitização em aços inoxidáveis martensíticos. In: 50^o CONGRESSO ABM- Corrosão e tratamento de superfície.São Paulo-1995.p.136.
- [14] TEODORO, C.A.;WOLYNEC, S. Estudo da Sensitização de Aços Inoxidáveis austeníticos e do inconel 600 por meio de método eletroquímico. Tese de doutorado EPUSP 1995.p.46.
- [15] MAGRI, M. ;ALONSO, N. -Métodos eletroquímicos para a avaliação de sensitização em aços inoxidáveis martensíticos. In: 50^o CONGRESSO ABM- Corrosão e tratamento de superfície.São Paulo-1995.p.138-139.
- [16] MAGRI, M. ;ALONSO, N. –Interpretações para o surgimento do segundo do segundo máximo de corrente anódica durante a polarização do aço AISI 410. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 17. Rio de Janeiro, 1993,. Anais...Rio de Janeiro : ABRACO, 1993. V.1, p.129-139.