

## Artigo

## Estudo da Influência da Microestrutura na Suscetibilidade à Sensitização do Aço Inoxidável AISI 430 por Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC)

de Souza, V. M.; Kina, A. Y.; Tavares, S. S. M.;\* Ponzio, E. A.; Schmitt, V. M.; Pardal, J. M.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (4), 691-712. Data de publicação na Web: 13 de agosto de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

### Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Test (DL-EPR) Study of the Influence of Microstructure on the Susceptibility of AISI 430 Stainless Steel to Sensitization

**Abstract:** AISI 430 is a ferritic stainless steel grade very popular due to its interesting properties and attractive cost. The sensitization of ferritic and semi-ferritic steels has been much less investigated than austenitic types. In this work, the microstructure of AISI 430 steel processed by industrial annealing were characterized by optical microscopy and double-loop electrochemical polarization reactivation tests (DL-EPR). Starting from the as received material several heat treatments between 900 °C and 1150 °C followed by different cooling procedures (water, air and furnace) were performed. Other samples were treated at 600 °C, 700 °C and 800 °C for one hour with water cooling. The resulting microstructures were characterized by optical and scanning electron microscopy. The DL-EPR tests were conducted to identify the microstructures and heat treatment conditions more resistant to intergranular corrosion. The specimen treated at 950 °C for one hour followed by water cooling, and the specimen re-heated at 700 °C from the as received condition were the two samples which presented the lowest intergranular corrosion susceptibility, although their microstructures were completely different one from the other.

**Keywords:** Ferritic stainless steel; DL-EPR; heat treatments; corrosion.

### Resumo

O aço inoxidável AISI 430 é um grau ferrítico produzido em larga escala, pois alia um custo atrativo a propriedades interessantes para diversas aplicações. A sensitização desta classe de aços é um tema ainda pouco estudado, se comparado aos aços austeníticos. Neste trabalho, a microestrutura do aço AISI 430 processado por recozimento industrial foi caracterizada por microscopia ótica e por ensaios de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC ou DL-EPR - "double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test"). A partir da microestrutura conforme recebida, o material foi tratado em diversas temperaturas, na faixa de 900 °C a 1150 °C com resfriamentos ao forno, ar e água. Outras amostras foram também tratadas nas temperaturas 600 °C, 700 °C e 800 °C por uma hora, com resfriamento rápido em água. As microestruturas resultantes foram caracterizadas quanto à presença de martensita e carbonetos inter e intragranulares. Os ensaios de PERC foram realizados para identificar as condições mais e menos susceptíveis à sensitização. A amostra tratada a 950 °C com resfriamento em água, contendo ferrita e martensita, e a amostra tratada a 700 °C por uma hora, contendo ferrita de carbonetos, foram as que apresentaram menor resistência à corrosão intergranular, embora apresentassem microestruturas completamente diferentes entre si.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável ferrítico; PERC; tratamentos térmicos; corrosão.

\* Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria, 156, CEP 24210-240, Niterói-RJ, Brasil.

✉ [ssmtavares@terra.com.br](mailto:ssmtavares@terra.com.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20130049](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130049)

## Estudo da Influência da Microestrutura na Suscetibilidade à Sensitização do Aço Inoxidável AISI 430 por Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC)

Vanessa M. de Souza,<sup>a</sup> Aline Y. Kina,<sup>a</sup> Sérgio S. M. Tavares,<sup>b,\*</sup> Eduardo A. Ponzio,<sup>c</sup> Vanessa M. Schmitt,<sup>b</sup> Juan Manuel Pardal<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Av. Athos da Silveira Ramos 149 Bloco F sala 210, Cidade Universitária, CEP 21949-900, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria, 156, CEP 24210-240, Niterói-RJ, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química da Rua Outeiro de São João Batista s/n, CEP 24020-141, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

\* [ssmtavares@terra.com.br](mailto:ssmtavares@terra.com.br)

*Recebido em 22 de novembro de 2013. Aceito para publicação em 17 de março de 2013*

### 1. Introdução

### 2. Experimental

### 3. Resultados

**3.1.** Suscetibilidade a corrosão intergranular do aço tratado na faixa de 900 °C a 1150 °C

**3.2.** Suscetibilidade à corrosão intergranular do material como recebido, e das amostras tratadas a 600 °C, 700 °C e 800 °C

**3.3.** Resistência à corrosão por pites

### 4. Conclusões

#### 1. Introdução

As chapas de aços inoxidáveis ferríticos são empregadas em diversos setores industriais, tais como o petroquímico, transportes, linha branca (refrigeradores e fogões) e de alimentos. Esta classe de aços inoxidáveis apresenta melhor resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis martensíticos e um custo mais baixo do que a

maioria dos aços austeníticos. Um dos aços inoxidáveis ferríticos mais produzidos é o grau AISI 430.

A sensitização de aços inoxidáveis é geralmente definida como sendo a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, deixando regiões empobrecidas deste elemento nas adjacências.<sup>1,2</sup> Como consequência, pode ocorrer a corrosão preferencial nessas regiões pobres em cromo, quando as

condições de serviço forem suficientemente agressivas. No trabalho de Nakamishi, foi determinado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) que a região empobrecida em cromo no entorno dos contornos de grão de um aço inoxidável supermartensítico de baixo carbono tem espessura na faixa de 10 a 15  $\mu\text{m}$ .<sup>3</sup>

De uma forma mais genérica, pode-se dizer que não só carbonetos, mas também intermetálicos ricos em cromo podem provocar a sensitização dos aços inoxidáveis.<sup>4,5</sup> Deve-se acrescentar que para o trabalho em meios pouco corrosivos, determinados tipos de aços inoxidáveis podem trabalhar no estado sensitizado, ou seja, contendo carbonetos e/ou fases ricas em cromo, enquanto que em outras condições de serviço o material deve apresentar uma microestrutura isenta destes compostos.

Comparativamente aos aços inoxidáveis austeníticos, a sensitização dos aços ferríticos tem sido pouco estudada. Neste trabalho o ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica foi utilizado para avaliar a suscetibilidade à corrosão intergranular de um aço AISI 430 comercial em diversas condições de tratamento térmico. Os

resultados são discutidos em conjunto com uma detalhada análise microestrutural.

## 2. Experimental

A Tabela 1 mostra a composição química das chapas de aço inoxidável AISI 430 utilizado neste trabalho. Os baixos teores de Ti e Nb mostram que o aço não foi estabilizado pela adição destes elementos.

No procedimento de fabricação industrial, as chapas de AISI 430 são laminadas a quente e recozidas continuamente. Após o recozimento o material passa por um leve passe de encruamento para aplainamento da chapa e eliminação do patamar de escoamento.

O material conforme recebido foi cortado em amostras de dimensões aproximadas 10 mm x 15 mm x 3 mm. As amostras foram tratadas em forno de mufla nas temperaturas, tempos e regimes de resfriamento apresentados na Tabela 2. Foram produzidas amostras em 18 condições de tratamento para análise. O material conforme recebido foi também avaliado.

**Tabela 1.** Composição química do aço AISI 430 (% em massa)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Mo	Cu	Co	V	Nb	N
0,048	0,310	0,436	0,025	0,001	16,14	0,190	0,002	0,012	0,017	0,02	0,04	0,009	0,045

Com os ensaios de caracterização das amostras produzidas e do material como recebido foram realizadas as análises microestruturais por microscopias ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), e ensaios de corrosão eletroquímica. Para as análises microestruturais as amostras foram atacadas com reagente de Vilela e/ou com solução 10 % de ácido oxálico (eletrolítico – 8 V – 60 s). A dureza Vickers foi realizada com carga de 30 kgf, obtendo-se a média e desvio padrão de nove medidas em cada amostra.

Dois ensaios de corrosão eletroquímica foram utilizados. Para avaliação do grau de

sensitização do material foi utilizado o ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC), também conhecido como DL-EPR (“double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test”). Foi utilizada a célula convencional de três eletrodos, consistindo do eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina. Os eletrodos de trabalhos foram preparados por meio do embutimento das amostras de aço AISI 430, sendo cada uma delas fixadas a um fio de cobre para estabelecer um contato elétrico. Uma

descrição detalhada deste ensaio pode ser encontrada em referências anteriores.<sup>2,6</sup> O eletrólito utilizado para o ensaio PERC (ou DL-EPR) consistiu de solução 0,25 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 mol.L<sup>-1</sup> KSCN. Observa-se que a escolha desta solução como padrão para os ensaios deste trabalho ocorreu como fruto de ensaios preliminares, nos quais a solução padrão utilizada nos aços AISI 304 e similares (0,5 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 mol.L<sup>-1</sup> KSCN) se mostrou excessivamente agressiva. O resultado do ensaio de PERC é a relação  $I_r/I_a$ , também conhecido como grau de sensitização do material, sendo  $I_a$  a corrente de ativação e  $I_r$  a corrente de reativação.

As amostras que apresentaram

comportamentos extremos nos ensaios de PERC, ou seja, os melhores e os piores, foram também testadas por ensaios de polarização anódica em solução 0,25 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25 mol.L<sup>-1</sup> NaCl, para medição do potencial de pites. Neste ensaio, foi utilizada uma solução 3,5 % de NaCl e o material foi polarizado anodicamente com uma taxa de 1 mV/s a partir do potencial de circuito aberto. Quando a densidade de corrente atingiu o valor de 10<sup>-3</sup>/cm<sup>2</sup> a varredura foi revertida para o sentido catódico, conforme descrito na norma ASTM G-61.<sup>7</sup> Os resultados obtidos com este ensaio foram os potenciais de pites e de repassivação.

**Tabela 2.** Tratamentos térmicos realizados

Temperatura / tempo	Forma de resfriamento
900 °C – 1 hora	Água (25 °C)
	Ar
	Lento (Forno desligado)
950 °C – 1 hora	Água (25 °C)
	Ar
	Lento (Forno desligado)
1050 °C – 1 hora	Água (25 °C)
	Ar
	Lento (Forno desligado)
1100 °C – 1 hora	Água (25 °C)
	Ar
	Lento (Forno desligado)
1150 °C – 1 hora	Água (25 °C)
	Ar
	Lento (Forno desligado)
600 °C – 1 hora	Água (25 °C)
700 °C – 1 hora	Água (25 °C)
800 °C – 1 hora	Água (25 °C)

### 3. Resultados

#### 3.1. Suscetibilidade a corrosão intergranular do aço tratado na faixa de 900 °C a 1150 °C

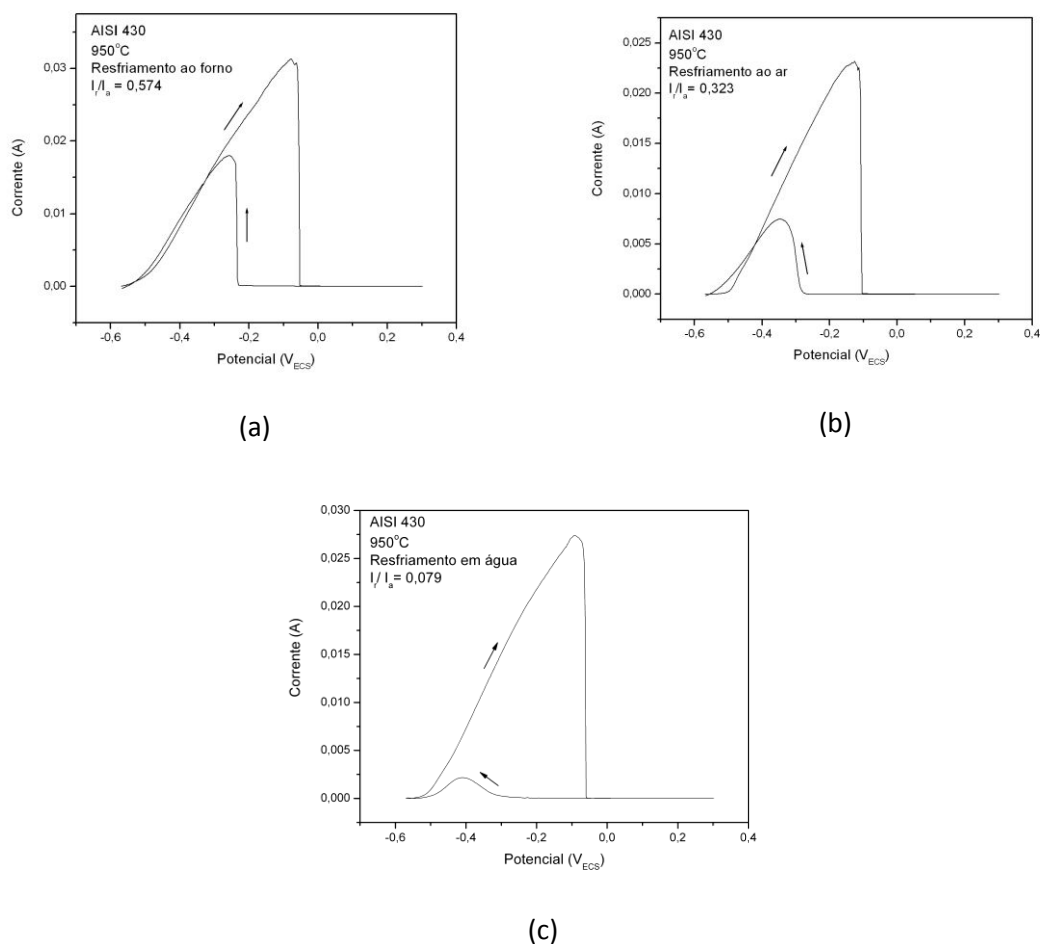
As Figuras 1(a-c) mostram as curvas do

ensaio DL-EPR das amostras tratadas a 950 °C e resfriadas ao forno, ao ar e na água, respectivamente, para comparação. Na Figura 1(a) estão indicadas as correntes  $I_a$  (pico de ativação) e  $I_r$  (pico de reativação) utilizadas no cálculo do grau de sensitização medido no ensaio (razão  $I_r/I_a$ ).

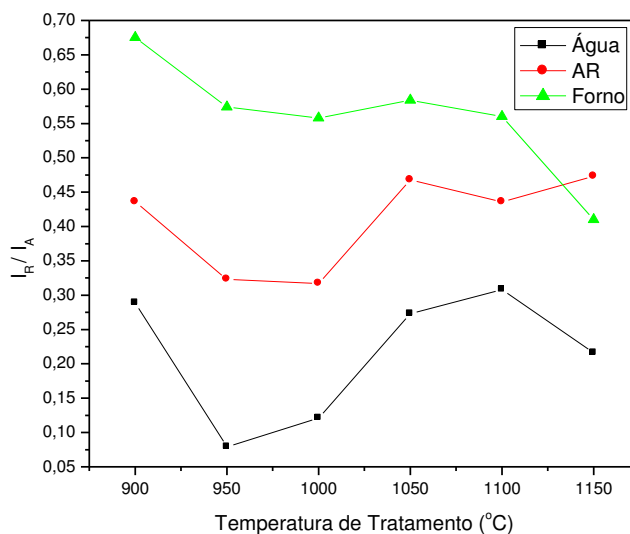
A Figura 2 mostra as curvas de variação do grau de sensitização com a temperatura de

tratamento e com o regime de resfriamento. As amostras resfriadas ao forno apresentaram mais alto grau de sensitização ( $I_r/I_a$ ) em todas as condições, exceto a 1150 °C, temperatura em que o resfriamento ao ar forneceu pior resultado. Por outro lado, o

resfriamento em água sempre produziu um material de menor grau de sensitização. Em particular, o tratamento a 950 °C seguido de resfriamento em água produziu a amostra com mais baixo grau de sensitização ( $I_r/I_a = 0,08$ ).



**Figura 1.** Curvas de DL-EPR das amostras tratadas a 950 °C e resfriadas em (a) forno; (b) ar; (c) água



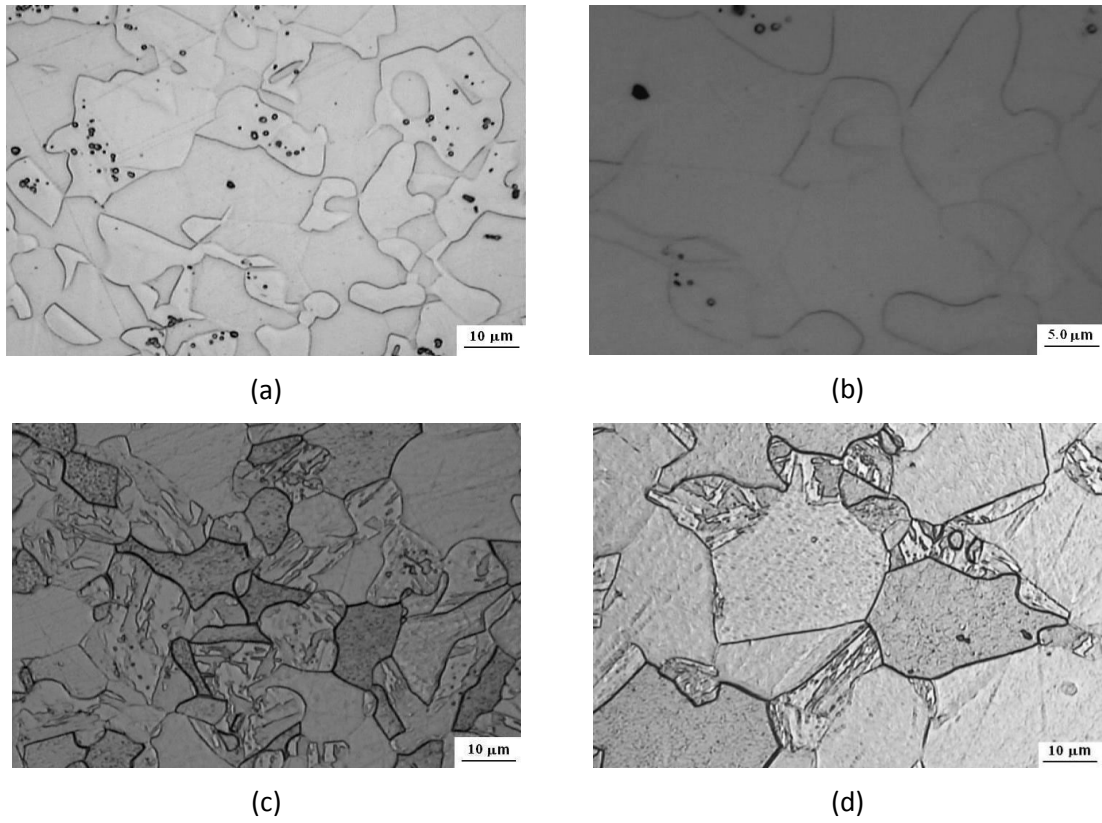
**Figura 2.** Variação do grau de sensibilização com a temperatura de tratamento e com o regime de resfriamento

As Figuras 3(a-d) apresentam a microestrutura do material tratado a 950 °C e resfriado em água. As Figuras 3(a-b) foram obtidas com ataque eletrolítico em solução 10 % de ácido oxálico, um procedimento da norma ASTM 763 – prática W.8. Carbonetos de cromo de forma esférica aparecem precipitados no interior dos grãos, enquanto os contornos encontram-se praticamente livres destas partículas. As Figuras 3(c-d) apresentam as imagens obtidas com ataque de Vilela, sendo possível observar martensita no material, esta oriunda da austenita que se formou na temperatura de tratamento. Na Figura 3(d) as regiões martensíticas são indicadas por setas.

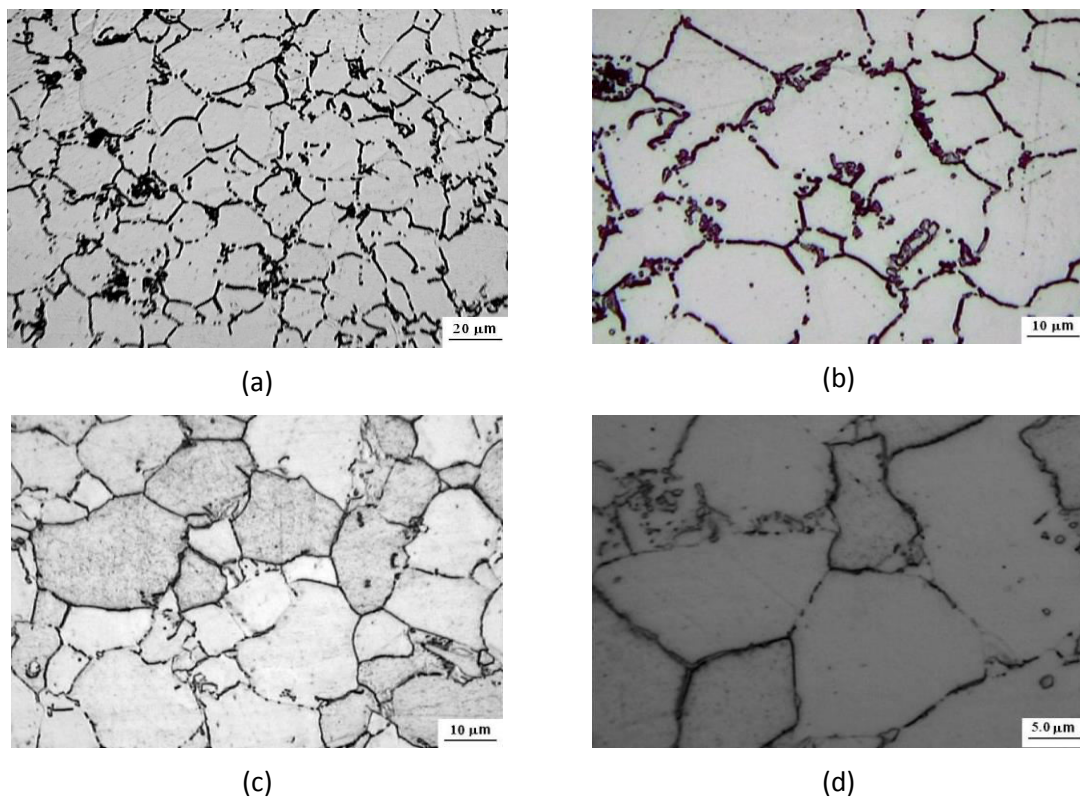
As Figuras 4(a-d) apresentam as microestruturas do aço tratado a 950 °C e resfriado lentamente ao forno. As imagens das Figuras 4(a-b) foram obtidas com ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico, e as Figuras 4(c-d) foram obtidas com ataque de

Vilela. Observa-se agora um material praticamente isento de martensita, contendo muitos carbonetos predominantemente intergranulares.

De acordo com Lippold e Kotecki, durante o resfriamento, carbonetos e nitretos de cromo devem se precipitar de forma inter ou intragranular, dependendo da taxa de resfriamento e do teor de intersticiais.<sup>1</sup> Sob altas taxas de resfriamento a precipitação intragranular é favorecida, ao passo que o resfriamento lento conduz a precipitação predominantemente intergranular. Os resultados apresentados confirmam esta tendência. Além disso, claramente, a condição de resfriamento lento foi aquela que produziu a mais alta suscetibilidade à corrosão intergranular, certamente devido à mais alta porcentagem de carbonetos precipitados e a concentração destes nos contornos de grão.



**Figura 3.** Microestrutura do material tratado a 950 °C por 1 hora e resfriado rapidamente em água: (a-b) ataque eletrolítico em ácido oxálico; (c-d) ataque de Vilela



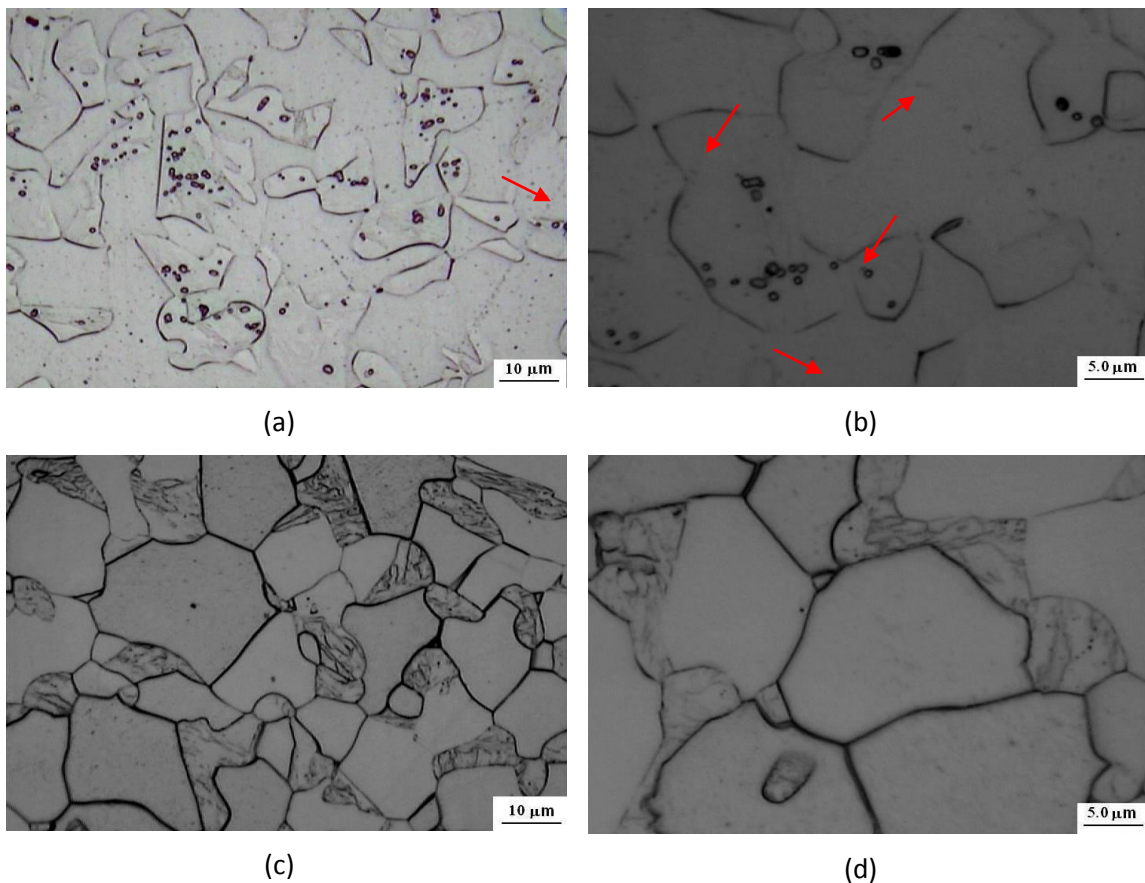
**Figura 4.** Microestrutura do material tratado a 950 °C por 1 hora e resfriado lentamente ao forno: (a-b) ataque eletrolítico em ácido oxálico; (c-d) ataque de Vilela

As Figuras 5(a-d) mostram a microestrutura do aço tratado a 950 °C e resfriado ao ar, sendo que as Figuras 5(a-b) foram obtidas com ataque eletrolítico em ácido oxálico e as demais foram obtidas por imersão em reagente de Vilela. As Figuras 5(a-b) mostram que há muitos precipitados intragranulares, porém os contornos de grão já se apresentam decorados com alguns precipitados, indicados por setas. O resfriamento ao ar, por ser mais lento do que em água, propiciou esta precipitação intergranular. Tal como a amostra tratada a 950 °C e resfriada em água, as amostras resfriadas ao ar apresentam consideráveis teores de martensita. Esta fase é bem revelada pelo ataque com reagente de Vilela,

forneendo imagens de bom contraste com a ferrita (Figuras 5(c-d)).

Analisando em conjunto a microestrutura e os resultados de DL-EPR para amostras tratadas a 950 °C, observa-se claramente que o aumento da precipitação intergranular com a diminuição da velocidade de resfriamento provoca o aumento do grau de sensitização.

O aço estudado não tem elementos estabilizantes (Ti ou Nb) e possui  $\%(C+N) = 0,093 \%$ , o que pode ser considerado elevado. O tratamento a 950 °C com resfriamento em água é o que fornece menor quantidade de carbonetos e carbonitretos intergranulares e, conseqüentemente, melhor resistência à corrosão intergranular.



**Figura 5.** Microestrutura do material tratado a 950 °C por 1 hora e resfriado ao ar: (a-b) ataque eletrolítico em ácido oxálico; (c-d) ataque de Vilela

Quando o tratamento é realizado a 900 °C, observa-se um aumento considerável dos valores de  $I_r/I_a$  para as três velocidades de

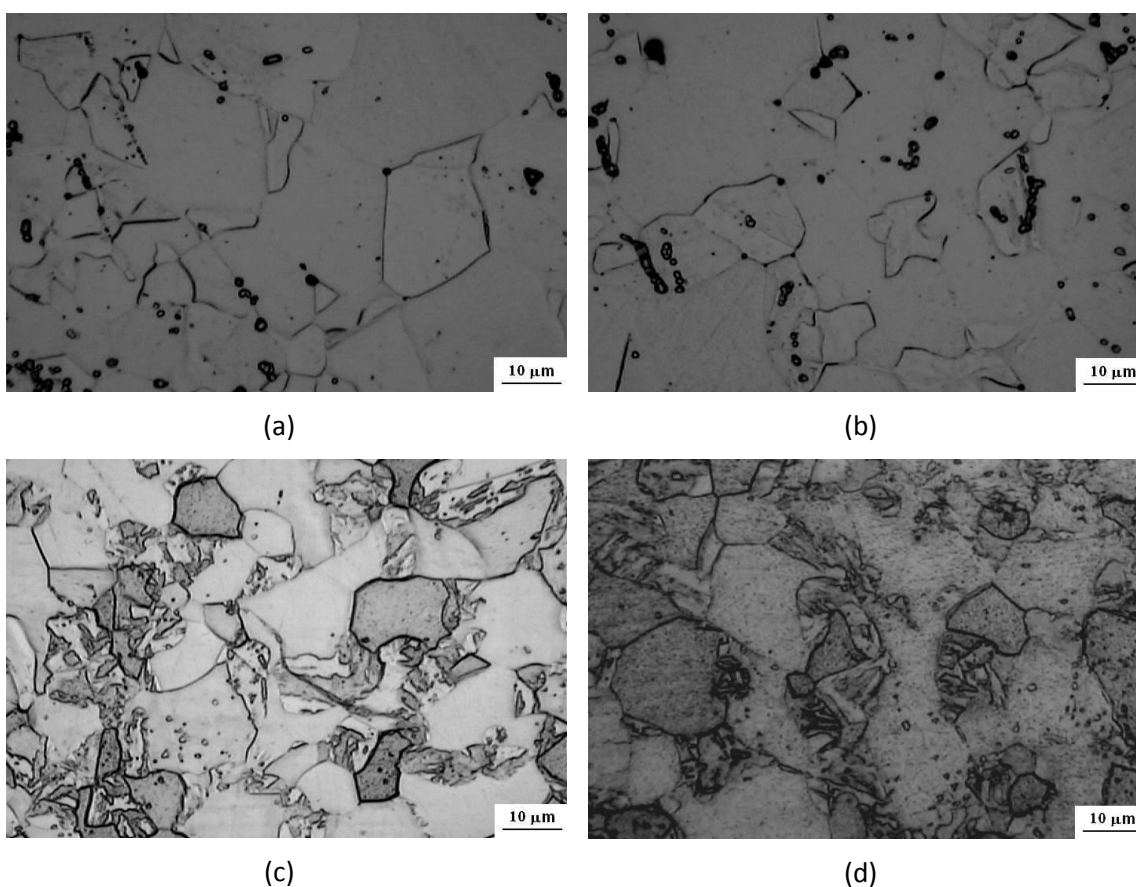
resfriamento. Em particular, a amostra resfriada rapidamente em água apresentou  $I_r/I_a$  igual a 0,290, que é bem superior ao que



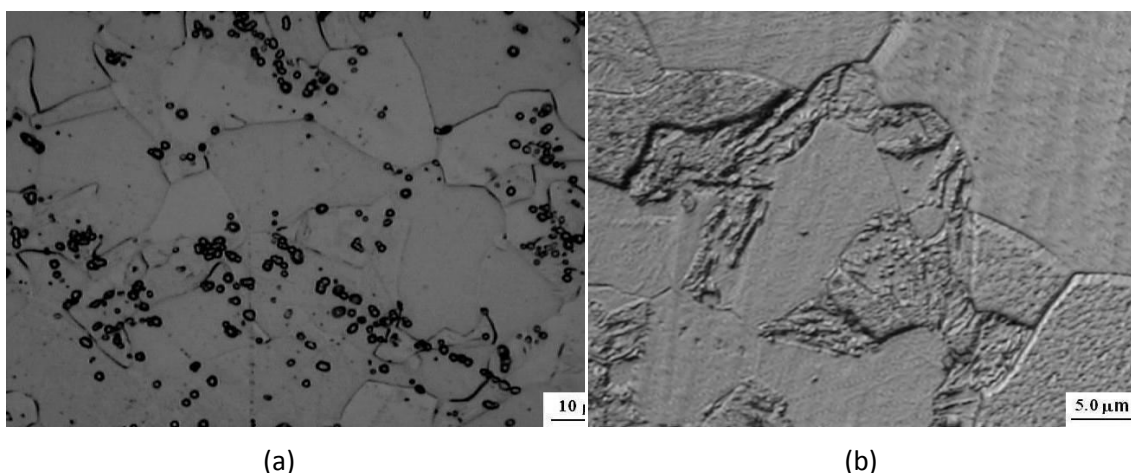
apresentou o material tratado a 950 °C e resfriado de maneira similar (0,08). As Figuras 6(a-d) apresentam a microestrutura do aço tratado a 900 °C e resfriado em água, revelada pelo ataque em solução de ácido oxálico. Comparando-se estas imagens com as Figuras 4(a-b), observa-se uma quantidade significativamente maior de carbonetos intragranulares e intergranulares do que a amostra tratada a 950 °C e resfriada em água. Como consequência destes precipitados, principalmente os intergranulares, o valor do  $I_r/I_a$  aumenta em relação à amostra tratada a 950 °C. As Figuras 6(c-d) mostram a

microestrutura revelada com ataque de Vilela, onde podem ser observadas as fases ferrita, martensita e carbonetos.

Quando o resfriamento a partir de 900 °C é realizado ao ar, a quantidade de carbonetos inter e intragranulares aumenta (Figura 7(a)), provocando o aumento da razão  $I_r/I_a$ . Além disso, a microestrutura contém ainda martensita proveniente de uma austenita que se forma em altas temperaturas, conforme mostrado na Figura 7(b).



**Figura 6.** Microestrutura do material tratado a 900 °C por 1 hora e resfriado rapidamente em água: (a-b) Ataque eletrolítico em ácido oxálico; (c-d) Ataque de Vilela. Em (d) utilizou-se ataque mais concentrado, com um tempo de imersão maior

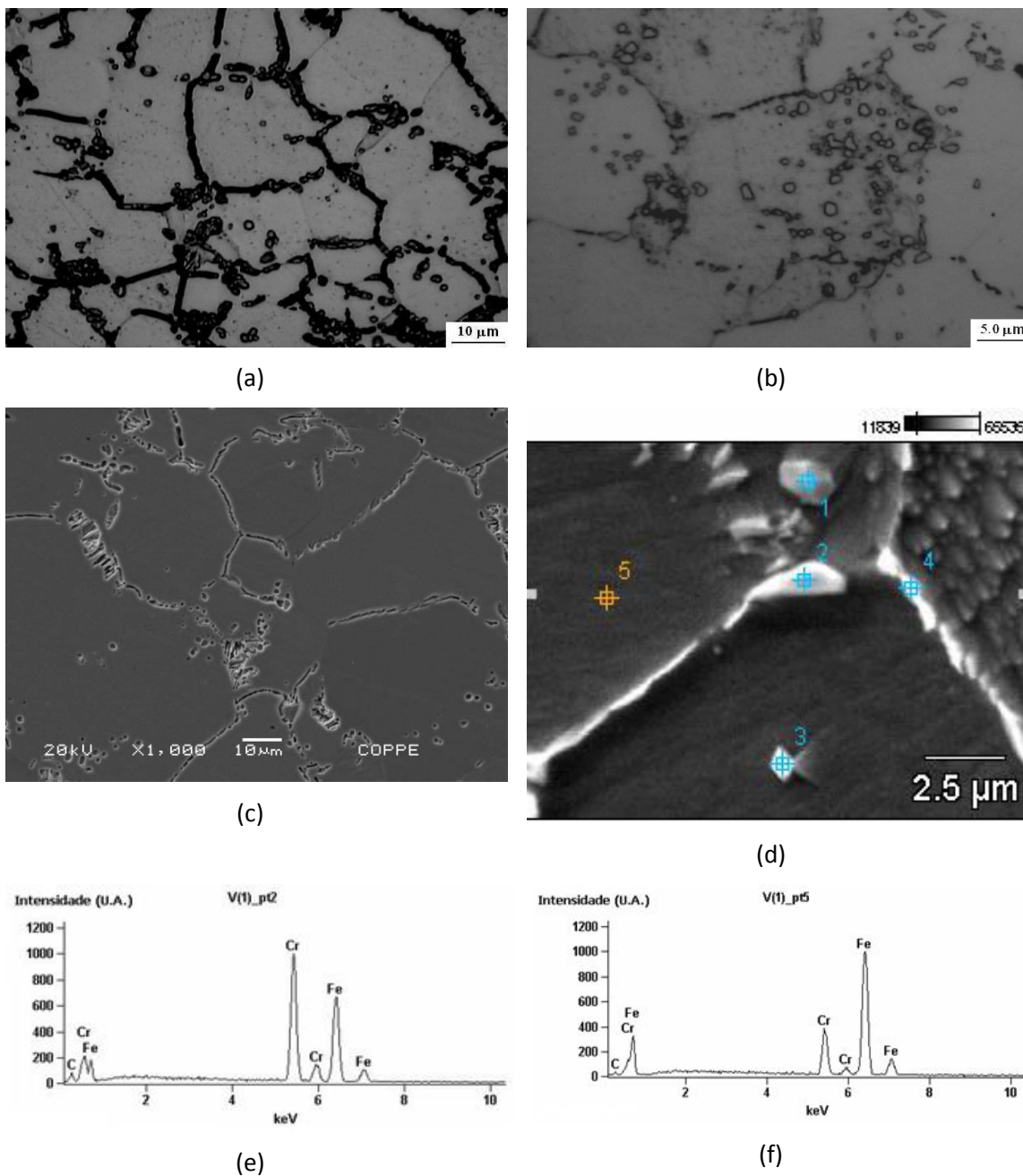


**Figura 7.** Microestruturas do material tratado a 900 °C e resfriado ao ar: (a) ataque eletrolítico em ácido oxálico; (b) ataque com reagente de Vilela

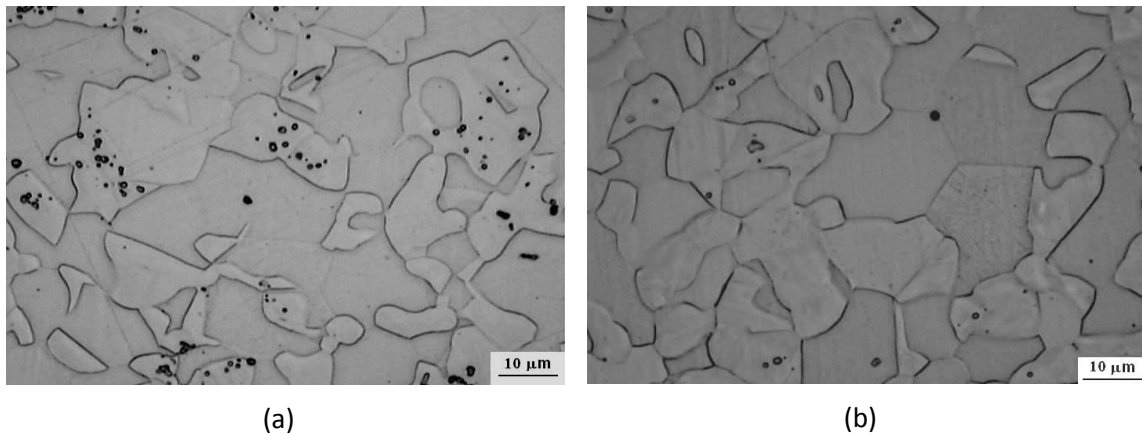
Com o resfriamento ao forno a partir de 900 °C os carbonetos intergranulares prevalecem, embora sejam também observados carbonetos intragranulares redondos (Figuras 8(a-b)). Na análise em microscópio eletrônico de varredura observam-se as valas (“ditches”) nos contornos de grão nas amostras atacadas eletroliticamente em ácido oxálico (Figura 8(c)). Analisando por EDS os carbonetos na amostra atacada com ataque de Vilela (Figura 8(d)) confirma-se o mais alto teor de cromo em relação à matriz ferrítica, como mostrado na comparação entre as Figuras 8(e) e 8(f).

Os valores de  $I_r/I_a$  das amostras tratadas a 1000 °C foram muito próximos das amostras tratadas a 950 °C exceto pela amostra resfriada em água, que apresentou um valor um pouco maior ( $I_r/I_a = 0,121$ ). As

microestruturas das amostras tratadas a 1000 °C são também muito parecidas com as amostras tratadas a 950 °C, podendo-se notar, entretanto, uma diferença sutil entre as amostras resfriadas em água a partir destas duas temperaturas. Para este regime de resfriamento, nota-se que o material tratado a 1000 °C possui uma quantidade menor de carbonetos intragranulares do que o que foi tratado a 950 °C. Uma comparação direta entre essas duas condições é feita na Figura 9. Quanto à precipitação intergranular, o material tratado a 1000 °C possui os contornos de grão mais decorados. Esta diferença, embora sutil, pode explicar o valor de  $I_r/I_a$  ligeiramente maior na amostra tratada a 1000 °C do que na amostra tratada a 950 °C.



**Figura 8.** Microestruturas e microanálise do material tratado a 900 °C e resfriado ao forno: (a) microscopia ótica, ataque eletrolítico em ácido oxálico; (b) microscopia ótica, ataque de Vilela; (c) microscopia eletrônica de varredura, ataque eletrolítico em ácido oxálico; (d) microscopia eletrônica de varredura, ataque de Vilela; (e) espectro de EDS do ponto 2 da figura (d); (f) espectro de EDS do ponto 5 da figura (d) (matriz ferrítica)



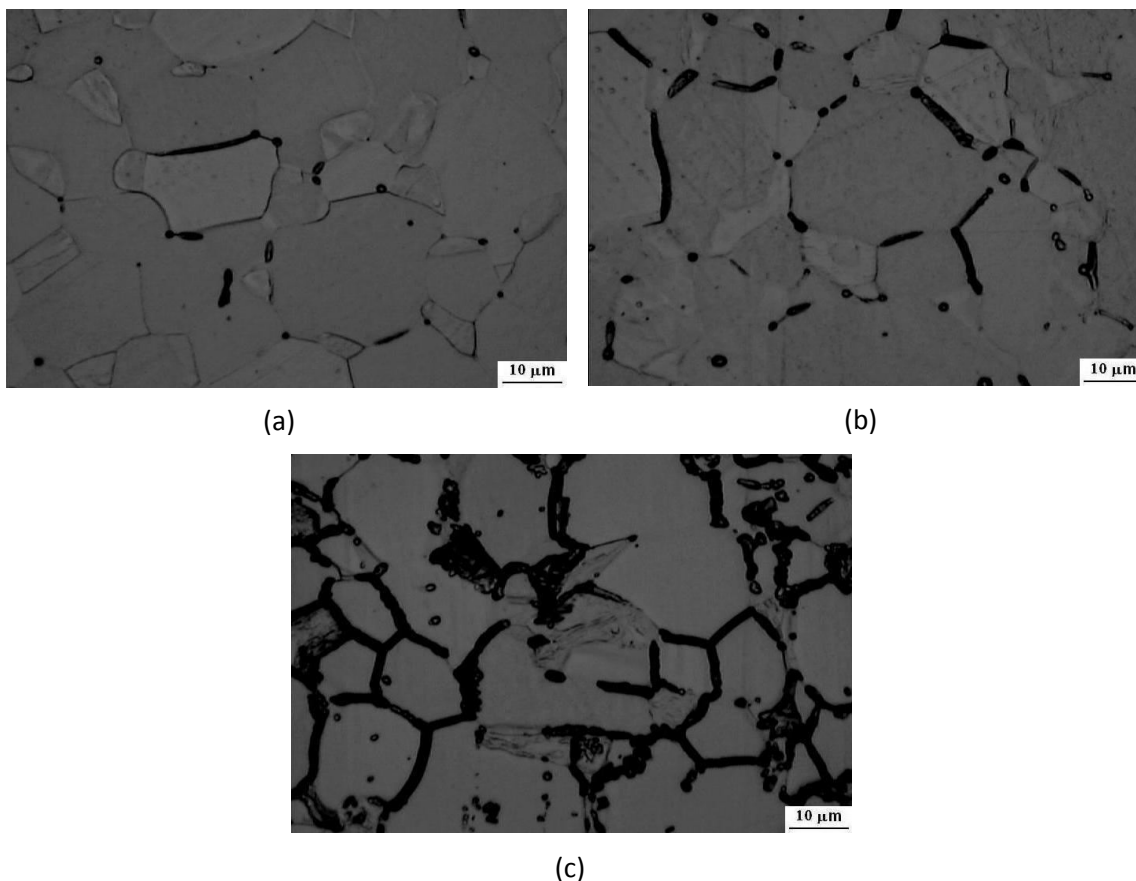
**Figura 9.** Microestruturas do material tratado a 950 °C e resfriado rapidamente em água ( $I_r/I_a=0,080$ )(a) e do material tratado a 1000 °C e resfriado em água ( $I_r/I_a=0,121$ )

Um aumento pronunciado nos valores de  $I_r/I_a$  (Figura 2) passa a ser notado nas amostras envelhecidas a 1050 °C, na comparação com as amostras envelhecidas a 950 °C e 1000 °C. As Figuras 10(a-c) apresentam as microestruturas obtidas com ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico das amostras tratadas a 1050 °C. Regiões severamente atacadas nos contornos de grão já são encontradas no material resfriado em água, tornando-se mais intenso no material resfriado ao ar. Esses fatos são condizentes com o elevado valor de  $I_r/I_a$  dessas amostras. O material tratado a 1050 °C e resfriado ao ar foi também examinado no MEV. Na Figura 11(a) o material foi atacado com ácido oxálico, que ataca os carbonetos intergranulares, deixando valas ("ditches"). Na Figura 11(b) o material foi atacado com reagente de Vilela, sendo possível observar os grãos ferríticos em contraste com os grãos austenitizados e transformados em martensita.

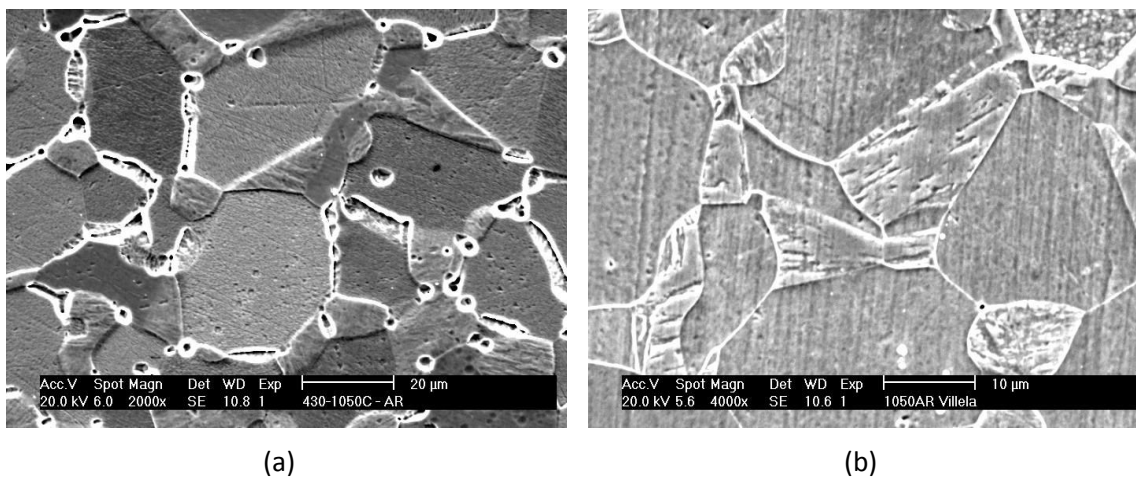
As Figuras 12(a-e) mostram as microestruturas dos aços tratados a 900 °C,

950 °C, 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C, todos resfriados ao ar. Os resultados denotam que não houve um crescimento de grãos expressivo até 1000 °C. Nas amostras tratadas a 1050 °C e 1100 °C se observam regiões de crescimento anormal de grãos.

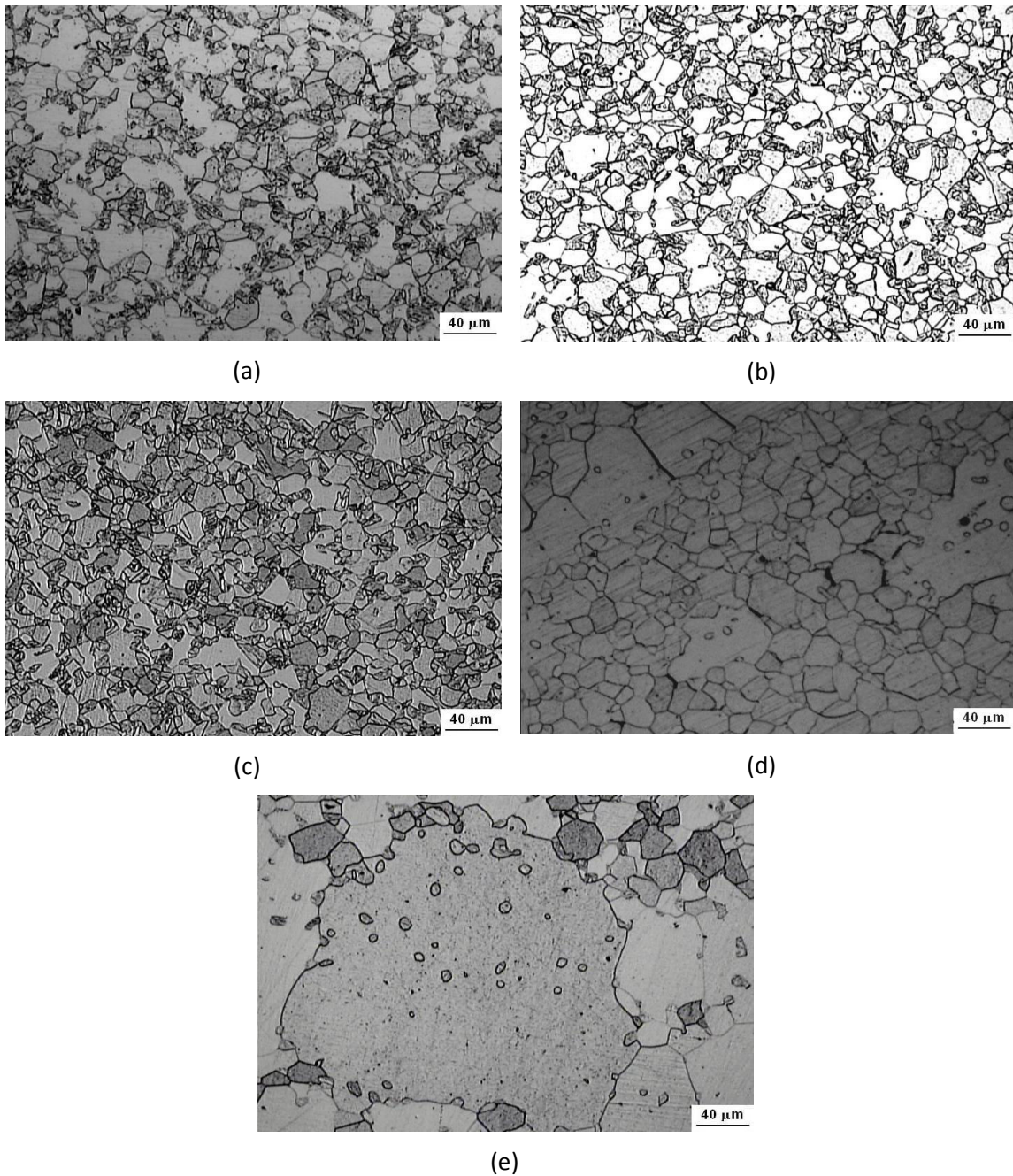
Os valores de  $I_r/I_a$  das amostras tratadas a 1100 °C foram muito próximos aos das amostras tratadas a 1050 °C, e as microestruturas observadas foram muito semelhantes, na comparação entre essas duas temperaturas de tratamento. As Figuras 13(a-c) apresentam as micrografias reveladas pelo ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico, dos materiais tratados a 1100 °C com resfriamentos em água, ao ar e ao forno, respectivamente. Mais uma vez nota-se a presença crescente de carbonetos intergranulares com a diminuição da velocidade de resfriamento. Por outro lado, as microestruturas reveladas com ataque de Vilela, mostradas nas Figuras 14(a-c)), apresentam a fase martensítica em todas as condições de resfriamento, inclusive na amostra resfriada lentamente ao forno.



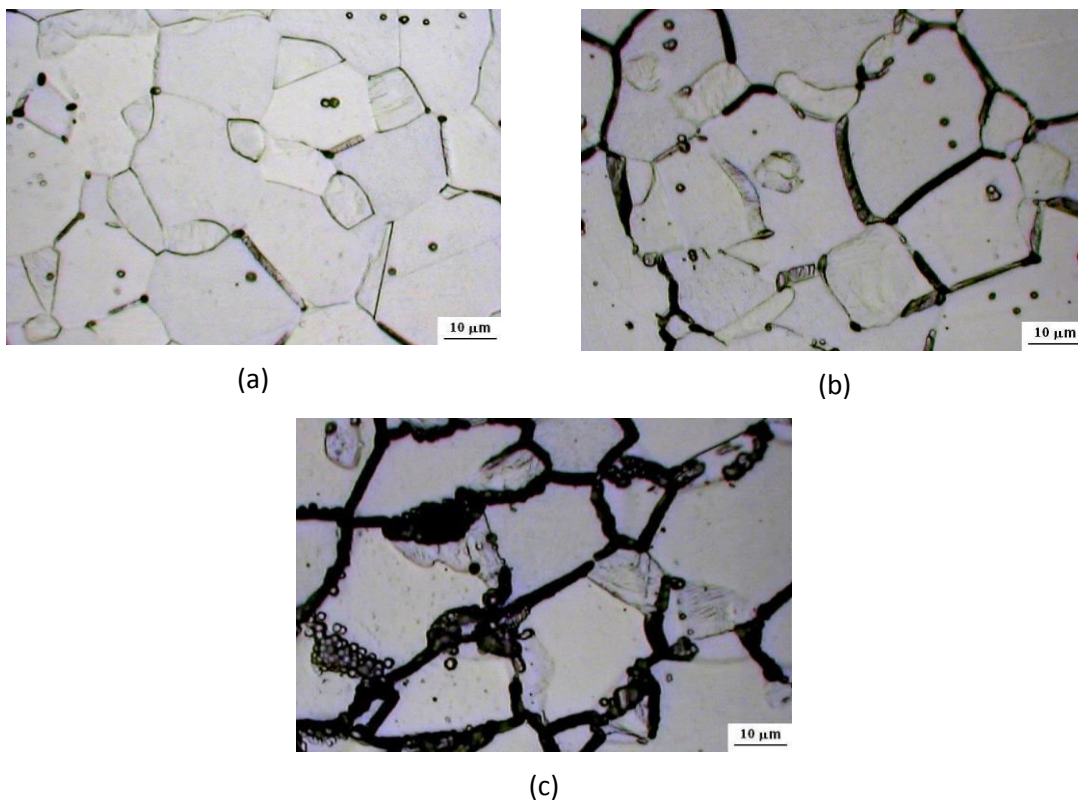
**Figura 10.** Microestruturas reveladas por um ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico das amostras tratadas a 1050 °C com resfriamento: (a) em água; (c) ao ar; (d) ao forno



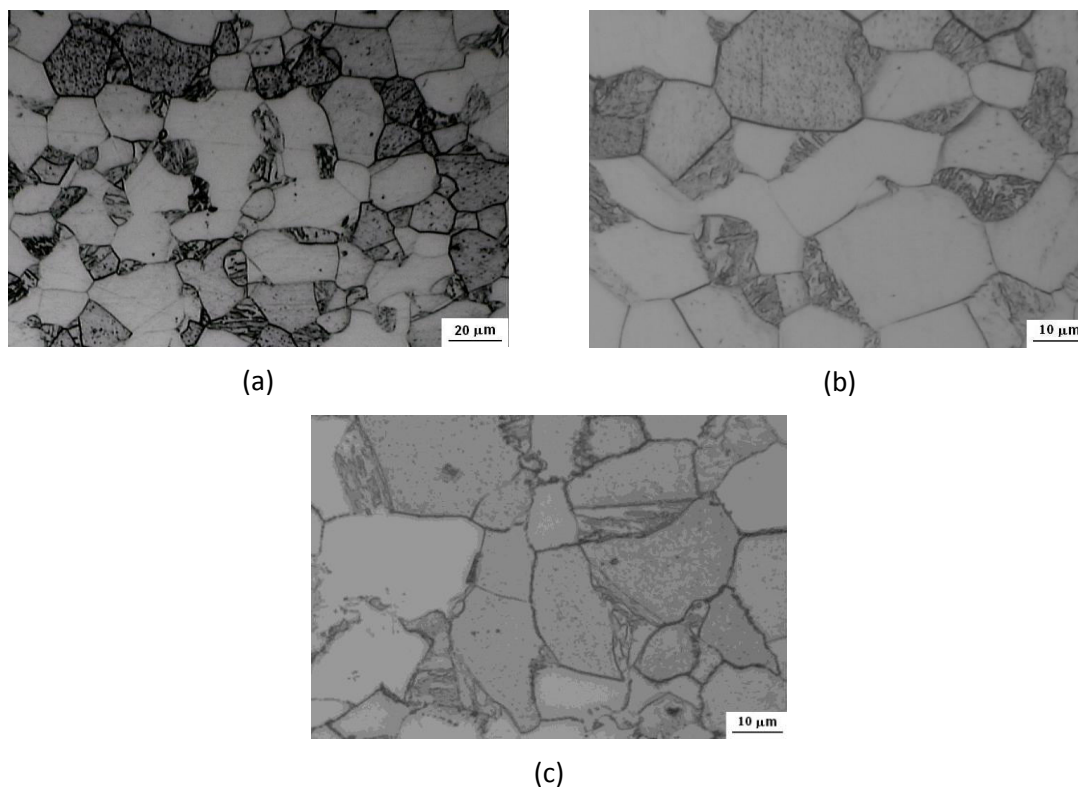
**Figura 11.** Material tratado a 1050 °C e resfriado ao ar: (a) ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico; (b) ataque com reagente de Vilela



**Figura 12.** Amostras resfriadas ao ar com relação ao crescimento dos grãos: (a) 900 °C; (b) 950 °C; (c) 1000 °C; (d) 1050 °C; (e) 1100 °C



**Figura 13.** Microestruturas reveladas com ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico das amostras tratadas a 1100 °C e resfriadas: (a) em água; (b) ao ar; (c) ao forno



**Figura 14.** Microestruturas do material tratado a 1100 °C: (a) resfriado em água; (b) resfriado ao ar; (c) resfriado ao forno

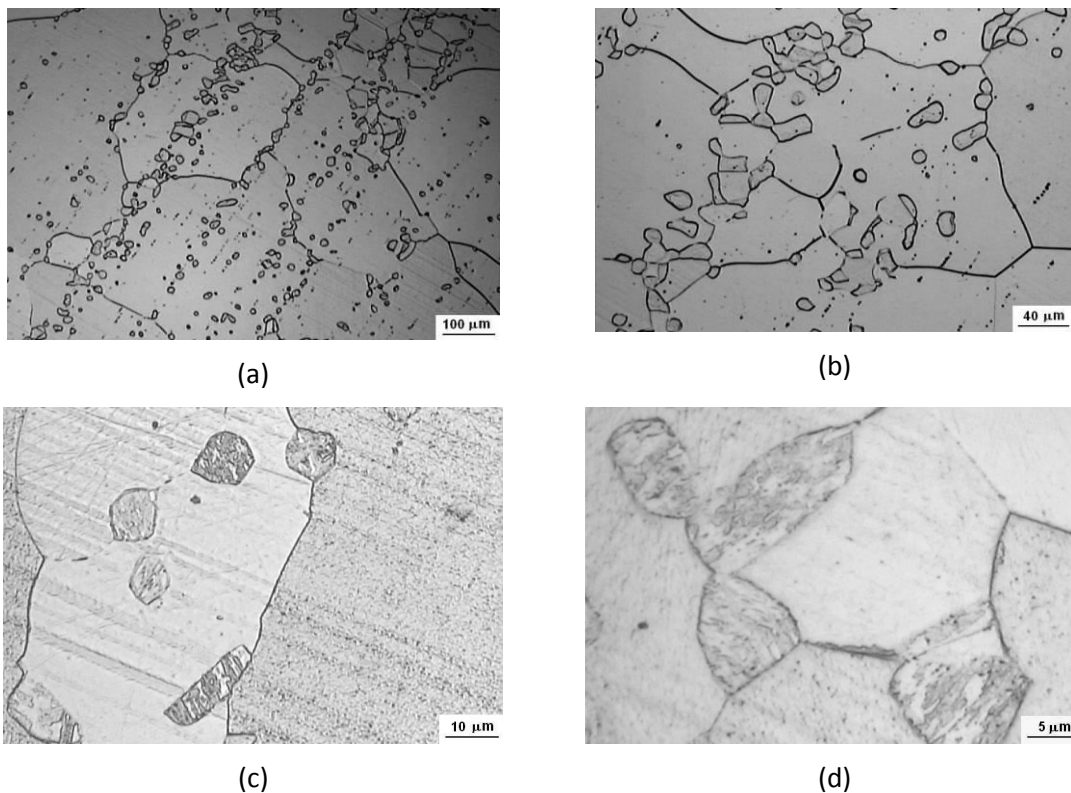
As Figuras 15(a-d) mostram as microestruturas da amostra tratada a 1150 °C e resfriada em água. As imagens obtidas com ataque de Vilela (Figuras 15(c-d)) mostram claramente que as partículas pequenas observadas nas imagens das Figuras 15(a-b) são de martensita. Os contornos dos grãos ferríticos encontram-se limpos, ou seja, isentos de carbonetos. Isto explica o grau de sensibilização significativamente menor nesta condição em relação ao material tratado a 1100 °C e resfriado em água.

As Figuras 16(a-d) mostram a microestrutura da amostra tratada a 1150 °C e resfriada ao ar. Os principais detalhes microestruturais observados são as regiões martensíticas, alguns contornos de grão contendo carbonetos, e a presença de partículas finas, provavelmente de nitreto de cromo. Essas partículas aparecem no interior dos grãos ferríticos. Na Figura 16(b) essas partículas foram realçadas pelo ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico utilizando-se um tempo elevado de ataque.

Nota-se uma região bem clara, isenta de nitretos e carbonetos, ao redor da martensita intergranular. Isto se deve à difusão dos átomos de nitrogênio e carbono para a austenita intergranular de alta temperatura, que no resfriamento se transformou em martensita.

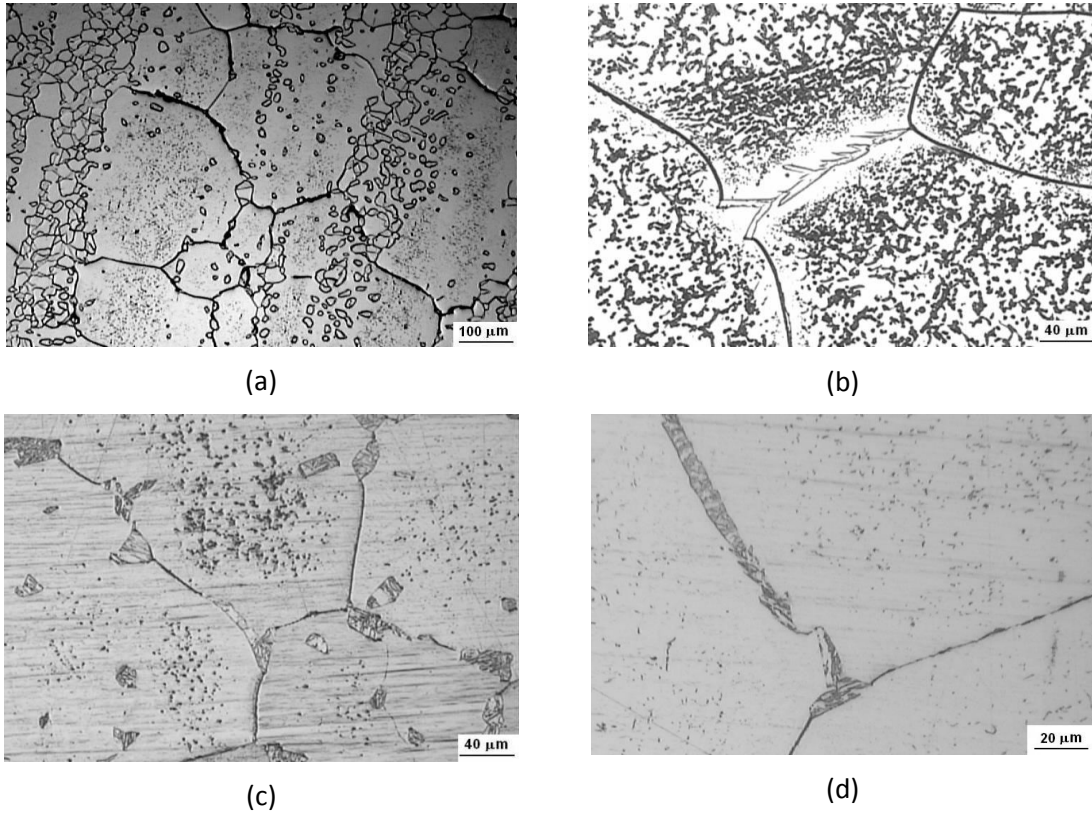
As Figuras 17(a-d) apresentam as micrografias do aço tratado a 1150 °C e resfriado ao forno. São observadas partículas de martensita, similares às presentes nas amostras resfriadas ao ar e na água. Neste caso, os contornos das partículas de martensita são mais atacados do que os próprios contornos ferrita-ferrita.

O material que foi tratado a 1150 °C e resfriado ao ar apresentou, devido aos nitretos de cromo e carbonetos de cromo intergranulares, menor resistência à corrosão intergranular do que o material tratado a 1150 °C e resfriado ao forno, invertendo a tendência observada em todas as outras temperaturas (Figura 2).

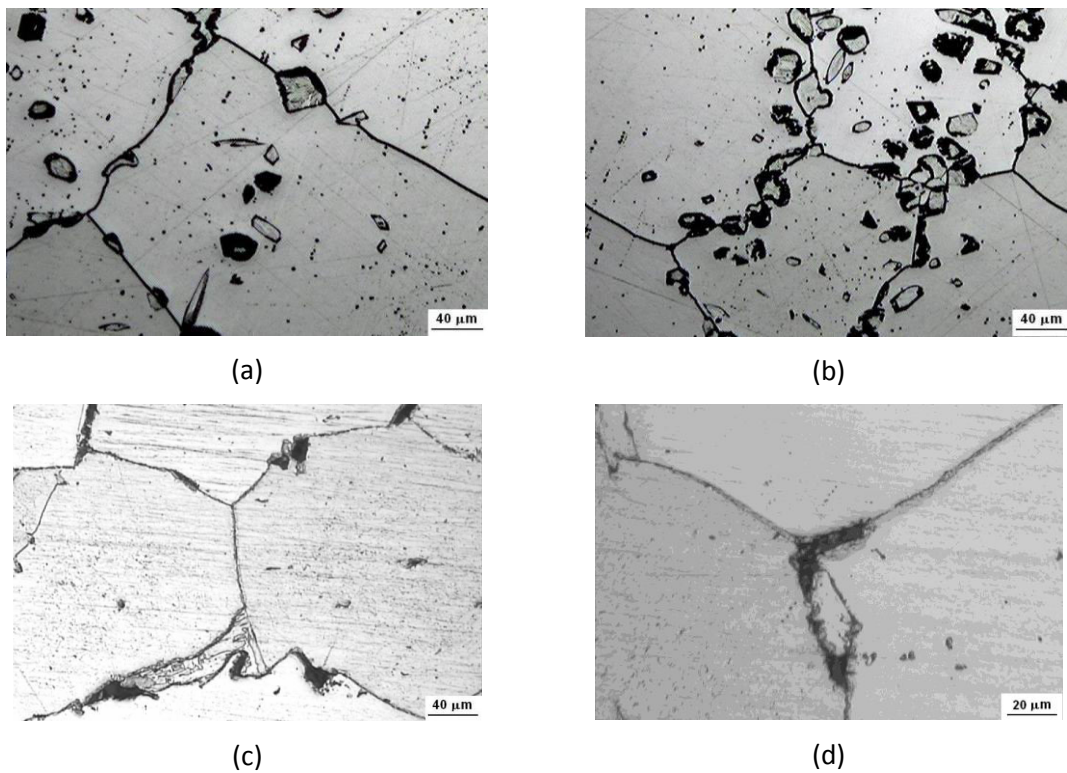


**Figura 15.** Microestruturas do material tratado a 1150 °C e resfriado em água: (a-b) ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico; (c-d) ataque de Vilela





**Figura 16.** Microestruturas do material tratado a 1150 °C e resfriado ao ar: (a-b) ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico; (c-d) ataque de Vilela

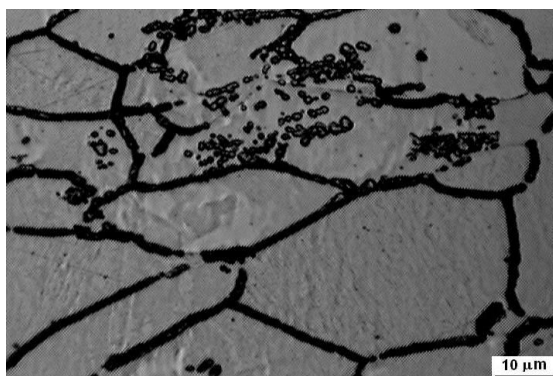


**Figura 17.** Microestruturas do material tratado a 1150 °C e resfriado ao forno: (a-b) ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico; (c-d) ataque de Vilela

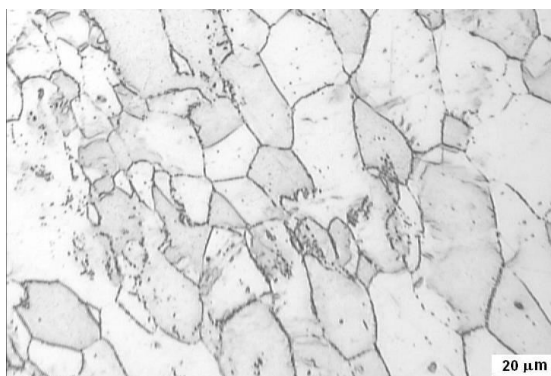
### 3.2. Suscetibilidade à corrosão intergranular do material como recebido, e das amostras tratadas a 600 °C, 700 °C e 800 °C

A Figura 18 mostra a microestrutura do material como recebido. Os grãos apresentam-se alongados, devido a um leve passe de laminação (chamado “passe de

encruamento”), que é feito após o recozimento do material. É possível observar a presença de carbonetos inter e intragranulares, porém não se observou martensita na amostra atacada com Vilela. Apesar da presença dos carbonetos intergranulares o  $I_r/I_a$  nesta condição foi de 0,290, que pode ser considerado baixo, quando comparado à outras condições experimentadas.



(a)



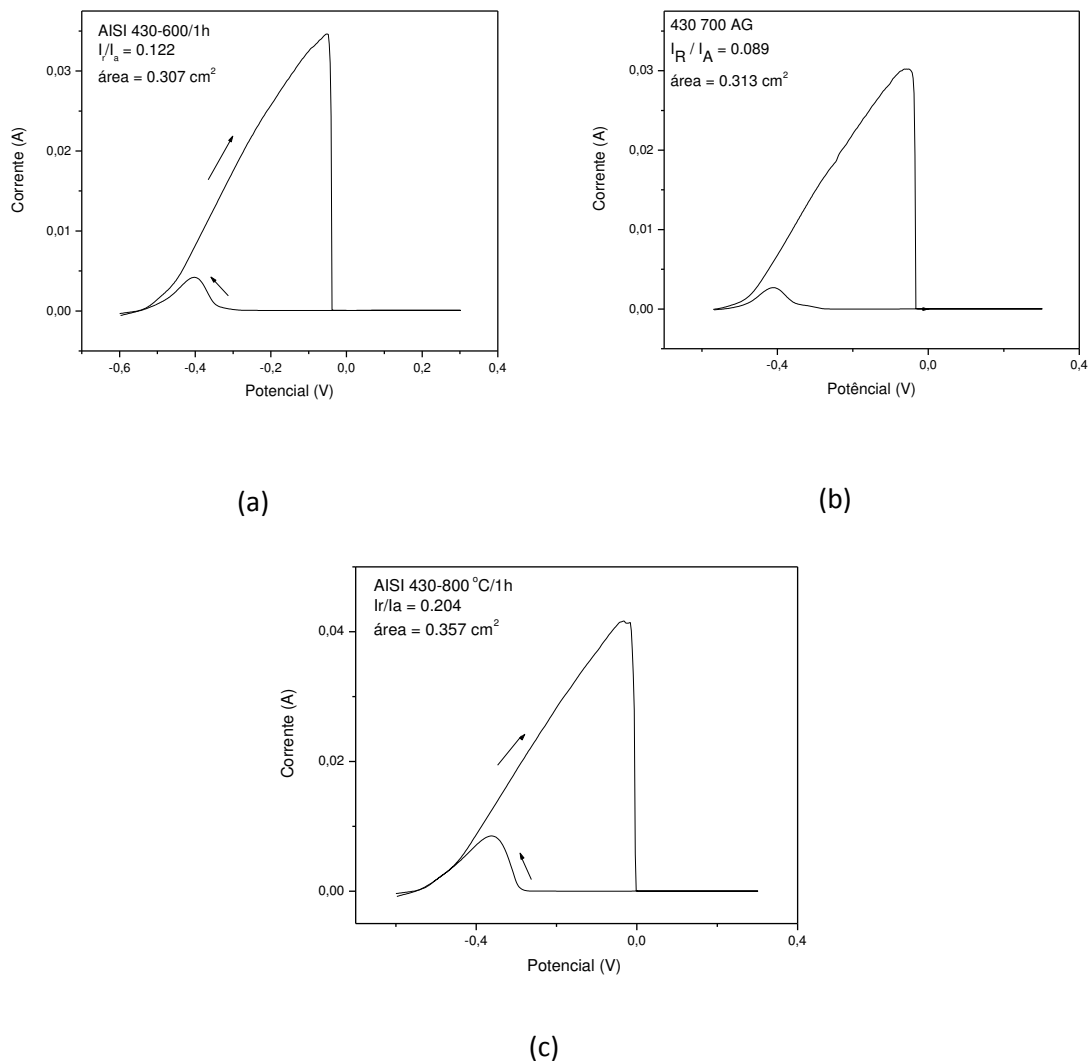
(b)

**Figura 18.** Microestrutura do material na condição como recebido: (a) ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico, (b) ataque de Vilela

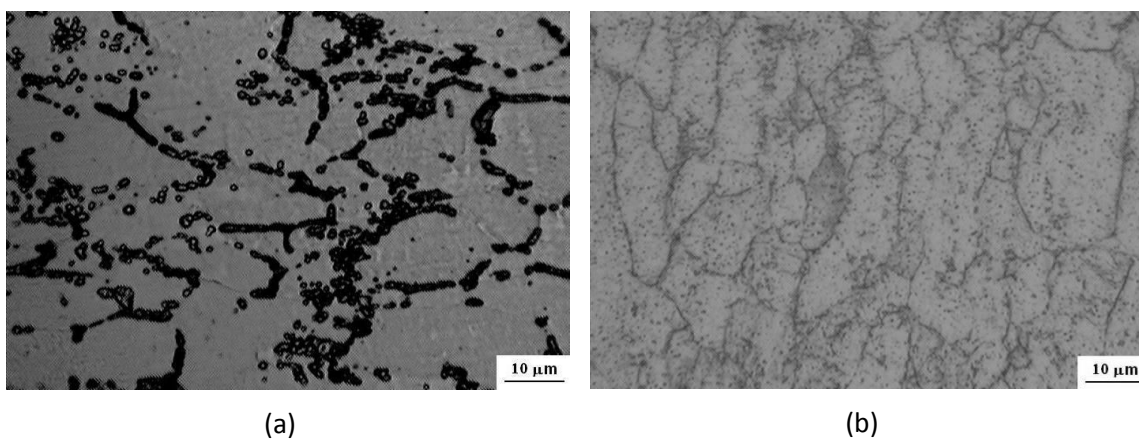
Valores mais baixos de  $I_r/I_a$  puderam ser obtidos com o reaquecimento do material nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C por 1 h (Figura 19). As Figuras 20(a-b), 21(a-b) e 22(a-b) mostram as microestruturas do material tratado nestas condições, sendo possível se observar apenas carbonetos intra e intergranulares. Não foi encontrada martensita nestas amostras.

O reaquecimento do aço a 700 °C resultou na mais alta redução do valor de  $I_r/I_a$ , dentre as amostras reaquecidas na faixa de 600 °C a

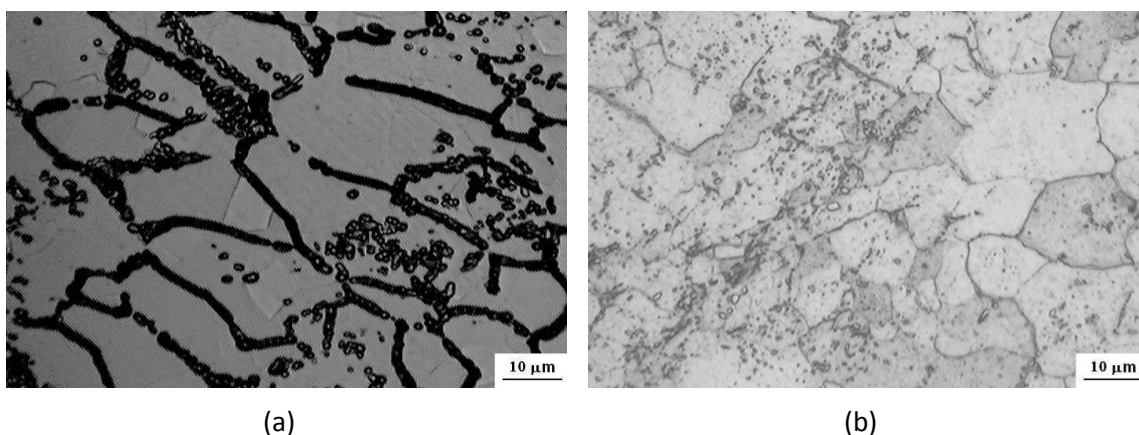
800 °C. Obtém-se uma estrutura de ferrita com carbonetos, sem martensita, com  $I_r/I_a = 0,089$ . Este valor é próximo do obtido com a amostra resfriada em água a partir de 950 °C (0,08, Figura 2), que, por outro lado, apresenta uma estrutura de martensita com poucos carbonetos intragranulares. O tratamento a 700 °C promove uma melhoria do valor de  $I_r/I_a$  porque provoca a difusão do cromo e redução dos gradientes de concentração deste elemento.



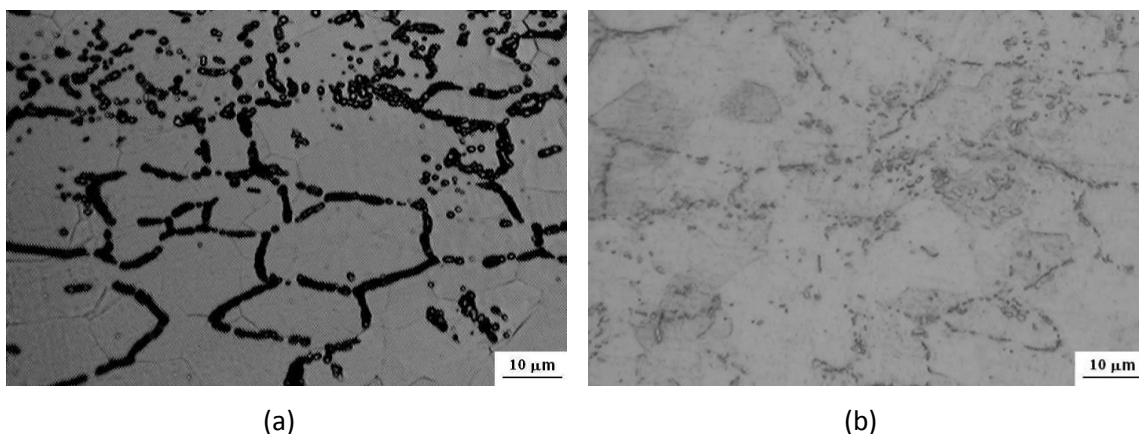
**Figura 19.** Curvas de DL-EPR do material tratado termicamente a 600 °C (a), 700 °C (b) e 800 °C (c) seguido de resfriamento em água



**Figura 20.** Microestrutura do material tratado a 600 °C resfriado em água: (a) ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico, (b) ataque de Vilela



**Figura 21.** Microestrutura do material tratado a 700 °C resfriado em água: (a) ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico, (b) ataque de Vilela



**Figura 22.** Microestrutura do material tratado a 800 °C resfriado em água: (a) ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico, (b) ataque de Vilela

### 3.3. Resistência à corrosão por pites

Os ensaios de corrosão por pites em solução  $0,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$  foram realizados em algumas amostras tratadas na faixa de 900 °C a 1150 °C, notadamente nas amostras de melhor e pior desempenho nos ensaios de PERC (ou DL-EPR). As amostras tratadas a 600 °C, 700 °C e 800 °C, e a amostra na condição de recebimento foram também ensaiadas. Os resultados dos potenciais de pites são mostrados na Tabela 3 para a amostra como recebida (CR) e tratadas termicamente com resfriamento na água (AG) e no forno (FN) em diversas condições. Na condição de recebimento o material apresenta um

potencial de pites muito baixo e similar ao das amostras severamente sensibilizadas. A amostra tratada a 950 °C e resfriada em água, que apresentou mais baixo grau de sensibilização (0,079), foi também a que apresentou mais elevado potencial de pites ( $0,757 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ), ou seja, nesta condição de processamento o material atinge sua melhor resistência à corrosão na comparação com as outras condições testadas. Em contraste, na condição de envelhecimento a 700 °C por 1 h, onde também se obteve um grau de sensibilização baixo (0,089), o potencial de pites foi relativamente baixo ( $0,428 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ). Por fim, são também interessantes as condições de envelhecimento a 600 °C por 1 hora (com  $I_r/I_a = 0,122$  e  $E_{\text{pite}} = 0,720 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ) e de tratamento a 1000 °C com resfriamento em

água (com  $I_r/I_a = 0,121$  e  $E_{\text{pite}} = 0,634 V_{\text{SCE}}$ ). Nas condições de resfriamento ao forno, os menores valores de potencial de pites foram obtidos.

**Tabela 3.** Valores dos potenciais de pite (em relação ao eletrodo de calomelano saturado ( $V_{\text{SCE}}$ )) encontrados para algumas condições selecionadas

Amostra	$E_{\text{pite}} (V_{\text{SCE}})$	$I_r/I_a$
CR	0,320	0,290
600 °C-AG	0,720	0,122
700 °C -AG	0,428	0,089
800 °C-AG	0,531	0,204
950 °C-AG	0,757	0,079
1000 °C-AG	0,634	0,121
900 °C-FN	0,362	0,676
1000 °C-FN	0,253	0,558
1050 °C-FN	0,301	0,584

#### 4. Conclusões

O estudo realizado sobre a influência dos tratamentos térmicos na microestrutura e resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 430 não-estabilizado permitiu obter as seguintes conclusões:

- De maneira geral, a suscetibilidade à sensitização do aço AISI 430 aumentou com a diminuição da velocidade de resfriamento, no comparativo entre resfriamento a água, ar e forno, para as amostras tratadas na faixa de 900 °C a 1150 °C;

- Os tratamentos a 950 °C forneceram os melhores resultados. A amostra resfriada em água a partir desta temperatura apresentou o menor valor do grau de sensitização  $I_r/I_a$  (0,079);

- As amostras resfriadas em água e ao ar, em todas as temperaturas testadas, apresentaram a fase martensítica. Com o aumento da temperatura de tratamento, a martensita foi também obtida com resfriamento ao forno (1100 °C e 1150 °C);

- Nas amostras tratadas entre 900 °C e 1150 °C, em geral, o aumento da relação  $I_r/I_a$

foi favorecido pela precipitação intergranular de carbonetos de cromo. Estes precipitados são encontrados em maior quantidade nas amostras resfriadas ao forno, exceto na temperatura de 1150 °C;

- A amostra tratada a 1150 °C e resfriada ao forno apresentou grau de sensitização menor do que o material resfriado ao ar, contrariando a tendência geral. A análise da microestrutura mostrou que o material resfriado ao forno apresentou quantidade menor de carbonetos e carbonitretos intra e intergranulares;

- As amostras com menor valor de  $I_r/I_a$  (950 °C /água e 1000 °C/água) apresentaram potenciais de pites bem mais elevados do que amostras com  $I_r/I_a$  mais elevado (950 °C/forno e 1000 °C/forno);

O material como recebido apresentou  $I_r/I_a = 0,290$  e microestrutura de carbonetos inter e intragranulares. Tratamentos a 600 °C/1 h, 700 °C/1 h e 800 °C/1 h a partir desta condição inicial reduziram o valor de  $I_r/I_a$ . Esta redução foi maior na temperatura de 700 °C, onde se obteve  $I_r/I_a = 0,089$ . Neste caso, estes tratamentos promovem a difusão do cromo e assim reduzem a suscetibilidade à

corrosão intergranular da liga; os tratamentos a 600 °C/1 h, 700 °C/1 h e 800 °C/1 h a partir da condição inicial também promoveram uma melhoria no que diz respeito a corrosão por pites. Em especial, a amostra tratada a 600 °C foi a que apresentou o melhor resultado, sendo o seu potencial de pite igual a 0,720 V<sub>SCE</sub>.

## Agradecimentos

---

Os autores agradecem a CAPES, PROPPI-UFF e FAPERJ (Processo E-26/102.971/2012) pelo auxílio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Lippold, J. C.; Kotecki, D. J.; *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, 1a. ed., Wiley-Interscience, 2005.
- <sup>2</sup> Cihal, V. *Intergranular corrosion of steels and alloys (Materials Science Monographs)* Vol. 18, Elsevier Science Publishing Company: New York, 1984.
- <sup>3</sup> Nakamishi, H.; Sato, K.; Miyata, Y.; Kimura, M.; Masamura, K. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 309. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> Angelini, E.; De Benedetti, B.; Rosalbino, F. *Corros. Sci.* **2004**, *46*, 1351. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Tavares, S. S. M.; Moura, V.; Costa, V. C.; Da Silva, M. J. R.; Pardal, J. M. *Mater. Charact.* **2009**, *60*, 573. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Lopez, N.; Cid, M.; Puiggali, M.; Azkarate, I.; Pelayo, A. *Mater. Sci. Eng., A* **1997**, *229*, 123. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Norma ASTM G-61-86, **2009**. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Norma ASTM A763-93, **2009**. Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in ferritic stainless steels". [[CrossRef](#)]