

Estudo do revenido na sensitização da camada martensítica de nitrogênio formada no aço AISI 409 após SHTPN

Tempering study at nitrogen martensitic layer sensitization formed on steels AISI 409 after SHTPN

RESUMO

Pedro Victorio Caetano Abrantes de Quadros
pedroquadros@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Paulo César Borges
pborges@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Elisiane Maria Berton
saneberton@yahoo.com.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Este trabalho consistiu no estudo da corrosão intergranular do aço AISI 409 tratado por SHTPN, têmpera e revenimento pela técnica de DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation*) para avaliar seu grau de sensitização, que é dado pela razão entre a densidade de corrente catódica pela anódica, obtida pelas curvas de corrosão, e pela razão entre a densidade de carga catódica pela anódica levando em consideração o tamanho de grão. As temperaturas de revenido estudadas foram 240°C, 440°C e 640°C. Os resultados indicam que ocorreu sensitização nos contornos de grão da austenita que originou a martensita, sendo que, quanto maior a temperatura de revenido, maior foi a sensitização, devido à precipitação de nitretos nos contornos de grãos.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão intergranular. DL-EPR. Grau de sensitização.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

This research consists in the study of intergranular corrosion of steel AISI 409 treated by SHTPN, quenching and tempering by the technique of Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (DL-EPR) to evaluate its degree of sensitization, which is given by the ratio between anodic current density by cathodic current density, and by the ratio between anodic charge density by cathodic charge density considering the number of grain size. The tempering temperatures studied were 240°C, 440°C and 640°C. Results indicated that occurred sensitization on grain boundaries of the austenite that gave rise to martensite, and higher the tempering temperature, more aggressive was the sensitization due to nitrides precipitation on grain boundaries.

KEYWORDS: Intergranular corrosion. DL-EPR. Degree of sensitization.

INTRODUÇÃO

O aço ferrítico AISI 409 possui diversas aplicações no setor industrial. Logo, melhorar sua resistência à corrosão pode aumentar sua vida útil e seu campo de aplicações, portanto será estudada a corrosão intergranular que esse aço sofre quando é adicionado nitrogênio em sua superfície.

Segundo Pinedo e Magnabosco (2015), a adição de nitrogênio na superfície do aço, processo conhecido como nitretação, concede benefícios como o aumento da resistência à corrosão, à fadiga e ao desgaste. Dentre diversas maneiras de nitretação, pode-se citar a líquida, a gasosa ou por plasma. Esta última apresenta vantagens devido a viabilidade do controle da microestrutura da camada nitretada, uma vez que os parâmetros de tempo, temperatura e os gases utilizados estejam bem definidos. A técnica usada neste trabalho foi a de SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*), que consiste em, primeiramente, adicionar uma fina camada rica em nitrogênio na superfície do material por meio da nitretação por plasma, e depois solubilizá-la para a formação de uma espessa camada devido a difusão que ocorre durante o tratamento térmico de têmpera (REIS; PANDOLFO, 2015). Portanto, essa técnica tem por vantagem o aumento da dureza superficial sem perda da resistência à corrosão (BERTON *et al.*, 2017).

Um dos tipos mais danosos de corrosão é a intergranular. De modo geral, ela leva à precipitação dos elementos de liga de preferência na região dos contornos de grão, o que acarreta a precipitação de carboneto de cromo nos contornos, provocando empobrecimento de cromo na matriz (VALOSIO *et al.*, 2013).

Conforme Zanetic e Falleiros (2001), para os ensaios de corrosão intergranular, geralmente é usada a técnica de imersão. Entretanto, ao buscar uma maior rapidez, eles podem ser feitos com técnicas eletroquímicas como a de SL-EPR (*Single Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation*), mas esta técnica necessita de polimento até 1 μ m. Serna-Giraldo (2006) cita outro método eletroquímico, o DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation*), que apresenta maior reprodutibilidade e exige somente lixamento até a granulometria #100. Dessa forma, o DL-EPR foi optado para o estudo.

Sendo assim, esse estudo tem por objetivo avaliar, por meio da técnica de DL-EPR, o grau de sensitização, o qual leva à corrosão intergranular, da camada martensítica de nitrogênio formada pelo processo de SHTPN sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 409 tratado posteriormente por têmpera e revenimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O aço inoxidável usado foi o ferrítico AISI 409. Ele foi obtido da empresa Jatinox como chapas laminadas com espessura de 5 mm. Sua composição obtida por espectrometria de absorção atômica está na Tabela 1 (BERTON *et al.*, 2017).

Tabela 1 – Composição química (em porcentagem) do aço inoxidável ferrítico AISI 409

Elementos (% massa)									
Elemento	C	Cr	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	P	Ti
Medida	0,001	10,8	0,041	0,023	0,20	0,053	0,32	0,033	0,215

Fonte: Berton et al. (2017).

A técnica SHTPN é realizada em duas etapas. Primeiramente realiza-se uma nitretação por plasma, para formar uma camada rica em nitrogênio sobre a superfície, e na sequência as amostras são submetidas a uma solubilização. Para a nitretação por plasma foi necessária a limpeza superficial das amostras, que se deu em uma temperatura de $160 \pm 10^\circ\text{C}$, com uma tensão de 400V, pressão igual a $1,5 \pm 0,2\text{Torr}$, durante 1 hora em uma atmosfera gasosa de H_2 . Em seguida foi feita a nitretação, com uma temperatura de $510 \pm 10^\circ\text{C}$, tensão de 600V, pressão igual a $3 \pm 0,2\text{Torr}$, com duração de 2 horas em uma atmosfera constituída por 80% N_2 e 20% H_2 . Depois a camada rica em nitrogênio foi solubilizada na temperatura de 1100°C por 1 hora sob vácuo e com pressão superior a pressão ambiente.

Para o refino de grão, as amostras passaram pelo tratamento térmico de têmpera a 1050°C , por um período de 30 minutos. Depois as peças foram revenidas nas diferentes temperaturas de $240 \pm 10^\circ\text{C}$ (R240), $440 \pm 10^\circ\text{C}$ (R440) e $640 \pm 10^\circ\text{C}$ (R640) por 1 hora, com o propósito de aliviar as tensões residuais resultantes dos processos anteriores. Além disso, amostras do aço AISI 409 em seu estado de fornecimento foram envelhecidas a $640 \pm 10^\circ\text{C}$ (EF) por uma de 1 hora.

Após o revenimento, as peças foram retificadas, onde foram retirados $150\mu\text{m}$ da superfície. Depois as amostras foram caracterizadas metalograficamente, onde foram lixadas desde a lixa #220 até #600, e, por fim, limpadas com álcool.

As peças foram submetidas a testes de corrosão intergranular por meio do método de DL-EPR. Para a realização dos ensaios utilizou-se uma célula eletroquímica com uma região de contato de diâmetro igual a 8 mm (BERTON *et al.*, 2017). Os eletrodos usados foram o contra-eletrodo de grafite, o de referência de prata-cloreto de prata e a própria amostra, que atuou como eletrodo de trabalho. A solução utilizada foi o H_2SO_4 (ácido sulfúrico) 0,5mol/L, em um volume de 80ml em cada teste. Os parâmetros usados no software eletroquímico PStace para a técnica de DL-EPR estão de acordo com a norma ISO 12732 (2008). As amostras passaram por um pré-tratamento por 180s com uma tensão de -0,3V. O tempo de OCP (*Open-Circuit Potential*) foi de 300s. As peças foram submetidas a testes de corrosão intergranular pelo método DL-EPR com velocidade de varredura de $1,67\text{mV/s}$ (6V/h) até a região de passivação (0,6 V).

Foi feita micrografia óptica na lente 100x da região atacada de cada amostra para avaliar a diferença da sensitização dos contornos de grãos.

Por meio das curvas dos ensaios de corrosão, obteve-se os valores dos picos das correntes de reativação (I_r) e ativação (I_p) do gráfico da corrente pelo potencial, e os valores das cargas durante a reativação (Q_r) e ativação (Q_p) do gráfico da carga pelo tempo. Foi possível analisar o grau de sensitização (DOS) (*Degree of Sensitization*) do aço. Para uma análise rápida, é possível realizar a divisão direta de I_r por I_p :

$$\text{DOS} = \left(\frac{I_r}{I_p}\right) \quad (1)$$

Porém, vale lembrar que a norma ISO 12732 (2008) afirma para grãos sensitizados, deve-se considerar o número de tamanho de grão (G). Logo, foi usada a Equação 2, fornecida pela norma, que faz o uso do G e das cargas Q_r e Q_p :

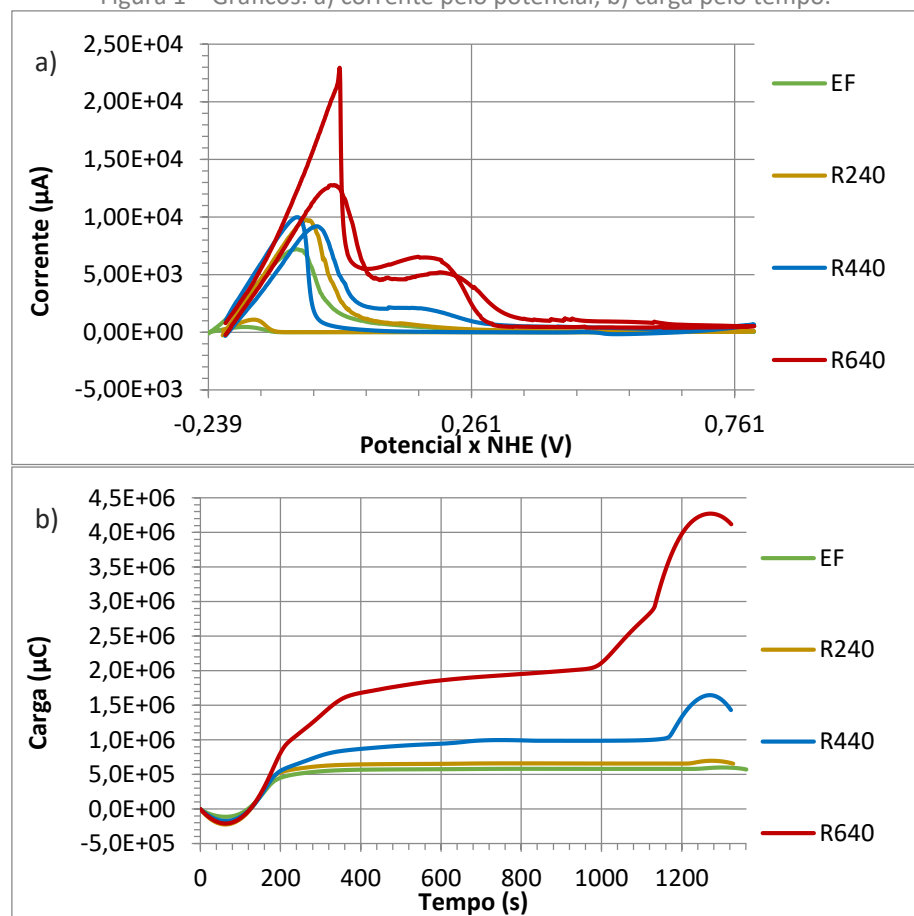
$$\text{DOS} = \left(\frac{Q_r}{Q_p}\right) \text{GBA} = \frac{Q_r}{Q_p \times 10^{-3} \times \sqrt{2G+5}} \quad (2)$$

Para a obtenção do número de tamanho de grão (G), foi feita a medição da área dos grãos. Então foi obtido o valor aproximado do tamanho de grão ASTM por meio de interpolação com os dados da norma ASTM E112 (2013).

RESULTADO E DISCUSSÕES

Para a análise do DOS, os valores das cargas e correntes, retirados dos gráficos das curvas da Figura 1, e o número de tamanho de grão estão na Tabela 2.

Figura 1 – Gráficos: a) corrente pelo potencial, b) carga pelo tempo.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 – Valores do cálculo do grau de sensitização

	I_r (mA)	I_p (mA)	$\frac{I_r}{I_p}$	G	Q_r (C)	Q_p (C)	$\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)$ GBA
EF	0,447	7,189	0,062	7	-0,008	0,577	-0,217
R240	1,078	9,737	0,111	7	-0,001	0,655	-0,024
R440	9,972	9,185	1,086	7	0,457	0,972	7,346
R640	22,954	12,770	1,797	7	2,223	1,896	18,312

Fonte: Autoria própria.

Para EF e R240, os valores de $\left(\frac{I_r}{I_p}\right)$ e $\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)$ GBA foram baixos. Além disso, é notável que quanto maior a temperatura de revenimento, maior foram os resultados das Equações 1 e 2, como pode ser observado para R440 e R640. Isso

também pode ser visto nos gráficos da Figura 1, onde, com o aumento da temperatura, houve um aumento na densidade de corrente e de carga.

Para comparação, a ISO 12732 (2008) fornece uma tabela com os valores da Equação 2 para a classificação do grau de sensitização do aço. Segundo a norma, se o resultado for menor que 5, o aço não está sensitizado, se estiver entre 5 e 20, está parcialmente sensitizado e se for superior a 20, está sensitizado. A Tabela 3 indica o grau de sensitização do aço estudado de acordo com os valores da norma.

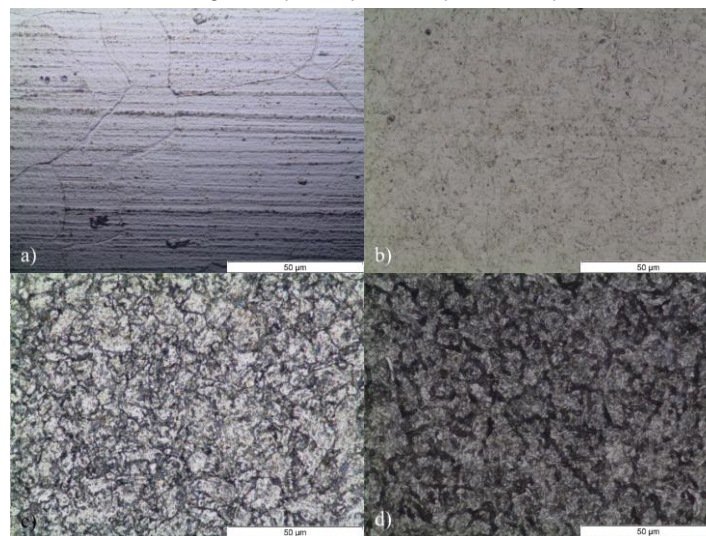
Tabela 3 – Grau de sensitização de acordo com o $\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)$ GBA

	$\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)$ GBA	Classificação
EF	- 0,217	Não sensitizado
R240	- 0,024	Não sensitizado
R440	7,346	Parcialmente sensitizado
R640	18,312	Parcialmente sensitizado

Fonte: Autoria própria.

A microscopia óptica foi feita para comparar as regiões atacadas após os ensaios de corrosão. Por meio da Figura 2 foi possível avaliar a influência das temperaturas de revenido na corrosão intergranular do aço, com relação à EF.

Figura 2 – Micrografia óptica do aço inoxidável ferrítico AISI 409 após ensaio de corrosão nas condições: a) EF, b) R240, c) R440 e d) R640



Fonte: Autoria própria.

Nota-se que, quanto maior foi a temperatura usada no revenimento, maior foi a intensidade da corrosão intergranular nas amostras, devido à maior precipitação de cromo nos contornos, o que levou ao empobrecimento de cromo na matriz, diminuindo a resistência à corrosão nessas regiões.

CONCLUSÃO

Foi estudado o efeito de diferentes temperaturas de revenido na sensitização da camada martensítica de nitrogênio do aço AISI 409 após STHPN e têmpera.

Conclui-se que, quanto maior a temperatura usada no revenimento, maior foi o grau de sensitização do aço, uma vez que os valores de $\left(\frac{Q_r}{Q_p}\right)$ GBA e $\left(\frac{I_r}{I_p}\right)$ foram maiores nas amostras R440 e R640. Portanto, a peça R240 foi a que apresentou os melhores resultados, já que seu grau de sensitização foi próximo ao da EF.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos os agentes financiadores da pesquisa CAPES e CNPq.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E112 - 12: Standard test methods for determining average grain size**. West Conshohocken: 2013.

BERTON, E. M., *et al.* **Efeito das temperaturas de tempera e de revenido na resistência à corrosão da camada martensítica de alto nitrogênio produzida por SHTPN sobre o aço AISI 409**. Curitiba: 2017.

GIRALDO, C. Q. S. **Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensitização**. São Paulo: 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12732: Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method)**. Geneva: 2008.

PINEDO, C. E., MAGNABOSCO, R. **Mecanismos de nitretação sob plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretado a alta e baixa temperatura**. São Paulo: 2015.

REIS, R. F., PANDOLFO, V. **Obtenção de austenita expandida (fase S): Nitretação por plasma em baixa temperatura x SHTPN – Parte 1**. Curitiba: 2015.

VALOSIO, H. J., DA SILVA, J., OLIVEIRA, J. I. M., SABOR, W. C. **Corrosão intergranular em juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos**. 2013.

ZANETIC, S. T., FALLEIROS, N. A. **Determinação do grau de sensitização de aços inoxidáveis austeníticos pelo método DL-EPR**. São Paulo: 2001.