



Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos
10 a 13 de maio de 2011

COTEQ 025
AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO INTERGRANULAR DO AÇO
INOXIDÁVEL AISI 304 APÓS LAMINAÇÃO A FRIO

Viviane C. de Paula¹, Mara C. L. de Oliveira², Olandir V. Correa³, Renato A. Antunes⁴

Copyright 2011, ABENDI.

Trabalho apresentado durante a 11ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos no evento CONBRASCORR.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

SINOPSE

O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito de diferentes condições de laminação a frio sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304. O material foi inicialmente solubilizado a 1050 °C por 1 h. Depois, foi laminado a frio, obtendo-se reduções de 10%, 20% e 30%. Após laminação, foi realizado tratamento térmico de sensitização sob atmosfera de vácuo a 675 °C por 1 h. Em seguida, a resistência à corrosão intergranular foi avaliada utilizando-se a técnica de reativação potenciocinética eletroquímica de ciclo duplo (DL-EPR) e também com base na norma ASTM A-262 (teste do ácido oxálico). A microestrutura das amostras foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que houve uma diminuição da resistência à corrosão intergranular do material com o aumento da redução de espessura.

1 Graduanda, Bacharelado em Ciência e Tecnologia – UFABC

2 Doutora, Engenheira de Materiais – Electrocell Ind. Com. Equip. Elétricos LTDA

3 Técnico em Metalurgia – IPEN

4. Doutor, Engenheiro de Materiais - UFABC

SINOPSE

O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito de diferentes condições de laminação a frio sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304. O material foi inicialmente solubilizado a 1050 °C por 1 h. Depois, foi laminado a frio, obtendo-se reduções de 10%, 20% e 30%. Após laminação, foi realizado tratamento térmico de sensitização sob atmosfera de vácuo a 675 °C por 1 h. Em seguida, a resistência à corrosão intergranular foi avaliada utilizando-se a técnica de reativação potenciocinética eletroquímica de ciclo duplo (DL-EPR) e também com base na norma ASTM A-262 (teste do ácido oxálico). A microestrutura das amostras foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que houve uma diminuição da resistência à corrosão intergranular do material com o aumento da redução de espessura.

Palavras-chave: AISI 304; corrosão intergranular; laminação a frio

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno da sensitização em aços inoxidáveis é amplamente conhecido. A exposição destes materiais a temperaturas entre 400 e 950°C causa a precipitação de carbonetos de cromo nas regiões de contorno de grão. A matriz vizinha tem o teor de cromo diminuído, tornando-se anódica em relação ao contorno de grão. Observa-se, então, corrosão localizada na matriz empobrecida em cromo, próxima ao contorno de grão. O fenômeno é conhecido como corrosão intergranular. Durante operações de soldagem estas temperaturas são facilmente alcançadas e o fenômeno pode ocorrer na zona termicamente afetada (1).

Existem, no entanto, relatos de corrosão intergranular acentuada em aços inoxidáveis após exposição a temperaturas de até 300°C, abaixo do patamar clássico para o processo de sensitização. Este efeito é conhecido como sensitização de baixa temperatura (*LTS – low temperature sensitization*). O número de partículas de carboneto permanece inalterado, porém seu tamanho aumenta significativamente a temperaturas de 500°C ou inferiores (2). A combinação da temperatura de nucleação dos carbonetos (500°C) e tratamento térmico prolongado a baixas temperaturas (<500°C) pode causar intensa sensitização e corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos. Este fenômeno é importante em indústrias da área química e nuclear, nas quais componentes podem sofrer operações de soldagem, processamento termomecânico, resfriamento a partir de tratamentos de recozimento ou alívio de tensões.

Materiais metálicos acabados freqüentemente apresentam tensões residuais resultantes de um processamento anterior. Operações de soldagem podem introduzir deformações de até 20% na zona termicamente afetada de aços inoxidáveis. A deformação anterior à sensitização diminui a temperatura de nucleação de carbonetos e acelera sua precipitação nas temperaturas normais de sensitização em comparação com aços inoxidáveis não deformados. Segundo alguns autores a formação de martensita induzida por deformação e a presença de discordâncias estão relacionadas ao aumento da cinética de sensitização nos aços inoxidáveis (3,4).

A ocorrência do fenômeno LTS pode causar falha por corrosão sob tensão fraturante (*stress corrosion cracking*) em tubulações de aços inoxidáveis austeníticos em reatores nucleares do tipo BWR (reatores resfriados a água fervente) ou em indústrias químicas. É importante conhecer como a deformação plástica sofrida previamente pelos materiais empregados na fabricação destas estruturas afeta sua resistência à corrosão intergranular. O aço inoxidável AISI 304 é comumente utilizado nestas aplicações.

Existem diversos relatos de falha deste material em consequência de sua susceptibilidade à corrosão intergranular. O objetivo do trabalho aqui apresentado foi avaliar o efeito de diferentes condições de laminação a frio sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

O material utilizado foi o aço inoxidável AISI 304. As dimensões das amostras (em mm) eram de 125 x 100 x 4.

2.2 Tratamento térmico de solubilização

As chapas de aço AISI 304 foram submetidas a um tratamento térmico de solubilização que consistiu no aquecimento a 1050 °C por 1 h em forno resistivo sob atmosfera de argônio, seguido de resfriamento rápido em água.

2.3 Laminação a frio

Após solubilização as chapas foram laminadas a frio em laminador duo reversível, obtendo-se reduções de espessura de 10%, 20% e 30%.

2.4 Tratamento térmico de sensitização

Após laminação a frio, as chapas foram submetidas a tratamento isotérmico de sensitização a 675 °C por 1h em forno resistivo sob atmosfera de argônio.

2.5 Determinação da resistência à corrosão intergranular

2.5.1 Teste do ácido oxálico (Norma ASTM A262)

Inicialmente, as amostras foram lixadas com lixas de carvão de silício até #1000. Em seguida, foram polidas com pasta de diamante com granulometria de 6 µm e 1 µm. Após polimento, as amostras foram submetidas ao ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico 10%p, segundo condições estabelecidas na norma ASTM A262 (5). Utilizou-se uma barra de aço inoxidável AISI 316L como cátodo durante o procedimento de ataque eletrolítico. Foi utilizada uma densidade de corrente de 1 A.cm⁻² durante 70 s. Após o ataque, as amostras foram observadas em microscópio óptico Olympus. A resistência à corrosão intergranular foi, então, avaliada de acordo com a microestrutura obtida, conforme classificação estabelecida na norma ASTM A262.

2.5.2 Reativação potenciocinética eletroquímica de ciclo duplo (DL-EPR)

A técnica DL-EPR foi também utilizada para avaliar a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304. Para isto, as amostras foram conectadas a um fio de cobre e embutidas em resina epóxi de cura frio. Em seguida, foram lixadas com lixas de carvão de silício até #600. O teste foi conduzido em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 100 da Autolab, utilizando-se um eletrodo de referência de calomelano saturado e um fio de platina como contra-eletrodo. O eletrólito consistiu em solução 0,5 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN a temperatura ambiente. O material

foi polarização de - 500 mV em relação ao potencial de circuito aberto até + 700 mV_{ECS} no sentido anódico. Depois, o sentido da polarização foi revertido de volta até o potencial final de -500 mV em relação ao potencial de circuito aberto. Foram formados dois picos de densidade de corrente anódica, sendo o primeiro de ativação (i_a) e o segundo de reativação (i_r). O grau de sensitização foi avaliado com base na razão entre os dois máximos de densidade de corrente, i_r/i_a .

2.6 Caracterização microestrutural

A microestrutura das amostras submetidas ao teste do ácido oxálico foi observada por microscopia óptica utilizando microscópio Olympus e por microscopia eletrônica de varredura.

3. RESULTADOS

3.1 Teste do ácido oxálico

Micrografias ópticas das amostras do aço inoxidável AISI 304 com diferentes reduções de espessura após teste do ácido oxálico são mostradas na Fig. 1. A classificação da microestrutura, segundo a norma ASTM A 262 é feita com base nas seguintes características:

- a) Estrutura do tipo degrau (*step structure*): são observados degraus entre os grãos, sem valas (*ditches*);
- b) Estrutura do tipo vala (*ditch structure*): um ou mais grãos são totalmente circundados por valas;
- c) Estrutura mista (*dual structure*): algumas valas estão presentes, porém não circundam completamente um grão.

Um material que apresenta estrutura do tipo degrau não está sensitizado, indicando que os contornos de grãos estão livres de precipitados de carbonetos de cromo. Em contrapartida, a estrutura do tipo vala é indicativa de que estes carbonetos precipitaram nos contornos de grão após o aquecimento prévio do material a 675°C por 1 hora conforme recomenda a norma ASTM A 262.

A análise metalográfica do aço submetido ao ataque em ácido oxálico, após tratamento a 675°C por 1h, mostrou que sua estrutura é classificada como do tipo degrau, segundo a norma ASTM A 262, indicando sua baixa tendência à corrosão intergranular. Nenhum ataque intergranular foi observado, independentemente da porcentagem de redução de espessura do material.

As amostras submetidas ao teste do ácido oxálico foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Não foi verificado um ataque intergranular intenso para nenhuma das amostras analisadas. No entanto, foi possível observar um ataque relativamente superficial entre alguns grãos maclados da fase austenítica que caracteriza o aço AISI 304. Este resultado evidencia que a análise por MEV é importante para complementar as observações realizadas no microscópio óptico. Deve-se ressaltar, no entanto, que a degradação foi pouco severa para todas as amostras, tornando difícil diferencia-las em relação à sua resistência à corrosão intergranular. A fim de ilustrar o comportamento observado, são mostradas micrografias de MEV da amostra com 10% de redução de espessura na Fig. 2. Na Fig. 2a são observadas as maclas da estrutura austenítica. Na Fig. 2b, a mesma região é apresentada com um aumento maior, evidenciando alguns contornos de macla que sofreram ataque após o teste do ácido oxálico.

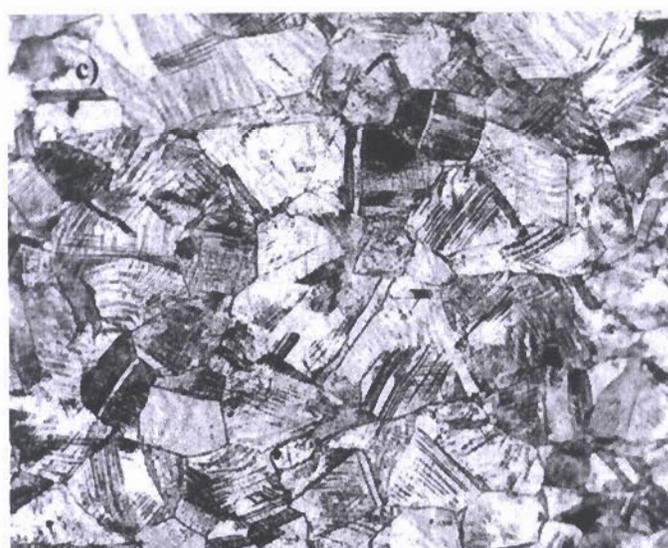


Figura 1. Micrografias ópticas das amostras do aço inoxidável AISI 304 com diferentes reduções de espessura após teste do ácido oxálico: a) 10%; b) 20% e c) 30% de redução.

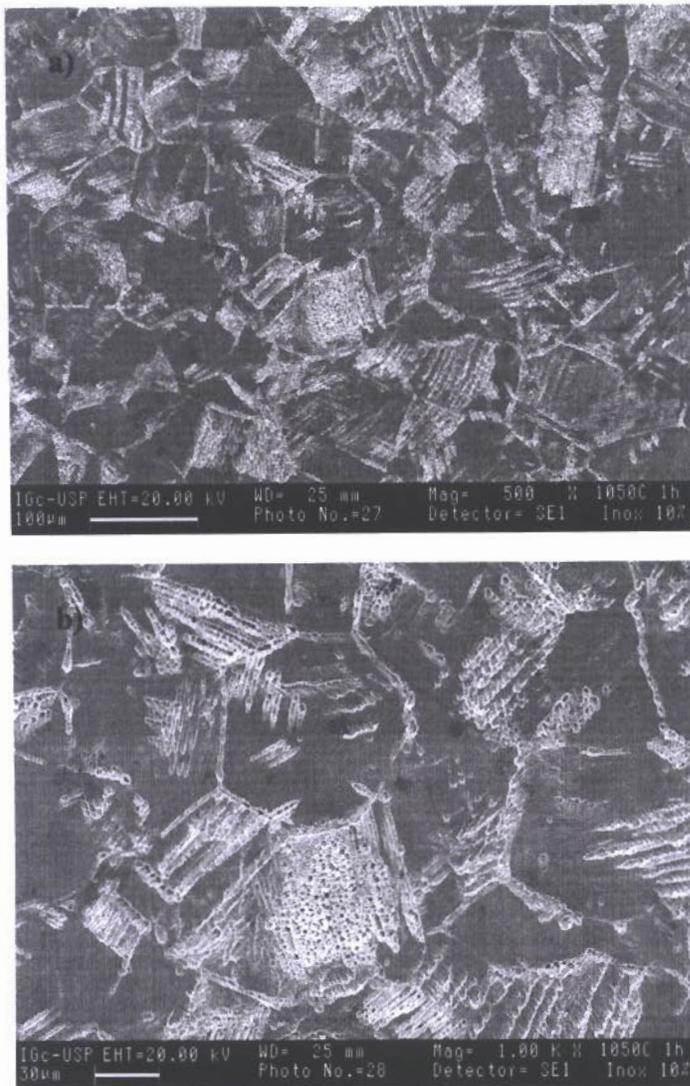


Figura 2. Micrografias de MEV do aço inoxidável AISI 304 solubilizado a 1050 °C por 1 h com 10% de redução de espessura por laminação a frio, após teste do ácido oxálico.

3.2 Reativação potenciocinética eletroquímica de ciclo duplo (DL-EPR)

Além do teste do ácido oxálico, a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304 também foi avaliada por meio do teste DL-EPR. Na Fig. 3 são mostradas as curvas de polarização obtidas no teste DL-EPR para o aço inoxidável AISI 304 com diferentes reduções de espessura.

O grau de sensibilização de cada condição foi determinado com base na razão i_r/i_a . Os valores de densidade de corrente de ativação (i_a) e reativação (i_r) foram obtidos a partir das curvas mostradas na Fig. 3. Os resultados são apresentados na Fig. 4.

Observa-se que houve um incremento da razão i_r/i_a com o aumento da redução de espessura do aço AISI 304. De acordo com a literatura (6), quanto maior for esta razão, maior é a superfície do material que é reativada devido à presença de regiões com carência de Cr. Este fato era esperado, visto que o encruamento sofrido pelo metal durante o processo de laminação a frio leva à multiplicação de discordâncias, tornando-o mais ativo. Assim, a resistência à corrosão deve diminuir. Este efeito foi verificado por outros autores (7). O ensaio DL-EPR apresentou sensibilidade suficiente para estabelecer uma distinção entre a tendência à corrosão intergranular do aço AISI 304 com diferentes percentuais de redução de espessura.

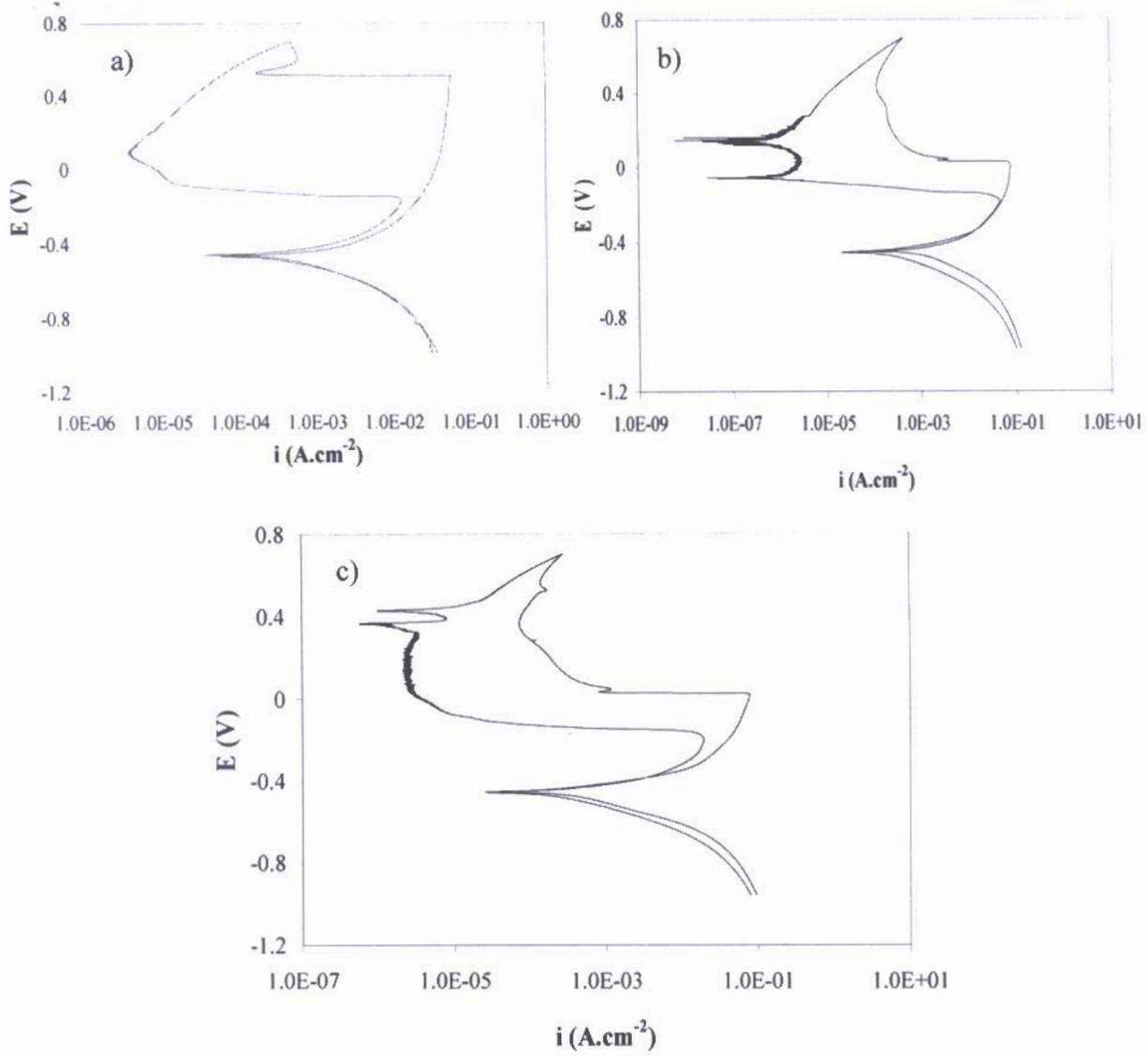


Figura 3. Curvas de polarização obtidas no teste DL-EPR para o aço inoxidável AISI 304 com diferentes reduções de espessura: a) 10%; b) 20% e c) 30% de redução.

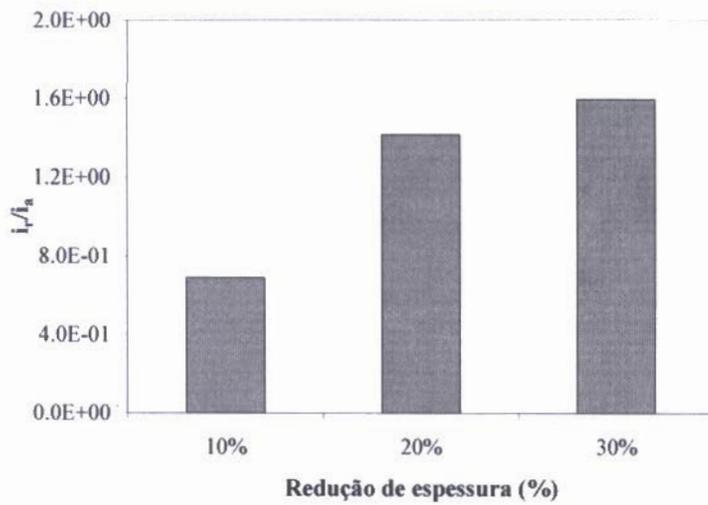


Figura 4. Razão i_r/i_a para o aço inoxidável AISI 304 com diferentes reduções de espessura (valores obtidos a partir dos ensaios de DL-EPR cujas curvas são mostradas na Fig. 3).

4. CONCLUSÕES

Operações de laminação a frio do aço inoxidável AISI 304 aumentam sua tendência à corrosão intergranular, conforme verificado a partir dos valores de grau de sensibilização obtidos das curvas de polarização do teste DL-EPR. Este teste se mostrou mais sensível do que o teste do ácido oxálico para diferenciar os diferentes materiais analisados neste trabalho em relação à sua resistência à corrosão intergranular. Quando se pensa no uso do aço inoxidável AISI 304 em indústrias químicas e nucleares, por exemplo, é importante ressaltar que a resistência à corrosão intergranular deste material deve ser avaliada após suas operações finais de conformação mecânica, a fim de garantir que o material terá um bom desempenho mesmo em seu estado deformado.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1) Pal S., Raman R.K.S., "Determination of threshold stress intensity for chloride stress corrosion cracking of solution-annealed and sensitized austenitic stainless steel by circumferential notch tensile technique", *Corrosion Science*, 52, 1985-91 (2010).
- 2) Povich M.J. and Rao P., "Low temperature sensitization of welded type 304 stainless steel", *Corrosion*, 34, 269-75 (1978).
- 3) Kain V., Chandra K., Adhe K.N. and De P.K., "Effect of cold work on low-temperature sensitization behaviour of austenitic stainless steels", *Journal of Nuclear Materials*, 334, 115-32 (2004).
- 4) Parvathavarthini N., Dayal R.K., Seshadri S.K. and Gnanamoorthy J.B., "Continuous cooling and low temperature sensitization of AISI types 316SS and 304 SS with different degrees of cold work", *Journal of Nuclear Materials*, 168, 83-96 (1989).
- 5) American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard practices for detecting the susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels. A262-02. Philadelphia, 2005.
- 6) Majidi A.P., Streicher M.A. Non-destructive electrochemical tests for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steels. In: *Electrochemical techniques for corrosion engineers*. Edited by BOBIAN, R. Houston, NACE, 1986, p. 217-28.
- 7) Murr L.E., Advani A., Shankar S., Atteridge D.G., "Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization and precipitation in austenitic stainless steels", *Materials Characterization*, 24, 135-38 (1990).