Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência da microestrutura na resistência à corrosão por pites do aço AISI 904L

[1]Bruno Alberto Ramos Souza Barbosa , [2]Sérgio Souto Maior Tavares , [3]Vitor Correia da Costa , [4]Lorena Menezes , [5]Juan Manuel Pardal, [6] Victor Moita Pinheiro

Abstract

The AISI 904L is a super-austenitic stainless steel with pitting resistance equivalent (PRE) between 32 and 34. This kind of stainless steel has been used in petrochemical industries due to its good ductility and toughness at low temperatures associated with the good corrosion resistance. In this work, electrochemical tests were performed to investigate the pit corrosion resistance. The microstructure was changed by heat treatments at 650 °C, 750 °C and 850 °C, cold deformation by rolling and melt in arc furnace. In all conditions, the critical pit temperature (CPT) was determinated in saline solution by potencistatic and potentiodynamic methods. The obtained results show that the CPT varies significantly with the microstructure, and allowed to select the more appropriated microstructure for AISI 904L stainless steel.

Resumo

O aço inoxidável AISI 904L é do tipo super-austenítico, com índice PRE ("pitting resistance equivalent") situado na faixa de 32 a 34. A boa ductilidade e tenacidade em baixas temperaturas aliada à boa resistência à corrosão destes aços têm justificado o interesse por este grau de aço para utilização em aplicações no setor petroquímico. Neste trabalho, a resistência à corrosão por pites deste material foi avaliada por ensaios eletroquímicos. A microestrutura foi alterada por processos de fundição em forno a arco, deformação a frio por laminação, e por tratamentos térmicos de envelhecimento a 650 ºC, 750 ºC e 850 ºC. Para todas as condições de processamento, foi levantada a temperatura crítica de pites (CPT) em solução salina pelos métodos potencistático e potenciodinâmico. Foram observadas variações significativas da CPT com a microestrutura do material. Os resultados permitem selecionar as microestruturas mais e menos apropriadas para o aço AISI 904L, do ponto de vista da corrosão por pites.

Palavras-chave: 904L, corrosão por pite

Introdução

[1] Engenheiro Químico – Universidade Federal Fluminense
[2] DSc., Engenheiro Metalúrgico – Universidade Federal Fluminense
[3] Engenheiro Químico – Universidade Federal Fluminense
[4] Engenheiro Químico – Universidade Federal Fluminense
[5] DSc., Engenheiro Mecânico – Universidade Federal Fluminense
6 Físico – Universidade Federal do Ceará

O aço inoxidável AISI 904L (UNS N08904) possui estrutura austenítica estável, com teores elevados de cromo, níquel e molibidênio. A resistência à corrosão do material depende fundamentalmente de dois fatores: composição química e microestrutura. No caso do aço AISI 904L, os principais elementos de liga são Ni (24 % a 26 %), Cu (1,2 % a 2,0 %), Cr (19,0 % a 21,0 %) e Mo (4,0 % a 5,0 %), sendo que os dois últimos são apontados como os mais importantes para a resistência à corrosão por pites. Pequenos teores de nitrogênio (até 0,10 %) também podem estar presentes, contribuindo para o aumento da resistência ao pite e à corrosão em frestas.

Alguns trabalhos experimentais se dedicaram a avaliar por ensaios eletroquímicos a resistência à corrosão por pites do aço AISI 904L em meio salino. Moyaed e Newman (1) mediram temperaturas críticas de pites (CPT) de um aço AISI 904L contendo 20,1 % Cr, 25,0 % Ni e 4,32 % Mo. Em ensaios potenciostáticos em solução 1 mol/L de NaCl a CPT medida foi de 49 ^{o}C, caindo para 46,5 ^{o}C para 1,5 mol/L de NaCl. Leffler (2) correlaciona a CPT com o índice PRE ("pitting resistance equivalent") de diversos aços e informa que o valor mínimo de CPT do aço AISI 904L é 44 ^{o}C. Por outro lado, Gunn (3) apresenta dados em que a CPT do aço austenítico AISI 904L se equivale à do aço duplex UNS S31803 (2205), ambos na faixa de 30 ^{o}C. Estes dois aços apresentam faixas de PRE muito semelhantes, o que em grande parte explica a coincidência nos valores de CPT sugerida na literatura. Deve-se observar, entretanto, que a composição química nominal dos aços é dada por faixas (ou intervalos), o que faz com que o PRE e a CPT possam variar bastante para um mesmo tipo de especificação. A forma de determinação da CPT é outro fator que varia de trabalho para trabalho, o que também justifica a variação entre os valores encontrados na literatura.

Neste trabalho, a resistência à corrosão de um aço AISI 904L foi estudada. Em especial, a influência de transformações microestruturais induzidas por tratamentos térmicos, fundição e deformação plástica na resistência ao pite foi investigada.

Materiais e métodos

A tabela 1 apresenta a composição química do aço AISI 904L estudado e a faixa de teores especificados para esta classe de aços. O índice PRE do aço e os limites inferior e superior para especificação UNS N08904 (904L) são apresentados também apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química (%) do aço AISI 904L estudado e composições nominais.

	C	Cr	Mo	Ni	Cu	Mn	N	PRE
AISI 904L estudado	0,02	19,08	4,05	24,08	1,29	1,08	0,04	33,2
Especificação	<0,03	19-21	4-5	24-26	1,2-2	<2,0	<0,15	32,2-39,9

O material foi recebido na forma de barra forjada e recozida. Algumas amostras foram cortadas e laminadas a frio em um laminador manual, passando da espessura de 3,4 mm para 1,4 mm. A redução e a deformação verdadeira aplicadas por laminação foram 59 % e 89 %, respectivamente. Outras amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas 650 ^{o}C, 750 ^{o}C e 850 ^{o}C por 24 e 100 horas. Por fim, uma amostra de aproximadamente 30 g foi refundida em forno a arco, produzindo uma estrutura bruta de fusão.

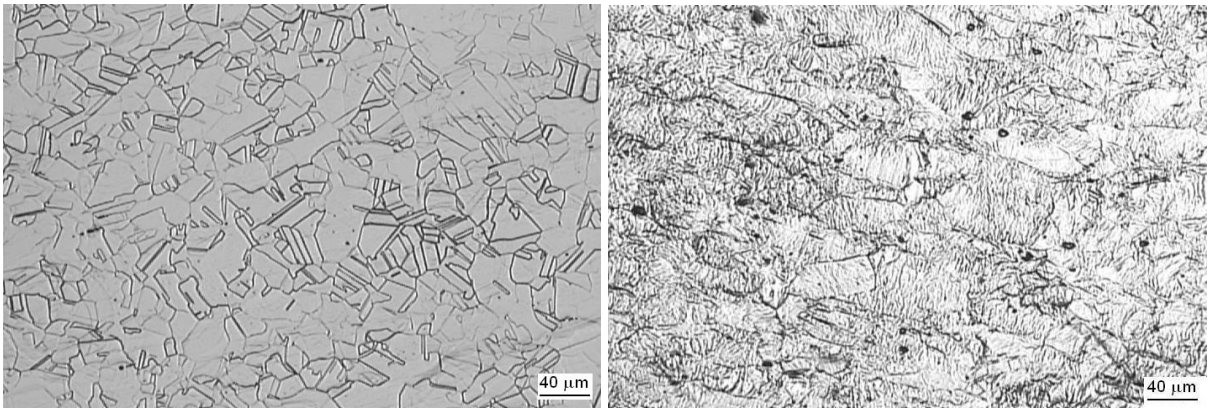
As amostras foram caracterizadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura para investigação da microestrutura. As temperaturas críticas de pites (CPT) foram determinadas pelo modo potenciostático, em solução 1 mol/L NaCl, mantendo-se o potencial constante em 700 mV_{SCE} e aumentando-se a temperatura a uma taxa de 3 ^{o}C/min. A CPT foi considerada

como sendo a temperatura para a qual a densidade de corrente se tornou superior a 100 μm/cm^2, permanecendo acima desse valor por mais que um minuto.
Foram também realizados ensaios potenciodinâmicos em temperatura fixa, ou seja, curvas de polarização cíclica. Neste caso, o material foi ensaiado com solução 3,5 % NaCl, com varredura partindo do potencial de circuito aberto até o potencial correspondente a uma densidade de corrente de 10^{-3} A/cm^2. Neste ponto, reverte-se o potencial para o sentido catódico. A taxa de variação do potencial nestes ensaios foi de 10^{-3} V/min. Nos ensaios conduzidos a 35 ^{o}C, 40 ^{o}C e 45 ^{o}C foi utilizado um banho-maria para controle da temperatura. Os eletrodos de trabalho foram construídos com resina acrílica e fios de cobre para contato. Para se evitar frestas, utilizou-se esmalte incolor nas bordas dos corpos-de-prova.

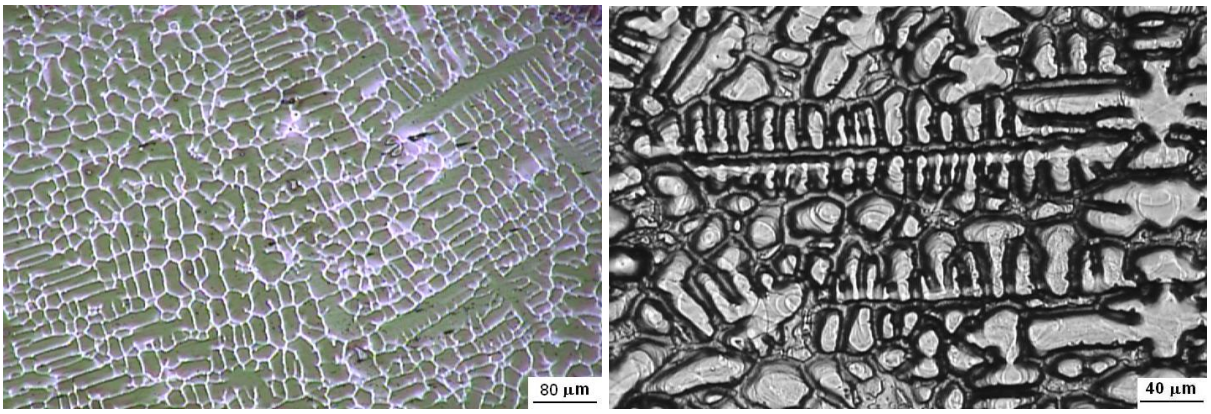
Resultados e discussão

Análise microestrutural

A figura 1 mostra as microestruturas dos materiais do material AISI 904L estudado em três condições distintas de processamento: conforme recebido pelo fabricante, ou seja, solubilizado; deformado a frio e refundido em forno a arco. A imagem do material solubilizado foi obtida com ataque químico em solução de 75 ml HCl + 25 ml HNO_3 (figura 1(a)). O mesmo ataque foi utilizado no material deformado a frio (figura 1(b)), onde se observa uma estrutura típica do material encruado, com grãos deformados, contornos mal revelados e diversas bandas de deformação. O aço AISI 904L, devido aos altos teores de Ni, Mo e Cr é bastante estável, ou seja, não experimenta as transformações martensíticas observadas nos aços austeniticos AISI 304, AISI 316 e suas variantes. As imagens do material bruto de fusão foram obtidas com ataque de Beraha (figura 1(c)) e com solução 75 ml HCl + 25 ml HNO_3 (figura 1(d)). O material fundido apresenta estrutura dendrítica em algumas regiões e celular em outras. Notadamente, a figura 1(c) mostra regiões interdendríticas em cor clara. As figuras 2(a-b) mostram em maiores detalhes o material fundido e a análise química por EDS das regiões dendrítica e interdendrítica. A tabela 2 mostra os resultados da quantificação por EDS. Observa-se que as regiões interdendríticas apresentam teores de Cr e Mo mais elevados do que o interior da dendrita.

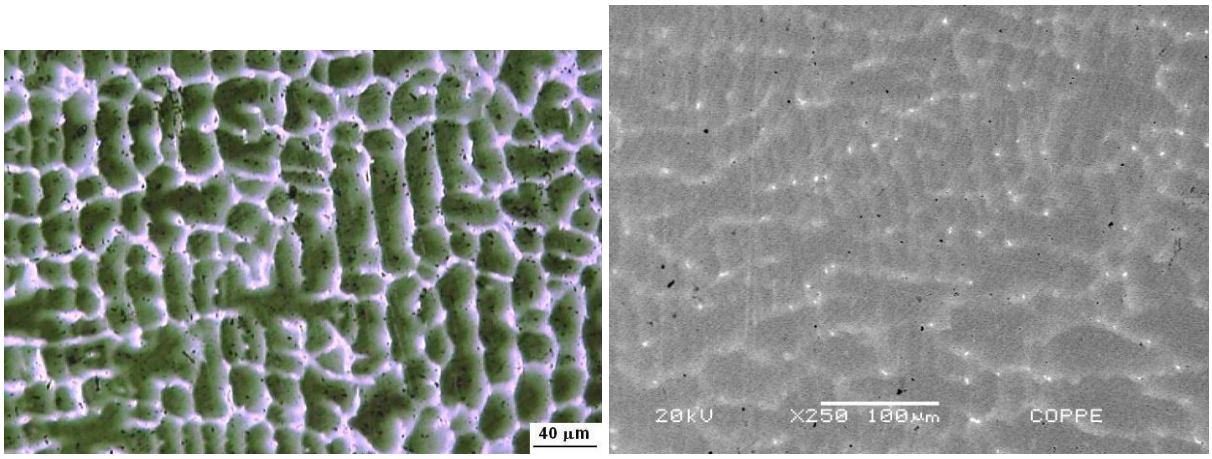


(a) (b)

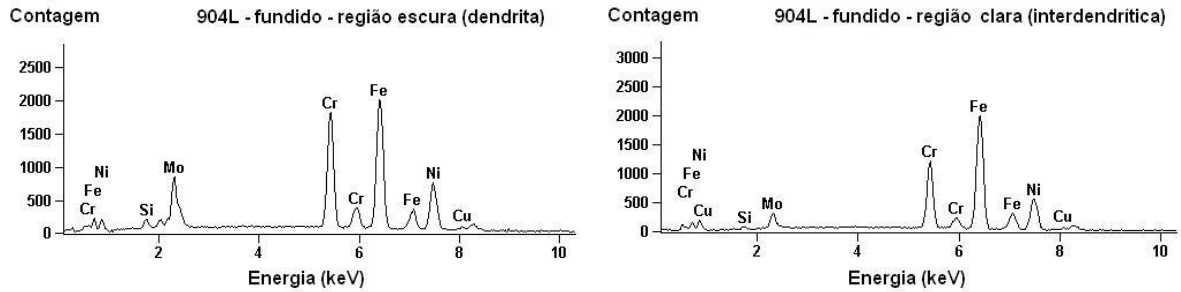


(c) (d)

Figura 1 - Microestruturas do aço AISI 904L: (a) solubilizado; (b) deformado a frio; (c-d) fundido.



(a) (b)



(c) (d)

Figura 2 - Aço AISI 904L com estrutura bruta de fusão: (a) microscopia ótica; (b) microscopia eletrônica de varredura; (c) espectro de EDS da região escura; (d) espectro de EDS da região clara.

Tabela 2 - Composição química (%) obtida por EDS do material fundido (regiões analisadas na figuras 2(b)).

	Cr	Mo	Ni	Cu	Si	Fe
Região escura	24,70	10,12	21,85	1,60	0,97	Balanço
Região clara	18,91	4,98	22,98	1,25	0,26	Balanço

Apesar da concentração de elementos ferritizantes nos espaços interdendríticos e intercelulares, estas regiões que aparecem claras nas figuras 1(c) e 2(a-b) não correspondem à ferrita delta, conforme comprovado por medidas magnéticas e difração de raios X (4). O diagrama de fases da figura 3 mostra que o aço AISI 904L se solidifica com estrutura de austenita primária. Neste caso, as regiões interdendríticas e intercelulares, que são as últimas a se solidificarem, se enriquecem em Cr e Mo. Estas regiões são então chamadas de austenita secundária. Bonnolo et al. (5) observaram aspectos semelhantes em estruturas brutas de fusão de aços superaustenítico (AISI 904L, 25SMO).

As figuras 4(a-f) mostram as microestruturas dos materiais envelhecidos a 650 ^{o}C, 750 ^{o}C e 850 ^{o}C por 100 horas. As imagens 4(a,c,e) foram obtidas com as amostras atacadas eletroliticamente com solução 10 % de ácido oxálico (9 V, 1 minuto), enquanto as figuras 4 (b,d,f) foram obtidas com o material atacado eletroliticamente em solução 15 % KOH (3 V, 15 segundos). O ataque com KOH é indicado para revelar precipitação de fase sigma em aços austeniticos e duplex (6). O ataque com ácido oxálico é ideal para revelar carbonetos intergranulares (7), embora também seja sensível à precipitação de outras fases, como a própria fase sigma. A amostra envelhecida a 650 ^{o}C possui elevada quantidade de carbonetos de cromo, de acordo a figura 4(a). Nesta condição, a precipitação intergranular de fase sigma ainda é bastante incipiente, conforme mostrado na figura 4(b). Com o aumento da temperatura, a quantidade de fase sigma aumenta, de forma que na amostra envelhecida a 850 ^{o}C por 100 horas partículas grosseiras de sigma são encontradas em conjunto com outras finamente dispersas.

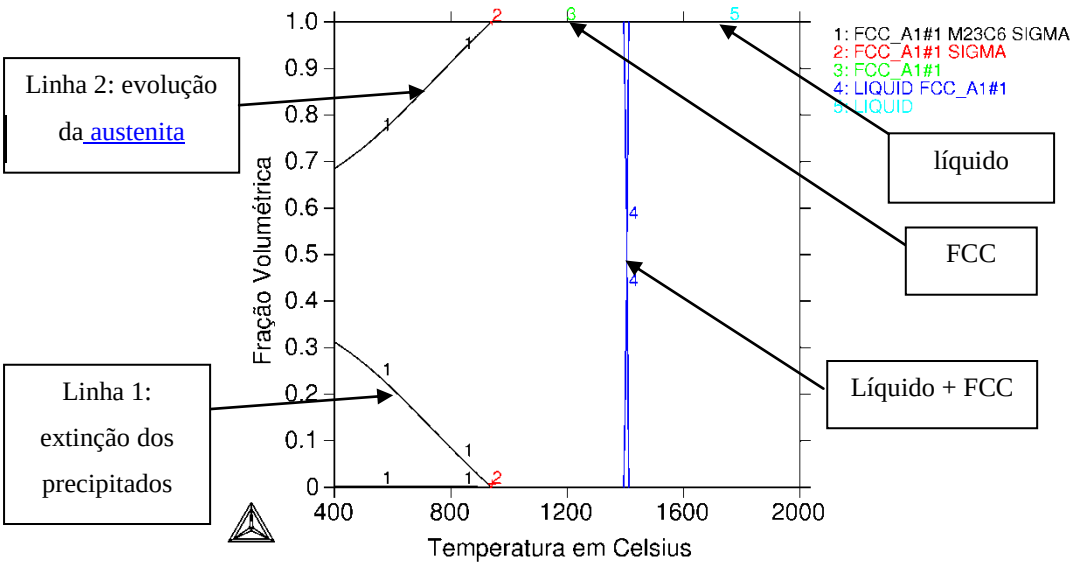
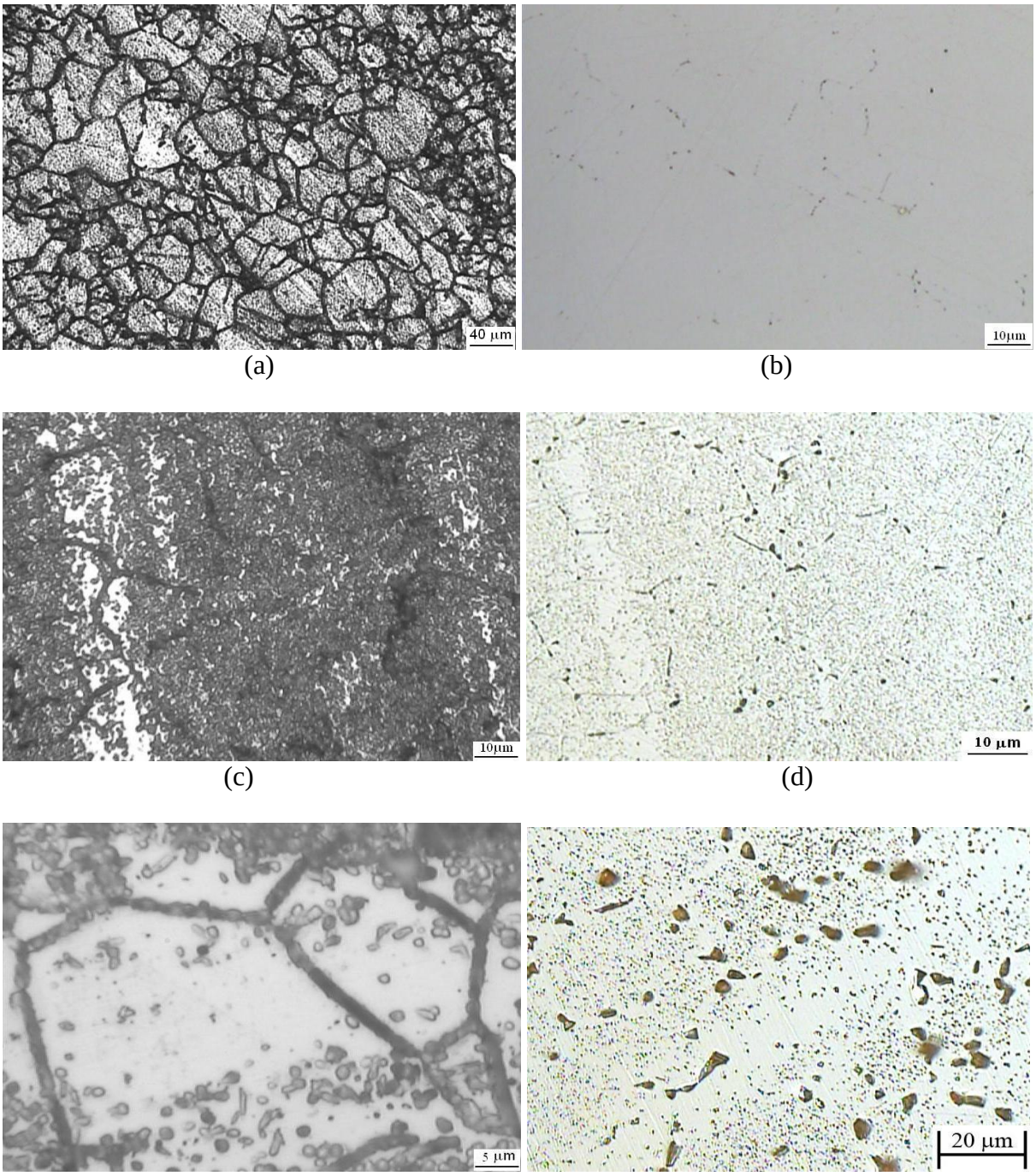


Figura 3 – Diagrama de fases do AISI 904L



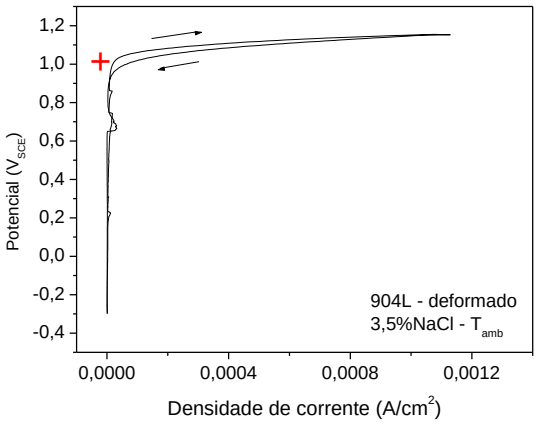
(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Figura 4 - Microestruturas do aço AISI 904L envelhecido (a-b) 650 °C/100 h, (c-d) 750 °C/100 h, (e) 850 °C/24 h e (f) 850 °C/100 h.

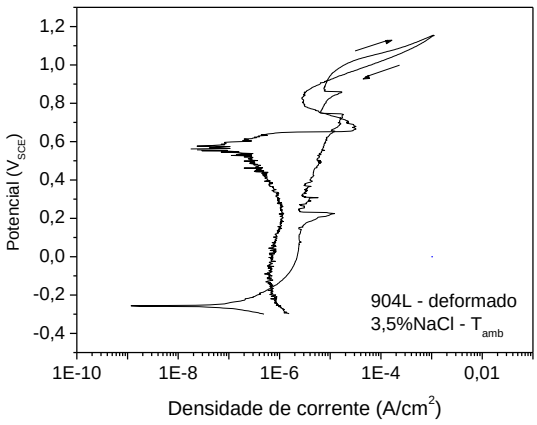
Resistência à corrosão por pites

As figuras 5(a-l) apresentam as curvas de polarização cíclica em solução 3,5 % NaCl obtidas na temperatura ambiente do aço AISI 904L nas condições deformado, solubilizado (como recebido), fundido, envelhecido a 650 ^{o}C (100 h), envelhecido a 750 ^{o}C (100 h) e envelhecido a 850 ^{o}C (100 horas). Para cada condição, são apresentadas as curvas de polarização com o eixo da densidade de corrente nas escalas linear e logaritmica. O potencial de quebra ("breakdown") obtido pelo ensaio é definido como sendo o valor de potencial a partir do qual

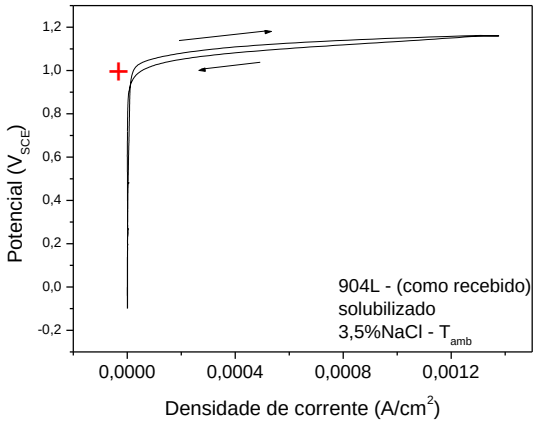
a corrente aumenta abruptamente, podendo ser devido à formação de pites ou frestas. Neste trabalho, os devidos cuidados foram tomados para se evitar a formação de frestas, de modo que os potenciais de quebra medidos são considerados potenciais de pites (E_{pite}). Estes foram determinados nas curvas com escala de densidade de corrente linear e correspondem aos pontos indicados com o símbolo "+". Outro parâmetro obtido no ensaio é o potencial de repassivação (E_{rp}), que corresponde ao valor de potencial em que a curva de retorno (catódica) intercepta a curva anódica. Um potencial de repassivação alto, próximo ao valor do potencial de pites indica que menores são os pites e frestas desenvolvidos, o que indica também uma maior resistência ao pite do material.. A tabela 3 apresenta os valores de E_{pite} e E_{rp} obtidos das figuras 5(a-l).



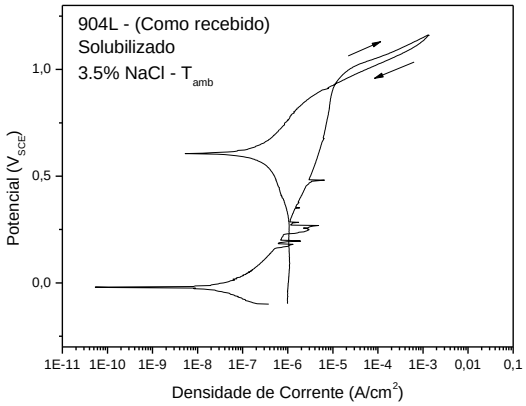
(a)



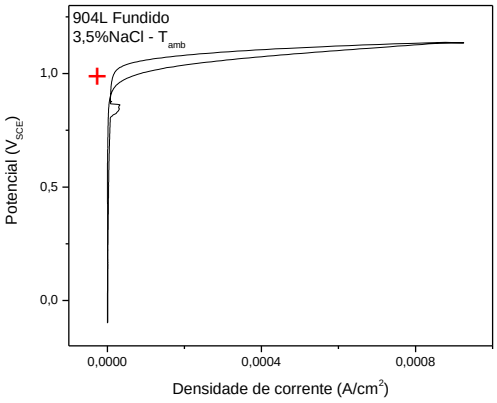
(b)



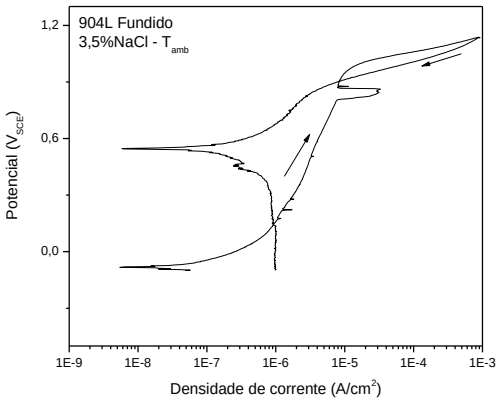
(c)



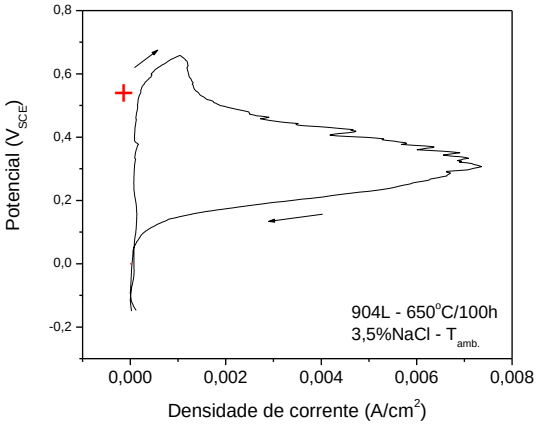
(d)


904L Fundido
3,5%NaCl - T amb
Potencial (V SCE)
Densidade de corrente (A/cm2)

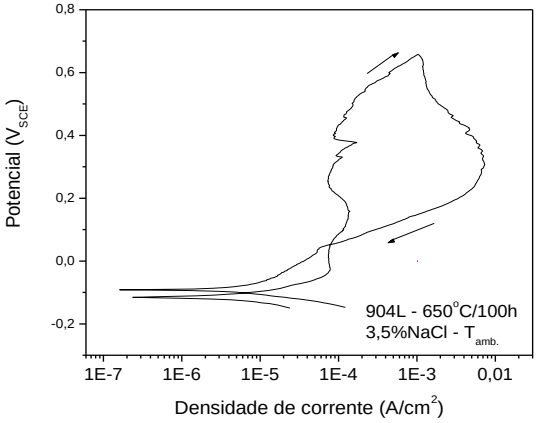
(e)


904L Fundido
3,5%NaCl - T amb
Potencial (V SCE)
Densidade de corrente (A/cm2)

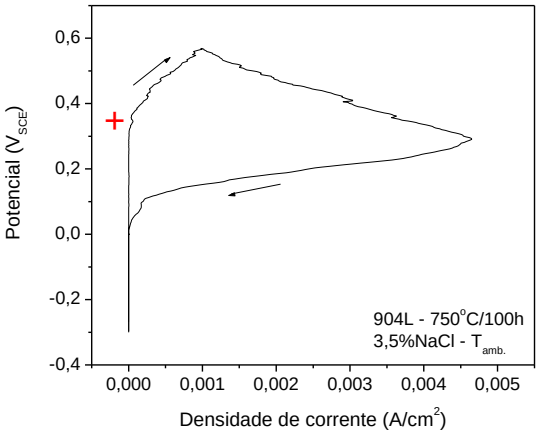
(f)


904L - 650°C/100h
3,5%NaCl - T amb.
Potencial (V SCE)
Densidade de corrente (A/cm2)

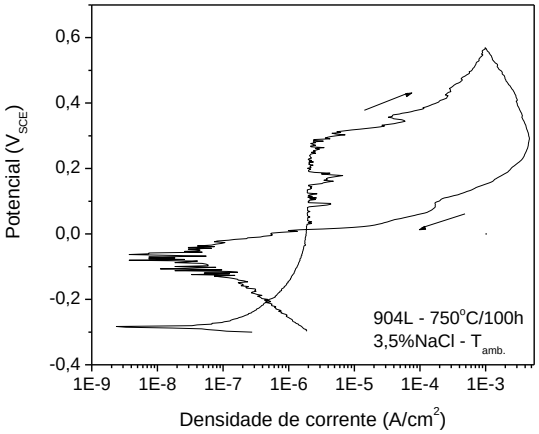
(g)


904L - 650°C/100h
3,5%NaCl - T amb.
Potencial (V SCE)
Densidade de corrente (A/cm2)

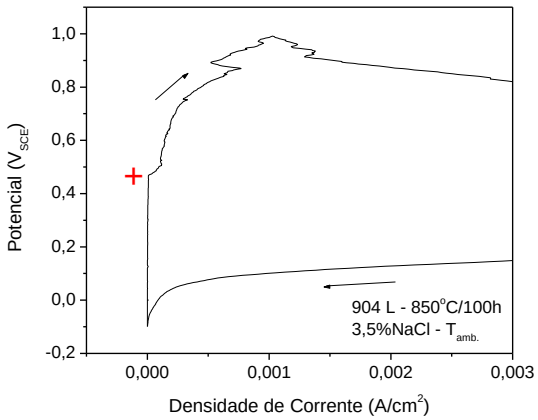
(h)


904L - 750°C/100h
3,5%NaCl - T amb.
Potencial (V SCE)
Densidade de corrente (A/cm2)

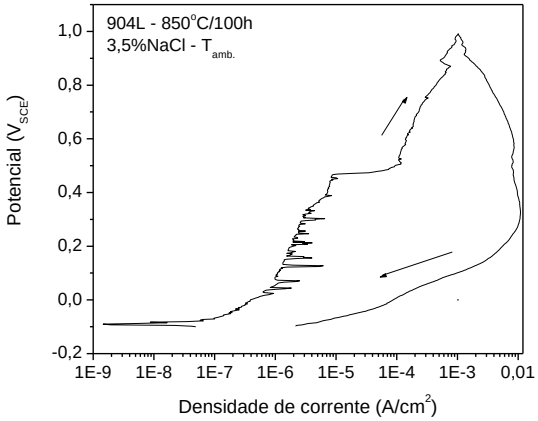
(i)


904L - 750°C/100h
3,5%NaCl - T amb.
Potencial (V SCE)
Densidade de corrente (A/cm2)

(j)



(k)



(l)

Figura 5 - Curvas de polarização cíclica em solução 3,5 % NaCl na temperatura ambiente: (a-b) deformado; (c-d) solubilizado; (e-f) fundido; (g-h) 650 ^oC/100 h; (i-j) 750 ^oC/100 h; (k-l) 850 ^oC/100 h.

Tabela 3- Resultados dos valores de E_{pite} e E_{rp} em V_{SCE} obtidos através da polarização cíclica em solução 3,5 %NaCl na temperatura ambiente.

	Deformado	Solublizado	Refundido	650 °C/100 h	750 °C/100 h	850 °C/100 h
E_{pite}	1,007	1,003	0,998	0,570	0,344	0,471
E_{rp}	0,914	0,931	0,905	0,052	0,013	< 0,01

Um potencial de repassivação alto, próximo ao valor do potencial de pites indica que o caminho de retorno da corrente (no sentido catódico) é quase coincidente com o caminho anódico, tal como observado nas figuras 5(a-h), das amostras nas condições como recebida, laminada e fundida, quando ensaiadas na temperatura ambiente. De fato, quando observadas ao microscópio ótico após o ensaio estas amostras praticamente não apresentaram pites. É bem possível que o aumento da corrente observado seja na verdade devido ao início da decomposição da áqua, ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$). Por outro lado, as curvas dos materiais envelhecidos a 650 ^oC, 750 ^oC e 850 ^oC exibem um baixo potencial de repassivação e, consequentemente, uma grande área de histerese. Esta vem a ser a área entre as curvas anódica e catódica, e sua magnitude está também associada ao desenvolvimento de largos pites e frestas.

O baixo potencial de pites das amostras envelhecidas na temperatura ambiente está associado à precipitação de fases observada por microscopia ótica. Os carbonetos de cromo e a fase sigma provocam a queda da temperatura crítica de pites para temperaturas inferiores à ambiente.

Curvas de polarização em temperaturas mais elevadas (35 ^oC, 40 ^oC e 45 ^oC) foram realizadas nas amostras fundida, solubilizada (como recebida) e laminada. A figura 6 mostra como varia o potencial de pites em função da temperatura de ensaio para estas três amostras. A temperatura crítica de pites (CPT) é aquela em que o potencial de pites cai abruptamente. De acordo com os ensaios potenciodinâmicos, ou seja, variando o potencial e mantendo fixa a temperatura, a CPT do material solubilizado situa-se entre 40 ^oC e 45 ^oC. No material fundido e no material laminado a CPT pelo método potenciodinâmico situou-se entre 35 ^oC e 40 ^oC.

Outra forma de se medir a CPT é por meio de ensaios potencioestáticos, onde se mantém o potencial fixo em 0,700 mV_{SCE} e se aumenta a temperatura. A CPT medida dessa forma

corresponde à temperatura para a qual a densidade de corrente ultrapassa 100 $\mu A/cm^2$ e se mantém acima deste valor por um minuto. A figura 7 mostra uma curva de densidade de corrente *versus* temperatura para o material solubilizado. Foram realizados cinco ensaios para cada uma das três condições analisadas. A tabela 4 compara os valores de CPT obtidos pelos métodos potenciostático e potenciodinâmico.

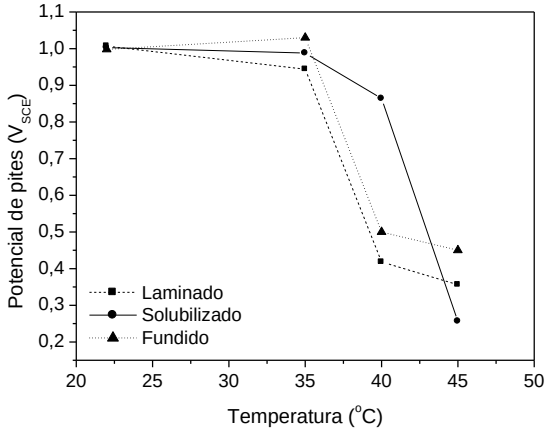


Figura 6 - Variação do potencial de pites com a temperatura de ensaio.

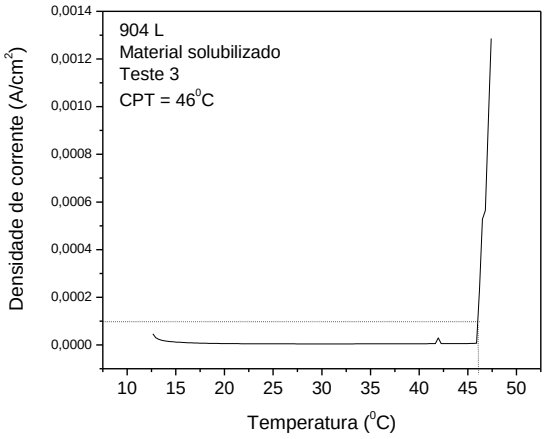


Figura 7 - Curva de variação da densidade de corrente com a temperatura para um potencial fixo de 700 mV_{SCE} no material solubilizado. Outros quatro testes foram realizados para esta condição (ver tabela 4).

Tabela 4 - Resultados de temperatura crítica de pites nas condições laminado, fundido e solubilizado.

Método	Temperatura crítica de pite (^oC)					
	Solubilizado		Fundido		Laminado	
Potenciostático	38	40 ± 5	26	31 ± 4	44	38 ± 5
	38		32		32	
	46		28		37	
	36		29		42	
	39		36		41	
Potenciodinâmico	40 – 45		35 – 40		35 – 40	

As pequenas discrepâncias observadas entre os dois métodos podem ser explicadas pelas diferentes concentrações de NaCl utilizadas nas soluções de ensaio e pela própria diferença dos procedimentos. Nos ensaios potenciostáticos utilizou-se uma taxa de aquecimento de 3 ^oC/minuto, que é ligeiramente superior à taxa recomendada na norma ASTM G-61 (8). Entretanto, a conclusão que se chega pelos dois métodos é que o material solubilizado (como recebido) apresenta temperatura crítica de pites ligeiramente superior ao material laminado e ao material fundido. Pelo método potenciodinâmico a CPT se situou entre (40 e 45)^oC e pelo método potenciostático o resultado estatístico dos cinco testes realizados foi (40±5)^oC. Comparando-se com outros resultados da literatura para o aço AISI 904L estes são valores inferiores aos encontrados por Moyaed e Newman (1) (49 ^oC) e próximos ao limite inferior para esta classe de aço de acordo com Leffler (2) (44 ^oC). Isto se explica pelos baixos teores de Cr, Mo e N da amostra analisada (ver tabela 1), que se encontram muito próximos ao limite inferior das faixas especificadas da classe AISI 904L. Assim, o material apresenta um PRE baixo (33,2), que implica em valores mais baixos para a CPT.
Os dois métodos para determinação da CPT também indicam que o material fundido é menos resistente ao pite, o que certamente está correlacionado com as heterogeneidades de composição química encontradas na microestrutura.
Os resultados sugerem ainda que a deformação plástica aplicada provoca uma pequena redução da temperatura crítica de pites. Alguns trabalhos na literatura (9-10) citam a mesma tendência em aços inoxidáveis metaestáveis. Chunchun (10) sugere como explicação para a queda da resistência à corrosão a formação de martensita induzida por deformação. No aço AISI 904L, entretanto, não se verifica a formação de martensita, ou seja, a queda da resistência ao pite esta relacionada aos efeitos clássicos do encruamento, que são o aumento da densidade de defeitos cristalinos no material.

Conclusões

A resistência à corrosão por pites do aço inoxidável superaustenitico AISI 904L em meio contendo cloretos foi avaliada em diversas condições de tratamento do material. Como principais este trabalho apresenta:

- a temperatura crítica de pites (CPT) do material solubilizado se situou na faixa de (40-45) ^oC de acordo com ensaios potenciodinâmicos em diversas temperaturas. Em ensaios realizados pelo método potenciostático o resultado estatístico de cinco ensaios foi (40 ± 5) ^oC;

- os envelhecimentos nas temperaturas 650 ^{o}C, 750 ^{o}C e 850 ^{o}C por 100 horas provocaram a queda acentuada da resistência à corrosão por pites, tornando a CPT inferior à temperatura ambiente;
- o envelhecimento a 650 ^{o}C por 100 horas provocou a precipitação de carbonetos de cromo e o início de precipitação intergranular de fase sigma. Com o aumento da temperatura de envelhecimento para 750 ^{o}C e 850 ^{o}C a precipitação de fase sigma se tornou mais intensa;
- o aço AISI 904L com estrutura bruta de fusão apresentou temperatura crítica de pites inferior à do material trabalhado e solubilizado, na faixa de (35 – 40) ^{o}C pelo método potenciodinâmico e igual a (31 ± 4) ^{o}C pelo método potenciostático. A microestrutura bruta de fusão é constituída por dendritas e células de austenita primária e austeníta secundária, mais ricos em Cr e Mo, nos espaços interdendríticos. A heterogeneidade de composição química é o provável fator determinante para uma pior resistência à corrosão por pites do material fundido;
- uma CPT ligeiramente menor que o aço solubilizado foi também encontrada no material deformado por laminação, fato que pode estar associado à maior quantidade de defeitos cristalinos do material encruado.

Referências bibliográficas

(1) M.H. Moyaed e R.C.Newman, Deterioration in critical pitting temperature of 904L stainless steel by addition of sulfate ions, Corrosion Science 48, pp. 3413-3530, 2006.

(2) B. Leffler, Stainless steels and their properties, AvestaPolarit, Boletim técnico, disponível no site http://www.outokumpu.com/pages/Page____7967.aspx

(3) R.N. Gunn, Duplex Stainless Steels-microstructure, properties and applications. Abbington Publishing, Cambridge, 2003.

(4) V.S. Raja, S.K. Varshney, R. Raman, D. Kulkarni, Influence of nitrogen on the pitting corrosion behavior of 904L weld clad, Corrosion Science, vol. 40, nº 10, pp. 1609-1625, 1998.

(5) F. Bonnolo, A. Tiziani, A. Zambon, R. Towo, L.M. Volpone, Superaustenitic stainless steels: the microstructure and fatigue strength of welded joints, Welding International, vol. 18, pp.24-30, 2005.

(6) S.S.M. Tavares, V. Moura, V.C. Costa, M.L.R. Ferreira, J.M. Pardal, Microstructural changes and corrosion resistance of AISI 310S steel exposed to 600-800 C. Materials Characterization, v. 60, p. 573-578, 2009.

(7) Norma ASTM A262-93, “Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels”, Philadelphia, 1993.

(8) Norma ASTM E-150-99, “Standard test method for electrochemical critical pitting Temperature Testing of Stainless Steels”. West Conshohocken, PA: ASTM

(9) A. Barbucci, M. Dellucchi, Paniza, M. Sacco e G. Creissola, Electrochemical and corrosion behavior of cold rolled AISI 301 in 1M H2SO4, Journal of Alloys and Compounds, n° 317-318, pp. 607-611, 2001

(10) X. Chunchun, H. Gang, Effect of deformation-induced martensite on the pit propagation behavior of 304 stainless steel, Anti-corrosion Methods and Materials, vol. 51, n°6, pp 381-388, 2004.