

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo do efeito de deformação plástica por laminação a frio sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304

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

Abstract

The intergranular corrosion resistance of austenitic stainless steel AISI 304 after different conditions of cold rolling and sensitization treatment was evaluated using electrochemical methods and microstructural characterization. Firstly, the specimens were solution annealed at 1500°C during 1h. Then, they were cold rolled, obtaining thickness reductions from 10% to 70%. After plastic deformation, the specimens were sensitized at 675°C for 8h, 16h and 24h. Next, the sensitized specimens were subjected to the oxalic acid test, according to the ASTM A262 standard. The resulting microstructures were observed after the oxalic acid test. Results obtained by double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) tests show that the degree of sensitization (DOS) is high up to a thickness reduction of 10%. More severe reductions lead to a steep decrease of DOS. The different sensitization times did not produced significant modifications of the DOS behavior. The main factor affecting the DOS seems to be the amount of plastic deformation previously imparted to the material.

Keywords: AISI 304; intergranular corrosion; cold rolling; sensitization

Resumo

A resistência a corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304 foi avaliada após os processos de solubilização, deformação a frio e sensitização utilizando métodos eletroquímicos e caracterização microestrutural. Primeiramente, as amostras foram tratadas termicamente a 1500°C durante 1 h. A seguir, suas espessuras foram reduzidas de 10% a 70% por laminação a frio. Após deformação, as amostras foram aquecidas isotermicamente a 675°C por 8h, 16h e 24h. As microestruturas foram observadas por microscopia óptica, após teste do ácido oxálico. Resultados obtidos por reativação potenciocinética eletroquímica de ciclo duplo (DL-EPR) mostram um aumento no grau de sensitização (GS) até 10% de trabalho a frio e acima disso há uma queda drástica. Os diferentes períodos de tempo utilizados no tratamento de sensitização não levaram a alterações significativas no comportamento do GS. O fator preponderante parece ser a quantidade de deformação plástica sofrida pelo material.

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

¹ Graduanda, Bacharel em Ciência e Tecnologia – Universidade Federal do ABC

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

³ Técnico em Metalurgia - IPEN

⁴ Doutor – Engenharia de Materiais – Universidade Federal do ABC

Introdução

A ampla utilização dos aços inoxidáveis austeníticos deve-se a uma combinação favorável de propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. Os aços inoxidáveis austeníticos são empregados nas indústrias química, petroquímica, nuclear, alimentícia, de bebidas e laticínios, de papel e celulose e em baixelas e cutelaria. Eles são fabricados nas mais diversas formas, tais como chapas, placas forjadas, barras e perfis laminados, arames e tubos com costura e sem costura (1). Os aços austeníticos são, todavia, suscetíveis à chamada corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grãos devido à precipitação nestes locais de carboneto $Cr_{23}C_6$ devido ao processo de sensitização (1).

Incidentes causados por trincas devido à corrosão intergranular em reatores de água fervente (BWR – Boeing Water Reactor) têm sido registrados desde meados dos anos 70. Estes incidentes ocorrem sobre uma grande variedade de componentes estruturais fabricados com aço inoxidável austenítico AISI 304 ou 304L, como sistemas de tubulações primárias ou em alguns componentes de reservatórios internos, onde falhas podem levar a acidentes graves colocando em risco a segurança (2).

A sensitização ocorre especialmente nos aços inoxidáveis austeníticos, quando sofrem tratamentos térmicos impróprios. Para os aços austeníticos a temperatura de sensitização está entre 450-850°C, sendo máxima a cerca de 650 °C. A precipitação de carbonetos é mais acentuada quanto maior a temperatura e o tempo em temperaturas elevadas. Regiões empobrecidas em cromo se tornam mais dúcteis do que o restante do material, o que permite o alívio de tensões ali e a maior deformação dessas regiões (1).

Existem técnicas utilizadas especialmente para avaliar o grau de sensitização de um material como o teste do ácido oxálico e técnicas eletroquímicas, como SL-EPR, DL-EPR e S-EPR, por exemplo, além de caracterização microestrutural realizada através de microscopia ótica e eletrônica (3). O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito de diferentes condições de laminação a frio e sensitização sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304.

Metodologia

Material

O material utilizado foi o aço inoxidável AISI 304, com a composição química mostrada na Tabela 1. As dimensões das amostras (em mm) eram de 125 x 100 x 4,0.

Tabela 1 – Composição química nominal (fração em massa) do aço inoxidável AISI 304 usado nesse trabalho.

C (max)	Si (max)	S (max)	P (max)	Mn	Cr	Ni	Fe
0.08	0.75	0.03	0.04	1,0 - 2,0	18.0-20.0	8.0 – 11.0	Bal.

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.

Laminação a frio

Após solubilização as chapas foram laminadas a frio em laminador duo reversível, obtendo-se reduções de espessura de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% e 70%.

Tratamento térmico de sensitização

Após laminação a frio, as chapas foram submetidas a tratamento isotérmico de sensitização a 675 °C em forno resistivo ao ar pelos períodos de 8h, 16h e 24 h.

Determinação da resistência à corrosão intergranular

Teste do ácido oxálico (Norma ASTM A262)

Inicialmente, as amostras foram lixadas com lixas de carbetto 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 (4). Utilizou-se uma barra de aço inoxidável AISI 316L como catodo durante o procedimento de ataque eletrolítico. Foi utilizada uma densidade de corrente de 1 A.cm⁻² durante 1,5 min. A resistência à corrosão intergranular foi, então, avaliada de acordo com a microestrutura obtida, conforme classificação estabelecida na norma ASTM A262.

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 a frio. Em seguida, foram lixadas com lixas de carbetto 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 0,50 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,01 mol.L⁻¹ de KSCN a temperatura ambiente. Antes do teste, as amostras foram limpas catodicamente por 120 s em um potencial de -0,50 V em relação ao potencial de circuito aberto. O material foi polarizado de - 0,50 V em relação ao potencial de circuito aberto até +0,20 V(ECS) no sentido anódico em uma velocidade de 0,167 mV.s⁻¹. Depois, o sentido da polarização foi revertido de volta até o potencial final de -0,50 V 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 (GS) foi avaliado com base na razão entre os dois máximos de densidade de corrente, i(r)/i(a).

Caracterização microestrutural

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

Resultados e discussão

Teste do Ácido Oxálico

A figura abaixo contém micrografias de uma amostra sem laminação e sensitizada por 8 h após teste de ácido oxálico.

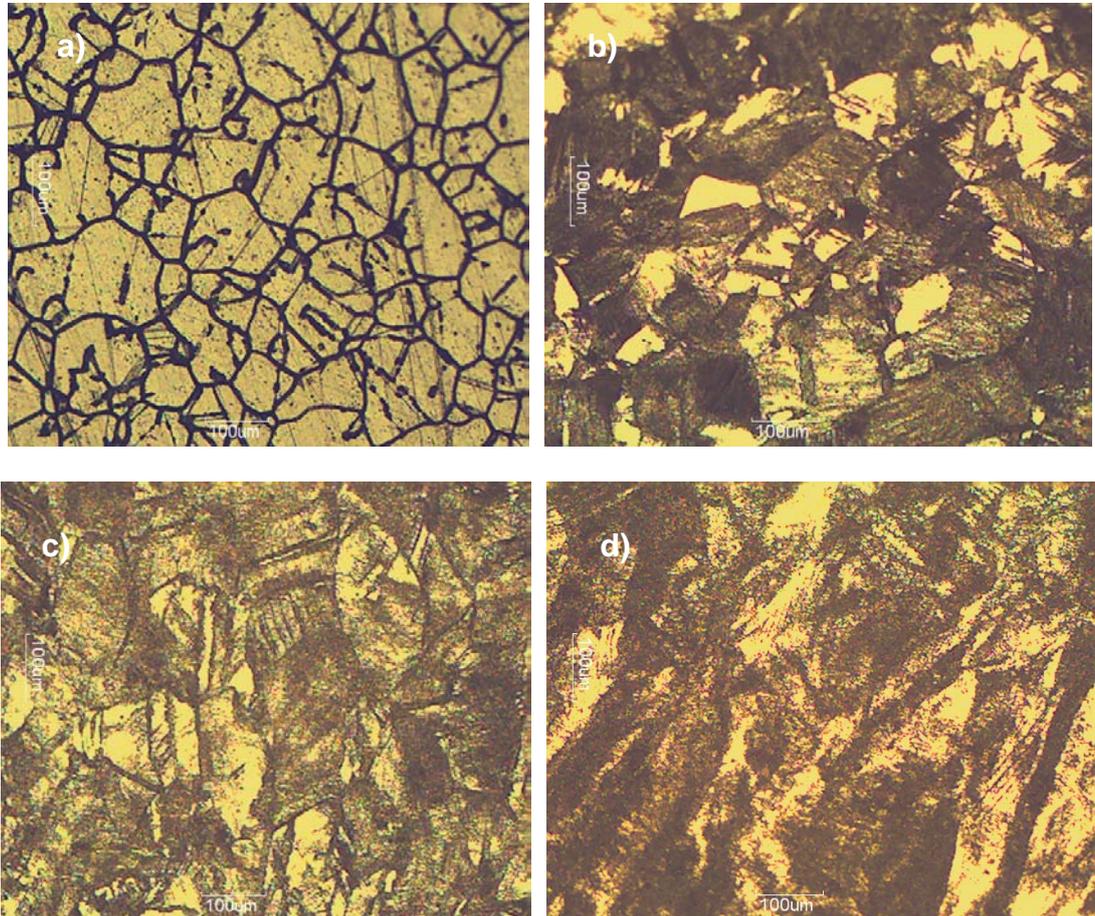


Figura 1- Micrografias do aço AISI 304 sensitização em temperatura de 675°C durante 8 h a) sem laminação. b) 10% de laminação c) 40% de laminação d) 70% de laminação.

Na micrografia da figura 1a, as regiões de contorno de grão se apresentam atacadas. Esta estrutura, segundo a norma ASTM A262 (4), é classificada como tipo vala. Essa micrografia permite afirmar que o aço sem laminação teve uma alta sensitização, pois o ataque é predominante nas regiões de contornos de grão. As demais amostras do aço sem laminação com os tempos de sensitização de 16h e 24 h também apresentam comportamento semelhante. Micrografias das amostras submetidas à laminação a frio, com 10%, 40% e 70% redução de espessura são mostradas nas figuras 1b, 1c e 1d, respectivamente. Observa-se que estas amostras foram severamente atacadas apresentando corrosão tanto intra quanto intergranular. O mesmo foi observado para as amostras submetidas ao tratamento pelos períodos de 16 h e 24 h, dificultando a identificação das regiões de contorno de grão com clareza.

As amostras apresentaram uma diferença de morfologia de acordo com a redução da espessura. Quanto mais deformado o material, observa-se um aumento do tamanho de grão após o tratamento de sensitização, assim como a presença de grãos mais alongados, como evidenciado nas figuras 1b e 1c. Na figura 1d a identificação dos contornos de grão foi prejudicada, em razão do ataque generalizado observado na superfície da amostra.

As micrografias mostradas na figura 2 são de amostras laminadas a frio até reduções de espessura de 50% e 60%, sensibilizadas por 16h e 24h. Já não é mais possível notar diferenças relevantes entre elas devido ao ataque generalizado.

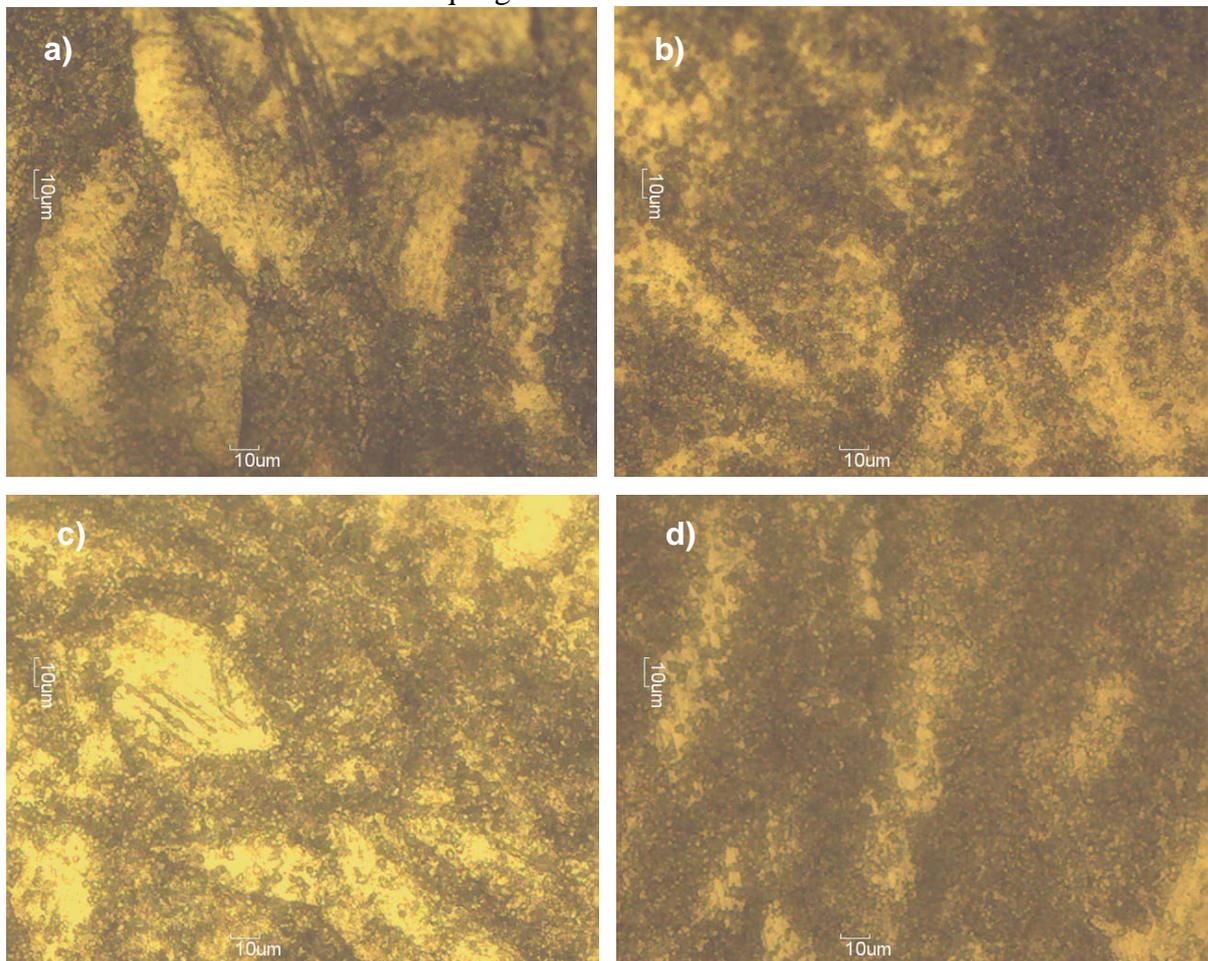


Figura 2 Imagens retiradas das amostras com reduções e tempo de sensibilização de a) 50% e 16h, b) 60% e 16h, c) 50% e 24h e d) 60% e 24h.

A análise metalográfica após teste do ácido oxálico permite afirmar que o ataque aumenta com a deformação plástica obtida por laminação a frio. Este fato era esperado e foi identificado por outros autores (5-7). Os resultados indicaram que a influência da porcentagem de laminação a frio foi significativa para a resistência à corrosão do material. Por outro lado, as micrografias não revelaram um efeito significativo do tempo de sensibilização sobre a microestrutura do material após o teste do ácido oxálico, comparando amostras submetidas à mesma porcentagem de redução de espessura.

DL-EPR

Na figura 3 são apresentadas curvas características do ensaio DL-EPR para amostras sem nenhuma redução de espessura e sensibilizadas pelos períodos de 8h, 16h e 24h.

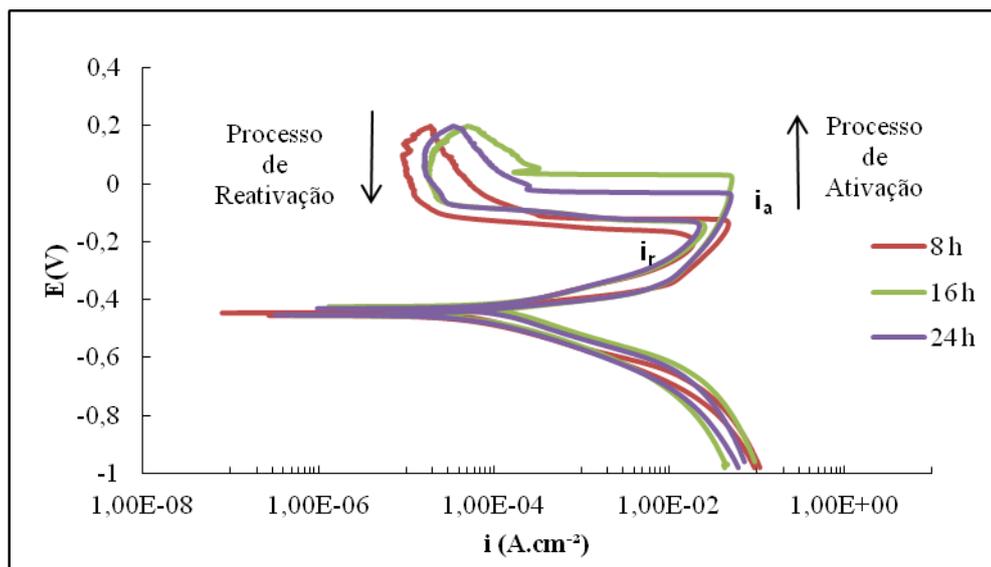


Figura 3 - Curvas de polarização cíclica, sem laminação e tempo de sensibilização de 8h, 16h e 24 h.

O ensaio inicia-se no potencial de -0,50 V em relação ao potencial de circuito aberto da amostra. A amostra era polarizada até o potencial de +0,20 V(ECS) no sentido anódico, região em que o material encontra-se no estado passivo. Imediatamente é feita a reversão até o potencial inicial de -0,50 V em relação ao potencial de circuito aberto. Na reversão tem-se a mudança de comportamento anódico para catódico. Formaram-se dois picos de densidade de corrente anódica, o primeiro de ativação $i(a)$ e o segundo de reativação $i(r)$. O grau de sensibilização (GS) foi avaliado com base na razão entre os dois máximos de densidade de corrente, $i(r)/i(a)$.

Para as amostras sem laminação foram obtidos os seguintes valores de grau de sensibilização: para 8h 0,387, para 16h 0,490 e para 24h 0,436. A partir destes valores, percebe-se que o aumento do tempo de sensibilização provocou um aumento do GS do material sem laminação. Os valores de grau de sensibilização para as demais porcentagens de redução de espessura são mostrados na tabela 2.

Tabela 2 - Valores de $i(r)/i(a)$ para cada valor de redução e tempo de tratamento térmico

Redução	Tempo de Sensibilização		
	8h	16h	24h
0	0,387	0,490	0,436
10%	0,229	0,118	0,135
20%	0,064	0,032	0,035
30%	0,091	0,013	0,007
40%	0,021	0,025	0,026
50%	0,075	0,012	0,018
60%	0,004	0,007	0,006
70%	0,028	0,010	0,063

Uma melhor visualização do comportamento do grau de sensibilização em função do tempo de sensibilização e porcentagem de redução de espessura pode ser observada na figura 4.

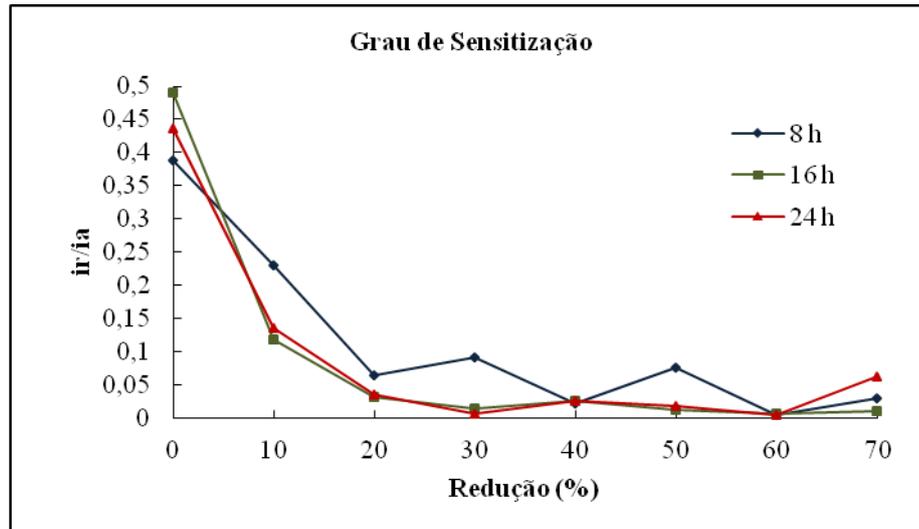


Figura 4 - Comparação do comportamento da razão $i(r)/i(a)$ do o aço inoxidável AISI 304 para as temperaturas de sensitização de 8h, 16h e 24h e com reduções de espessura de 0 a 70%.

Percebe-se que os graus de sensitização mais altos estão entre 0% e 10% de laminação. Após 10% de redução, o grau de sensitização diminui de forma considerável. Como previsto na literatura, pequenas porcentagens de trabalho a frio proporcionam um aumento da densidade de discordâncias, e conseqüentemente um aumento da energia interna na região dos defeitos. Segundo o trabalho de Parvathavarthini et al (1989) (8) a energia obtida com reduções até 10% de laminação é suficiente para levar à precipitação de carbonetos distribuídos entre as regiões de contorno de grão, levando a grandes áreas empobrecidas em cromo. Para reduções acima de 10%, o grau de sensitização diminui. Kain et al. (9) explicam em seu trabalho que para reduções de espessura acima de 10% por laminação a frio ocorre um aumento também um aumento da energia no interior da matriz, o que permite a nucleação de carbonetos nesta região, levando a um ataque tanto intragranular quanto intergranular.

Conclusões

O teste do ácido oxálico permitiu observar que houve corrosão intergranular, formando estrutura do tipo vala em todas as amostras até 60% de redução. Para as amostras de 70% devido ao ataque ter sido muito intenso, não foi possível observar com clareza as regiões de vala no material. As observações da microestrutura através de microscopia óptica também permitiram observar a mudança de morfologia de acordo com o grau de redução da espessura do material e tempo de sensitização.

A partir dos resultados obtidos do teste DL-EPR verifica-se que o mesmo apresentou capacidade suficiente de detectar a corrosão intergranular para amostras com diferentes tipos de redução de espessura e temperatura de sensitização. Observou-se, ainda, alto grau de sensitização para as amostras sem laminação e com redução de espessura de 10%. Para reduções acima de 10% observou-se a redução do grau de sensitização.

Referências bibliográficas

- (1) Padilha, A.F.; Guedes, L.C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**, microestrutura e propriedades. Editora Hemus.2004, 170 p.
- (2) Yeh, T.K.; Lee, M.Y.; Tsai, C.H. Intergranular Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steels Treated with Inhibitive Chemicals in Simulated Boiling Water Reactor Environments. **Journal of Nuclear Science and Technology**, vol 39, No. 5, p. 531-539. May 2002.
- (3) WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EdUSP, 2003. 166 p.
- (4) American Society For Testing And Materials (ASTM). **Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels**. A 262-02a. Philadelphia: 2005.
- (5) Trillo, E. A., Murr, L. E. Effects of carbon content, deformation and interfacial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel, **Acta Materialia**, v. 47, p. 235-245, 1999.
- (6) García, C., Martín, F., De Tiedra, P., Heredero, J. A., Aparicio, M. L. Effects of prior cold work and sensitization heat treatment on chloride stress corrosion cracking in type 304 stainless steels, **Corrosion Science**, v. 43, p. 1519-1539, 2001.
- (7) Singh, R. Influence of cold rolling on sensitization and intergranular stress corrosion cracking of AISI 304 aged at 500°C, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 206, p. 286-293, 2008.
- (8) Parvathavarthini, N., Dayal, R. K., Seshadri, S. K., 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**, v. 168, p. 83-96, 1989.
- (9) Kain, V., Chandra, K., Adhe, K. N., De, P. K. Effect of cold work on low-temperature sensitization behavior of austenitic stainless steels, **Journal of Nuclear Materials**, v. 334, , 2004 p. 115-132.