

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).

Análise da susceptibilidade à corrosão localizada do aço AISI 304 solubilizado pela técnica eletroquímica de reativação potenciocinética cíclica (EPR-DL)

Gerbson de Queiroz Caetano^a, Tathiane Caminha Andrade^b, Abraão Danilo Gomes Barreto^c,
Hélio Cordeiro Miranda^d, Jesualdo Pereira Farias^e

Abstract

This study aims to evaluate the effect of solubilization on the corrosion resistance by electrochemical technique cyclic reactivation (DL-EPR) of AISI 304 steel subjected to different heat treatment conditions. The samples were cut and classified according to their source material in (A, B, C and D) and the time and temperature for a total of 22 thermal treatments per sample. After the heat treatments the samples were analyzed by non-destructive testing of susceptibility to intergranular corrosion by the technique (DL-EPR), sorting the intensity of the sensitization by the ratio (Ir/Ia). For confirmation of the tests the samples were characterized metallographically sanded, polished and electrochemically attacked with oxalic acid 10% objective classification of its microstructures by optical microscopy according to the intensity of the precipitation of chromium carbides in *Step*, *Dual* and *Ditch*. Thus it was verified that the solubilization at 1000 °C for 1/2 h carried out before the aging causes a delay for the same heat treatment performed, the start of precipitation of chromium carbides causing dilution possible nuclei precipitated making microstructures *Ditch* in *Dual* and *Dual* in *Step*.

Keywords: solubilization, steel austenitic, sensitization.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da solubilização sobre a resistência a corrosão através técnica eletroquímica de reativação cíclica (EPR-DL) do aço AISI 304 submetido a diferentes condições de tratamento térmico. As amostras foram cortadas e classificadas de acordo com o seu material de origem em (A, B, C e D) e com o tempo e a temperatura com um total de 22 tratamentos térmicos por amostra. Após os tratamentos térmicos as amostras foram analisadas de forma não destrutível por ensaios de susceptibilidade à corrosão intergranular através da técnica (EPR-DL), classificando a intensidade da sensitização pela relação (Ir/Ia). Para confirmação dos ensaios as amostras foram caracterizadas metalograficamente lixadas, polidas e atacadas eletroquimicamente com ácido oxálico 10% objetivando a classificação de suas microestruturas por microscopia óptica de acordo com a intensidade da precipitação de carbonetos de cromo em *Step*, *Dual* e *Ditch*. Desta forma foi possível verificar que a solubilização a 1000 °C por 1/2 h realizada anteriormente ao envelhecimento ocasiona o retardamento, para o mesmo tratamento térmico realizado, do início da precipitação de carbonetos de cromo provocando a diluição de possíveis núcleos de precipitados tornando microestruturas *Ditch* em *Dual* e *Dual* em *Step*.

Palavras-chave: solubilização, aço austenítico, sensitização.

^aGraduando – Engenharia Metalúrgica - Universidade Federal do Ceará

^bGraduando – Engenharia Metalúrgica - Universidade Federal do Ceará

^cGraduando – Engenharia Metalúrgica - Universidade Federal do Ceará

^dDoutor – Professor - Universidade Federal do Ceará

^eDoutor – Professor - Universidade Federal do Ceará

Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos da classe AISI 304 constantemente usados em tubulações petroquímicas tem sua aplicação estendida devido a sua elevada resistência a corrosão em ambientes extremamente agressivos. Entretanto, o processo de soldagem assim como a deformação sofrida e o histórico térmico aos quais esses materiais são submetidos levam a sua sensitização, correspondendo o empobrecimento de cromo pela precipitação principalmente de carbonetos ricos neste elemento (Cr_{23}C_6) tornando a região susceptível à corrosão intergranular (1). Nesse contexto, a solubilização consiste em um aquecimento seguido de resfriamento rápido que possibilite uma redissolução dos carbonetos precipitados restituindo ao material sua resistência à corrosão intergranular.

Em busca da análise da perda de passividade dos aços inoxidáveis que é a quebra do filme protetor e aderente de óxido de cromo pela sensitização do material (2) a técnica de polarização eletroquímica de reativação cíclica (EPR-DL) surge como um ensaio eficiente, não destrutivo e com elevada sensibilidade à corrosão intergranular, sendo possível a realização de uma varredura da superfície em estudo com a habilidade de mensurar e distinguir os diferentes níveis de sensitização conforme o comportamento do gráfico EPR-DL através da relação entre os seus picos de ativação e reativação (3).

O ensaio consiste em uma curva potenciocinética, onde a amostra é passivada sendo submetida a uma solução ácida oxidante (ativação), quando então a direção de varredura é revertida até o potencial de corrosão, entretanto se durante a reativação o filme passivo entra em colapso gerando um aumento de corrente no gráfico E versus I formando um segundo “loop” determinamos a amostra como sensitizada apresentando grãos pobres em cromo e insuficientes à formação de uma camada passiva estável sofrendo com maior intensidade os efeitos de uma atmosfera oxidante. (4).

O tratamento térmico de solubilização possibilita que materiais anteriormente sensitizados entrem novamente em contato com ambientes agressivos levando mais tempo para originar grãos completamente envolvidos por carbonetos de cromo devido à diluição dos possíveis núcleos sensitizantes.

Assim este trabalho busca avaliar o efeito da solubilização sobre a resistência a corrosão através técnica eletroquímica de reativação cíclica (EPR-DL) do aço AISI 304 submetido a diferentes condições de tratamento térmico.

Metodologia

Nesse estudo foram utilizados diferentes peças/componentes utilizados pela indústria petroquímica, sendo estas amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304, tais como flanges e joelhos apresentando diferentes dimensões, as quais foram destinadas a diferentes relações de tempo e temperatura buscando avaliar sua resistência à corrosão intergranular em situações distintas.

As diferentes amostras tiveram sua resistência à corrosão intergranular avaliada por ensaios eletroquímicos de reativação potenciocinética cíclica (EPR-DL), através de uma célula eletroquímica portátil (figura 1) desenvolvida pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem

(ENGESOLDA-UFC) capaz de realizar ensaios em campo de forma não destrutível para avaliação qualitativa da sensitização em aços inoxidáveis.

As amostras foram classificadas de acordo com a sua peça de origem seguindo a codificação presente na Tabela 1 e posteriormente destinada à etapa de tratamento térmico:

Tabela 1 – Codificação por peça analisada.

Codificação	Peça	Material
A	Flange WN F304 FR ¾" 150# SCH 10S	304
B	Flange WN F304 FR ¾" 300# SCH 80S	304
C	Flange WN F304 FR ¾" 900/1500# SCH 80S	304
D	Joelho 90gr F304 EE 1 ½"	304

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno mufla sendo realizados 22 tratamentos térmicos distintos para cada amostra como recebida, com temperaturas de 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C durante 1, 5, 10, 50, 100 e 200 horas. Todos os tratamentos foram realizados para as amostras como recebidas, entretanto para as amostras solubilizadas (1100 °C-1/2h) foram submetidas apenas três tratamentos, um correspondendo à última microestrutura *Step* observada na amostra como recebida, um correspondendo ao primeiro tratamento apresentando um comportamento *Dual* e um tratamento representando a primeira microestrutura *Ditch* encontrada nos tratamentos da amostra como recebida tendo como objetivo verificar o efeito da solubilização antes da têmpera na microestrutura.



Figura 1 – Célula Eletroquímica portátil.



Figura 2 - Ensaio EPR-DL realizado de forma não destrutível.

A codificação para as peças submetidas aos diferentes tratamentos térmicos foi realizada conforme a temperatura e o tempo de exposição como mostra a Tabela 2, sendo que o primeiro dígito representa a origem da amostra e o segundo o tratamento térmico ao qual a

amostra foi submetida, assim a amostra AA representa aquela que tem como origem a Flange WN F304 FR ¾ 150# SCH 10S e foi submetida à temperatura de 400 °C por 1 h.

Tabela 2 – Diferentes relações tempo e temperatura utilizadas

Temperatura	Tempo de tratamento térmico					
	1h	5h	10h	50h	100h	200h
400°C	A	B	C	D	E	-
500°C	F	G	H	I	J	-
600°C	K	L	M	N	O	U
700°C	P	Q	R	S	T	V

A célula eletroquímica utilizada é constituída por um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência, constituído de um fio de prata imerso em solução de KCl, fazendo o uso de uma solução com uma concentração de 0,5 mol/L H₂SO₄ e 0,01 mol/L KSCN. No ensaio a célula é colocada em contato com a superfície da amostra, lixada até a lixa de 400 *mesh*, em diferentes pontos possibilitando uma varredura da superfície da amostra. A curva corrente versus potencial foi adquirida com o software PalmSensPc carregado com parâmetros seguindo o potencial de estabilização e utilizando uma velocidade de varredura constante de 3 mV/s.

Os parâmetros mostrados, na Tabela 3, são para ensaios aleatórios mostrando a variação do potencial de retorno (E vtx2) de acordo com o seu respectivo potencial de estabilização (E vtx1) mantendo a região do gráfico correspondente ao fim do pico de ativação com a mesma distância ate o potencial de retorno, pois estudos anteriores mostram a interferência negativa no pico de reativação para (E vtx2) muito distantes do potencial de término da ativação. Para todos os ensaios a velocidade foi mantida constante 3 mV/s.

Tabela 3 - Parâmetros de ensaio utilizados em três diferentes amostras.

Parâmetros	Ensaio		
	1	2	3
Potencial de Estabilização (E vtx1) (V)	-0,35	0,2	0,3
Potencial de retorno (E vtx2) (V)	0,15	0,8	1,0
Velocidade de varredura (mV/s) (V)	3	3	3

Após os ensaios de EPR-DL as amostras foram convencionalmente preparadas para análise metalográfica por microscopia óptica com ataque eletroquímico com ácido oxálico 10% mantendo um potencial de 4 V com uma corrente de 0.2 A por um tempo de 1 min e 13 s com o objetivo de revelar a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos da austenita para posterior comparação com a intensidade do pico de reativação nos gráficos do ensaio (EPR-DL).

Resultados e discussão

As amostras, provenientes do flange WN F304 FR ¾ 150# SCH 10S, designado pelo dígito A, apresentou o tratamento AN (600 °C-50 h) como aquele com maior relação tempo temperatura onde se foi possível observar uma microestrutura *Step*. O tratamento AO (600 °C-100 h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Dual* e o tratamento AT (700 °C-100h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Ditch*. Este fato é facilmente observado através da tabela 3 abaixo, onde a cor azul designa amostras *Step*, amarelo *Dual* e vermelho *Ditch* e as figuras 3 a 8 representando a microestrutura e o gráfico EPR-DL para as distintas condições citadas acima.

Tabela 3 – Diferentes relações tempo temperatura para a amostra A.

Amostra (A)		Tempo de tratamento térmico					
		1 h	5 h	10 h	50 h	100 h	200 h
Temperatura	400°C	AA	AB	AC	AD	AE	-
	500°C	AF	AG	AH	AI	AJ	-
	600°C	AK	AL	AM	AN	AO	AU
	700°C	AP	AQ	AR	AS	AT	AV

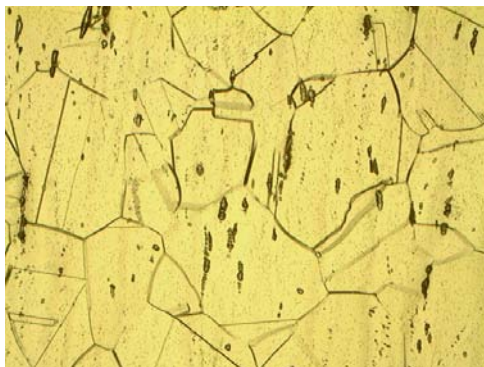


Figura 3 – Microestrutura da amostra AN (600 °C-50 h).

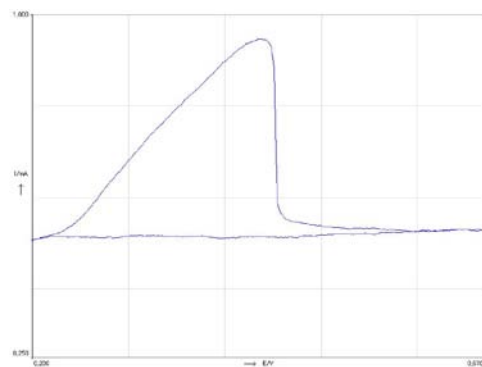


Figura 4 – Gráfico EPR-DL da amostra AN (600 °C-50 h).

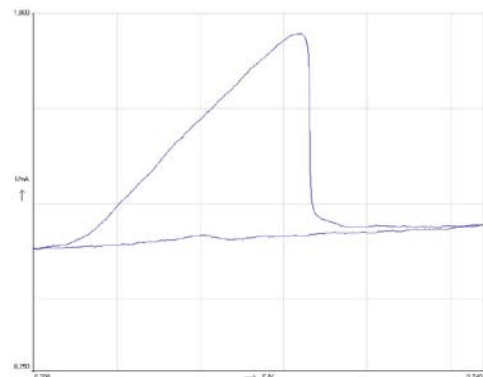
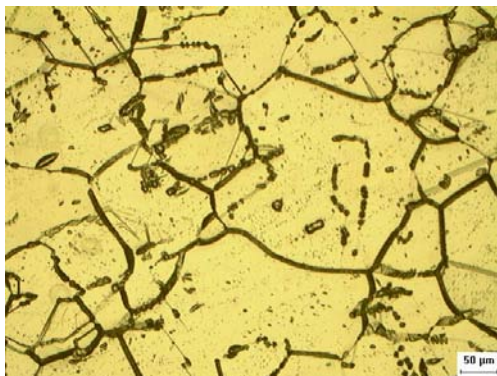


Figura 5 – Microestrutura da amostra AO (600 °C-100 h).

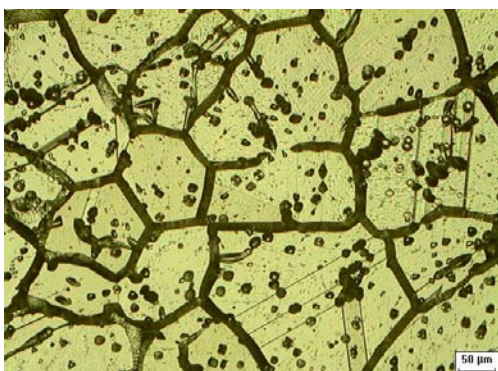


Figura 7 – Microestrutura da amostra AT (700 °C-100 h).

Figura 6 – Gráfico EPR-DL da amostra AO (600 °C-100 h).

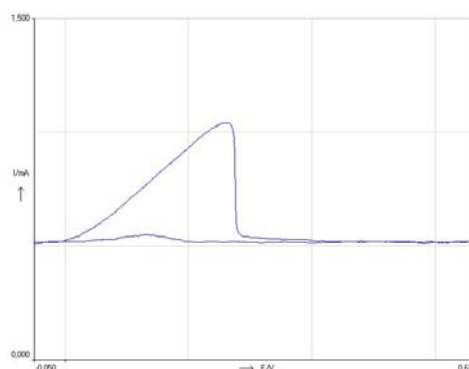


Figura 8 – Gráfico EPR-DL da amostra AT (700 °C-100 h).

Assim como as amostras A, as amostras B apresentaram diferentes comportamentos microestruturais conforme as mudanças de tempo e temperatura. Desta forma, o tratamento BK (600 °C-1 h) corresponde à última microestrutura *Step* observada antes do início da primeira microestrutura com precipitados no contorno de grão. O tratamento BL (600 °C-5 h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Dual* e o tratamento BT (700 °C-100 h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Ditch*, conforme mostrados na tabela 4.

Tabela 4 - Diferentes relações tempo temperatura para a amostra B.

Amostra (B)		Tempo de tratamento térmico					
		1 h	5 h	10 h	50 h	100 h	200 h
Temperatura	400°C	BA	BB	BC	BD	BE	-
	500°C	BF	BG	BH	BI	BJ	-
	600°C	BK	BL	BM	BN	BO	BU
	700°C	BP	BQ	BR	BS	BT	BV

Para as amostras C o tratamento CK (600°C 1h) corresponde à última microestrutura *Step* observada antes do início da primeira microestrutura com precipitados nos contornos de grão. O tratamento CL (600°C 5h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Dual* e o tratamento CT (700°C 100h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Ditch*, conforme mostrado na tabela 5.

Tabela 5 - Diferentes relações tempo temperatura para a amostra C.

Amostra (C)		Tempo de tratamento térmico					
		1 h	5 h	10 h	50 h	100 h	200 h
Temperatura	400°C	CA	CB	CC	CD	CE	-
	500°C	CF	CG	CH	CI	CJ	-
	600°C	CK	CL	CM	CN	CO	CU
	700°C	CP	CQ	CR	CS	CT	CV

Enquanto que a amostra D apresentou o tratamento DK (600 °C-1 h) com a última microestrutura *Step*. O tratamento DL (600 °C-5 h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Dual* e o tratamento DR (700 °C-100 h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Ditch*, conforme mostrados na tabela 6 abaixo.

Tabela 6 - Diferentes relações tempo temperatura para a amostra D.

Amostra (D)		Tempo de tratamento térmico					
		1 h	5 h	10 h	50 h	100 h	200 h
Temperatura	400°C	DA	DB	DC	DD	DE	-
	500°C	DF	DG	DH	DI	DJ	-
	600°C	DK	DL	DM	DN	DO	DU
	700°C	DP	DQ	DR	DS	DT	DV

Após os 22 tratamentos para as quatro amostras e obteve-se o conhecimento da primeira amostra a originar uma microestrutura *Step* e a última a originar um comportamento *Dual* e *Ditch*. As amostras solubilizadas (1100°C-1/2 h) foram destinadas aos três tratamentos térmicos que determinaram as condições especificadas acima, assim as amostras A solubilizadas foram destinadas ao tratamento AN (600 °C-50 h) que no material como recebido originou uma microestrutura *Step*, no solubilizado as características microestruturas foram mantidas. A solubilização seguida do tratamento AO (600 °C-100 h) que corresponde ao primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Dual* na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas e o ensaio EPR-DL revelam a condição *Step* e a solubilização seguida do tratamento AT (700 °C-100 h) que corresponde ao primeiro tratamento a originar uma microestrutura *Ditch* na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas e o ensaio EPR-DL revelam a condição *Dual*, conforme pode ser observado nas figuras de 9 a 14.

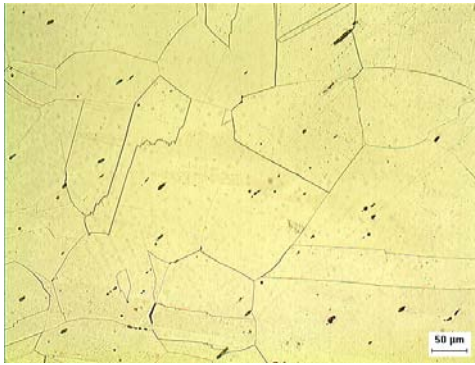


Figura 9 – Microestrutura da amostra solubilizada seguida do tratamento AN (600 °C-50 h).

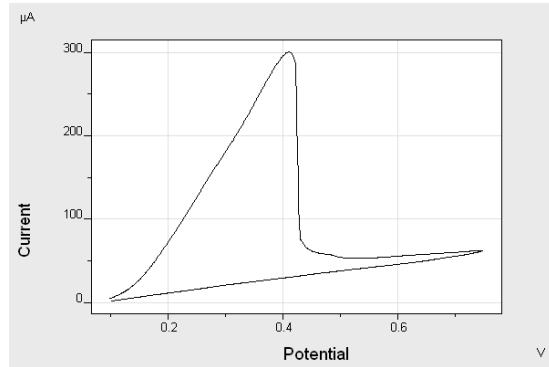


Figura 10 – Gráfico EPR-DL da amostra solubilizada seguida do tratamento AN (600 °C-50 h).

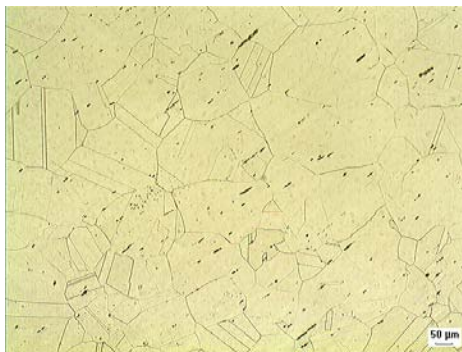


Figura 11 – Microestrutura da amostra solubilizada seguida do tratamento AO (600 °C-100 h).

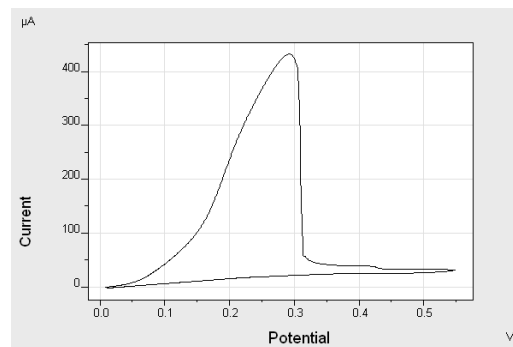


Figura 12 – Gráfico EPR-DL da amostra solubilizada seguida do tratamento AO (600 °C-100 h).

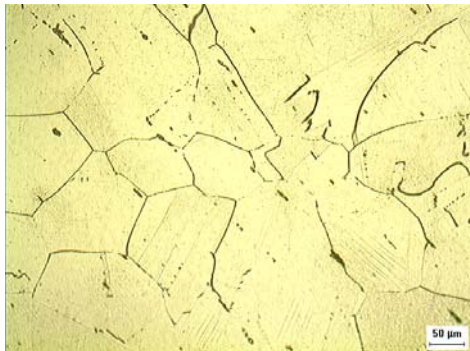


Figura 13 – Microestrutura da amostra solubilizada seguida do tratamento AT (700 °C-100 h).

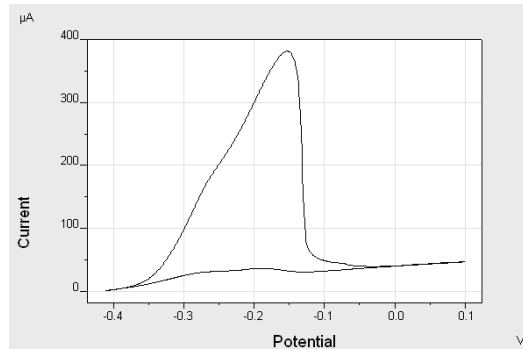


Figura 14 – Gráfico EPR-DL da amostra solubilizada seguida do tratamento AT (700 °C-100 h).

Para as amostras B, C e D a solubilização seguida do tratamento térmico também ocasionou o mesmo retardamento no processo de sensibilização das amostras A, transformando microestrutura *Dual* em *Step* e *Ditch* em *Dual*. Este processo foi refletido no ensaio EPR-DL que apesar dos valores de I_r/I_a calculados não corresponderem à classificação da ASTM, pois os parâmetros de temperatura, velocidade e tamanho de grão usados neste experimento não correspondem aos utilizados pela norma, a relação I_r/I_a diminuiu à medida que ocorreu a

transição *Ditch*, *Dual*, *Step* e nesta análise fica evidente a diminuição na relação Ir/Ia da condição como recebida seguida de envelhecimento para as amostras que foram solubilizadas (1100 °C-1/2 h) antes do envelhecimento. Este decaimento na relação Ir/Ia pode ser observado para as distintas amostras na Figura 15 abaixo.

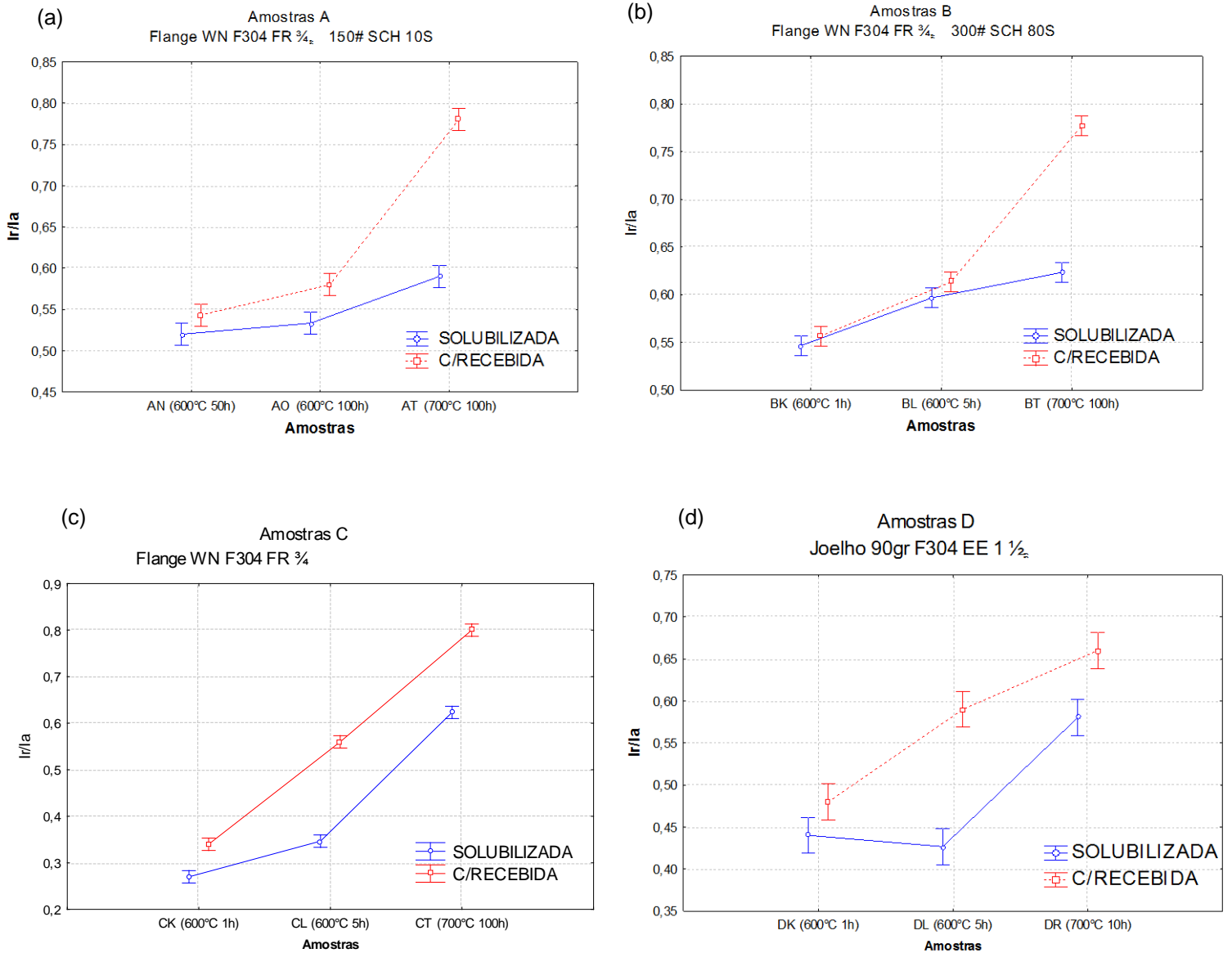


Figura 15. (a) Relação Ir/Ia para as amostras A (b) Relação Ir/Ia para as amostras B (c) Relação Ir/Ia para as amostras C (d) Relação Ir/Ia para as amostras D.

Conclusões

Baseado nos resultados experimentais obtidos pela técnica (EPR-DL) e pela análise metalográfica pode-se concluir que:

- As peças como recebida de flanges e joelhos correspondendo às amostras A, B, C e D podem ter passado por ciclos de aquecimento e deformação durante a sua fabricação ou por condições de uso com aquecimento seguindo de resfriamento lento originando núcleos de precipitados que foram ativados com o envelhecimento.
- A solubilização (1100°C-1/2 h) foi eficaz na diluição dos possíveis núcleos de precipitados causadores do empobrecimento de cromo que originam a sensitização do material fazendo com que amostras solubilizadas seguidas de envelhecimento levem mais tempo para gerarem grãos completamente circundados por carbonetos de cromo originando a estrutura *Ditch*.
- A técnica EPR-DL foi capaz de detectar o retardamento do início da precipitação pela solubilização originando gráficos *Step* para o mesmo tratamento que para a amostra como recebida seguida de envelhecimento determinou um gráfico *Dual* e um gráfico *Dual* para um mesmo tratamento que originou um gráfico com comportamento *Ditch*.
- A análise metalográfica mostrou diferentes níveis de precipitação de carbonetos de cromo para um mesmo tratamento em amostras com e sem solubilização confirmando os diferentes comportamentos dos gráficos EPR-DL.

Referências bibliográficas

- (1) LUNDIN, C. D., LEE, C. H., MENON, R., STANSBURY, E. E., “Sensitization of austenitic stainless steels; effect of welding variables on HAZ sensitization of AISI 304 and HAZ behavior of BWR alternative alloys 316NG and 347.”, **WRC Bulletin 319**, 1986.
- (2) METALS HANDBOOK, “V1: **Properties and selection. Irons, Steels and high performance alloys**” 10° ed, Materials Park, OH, USA, ASM, 1990.
- (3) HONEYCOMBRE, R. W. K., “**Aços: microestrutura e propriedades.**”, 1° ed, 1985.
- (4) MAJID, A. P., STREICCHER, M. A., “Four nondestructive electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L stainless steels.”, **Nuclear Technology**, vol 75. DEC., 1986.