

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304

Ana de Almeida Torres¹, Olandir Vercino Correa², Renato Altobelli Antunes^{1,*}

¹Universidade Federal do ABC (UFABC), Centro de Engenharia Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS), Av. dos Estados, 5001 -Santo André – SP

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), São Paulo – SP- 05508-900 – ovcorrea@ipen.br

RESUMO

O refinamento do tamanho de grão pode modificar o comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis austeníticos como consequência da variação na densidade de contornos de grão. A relação entre tamanho de grão e resistência à corrosão não é direta, o que tem motivado a condução de vários estudos para a compreensão deste efeito. O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do tamanho de grão sobre resistência à corrosão por pite do aço inoxidável AISI 304. Ao submeter amostras a diferentes tempos de tratamento térmico de recozimento foram obtidas microestruturas com diferentes tamanhos de grão. A avaliação por curvas de polarização potenciodinâmica mostrou que a resistência à corrosão por pite é elevada com a diminuição do tamanho de grão, o que pode ser atribuído à formação de um filme passivo mais estável.

Palavras-chave: aço inoxidável austenítico, 304, tamanho de grão, corrosão por pite

INTRODUÇÃO

O refinamento do grão pode modificar o comportamento eletroquímico do material como consequência da variação na densidade de contornos de grão⁽¹⁾. O efeito desta variação na corrosão por pite não é bem compreendido e tem sido objeto de vários estudos. Aghuy et al.⁽²⁾ não observaram efeito da redução de tamanho de grão do aço AISI 304 sobre o potencial de pite. Foi sugerido por Ralston e Birbils⁽³⁾ que a influência do refinamento de grãos na corrosão depende da habilidade que uma superfície possui em ser passivada. A redução no tamanho de grão de uma liga prejudica a resistência à corrosão. Porém, se o material for exposto a um ambiente em que a passivação pode ser estabelecida, o refinamento provoca melhora na resistência à corrosão, pois se forma um filme passivo mais estável.

A melhora na resistência à corrosão de estrutura de grãos finos foi atribuída ao maior número de caminhos de difusão (contornos de grão) para que o cromo enriqueça o filme passivo. O refino do grão diminui a energia livre de difusão do cromo, levando à formação de mais óxidos, fazendo com que a camada passiva se forme mais rapidamente⁽⁴⁾.

O objetivo do trabalho aqui apresentado foi investigar a resistência à corrosão de amostras do aço AISI 304 submetidas a diferentes tratamentos térmicos de recozimento, de maneira a observar o efeito do tamanho de grão sobre o comportamento de corrosão por pite do material. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica e o comportamento de corrosão foi avaliado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica.

METODOLOGIA

Obtenção das amostras com diferentes tamanhos de grão

Amostras foram obtidas a partir do corte em cortadeira metalográfica tipo *cut-off* de uma chapa plana do AISI 304 comercial com espessura de 4 mm. Foi realizada laminação a frio em laminador duo reversível com reduções de espessura de até 70%.

Em seguida, realizou-se tratamento térmico a 1000°C e 800°C por diferentes períodos de tempo (entre 5 e 60 minutos) em um forno tipo mufla da marca Toledo, seguido de resfriamento rápido em água a temperatura ambiente. Na Tab. 1 é mostrada a designação das amostras. Essa identificação será adotada ao longo do texto.

Tabela 1. Identificação das amostras do aço inoxidável AISI 304.

Amostra	Temperatura	Tempo
1000-60	1000°C	60 min
1000-45	1000°C	45 min
1000-30	1000°C	30 min
1000-15	1000°C	15 min
1000-5	1000°C	5 min
800-60	800°C	60 min
800-30	800°C	30 min
800-15	800°C	15 min
800-5	800°C	5 min

Caracterização microestrutural

A observação microestrutural foi realizada por microscopia óptica. Inicialmente, as amostras foram embutidas a quente em baquelite, lixadas com lixas de SiC e polidas em suspensão de alumina (1 μm). Em seguida, foi realizado ataque eletrolítico com duração de 90 segundos com corrente de 1 A.cm⁻² em solução de ácido oxálico 10%p. A determinação do tamanho de grão foi feita pelo método do intercepto linear baseado na norma ASTM E112⁽⁵⁾.

Ensaio eletroquímico

Inicialmente, uniu-se um fio de cobre à amostra por meio de suspensão coloidal de prata. Em seguida, as amostras foram embutidas em resina epóxi de cura a frio e após a cura, foram lixadas, com lixas de SiC na sequência granulométrica 600, 800 e 1200. Utilizou-se uma montagem convencional com célula de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de Ag/AgCl, um fio de platina pura como eletrodo auxiliar e as amostras do aço AISI 304 como eletrodos de trabalho. O procedimento de ensaio

consistiu, inicialmente, na obtenção de curvas de potencial versus tempo de imersão por 1800 s. Em seguida, as amostras foram submetidas à polarização potenciodinâmica na faixa de potenciais entre -300 mV em relação ao potencial de circuito aberto até 1,0 V, com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} . Os ensaios foram conduzidos em uma solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente. Um potenciostato / galvanostato Ivium n-Stat foi utilizado para as medidas. Foram ensaiadas quatro amostras para cada condição de tratamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização microestrutural

As microestruturas das amostras submetidas a diferentes tempos de tratamento são exibidas na Fig. 1. As imagens evidenciam o crescimento dos grãos de austenita. Variando o tempo de tratamento de 5 min para 60 min a 1000°C foi possível aumentar o tamanho médio de grão de $8 \mu\text{m}$ para $43 \mu\text{m}$. Observa-se que os tamanhos de grão são progressivamente menores para tempos de tratamento mais curtos e temperatura mais baixa. Na Tab. 2 são mostrados os tamanhos de grão de cada condição experimental. foi possível observar crescimento de grão para amostras a 1000°C , enquanto a 800°C foi mantida uma microestrutura refinada.

Tabela 2. Tamanhos de grão das amostras do aço AISI 304 submetido a diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	Diâmetro de Grão
1000-60	$43 \mu\text{m}$
1000-45	$40 \mu\text{m}$
1000-30	$27 \mu\text{m}$
1000-15	$15 \mu\text{m}$
1000-5	$8 \mu\text{m}$
800-60	$< 8 \mu\text{m}$
800-30	$< 8 \mu\text{m}$
800-15	$< 8 \mu\text{m}$
800-5	$< 8 \mu\text{m}$

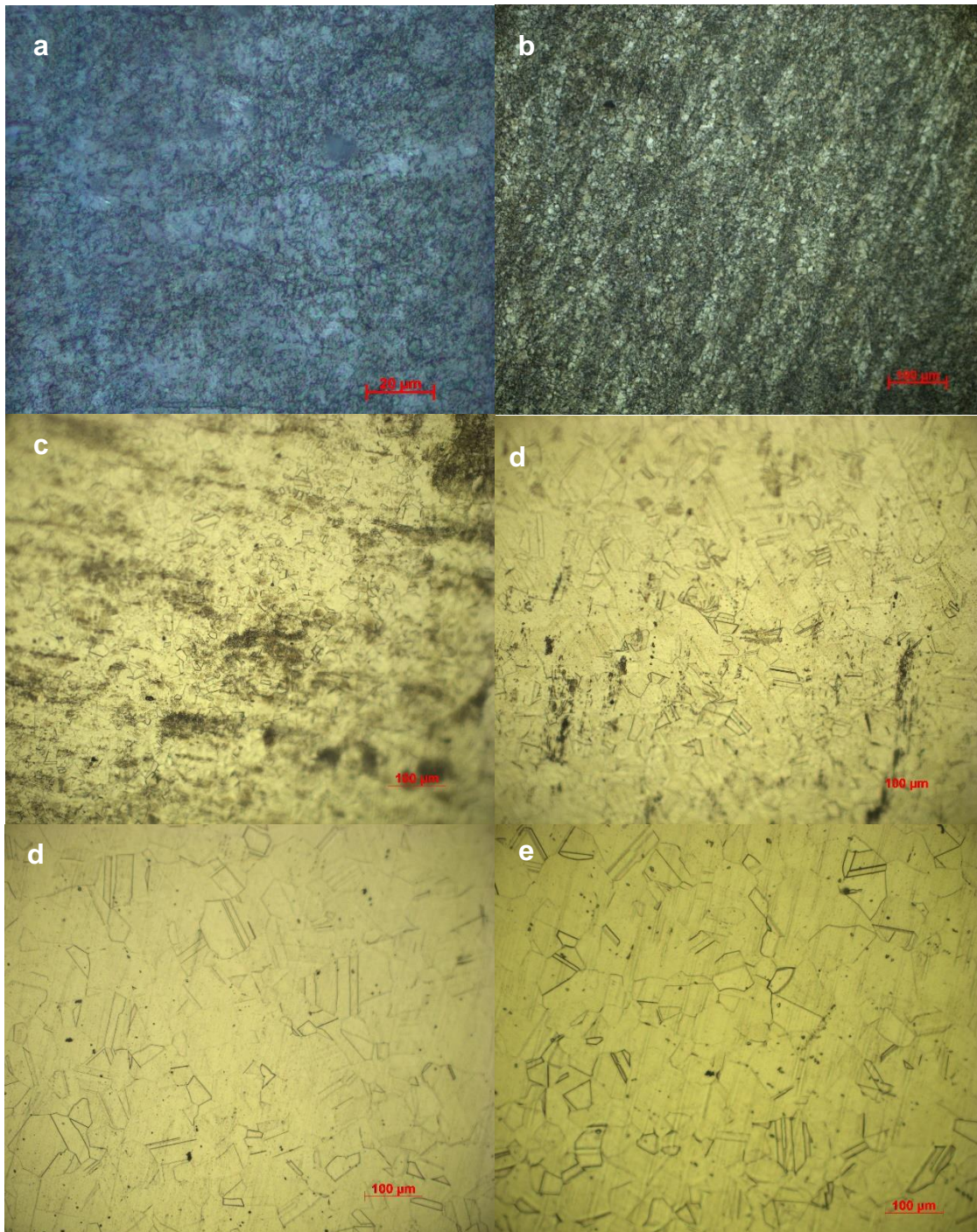


Figura 1. Micrografias das amostras de AISI 304 tratado a (a) 800°C por 60 min e a 1000°C por (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 45 min e (f) 60 min.

Comportamento de corrosão

A Fig. 2 mostra as medidas de potencial de circuito aberto das amostras do aço AISI 304 com diferentes tamanhos de grão em solução de 0,1M de NaCl a temperatura

ambiente. A variação do potencial com o tempo atingiu um estado estacionário após cerca de 800 s para todas as condições, exceto para a condição 1000-30. O estado estacionário é favorecido pela formação do filme de óxido estável. De modo geral, as amostras com tamanhos de grãos menores apresentam potencial mais positivo em relação às de grãos maiores, indicando que a granulação mais fina levaria a um filme mais protetor^(6,7).

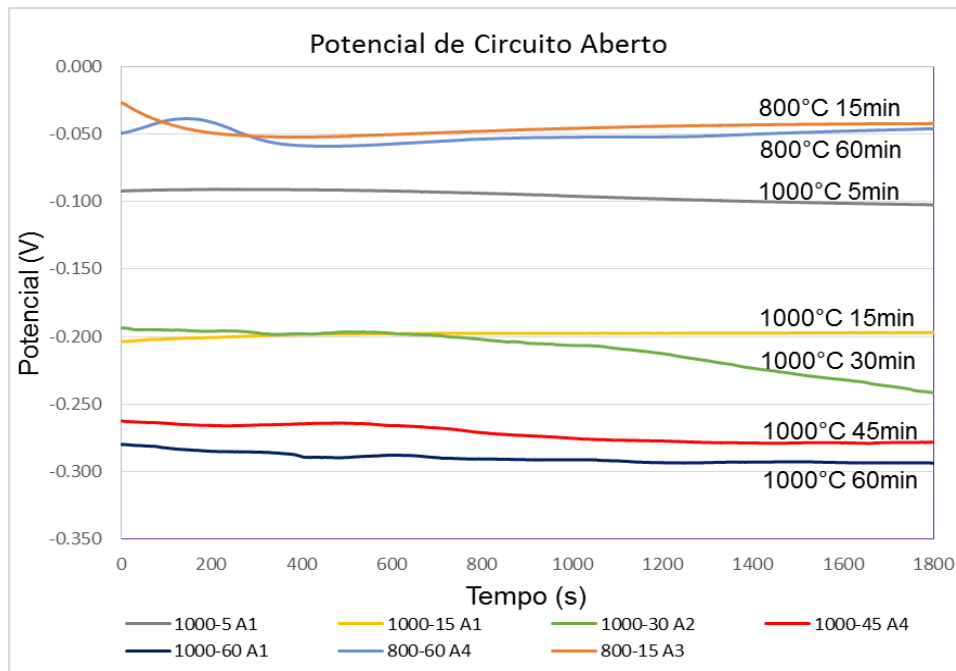


Figura 2. Curvas de potencial versus tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 M a temperatura ambiente para o aço AISI 304 submetido a diferentes tratamentos térmicos.

A Fig. 3 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica do aço AISI 304 submetido a diferentes tempos de tratamento térmico a 1000 °C. Os resultados foram obtidos em solução 0,1M NaCl. Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização são mostrados na Tabela 3.

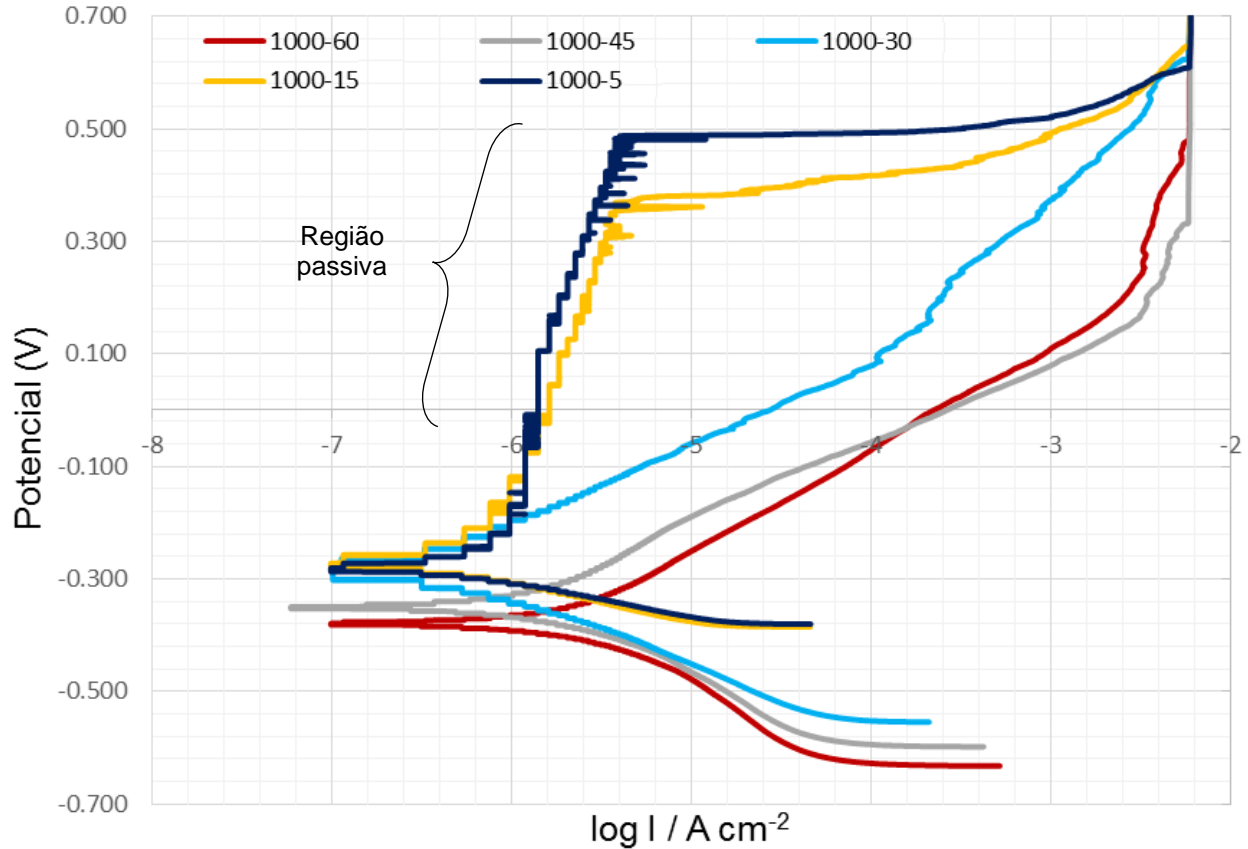


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço AISI 304 submetido a diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

Amostra	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{pass} (mV)	I_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
800°C 5min	-160	0,15	297	1,0
800°C 15min	-205	0,18	375	1,0
800°C 30min	-190	0,15	365	1,1
800°C 60min	-215	0,23	430	1,6
1000°C 5min	-283	0,47	407	2,0
1000°C 15min	-290	0,40	355	2,2
1000°C 30min	-275	0,45	-	-
1000°C 45min	-345	1,40	-	-
1000°C 60min	-350	1,70	-	-

É possível notar que as amostras de grãos menores apresentam potencial de corrosão mais nobre em relação às amostras com grãos mais grosseiros. Valores

baixos de densidade de corrente correspondem a uma menor cinética de reações anódicas. Assim, os valores de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e densidade de corrente passiva (I_{pass}) mostrados na Tab. 3 sugerem que a redução do tamanho de grão aumenta resistência à corrosão, como já notado em estudos anteriores⁽⁸⁾. De acordo com a literatura, a resistência à corrosão do aço inoxidável depende fortemente das propriedades do filme passivo formado na superfície, incluindo espessura, composição química, compactação e estabilidade⁽⁸⁾. A melhora na resistência à corrosão por refinamento de grãos já foi atribuída à habilidade de superfícies com alta densidade de contornos de grão em levar à passivação mais rapidamente⁽³⁾.

CONCLUSÕES

Ao variar a densidade de contornos de grão, o comportamento eletroquímico do aço inoxidável AISI 304 foi modificado. A resistência à corrosão por pite é elevada com a diminuição do tamanho de grão, o que pode ser atribuído à formação de um filme passivo mais estável, conforme sugerido pelos valores mais altos de potencial de quebra e redução da densidade de corrente passiva.

REFERENCIAS

- (1) V. Gentil, Corrosão, Rio de Janeiro: LTC, 1983.
- (2) AGHUY, A.A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M. H.; MAZINANI, M. MAZINANI. Effect of grain size on pitting corrosion of 304L austenitic stainless steel. ***Corrosion Science*, v. 94, p. 368-376, 2015.**
- (3) RALSTON, K. D.; BIRBILIS, N. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. ***Scripta Materialia*, v. 63, p. 1201–1204, 2010.**
- (4) FATTAH-ALHOSSEINI A.; VAFAEIAN S. Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott–Schottky analysis and EIS measurements. ***Journal of Alloys and Compounds*, v. 639, p. 301-307, 2015.**

- (5) ASTM, *ASTM E112 - 13 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*.
- (6) IBRAHIM, M. A. M.; KORABLOV, S. F.; YOSHIMURA, M. Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N and CrN in aqueous environments. ***Corrosion Science*, v. 44, p. 815-828, 2002.**
- (7) SERDAR, M.; ZULJ, L. V.; BJEGOVIĆ, D. Long-term corrosion behavior of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment. ***Corrosion Science*, v. 69, p. 149-157, 2013.**
- (8) Zheng Z. J.; Gao Y.; Gui Y.; Zhu M. Corrosion behaviour of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by equal channel angular pressing. ***Corrosion Science*, v. 54, p. 60-67, 2012.**

GRAIN SIZE INFLUENCE ON THE CORROSION BEHAVIOR OF THE AISI 304 STAINLESS STEEL

Grain size refinement can modify the electrochemical behavior of austenitic stainless steels due the variation of the grain boundaries density. The relationship between grain size and corrosion resistance is not straightforward, motivating several investigations to help clarifying this effect. The aim of the present work was to investigate the effect of grain size on the pitting corrosion resistance of the AISI 304 stainless steel. By exposing samples of this material to different annealing treatments different microstructures with varying grain sizes have been obtained. Potentiodynamic polarization curves were used to evaluate the corrosion behavior of the samples. The results showed that pitting corrosion resistance was increased for the samples with finer grain sizes and this effect is likely due to the formation of a more stable passive film.

Keywords: austenitic stainless steel, AISI 304, grain size, pitting corrosion