

## **ESTUDO DO FENÔMENO DE SENSITIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ESTABILIZADO AISI 347**

Rodrigo Pivetta Vioto<sup>1</sup>, Renato Altobelli Antunes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do ABC (UFABC), Centro de Engenharia Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS) – Av. dos Estados, 5001 - Santo André – SP – 09210-580 –  
renato.antunes@ufabc.edu.br

### **RESUMO**

Neste estudo a corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico AISI 347 foi investigada por microscopia ótica e o ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR). O material foi submetido a diferentes tratamentos térmicos de estabilização. Os valores de grau de sensitização apresentados pelo aço foram baixos, independentemente da condição de tratamento empregada. Esse fato pode ser explicado pela presença de carbonetos de nióbio presentes originalmente no material como-recebido e não dissolvidos no tratamento térmico de solubilização. Os tempos de tratamento térmico de estabilização baseados em norma técnica podem ser considerados eficientes para evitar sensitização. Porém, ficou evidente que uma temperatura de tratamento mais alta levou a melhores resultados. Verificou-se uma grande sensibilidade do ensaio DL-EPR em contraste com a avaliação por microscopia ótica que não foi capaz de diferenciar pequenas variações do grau de sensitização.

Palavras-chave: sensitização, tratamento térmico de estabilização, corrosão intergranular, AISI 347

## **INTRODUÇÃO**

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser afetada pelo fenômeno de sensitização. Este processo ocorre devido à formação de carbonetos de cromo, resultante da combinação do cromo com o carbono livre, ocorrendo quando o aço é exposto a temperaturas entre 450 e 850°C, tornando-o sujeito à corrosão intergranular<sup>(1,2)</sup>. Esta forma de corrosão ocorre porque os carbonetos de cromo, precipitados na região de contornos de grão atuam como sítios catódicos em relação à matriz vizinha empobrecida em cromo, levando à corrosão localizada na região intergranular<sup>(3)</sup>.

Com o objetivo de evitar o efeito de sensitização existem aços chamados estabilizados, em que são adicionados elementos de liga, tais como nióbio e titânio, para que os mesmos se combinem com o carbono livre e desta forma seja mantida uniforme a quantidade de cromo em solução sólida<sup>(4)</sup>. Contudo, para que haja a combinação do Nb e Ti com o carbono é necessária a execução de um processo chamado de estabilização que deve ocorrer após o processo de fabricação da peça de interesse. Neste processo há elevação e manutenção do material na temperatura de 815 a 870°C por determinado tempo. As normas determinam um faixa de temperatura e tempo mínimo de tratamento<sup>(5)</sup>. Este trabalho teve como objetivo verificar a influência do tratamento térmico de estabilização sobre o processo de sensitização do aço inoxidável austenítico do tipo AISI 347. Para isto foram testadas diferentes condições de tempo e temperatura de tratamento térmico, a fim de identificar a condição ótima de tratamento para inibir o processo de sensitização..

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

O material usado no presente trabalho foi um anel forjado do tipo RTJ em aço inoxidável austenítico do tipo AISI 347, com composição química nominal é mostrada na Tab. 1.

Tabela 1. Composição química do aço AISI 347.

Tipo	%C (máx.)	%Cr	%Ni	%Mn (máx.)	%Si (máx.)	Estabilizante
347	0,08	17 – 19	9 – 13	2,0	1,0	Nb-10x%C mín – 1% máx

Os corpos-de-prova foram cortados a partir de anel metálico do tipo RTJ. Este tipo de anel é utilizado como elemento de vedação entre flanges de tubulações metálicas. Ele tem a função de vedação do tipo metal-metal e deve apresentar pequena deformação ao sofrer a tensão de aperto. Os corpos-de-prova foram obtidos com dimensões médias de 6 mm de espessura, 10 mm de largura e 10 mm de comprimento.

Para comparação entre o grau de sensitização em função da temperatura e do tempo do tratamento térmico de estabilização, primeiramente os corpos-de-prova em AISI 347 sofreram tratamento térmico de solubilização a 1100°C por 2 horas, seguindo-se o resfriamento rápido em água, com o objetivo de solubilizar carbonetos presentes nas amostras e assim eliminar o histórico térmico do material. A temperatura foi determinada com base na ASTM A182, sendo que a temperatura mínima para o tratamento térmico de solubilização é de 1040°C. A etapa de solubilização antes do tratamento de estabilização é considerada essencial para evitar o fenômeno da sensitização do aço AISI 347<sup>(6)</sup>. Na sequência as amostras passaram por tratamentos térmicos de estabilização, conforme a Tab. 2 com posterior resfriamento em água. Para cada condição foram tratadas três amostras. O tempo de tratamento foi selecionado com base na norma ASTM A182, sendo escolhido além do especificado um valor que fosse a metade e o dobro do referenciado. Na sequência houve simulação de trabalho em temperatura crítica para sensitização. A simulação foi realizada a 600°C e por 2 horas.

A análise quantitativa do grau de sensitização foi realizada por meio da técnica de polarização DL-EPR. Inicialmente as amostras do aço AISI 347 submetido às diferentes condições de tratamento térmico descritas na Tabela 2 foram preparadas unindo-se um fio de cobre com cola condutiva de prata. Em seguida as amostras foram embutidas com resina epóxi de cura a frio. Após a cura, as amostras foram desembutidas e submetidas a lixamento até lixa #600.

Tabela 2. Tratamento térmico de estabilização.

Corpo de Prova	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
1	Sem Tratamento	Sem Tratamento
2	700	15
3	700	30
4	700	60
5	840	15
6	840	30
7	840	60
8	950	15
9	950	30
10	950	60

Os ensaios de DL-EPR foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato Ivium-n-Stat, com célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl, fio de platina pura como contra-eletrodo e o aço AISI 347 como eletrodo de trabalho. Para a remoção da camada passiva de óxido foi inicialmente realizada uma polarização catódica a -1,0 V por 60 segundos. Em seguida, o ensaio ocorreu partindo do potencial de circuito aberto, com posterior elevação até +0,4 V e retorno ao potencial de início, ambos os estágios com taxa de varredura de 1,67 mV.s<sup>-1</sup>. O eletrólito utilizado foi a solução convencional do teste DL-EPR, consistindo de uma solução aquosa com 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,01 M de KSCN a temperatura ambiente. O grau de sensitização ( $i_R/i_A$ ) foi determinado a partir da razão entre a corrente máxima de reativação ( $i_R$ ) e corrente máxima de ativação ( $i_A$ ), ambas normalizadas pela área do corpo de prova.

A comparação do grau de sensitização qualitativo foi baseada no método A da norma ASTM A-262<sup>(7)</sup>. Foi selecionada uma amostra de cada condição de tratamento térmico. Após polimento das amostras, foi realizado ataque eletrolítico com uso de solução de ácido oxálico a 10%p e fonte de tensão. Os ataques foram realizados com 0,7 A por 2 minutos. Como etapa final as amostras foram analisadas em microscópio óptico com aumento de 200X, conforme recomenda a norma ASTM A-262.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Ensaio DL-EPR

Na Fig. 1 são apresentadas curvas representativas de DL-EPR do aço AISI 347 obtidas para as condições de tratamento térmico de 1 a 5. As curvas referentes às condições 6 a 10 são semelhantes e por isso não são aqui apresentadas. Observa-se, além da similaridade das curvas, uma baixa densidade de corrente de reativação, o que indica um baixo nível de sensibilização do material.

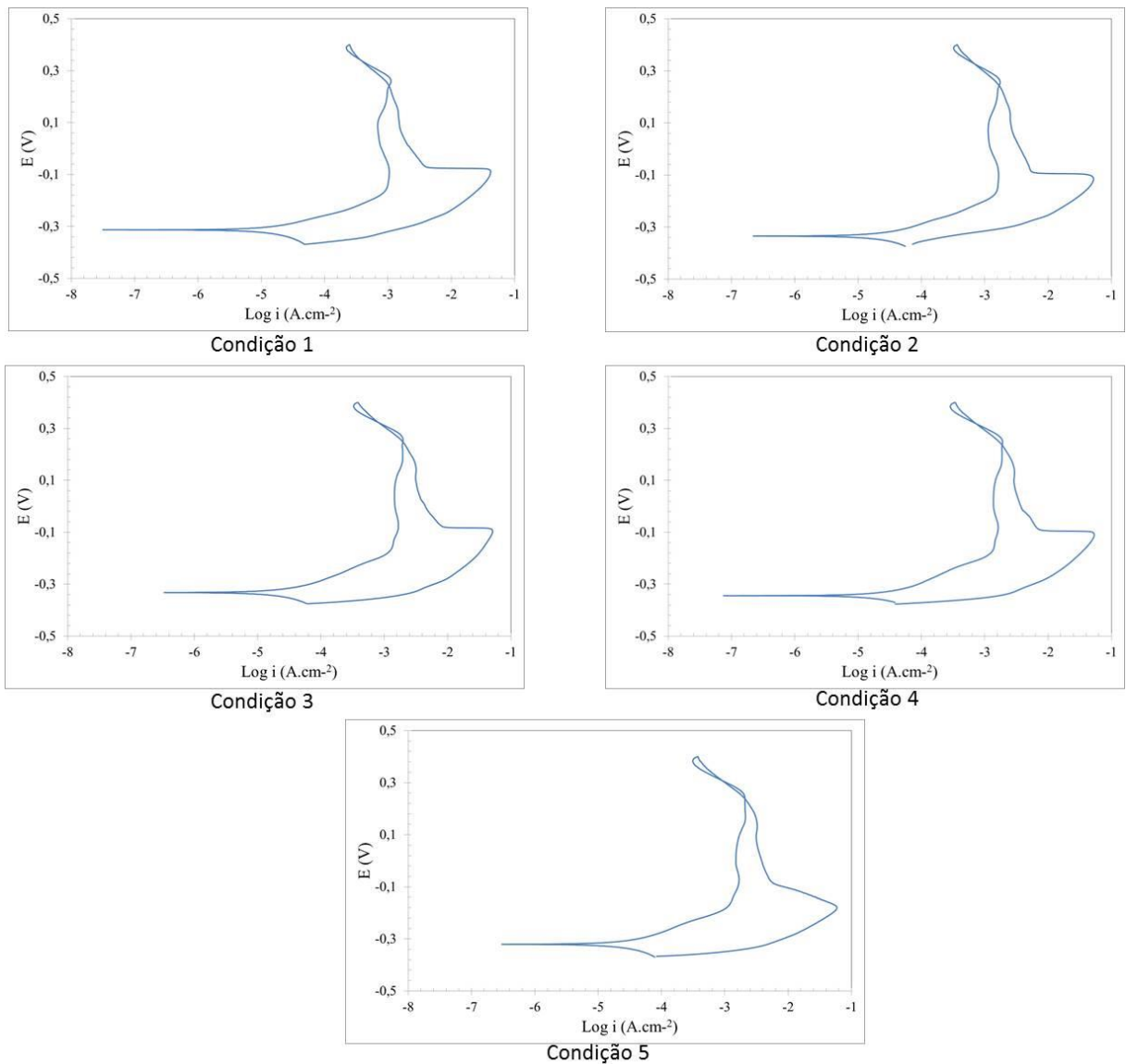


Figura 1. Curvas DL-EPR do aço AISI 347 para condições de tratamento de 1 a 5.

A partir dos ensaios de DL-EPR, foram obtidos os graus de sensitização para todas as amostras, sendo que foi calculada a média e desvio padrão para cada condição de tratamento térmico. Os resultados são mostrados na Tab 2.

Tabela 4. Valores de grau de sensitização do aço AISI 347 submetido às diferentes condições de tratamento térmico.

Condição	Média	Desvio Padrão(%)
1	0,0293	0,4259
2	0,0354	0,5078
3	0,0334	0,0926
4	0,0336	0,2928
5	0,0303	0,1599
6	0,0305	0,3088
7	0,0275	0,1858
8	0,0308	0,4454
9	0,0247	0,2702
10	0,0216	0,1139

Segundo Paranzini, uma relação  $i_R/i_A$  entre 0,002 e 0,07 é típica de estrutura não sensitizada para os aços inoxidáveis austeníticos. Os valores encontrados no presente trabalho estão contidos nesta faixa e indicam, portanto, um material com pouca tendência à sensitização, mesmo na condição não estabilizada<sup>(8)</sup>. A partir das curvas obtidas e dos resultados acima apresentados, é possível inferir que o grau de sensitização das amostras foi muito baixo e que a diferença entre condições diferentes de tratamento térmico foi pequena.

Porém, é perceptível que as condições de tratamento térmico 2, 3 e 4 apresentaram valores superiores a condição que sequer recebeu o tratamento de estabilização. Este fato demonstra que a temperatura utilizada de 700°C ao invés de proporcionar a formação de carbonetos estabilizantes (carbonetos de nióbio) promoveu a formação de carbonetos de cromo, devido à condição termodinâmica favorável, o que elevou o grau de sensitização do material<sup>(9)</sup>.

Para as condições 8, 9 e 10 foi observado um comportamento bastante interessante. Na condição 8 (metade do especificado na norma ASTM A182) o valor apresentado foi bastante próximo da condição de material sem tratamento térmico de

estabilização. Já para as condições 9 e 10 verificou-se uma redução mais significativa do grau de sensitização, o que pode estar relacionado à formação de carbonetos de nióbio, sendo a condição 10 a que registrou o grau de sensitização mais baixo. Este resultado estaria ligado ao fato de que a difusão é um fenômeno termicamente ativado e que a condição termodinâmica ideal para formação dos referidos carbonetos está a 900°C, valor próximo aos 940°C utilizados no tratamento destas amostras<sup>(9)</sup>. Embora as diferenças em termos absolutos sejam pequenas, em termos comparativos pode-se observar valores significativos (cerca de 30%) se verificarmos as condições 1, 2, 3 e 4 em relação as condições 9 e 10. Desta forma, pode-se especular que tempos mais longos de exposição em temperaturas favoráveis a sensitização poderiam ser mais críticos para as condições de tratamento de estabilização 2 a 4.

#### Avaliação com base na norma ASTM A262

Micrografias representativas da microestrutura do aço AISI 347 após o ataque com ácido oxálico são mostradas na Fig. 2 para condições de tratamento térmico selecionadas. As micrografias das demais condições de tratamento são muito semelhantes e por isso não são aqui apresentadas. Em todas as imagens foi observada uma microestrutura tipicamente austenítica, com grãos maclados<sup>(4)</sup>. Como pode ser observado, nenhuma das condições apresentou corrosão preferencial nos contornos de grão o que classifica as estruturas como do tipo degrau (*step*) de acordo com a ASTM A262 prática A. Tal fato é condizente com o baixo valor apresentado para os valores de grau de sensitização do ensaio de DL-EPR. Os resultados aqui apresentados, no entanto, são válidos apenas para as condições de sensitização testadas. Na literatura é possível encontrar registros de corrosão intergranular para o aço inoxidável AISI 347 em aplicações de engenharia como tubulação de forno em unidade craqueamento de petróleo<sup>(10)</sup> e também após tratamentos térmicos em laboratório como no trabalho de Chandra et al.<sup>(4)</sup>. Um fator comum a esses dois casos encontrados na literatura é o longo tempo de exposição do aço AISI 347 às condições de sensitização. Pardo et al.<sup>(11)</sup> também obtiveram resultados semelhantes para o aço inoxidável AISI 321, estabilizado ao titânio, ou seja, os sinais de sensitização só foram observados para tempos relativamente longos de exposição à temperatura crítica. Do mesmo modo,

Fukunaga et al.<sup>(12)</sup>, observaram ausência de precipitados intergranulares no aço AISI 347 submetido a tempos de sensitização de até 1 h, enquanto para tempos longos (10 h e 100 h de exposição a uma temperatura de 700 °C) foram observados precipitados do tipo  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão.

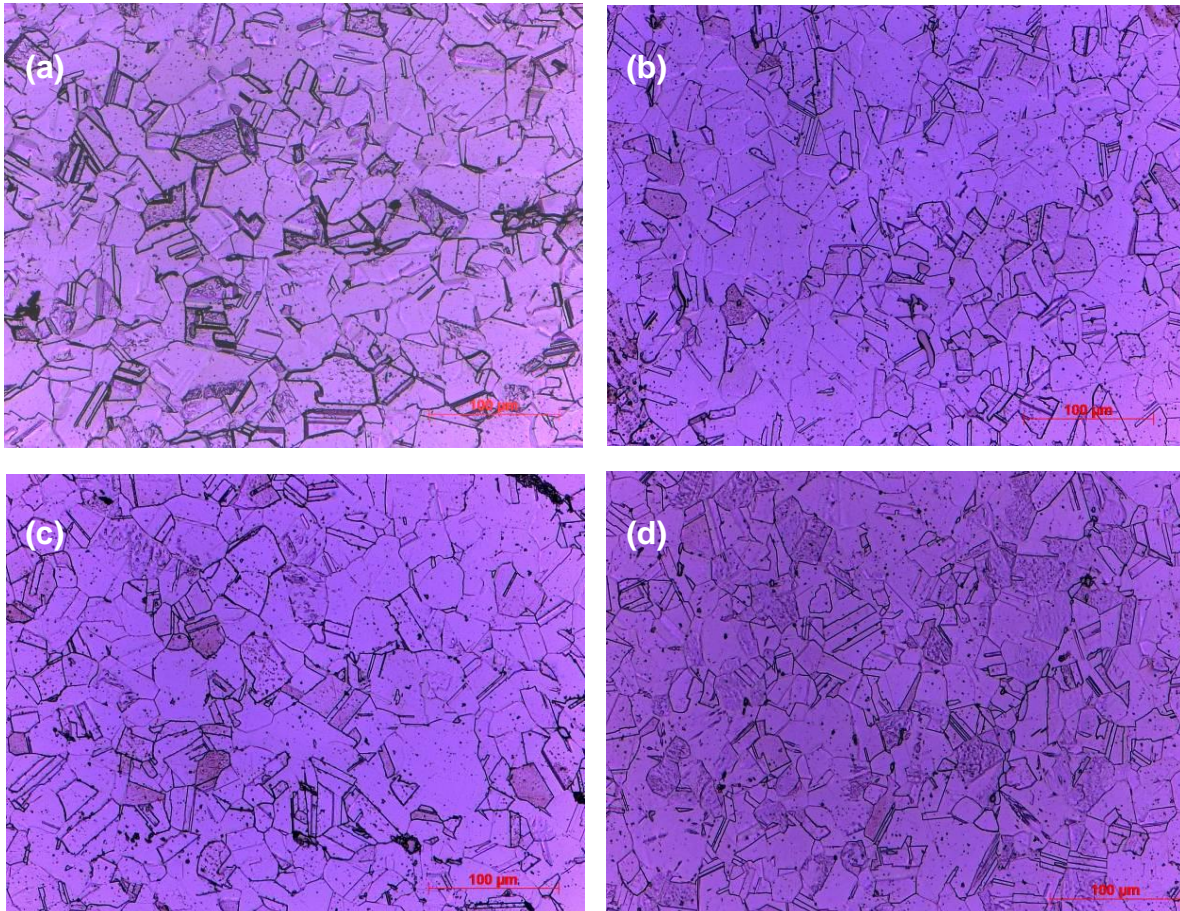


Figura 2. Micrografias do aço AISI 347 submetido a diferentes tratamentos térmicos de estabilização após ataque com ácido oxálico: a) condição 1; b) condição 2; c) condição 4; d) condição 9.

Outro fato importante para o comportamento de corrosão intergranular do aço AISI 347 é que a precipitação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  pode ser decorrente, além da exposição do aço à faixa de temperatura crítica, também devido à deformação plástica que o material pode ser submetido em serviço. Embora este tipo de mecanismo não esteja diretamente relacionado ao estudo empreendido no trabalho aqui apresentado,



ele reforça e evidencia que o aço AISI 347, apesar de apresentar excelente resistência à corrosão intergranular em tempos curtos de exposição à faixa de temperatura crítica, não é imune a este fenômeno e pode ser afetado quando os tempos de exposição são longos e as condições de carregamento mecânico são mais agressivas. Assim, tais fatores devem ser levados em conta quando um profissional de engenharia precisa selecionar um aço inoxidável para aplicações nas quais o material poderá ficar exposto à faixa de temperatura de sensibilização.

## **CONCLUSÕES**

Mesmo com um tratamento térmico de simulação de condição de trabalho em uma temperatura favorável ao processo de sensibilização por 2 horas, houve uma baixa tendência à corrosão intergranular em todas as condições avaliadas. Este fato pode ser resultado da incapacidade do tratamento térmico de solubilização em dissolver os carbonetos de nióbio presentes originalmente no material e como consequência baixo teor de carbono disponível para formação de carbonetos de cromo. O tempo de patamar para tratamento térmico de estabilização especificado pela norma ASTM A182 mostrou-se adequado, porém uma temperatura mais elevada resultaria em uma maior efetividade na prevenção ao fenômeno de sensibilização. Observou-se que o ensaio DL-EPR foi bastante sensível para detectar a tendência à corrosão intergranular do aço AISI 347, inclusive para baixos graus de sensibilização.

## **REFERÊNCIAS**

- (1) HU, C.; XIA, S.; LI, H; LIU, T.; ZHOU, B.; CHEN, W.; WANG, N. Improving the intergranular corrosion resistance of 304 stainless steel by grain boundary network control. *Corros. Sci.*, v. 53, p. 1880-1886, 2011.
- (2) WANG, K.; XY, T.-D.; SHAO, C.; YANG, C. Nonequilibrium grain boundary segregation of sulfur and its effect on intergranular corrosion for 304 stainless steel. *J. Iron Steel Res. Int.*, v. 18, p. 61-66, 2011.

- (3) JIAO, J.; SUN, J.; LI, G.; WU, B.; HE, C. Evaluation of the intergranular corrosion in austenitic stainless steel using collinear wave mixing method. *NDT&E Int.*, v. 69, p. 1-8, 2015.
- (4) CHANDRA, K.; KAIN, V.; TEWARI, R. Microstructural and electrochemical characterization of heat-treated 347 stainless steel with different phases. *Corros. Sci.*, v. 67, p. 118-129, 2013.
- (5) ASTM A 182 – 05a, Standard Specification for Forged or Rolled Alloy and Stainless Steel Pipe Flanges, Forged Fittings, and Valves and Parts for High-Temperature Service, 2005.
- (6) KINA, A. E.; SOUZA, V. M.; TAVARES, S. S. M.; SOUZA, J. A.; DE ABREU, H. F. G. Influence of heat treatments on the intergranular corrosion resistance of the AISI 347 cast and weld metal for high temperature services. *J. Mater. Proc. Technol.*, v. 199, p. 391-395, 2008.
- (7) ASTM A 262 – 05a, Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels, 2005.
- (8) PARANZINI, A.S. Caracterização superficial do aço inoxidável 316L eletropolido via técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- (9) GENTIL, V. Corrosão. 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003. 345p.
- (10) SWAMINATHAN, J.; SINGH, R.; GUNJAN, M. K.; MAHATO, B. Sensitization induced stress corrosion failure of AISI 347 stainless steel fractionator furnace tubes. *Eng. Failure Anal.*, v. 18, p. 2211-2221, 2011.
- (11) PARDO, A.; MERINO, M. C.; COY, A. E.; VIEJO, F.; CARBONERAS, M.; ARRABAL, R. Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behavior of AISI 316Ti and 321 stainless steels, *Acta Mater.*, v. 55, p. 2239-2251, 2007.
- (12) FUKUNAGA, T.; KANEKO, K.; KAWANO, R.; UEDA, K.; YAMADA, K.; NADAKA, N.; KIKUCHI, M.; BARNARD, J. S.; MIDGLEY, P. A. Formation of intergranular M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> in sensitized type-347 stainless steel. *ISIJ Int.*, v. 54, p. 148-152, 2014.

## **ABSTRACT**

In this study, the intergranular corrosion behavior of the stabilized austenitic stainless steel AISI 347 was investigated by optical microscopy and double loop-electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) tests. The material was submitted to different stabilization heat treatments. The values of degree of sensitization were low, independently of the stabilization condition. This result can be due to the presence of niobium carbides in the as-received material which were not dissolved during the initial solution treatment. The stabilization times described in technical standards can be considered efficient to avoid sensitization. However, it was evident that better results can be achieved at higher treatment temperatures. The DL-EPR test was shown to present a high sensitivity to detect the degree of sensitization of different treatment conditions whereas optical microscopy was less sensitive to small differences.

Keywords: sensitization, stabilization heat treatment, intergranular corrosion, AISI 347