

AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO INTERGRANULAR EM AÇOS INOXIDÁVEIS APLICADOS EM CHAPAS EXPANDIDAS

G. L. de Faria⁽¹⁾
L. B. Godefroid⁽¹⁾
G. A. de Faria⁽²⁾
E. C. da Cunha⁽¹⁾

⁽¹⁾Campus Universitário do Morro do Cruzeiro, Bauxita.
Ouro Preto-MG, CEP:35400-000
Universidade Federal de Ouro Preto
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
⁽²⁾Campus da UFV
Viçosa - MG, CEP: 36.570-900
Universidade Federal de Viçosa
Departamento de Informática

RESUMO

Alguns aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos têm sido avaliados recentemente para aplicação como chapas expandidas na indústria sucroenergética. Trabalhos recentes mostraram que chapas expandidas com espessura reduzida confeccionadas de alguns tipos de aços inoxidáveis apresentaram comportamento mecânico satisfatório. Entretanto, amostras deformadas pelo processo de expansão das telas ainda não foram estudadas com relação ao fenômeno de corrosão intergranular. Geralmente as chapas expandidas são soldadas em travessões de aço e o aporte térmico a que elas são submetidas pode ser suficiente para promover a sensitização. Neste contexto, este trabalho aplicou as normas ASTM A262 e ASTM A763 para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular de amostras de alguns aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos deformadas plasticamente pelo processo de expansão das chapas. Foi também avaliado o efeito de um tratamento térmico de solubilização sobre a susceptibilidade dos aços à corrosão intergranular. Os resultados mostraram que, no estado de entrega, somente o aço 304A foi susceptível ao fenômeno de corrosão intergranular. Em geral, verificou-se que aços com maiores teores de carbono foram os mais susceptíveis à corrosão intergranular. A presença de titânio na composição dos aços dificultou a precipitação de carbonetos de cromo. O tratamento térmico de solubilização a 1000°C potencializou a susceptibilidade dos aços à corrosão intergranular. Os aços inoxidáveis ferríticos 439 e 444A apresentaram os melhores desempenhos entre os aços estudados.

Palavras-chave: Corrosão intergranular, Aços inoxidáveis, Chapas Expandidas.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente observa-se um crescimento notório do mercado de chapas expandidas. Elas vêm cada vez mais substituindo as chapas convencionais nos mais diversos setores industriais. As chapas expandidas são, em sua grande maioria, fabricadas a partir de aços carbono como ABNT 1010 ou ABNT 1020. Entretanto, estudos vêm mostrando que o número de paradas para manutenção e substituição das chapas expandidas fabricadas a partir destes aços têm tido grande peso sobre a relação custo/benefício da utilização destes materiais, aumentando-a, principalmente em setores como o sucroenergético e o petrolífero, onde estas chapas trabalham sob condições quimicamente agressivas⁽¹⁻⁴⁾.

Neste contexto, a classe dos aços inoxidáveis se apresenta como uma potencial candidata para a substituição dos aços carbono neste tipo de ambiente de aplicação. Estes aços estudados têm sido avaliados recentemente para aplicação como chapas expandidas nas indústrias de álcool e açúcar, porém amostras deformadas pelo processo de expansão das telas ainda não foram estudadas com relação ao fenômeno de corrosão intergranular⁽¹⁻⁴⁾.

Quando submetidos a elevadas temperaturas, os aços inoxidáveis podem apresentar o fenômeno conhecido como sensitização (em soldagem, trabalho em temperaturas elevadas, entre outras situações). Esse fenômeno consiste na precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos, ao mesmo tempo em que regiões vizinhas aos contornos se tornam pobres neste elemento, onde a sua resistência à corrosão é localmente diminuída, tornando-o susceptível à corrosão intergranular⁽⁵⁻¹³⁾.

Para se evitar ou diminuir a sensitização, além de se controlar os teores de C e N na liga, costuma-se adicionar pequenas quantidades de elementos estabilizadores, como Ti e Nb, e controlar a densidade de contornos de grão (crescimento de grão). Segundo a literatura, estes elementos são adicionados com o objetivo de se combinarem com o C e o N para formação de carbonetos e nitretos de Ti e Nb em detrimento da formação dos de Cr, mantendo-o em solução sólida e garantindo a formação de uma camada passiva eficiente⁽⁸⁻¹⁵⁾.

Diante destas considerações, o presente trabalho teve como objetivo estudar a susceptibilidade ao fenômeno de corrosão intergranular de aços

inoxidáveis ferríticos AISI 439, AISI 444A e AISI 410D, e do aço inoxidável austenítico AISI 304A, utilizados na fabricação de chapas expandidas. Os resultados foram obtidos a partir da aplicação de técnicas de ensaios de corrosão intergranular sugeridas pelas normas ASTM A262 e ASTM A763^(16,17).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As chapas expandidas avaliadas neste trabalho foram fabricadas a partir dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 410D, AISI 439 e AISI 444A, assim como do aço inoxidável austenítico AISI 304A. A composição química dos aços estudados está apresentada na Tab. 1.

Tabela 1 - Composição química dos aços estudados (%massa).

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
410D	0,007	0,58	0,57	0,022	0,0005	11,28	0,338	0,0065	0,002
444A	0,009	0,53	0,53	0,021	0,0006	17,51	0,249	1,7908	0,005
439	0,014	0,14	0,59	0,024	0,0002	17,11	0,234	0,0140	0,005
304A	0,045	1,17	0,43	0,031	0,0012	18,15	8,027	0,0658	0,003

	Cu	V	Nb	Ti	Nz(ppm)
410D	0,029	0,033	0,017	0,003	134
444A	0,038	0,046	0,164	0,162	116
439	0,024	0,036	0,170	0,194	102
304A	0,104	0,046	0,004	0,004	457

2.2 Procedimentos Experimentais

Inicialmente, os três aços foram microestruturalmente caracterizados em seu estado de entrega. Os aços inoxidáveis ferríticos foram atacados com o reativo Villela (2g de ácido pícrico, 100ml de álcool etílico e 5ml de ácido clorídrico), enquanto o austenítico com um reativo composto por 5ml de glicerina, 15ml de ácido clorídrico, 10ml de ácido nítrico e 10ml de ácido acético.

O fenômeno de sensibilização, para cada um dos aços estudados, foi avaliado sob dois aspectos: (a) material isotermicamente tratado a 700°C por 1h (sensibilização); (b) material isotermicamente tratado por 1h a 1000°C (solubilização), resfriado em água, e tratado isotermicamente a 700°C por 1h (sensibilização). Destaca-se que após os tratamentos térmicos a 700°C, os materiais foram resfriados ao ar calmo.

As amostras tratadas foram atacadas em solução aquosa de 10% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ácido oxálico), com uma densidade de corrente de $3\text{A}/\text{cm}^2$, em acordo com a Prática A da norma ASTM A262 e Prática W da norma e ASTM A763, que descrevem os procedimentos para aços ferríticos e austeníticos respectivamente^(16,17).

Todas as amostras atacadas foram analisadas em um microscópio óptico de luz refletida do Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica do DEMET (LTM) e em um microscópio eletrônico de varredura do Nanolab (REDEMAT).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural do Estado de Entrega

A Fig.5 apresenta as microestruturas dos aços estudados no estado de entrega. Destaca-se que adotou-se como padrão sempre caracterizar a superfície da haste da chapa expandida⁽¹⁻⁴⁾.

De forma geral, os resultados mostram certa heterogeneidade com relação às características estruturais dos aços estudados. O aço inoxidável AISI 444A apresentou uma estrutura grosseira, com grãos ferríticos possuindo tamanhos na ordem de $60\mu\text{m}$ a $80\mu\text{m}$ e levemente alongados na direção de cisalhamento da chapa. Por outro lado, o aço inoxidável AISI 410D possui estrutura muito refinada em comparação com os demais materiais, com tamanhos de grãos ferríticos na faixa de $5\mu\text{m}$ a $15\mu\text{m}$. O aço AISI 439 apresenta tamanhos de grãos ferríticos entre $70\mu\text{m}$ e $150\mu\text{m}$, valor elevado quando comparado aos outros aços estudados. O aço AISI 304A possui tamanhos de grãos austeníticos entre $15\mu\text{m}$ e $30\mu\text{m}$, apresentando ainda maclas e linhas de deformação, indicando ser uma estrutura encruada.

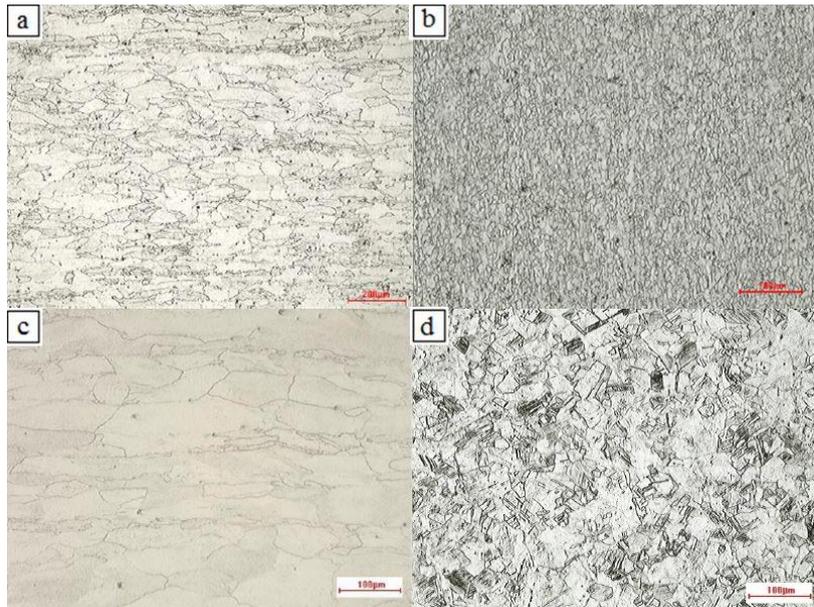


Figura 5 - Microestruturas dos aços: (a) AISI 444A - 100x; (b) AISI 410 D- 200x; (c) AISI 439 - 200x; (d) AISI 304A - 200x.

3.2 Susceptibilidade à Sensitização dos Aços no Estado de Entrega e Solubilizados

A Fig. 6 apresenta a microestrutura do aço inoxidável austenítico 304A após sensitização e ataque eletrolítico. A Fig. 7 apresenta a microestrutura do aço inoxidável austenítico 304A após solubilização, sensitização e ataque eletrolítico.

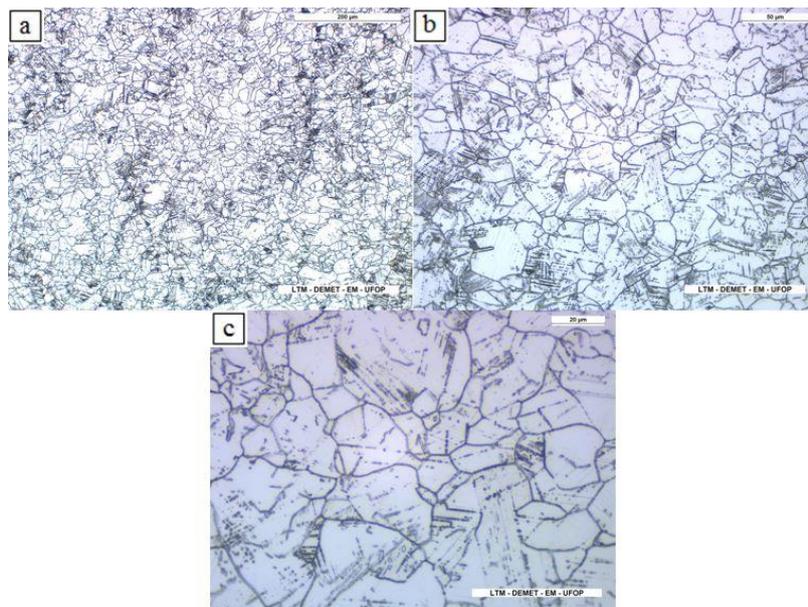


Figura 6 - Microestrutura obtida com ataque em ácido oxálico para o aço austenítico 304A, sensitizado a 700°C por 1 hora e resfriado ao ar (a) 200x, (b) 500x e (c) 1000x.

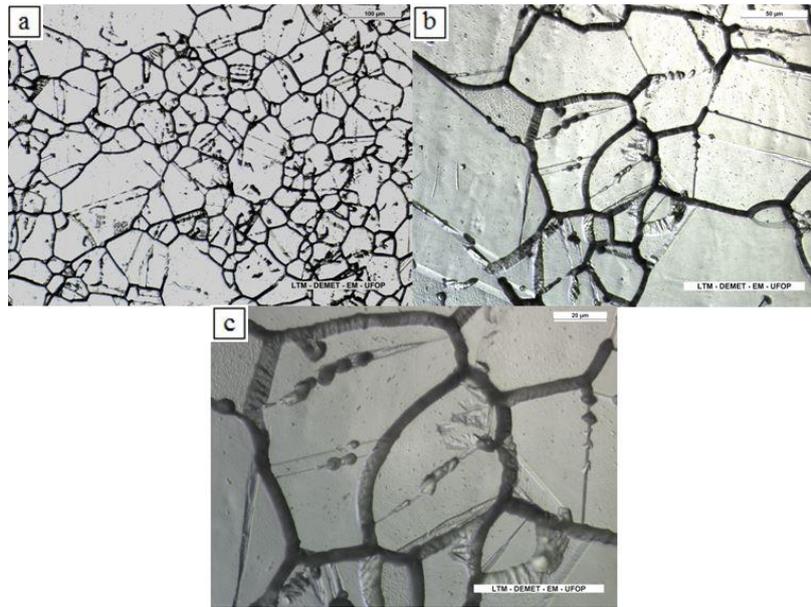


Figura 7 - Microestrutura obtida com ataque em ácido oxálico para o aço austenítico 304A, solubilizado a 1000°C, por 1 hora, seguido de resfriamento em água, e sensibilização a 700°C, por 1 hora e resfriado ao ar (a) 200x, (b) 500x e (c) 1000x.

Observou-se que o aço 304A sofreu significativo ataque nos contornos de grãos em ambas condições, apresentando um aspecto típico de material sensibilizado. Alguns autores afirmam que quando os aços inoxidáveis são expostos a temperaturas semelhantes às escolhidas para este estudo, pode ocorrer a precipitação de carbonetos de cromo ($M_{23}C_6$) nos contornos de grãos, tornando-o susceptível à corrosão intergranular. A intensidade do ataque se deve ao fato de que há considerável concentração de carbono e nitrogênio na composição deste aço, o que favoreceu a precipitação de carbonetos e carbonitretos de cromo na região dos contornos de grão. Como foi levantado por Cihal (2001), teores de carbono e nitrogênio da ordem de 0,01% são suficientes para produzir susceptibilidade à corrosão intergranular nos aços inoxidáveis austeníticos^(7,11,13).

Além disso, o fato deste aço possuir concentrações insuficientes de elementos de liga, como Ti ou Nb, contribuiu para o fenômeno observado. Tomari (1982) afirma que o teor de Ti necessário para a formação de carbonetos e nitretos de titânio é $5,9(C+N)$, onde C e N são os teores de C e N na liga⁽⁹⁾. Claramente esta liga não obedece a esta regra.

É possível perceber ainda uma significativa diferença entre os tamanhos de grãos das amostras tratadas e o estado de entrega. Isso justifica também o fato da amostra solubilizada ter sofrido maior corrosão intergranular em relação à amostra não solubilizada. Demo (1971) diz que a solubilização em temperaturas de aproximadamente 950°C não é suficiente para impedir a precipitação de carbonetos e nitretos de Cr e nem a formação de regiões pobres em Cr nas vizinhanças dos contornos de grãos. Assim sendo, a temperatura de 1000°C favoreceu a precipitação dos carbonetos e carbonitretos de Cr em função de ter ocorrido um elevado crescimento de grão (menor densidade de contornos de grãos) que propiciou maior concentração de precipitados nos contornos, agravando a corrosão intergranular⁽¹⁰⁾.

Comparando-se os resultados obtidos com as normas ASTM A262 e ASTM A763^(16,17), conclui-se que a amostra apenas sensitizada apresenta corrosão intergranular do tipo *Dual*, enquanto a amostra solubilizada e sensitizada apresenta corrosão intergranular do tipo *Ditch*, confirmando que a solubilização aumentou a severidade da corrosão nos contornos de grão. Este resultado está em conformidade com os de Serna (2006) e Silva (2007)^(14,15).

Os resultados do teste de sensitização para o aço ferrítico 439 podem ser vistos na Fig.8.

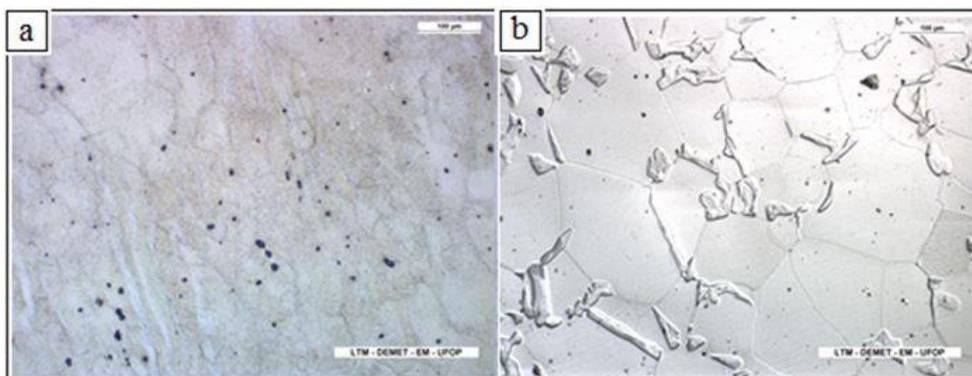


Figura 8 - Microestruturas obtidas com ataque em ácido oxálico para o aço ferrítico 439: (a) sensitizado a 700°C, por 1 hora e resfriado ao ar, (b) solubilizado a 1000°C, por 1 hora, seguido de resfriamento em água, e sensitização a 700°C, por 1 hora e resfriado ao ar- 200x.

Observa-se a relação direta entre o teor de carbono na composição do aço e a propensão à corrosão intergranular. Este aço, que possui teor de carbono menor do que o 304A, não apresentou significativa corrosão

intergranular. A amostra apenas sensibilizada não apresentou contornos de grãos revelados, enquanto a amostra solubilizada e sensibilizada apresentou uma microestrutura que revela os contornos de grão, mas não evidencia corrosão intergranular.

A composição química deste aço, que além de apresentar baixo teor de carbono, ainda possui quantidade expressiva de elementos de liga que têm efeito positivo com relação à resistência à corrosão intergranular. A presença de Nb e Ti na composição deste aço dificultou a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão⁽⁸⁻¹⁴⁾.

Resultados semelhantes foram observados nas microestruturas do aço ferrítico 444A. A Fig.9 revela as microestruturas obtidas.

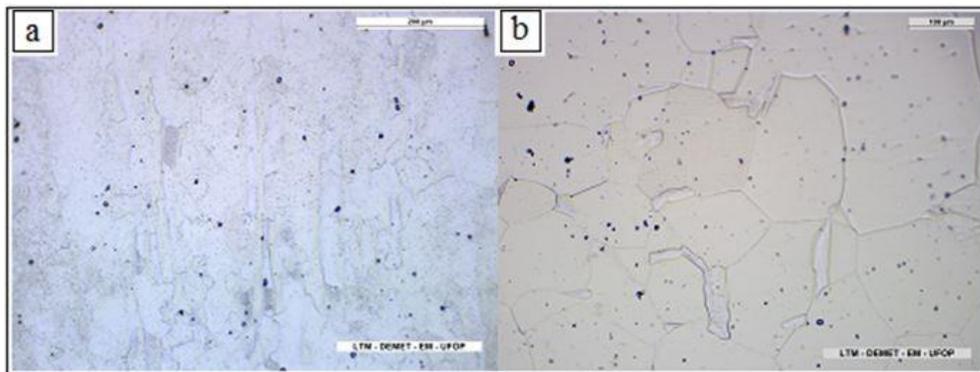


Figura 9 - Microestruturas obtidas para o aço ferrítico 444A: (a) sensibilizado a 700°C, por 1 hora e resfriado ao ar, (b) solubilizado a 1000°C, por 1 hora, seguido de resfriamento em água, e sensibilizado a 700°C, por 1 hora e resfriado ao ar - 200x.

O aço 444A, assim como o aço 439, não apresentou significativa corrosão intergranular. Este aço possui teor de carbono ainda menor do que o aço 439 em sua composição, e ainda possui consideráveis frações de Nb e Ti. A Fig. 10 ilustra a precipitação de carbonetos de Ti no aço 444A.

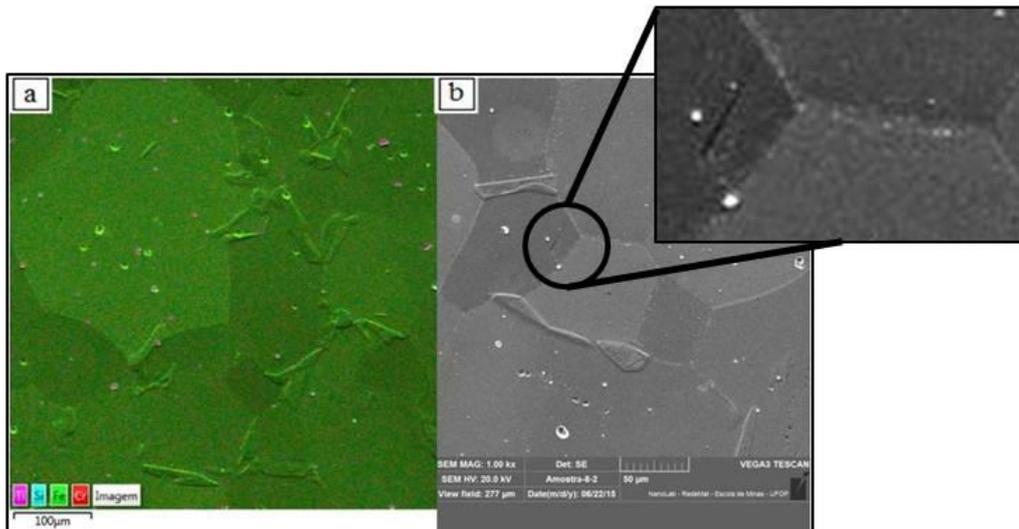


Figura 10 - Imagens obtidas por meio de MEV para o aço 444A, evidenciando (a) a precipitação de carboneto de titânio no interior dos grãos de ferrita, (b) carbonetos de titânio precipitados preferencialmente nos contornos de grão.

Finalmente, a Fig. 11 apresenta as microestruturas do aço inoxidável ferrítico 410D. Analisando as imagens foi possível perceber que a amostra solubilizada e sensibilizada apresenta aspecto típico de corrosão intergranular. Observa-se corrosão intergranular do tipo *Dual* (detalhe na Fig. 12). Já a amostra apenas sensibilizada não apresentou evidências de corrosão intergranular.

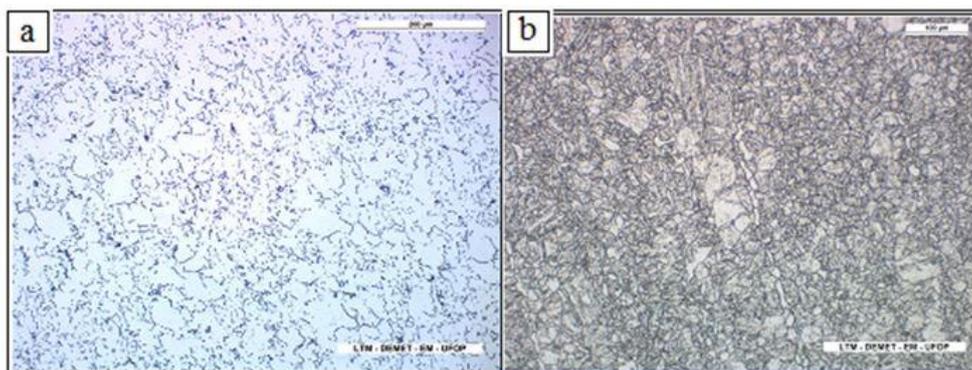


Figura 14 - Microestruturas obtidas para o aço ferrítico 410D: (a) sensibilizado a 700°C, por 1 hora e resfriado ao ar (b) solubilizado a 1000°C, por 1 hora, seguido de resfriamento em água, e sensibilização a 700°C, por 1 hora e resfriado ao ar- 200x.

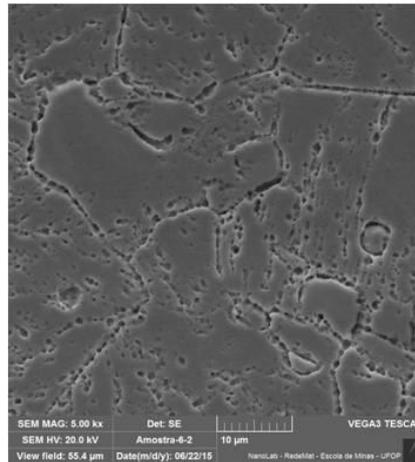


Figura 15 - Imagem obtida para o aço ferrítico 410D, solubilizado a 1000°C, por 1 hora, seguido de resfriamento em água, e sensibilizado a 700°C por 1 hora e resfriado ao ar.

Neste aço, a concentração de carbono é relativamente baixa, o que limita a precipitação dos carbonetos e conseqüentemente a corrosão intergranular. Cihal (2001) afirma que quando os teores de carbono estão entre 0,002% e 0,006%, a precipitação de carbonetos de cromo não ocorre de forma abundante. No entanto, na temperatura de 1000°C o aço 410D austenitiza e durante o resfriamento acelerado ocorre uma transformação martensítica parcial, onde co-existem à temperatura ambiente martensita (fase de alta energia) e ferrita. Isto, associado à baixa concentração de Nb e Ti, potencializa a sensibilização da amostra solubilizada, gerando pites de corrosão nos contornos ferrita-martensita e também na matriz martensítica.

4. CONCLUSÕES

Somente o aço austenítico 304A foi susceptível ao fenômeno de corrosão intergranular quando sensibilizado à partir do estado de entrega. Os aços ferríticos estudados não apresentaram significativa corrosão intergranular nesta condição, mesmo apesar das diferenças microestruturais provenientes do processamento para a fabricação das chapas expandidas.

Com relação ao teor de carbono na composição química dos aços, concluiu-se que os aços inoxidáveis com maiores teores de carbono em sua composição foram os mais susceptíveis à corrosão intergranular. Já a presença de titânio na composição dos aços inoxidáveis dificultou a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão. A realização do tratamento

térmico de solubilização a 1000°C potencializou a susceptibilidade dos aços à corrosão intergranular.

Os aços inoxidáveis ferríticos 439 e 444A apresentaram o melhor desempenho entre os aços estudados, pois não apresentaram corrosão intergranular nas condições testadas. O aço AISI 304A não é indicado para utilização onde a temperatura de trabalho se aproxime da temperatura de sensitização. O aço AISI 410D não é indicado para trabalho onde a temperatura se aproxime da temperatura de solubilização utilizada.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à APERAM South America pela doação de materiais para a realização deste estudo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alves, J. O; Faria, G. L; Godefroid, L. B. Chapas Expandidas em Aços Inoxidáveis Ferríticos. Revista do Aço, Ed. 9, p.30-39, 2013.
2. Menezes, V. S; Faria, G. L. Godefroid, L. B; Alves J. O; Caracterização Estrutural e Mecânica de Chapas Expandidas Confeccionadas a Partir dos Aços ABNT 1010, AISI 304A e AISI 439. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21. Cuiabá, 2014.
3. Soares, H. G; Faria, G. L; Godefroid, L. B; Moreira, P. S; Alves, J. O. Caracterização Estrutural e Mecânica de Chapas Expandidas Confeccionadas a Partir de Aços Ferríticos. CONGRESSO ANUAL DA ABM, 69. São Paulo, 2014.
4. Faria, G. L., Godefroid, L. B., Menezes, V. S. Development of a Methodology for Structural and Mechanical Characterization of Extended Sheets Made from Stainless Steels. Materials Research. v. 18, p.76-82, 2015.
5. Gemelli, E. Corrosão de Materiais Metálicos. 3. ed. 2006. Rio de Janeiro, LTC, 183p.
6. ASM SPECIALTY HANDBOOK, Stainless Steels. 2. ed. 1996. Davis & Associates, 314p.
7. Sedriks, A. J. Corrosion of Stainless Steels. 2. ed. 1996. USA John Willey & Sons: Intergranular Corrosion, 437p.
8. Lima, A. S; Abreu, H. F. Aspectos da Corrosão Intergranular dos Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 304L, AISI 316L, AISI 321 e AISI 347, Usados em Refinarias. CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22. Salvador: COTEQ, 2002.

9. Tomari, H;Fujiwara. K; Shimogori, K;Fukuzuka, T;Kanda, M. Intergranular stress corrosion cracking of 13%Cr and 18%Cr ferritic stainless steels in high temperature high purity water. Corrosion. v.38, p.283-294, 1982.
10. Demo, J. J. Mechanism of high temperature embrittlement and loss of corrosion resistance in AISI type 446 stainless steel. Corrosion. v.27, p.531-544, 1971.
11. Cihal, V; Stefec, R. On the development of the eletrochemicalpotentiokinetic method. ElectrochimicaActa. v.46, p.3867-3877. 2001.
12. Folkhard, E. Welding Metallurgy of Stainless Steel. Springer-Verlag Wien New Yourk. 1988.
13. Bruemmer, S. M. Quantitative modeling of sensitization development in austenitic stainless steel. Corrosion. V.46, p.689-709, 1990.
14. Silva, E. S. Efeito do tratamento térmico de solubilização sobre o crescimento de grão e o grau de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 321 e AISI 347. Dissertação de Mestrado. UFMA. 2007.
15. Serna, C. A. Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensitização. Tese de Doutorado. USP. 2006.
16. American Society for Testing and Materials – ASTM. A262 – 86: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. West Conshohocken, USA: ASTM, 1994. 18p.
17. American Society for Testing and Materials – ASTM. A763 – 93: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels. West Conshohocken, USA: ASTM, 1999. 11p.

ABSTRACT

Some ferritic and austenitic stainless steels have been recently evaluated for extended sheets applications on alcohol and sugar industry. Recent works showed that extended sheets with subsized thickness manufactured by stainless steel have satisfactory mechanical behaviors. However, samples strained by the sheet extension procedure were not studied focused on intergranular corrosion phenomenon. In general, extended sheets are welded in common carbon steel rods and the heat input submitted on them may be strong enough to promote the sensitization. In this context, this work applied the ASTM A262 and ASTM A763 standards aiming to evaluate some extended sheets intergranular corrosion susceptibility. It was also evaluated the effect of a solubilization heat treatment on the sensitization. In general, the higher carbon content steels had the worst behaviors and the 304A was the most susceptible. The presence of Ti at steel chemical compositions made the chromium carbides precipitation difficult. The solubilization heat treatment at 1000°C increased the intergranular corrosion susceptibility.

Key-words: Intergranular Corrosion, Stainless Steel, Extended Sheets.