

Biblioteca
620.1 C749e 96,2

ESTUDO DA CINÉTICA DE SENSITIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 347 ATRAVÉS DA TÉCNICA DE REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA

Celso Antonio Teodoro

IPEN/CNEN-SP - REN - Caixa Postal 11.049, 05422-970 São Paulo, SP, Brasil
e-mail:cteodoro@net.ipen.br

Stephan Wolyneq

PMT/EPUSP - Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 São Paulo, SP, Brasil
e-mail:swolyneq@usp.br

COLEÇÃO PTC
DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

RESUMO

A cinética de sensitização de amostras de aço inoxidável austenítico AISI 347, removidas de uma barra forjada, foi investigada através da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética. Após tratamentos de solubilização em temperatura de 1140°C, o aço foi submetido a tratamentos de sensitização em temperaturas de 550°C, 670°C, 790°C e 910°C por tempos que variaram de 1 h a 62 h. Foi constatado que o fenômeno de sensitização se manifestou nas amostras tratadas a 550°C, 670°C e 790°C. A energia de ativação do processo de precipitação de carbonetos de cromo foi determinada como sendo igual a 124 kJ/mol. As causas do comportamento observado foram discutidas em termos de retenção do carbono em solução após o tratamento de solubilização e da cinética de combinação do carbono com o cromo e o nióbio.

Palavras chaves: aço inoxidável austenítico AISI 347, sensitização, corrosão intergranular

INTRODUÇÃO

O aço inoxidável austenítico AISI 347 possui nióbio na sua composição, com o que a sua tendência à sensitização, isto é, precipitação de carbonetos de cromo em contorno de grão, fica sensivelmente inferior a de um aço inoxidável austenítico comum do tipo AISI 304. Contudo, sob certas condições de tratamento térmico e de trabalho, esse aço pode sofrer uma apreciável sensitização, tornando o material susceptível à corrosão intergranular.

Estudando o aço inoxidável austenítico AISI 321, ao qual em lugar de nióbio é adicionado o titânio, Padilha [1] mostrou que após o tratamento de solubilização apenas uma parte do carbono se combina com o titânio e o restante permanece em solução. Mais ainda, ele observou que em temperaturas inferiores a 600°C a cinética de formação de carboneto de cromo, apesar de metaestável, é mais favorável do que a do

ABSTRACT

The sensitization kinetics of AISI 347 austenitic stainless steel samples, removed from a forged bar, was investigated with an electrochemical potentiokinetic reactivation method. After the solution anneal at 1140°C, the steel was submitted to sensitization treatments at 550°C, 670°C, 790°C and 910°C during times that varied from 1 h to 62 h. It was found that samples treated at 550°C, 670°C and 790°C become sensitized. The activation energy of the chromium carbide precipitation process was found to be 124 kJ/mol. The observed behavior was discussed in terms of both carbon retention in solution after the solution anneal and kinetics of carbon combination with chromium and niobium.

Key words: austenitic stainless steel AISI 347, sensitization, intergranular corrosion

carboneto de titânio, enquanto acima dessa temperatura tem-se o contrário.

Este tipo de comportamento foi constatado por Teodoro e Wolyneq [2] na investigação do aço objeto do presente trabalho, após solubilização a 1050°C. Foi verificado que apenas as amostras tratadas a 550°C sofreram sensitização, provocada pela formação de carbonetos de cromo pelo carbono que permaneceu em solução após o tratamento de solubilização, enquanto que nas demais temperaturas, este carbono deve ter-se combinado preferencialmente com o nióbio evitando, dessa forma, a ocorrência da sensitização.

Além de corrosão intergranular, os aços inoxidáveis austeníticos, que tenham sido forjados, podem se tornar susceptíveis à corrosão por tunelamento. Kajimura et al. [3] detectaram este tipo de corrosão em aço inoxidável 25%Cr-20%Ni-Nb por ácido nítrico altamente oxidante, e mostraram que ela é devida à segregação de cromo, formando bandas

IPEN / CNEN - SP
BIBLIOTECA
Produção Científica

IPEN-DOC- 3849

empobrecidas em cromo paralelas às faixas de deformação mecânica.

A corrosão por tunelamento foi também constatada na investigação do aço objeto do presente estudo, tendo sido verificado que a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética era pouco sensível a este tipo de corrosão [4].

O objetivo do presente trabalho, que é uma continuação do trabalho da ref. [2], é o de investigar o comportamento do aço inoxidável AISI 347 frente à sensitização após solubilização a 1140°C.

PARTE EXPERIMENTAL

A composição química do aço utilizado na presente investigação era a seguinte (% em massa): 0,064% C; 17,65% Cr; 9,95% Ni; 0,76% Nb+Ta; 69,3% Fe; 0,45% Si; 1,76% Mn; 0,005% P; 0,005% S.

Este aço, removido de uma barra forjada, foi inicialmente submetido a um tratamento de solubilização a 1140°C por 40 min, seguido de resfriamento em água. Em seguida, amostras deste aço foram submetidas a tratamentos térmicos visando a sua sensitização, tendo sido utilizadas temperaturas de 550°C, 670°C, 790°C e 910°C e tempos de 1 h, 13 h e 62 h.

Para a determinação do grau de sensitização utilizou-se o método DL-EPR (*double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method*), cujo dispositivo experimental e metodologia de ensaio foram descritos em trabalho anterior [2].

RESULTADOS

Os ensaios DL-EPR para um dado corpo-de-prova foram normalmente repetidos três vezes. Assim, na determinação da relação I_2/I_1 foram utilizados valores que são médias de três medidas.

A variação do grau de sensitização, expresso pela relação I_2/I_1 , em função do tempo de tratamento de sensitização em diferentes temperaturas para o aço AISI 347 é apresentada na Fig. 1. O valor da relação I_2/I_1 para este aço na condição solubilizada (tempo zero) é igual a 0,0028.

Verifica-se nessa figura que, ao contrário do que foi constatado com o aço solubilizado a 1050°C para o qual a sensitização somente foi significativa a 550°C [2], para uma solubilização a 1140°C a sensitização se manifesta em todas as temperaturas ensaiadas, sendo mais intensa a 670°C. A 550°C o grau de sensitização aumenta gradativamente com o tempo de sensitização, enquanto nas demais temperaturas ele atinge um máximo e depois decai. É possível que a 910°C o máximo ocorra num tempo de sensitização inferior a uma hora.

As amostras em estudo foram também submetidas por 30 min ao ensaio da Prática B da norma ASTM A-262. Constatou-se que as amostras tratadas a 550°C e 670°C apresentaram, além da corrosão

intergranular, uma acentuada corrosão por tunelamento, conforme ilustrado na Fig. 2. Já as amostras tratadas a 790°C sofreram basicamente corrosão intergranular, conforme pode ser constatado na Fig. 3.

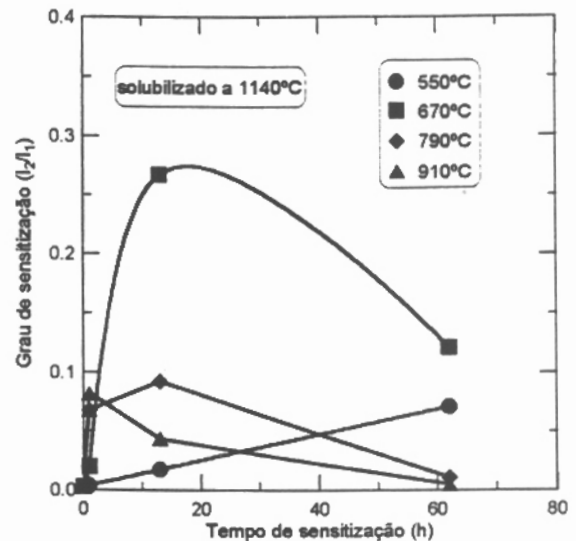


Fig. 1 - Variação do grau de sensitização do aço AISI 347 com o tempo de sensitização a diferentes temperaturas, determinada pela técnica DL-EPR.

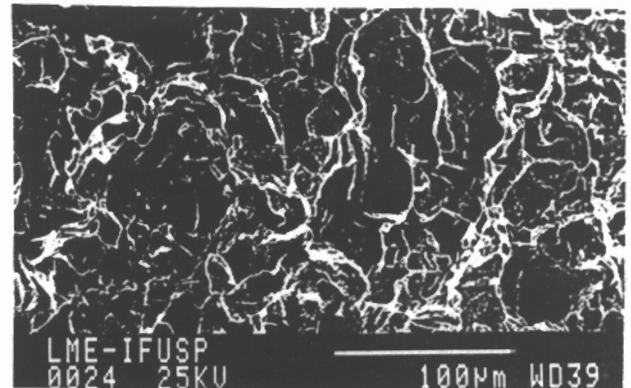


Fig. 2 - Corrosão por tunelamento e corrosão intergranular do aço AISI 347 sensitizado por 1 hora a 670°C, após 30 min de imersão na solução de ensaio da Prática B da norma ASTM A-262. MEV. 300X.

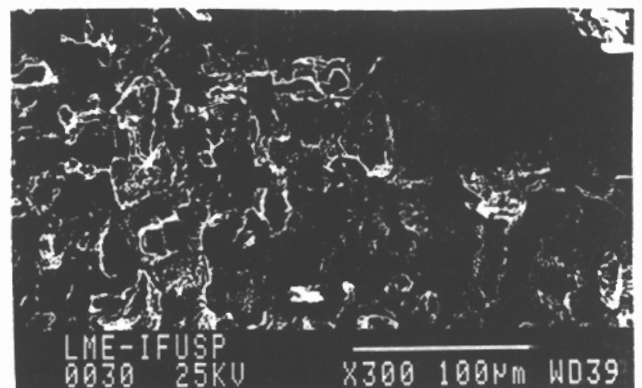


Fig. 3 - Corrosão intergranular do aço AISI 347 sensitizado por 13 horas a 790°C, após 30 min de imersão na solução de ensaio da Prática B da norma ASTM A-262. MEV. 300X.

Os exames metalográficos por microscopia óptica confirmaram os dois tipos de corrosão.

DISCUSSÃO

Os resultados do grau de sensitização obtidos pela técnica DL-EPR são consistentes com os resultados obtidos por Eblin e Scheil [5], que determinaram para o aço AISI 347 as curvas TTC (temperatura-tempo-corrosão) em solução 65% HNO₃ em ebulição. Na Fig. 4 são comparados os valores do grau de sensitização I_2/I_1 obtidos para 670°C com os dados correspondentes a esta temperatura nas curvas TTC acima. Nota-se que as duas curvas são bastante semelhantes, porém os tempos em que se atinge a sensitização máxima são diferentes, devido, possivelmente, a diferenças de composição e tratamento térmico dos dois materiais.

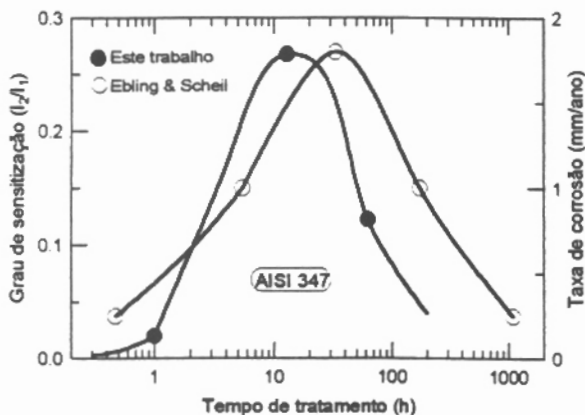


Fig. 4 - Comparação da variação do grau de sensitização com o tempo de sensitização obtida neste trabalho pela técnica DL-EPR para o aço AISI 347 solubilizado a 1140°C e sensitizado a 670°C, com aquela obtida por Eblin e Scheil [5] através de ensaio de perda de massa em solução 65% HNO₃ em ebulição.

A variação da temperatura de solubilização de 1050°C para 1140°C provoca uma drástica mudança no comportamento do aço AISI 347 frente à sensitização. Verifica-se que a solubilização a 1140°C produziu, de uma forma geral, um material menos resistente à sensitização. As razões desta mudança de comportamento aparentemente estão relacionadas com uma maior dissolução de carbonetos de nióbio a 1140°C do que a 1050°C e uma maior retenção de carbono em solução após o resfriamento.

De fato, de acordo com Padilha et al. [6], o teor de carbono [C] (% em peso) que fica dissolvido na matriz de um aço inoxidável austenítico em consequência da dissolução de um carboneto metálico, pode ser determinado pela equação:

$$a[C]^2 - (ac-b)[C] - 10^d = 0$$

onde a é a relação estequiométrica entre o metal e o carbono no carboneto, b é a porcentagem do metal do carboneto no aço, c é a % de carbono no aço e

$d = \log [M][C]$, sendo $[M]$ a porcentagem do metal formador do carboneto dissolvido na matriz. Para NbC o valor de d na faixa de 1000°C a 1300°C varia com a temperatura segundo a relação:

$$d = 4,55 - \frac{9350}{T}$$

Aplicando estas relações para o aço investigado, para o qual $b = 0,76\%$ e $c = 0,064\%$, obteve-se para o teor de carbono $[C]$ na solução o valor de 0,0092% para 1050°C e de 0,020% para 1140°C, o que confirma a suposição acima.

Um outro fator que deve ter favorecido a sensitização seria uma menor disponibilidade de carbonetos de nióbio que agiriam como núcleos preexistentes para a precipitação de carbono sob forma de carboneto deste metal. Esta menor disponibilidade seria consequência da dissolução mais acentuada desses carbonetos a 1140°C.

De modo semelhante ao que se constatou para o aço AISI 304, cuja cinética de sensitização foi investigada pela mesma técnica [7], pode-se afirmar que as curvas apresentadas na Fig. 1 resultam de um compromisso entre a cinética de precipitação do carboneto de cromo e a cinética com que o empobrecimento em cromo em contorno de grão é eliminado pela difusão. De fato, a cinética de precipitação do carboneto, que pode ser associada com o declive das curvas da Fig. 1 para tempos de sensitização pequenos, aumenta quando a temperatura aumenta de 550°C para 910°C. Por outro lado, como ocorre simultaneamente a difusão do cromo para as regiões empobrecidas neste elemento, e como a cinética dessa difusão também aumenta com a temperatura, tem-se gradativamente, para tempos de sensitização maiores, uma estabilização ou diminuição da sensitização.

Face às considerações acima, é possível afirmar que a velocidade de precipitação dos carbonetos de cromo pode ser estimada a partir do declive da tangente a essas curvas na origem. Isto parece válido para as temperaturas de 550°C, 670°C e 790°C, porém não para 910°C, para a qual o primeiro ponto da curva, o de 1h, já se encontra em tempos em que a difusão do cromo é dominante. Admitindo-se a validade dessa avaliação e utilizando-se os valores aproximados dos declives das curvas na origem a 550°C, 670°C e 790°C, obtém-se o gráfico de Arrhenius da Fig. 5. A extrapolação da reta ajustada a estes três declives para 910°C indica que nesta temperatura o declive inicial seria de cerca de 0,34, ou seja, o tempo necessário para atingir um grau de sensitização de $I_2/I_1 = 0,05$, por exemplo, seria da ordem de 8 min. Tal valor, associado a um coeficiente de difusão do cromo nesta temperatura bastante elevado, é coerente com o decréscimo de sensitização que ocorre entre 1 h e 13 h.

O alinhamento dos pontos da Fig. 5 não é tão bom como o relatado [7] para o aço AISI 304. É possível que a causa disso seja a corrosão por tunelamento observada nas amostras tratadas a 550°C

e 670°C. Como, segundo Kajimura et al. [3], este tipo de corrosão também seria causado por regiões empobrecidas em cromo, é provável que na medida pela técnica DL-EPR estas áreas estariam contribuindo para o aumento do valor da relação de I_2/I_1 . Esta poderia ser a razão do ponto correspondentes a 670°C encontrar-se acima da reta ajustada. Por outro lado, a não observação da corrosão por tunelamento nas amostras tratadas a 790°C justificaria a localização do correspondente ponto abaixo da curva ajustada.

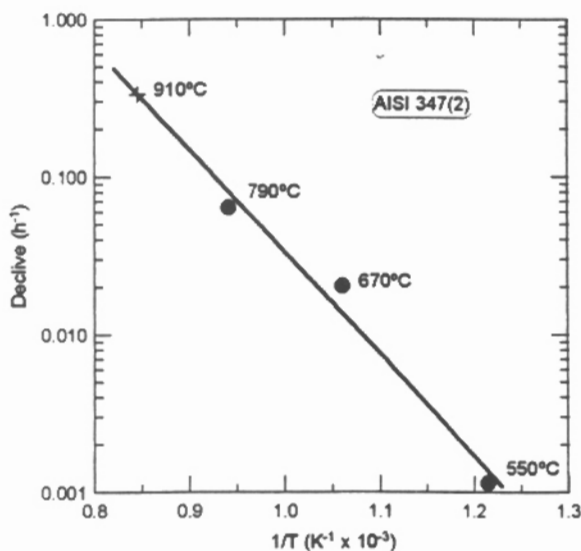


Fig. 5 - Diagrama de Arrhenius para o declive das tangentes na origem às curvas da Fig. 1, determinado a partir dos pontos de 550°C, 670°C e 790°C e extrapolado para o ponto de 910°C.

A partir do declive da reta de Arrhenius da Fig. 5 foi determinada a energia de ativação da cinética de precipitação de carbonetos no contorno de grão como sendo igual 124 kJ/mol, valor este superior que o valor determinado [7] para o aço AISI 304, que é de 103 kJ/mol. É provável que com a exclusão do efeito provocado pela corrosão por tunelamento, esse valor seria menor e mais próximo daquele do aço AISI 304.

CONCLUSÕES

1. A técnica DL-EPR, aplicada ao aço inoxidável austenítico AISI 347, forneceu resultados compatíveis com os da literatura, obtidos por técnica de perda de massa.
2. Os resultados acima mostraram que o aumento da temperatura de solubilização do aço AISI 347 aumenta sensivelmente a sua tendência à sensitização, devido ao fato de mais carbono ficar retido em solução e de se ter menos núcleos preexistentes para a precipitação de carbono sob forma de carboneto de nióbio.
3. Os pontos no diagrama de Arrhenius, correspondentes à cinética do processo de precipitação do carboneto de cromo nos contornos de grão do aço investigado, não se apresentam bem alinhados, devido provavelmente à ocorrência

simultânea da corrosão por tunelamento. A energia de ativação desse processo é igual a 124 kJ/mol, valor este superior ao do determinado para o aço AISI 304.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de doutorado, ao CNPq pela bolsa de pesquisa e à FAPESP pelo auxílio que viabilizou a presente pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] PADILHA, A.F. *Ausscheidungverhalten des titanstabilisierten austenitischen rostfreien 15%Cr-15%Ni-1,2%Mo-Stahles (DIN 1.4970)*. Doktor-Ingenieur Thesis. Universität Karlsruhe, Germany, 1981.
- [2] TEODORO, C.A. & WOLYNEC, S. Estudo da cinética de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, 347 e 347 L através da técnica de reativação potenciocinética. In: CONGRESSO Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 12., Águas da São Pedro, SP, 1994. *Anais*. São Paulo, EPUSP, 1994. v. 1, pp. 335-338.
- [3] KAJIMURA, H., HARADA, M., OKADA, T., OKUBO, M. & NAGANO, H. Tunneling corrosion mechanism of 25% chromium-20%nickel-niobium stainless steel in highly oxidizing nitric acid. *Corrosion*, Houston, vol. 51, pp. 507-517, Jul. 1995.
- [4] TEODORO, C.A. & WOLYNEC, S. Sensitization and tunneling corrosion of austenitic stainless steels AISI 347 and 347 L. Trabalho a ser apresentado no VI CGEN, Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- [5] EBLIN, H.F. & SCHEIL, M.A. *apud* HENTHORNE, M. Intergranular corrosion in iron and nickel base alloys. In: *Localized corrosion-cause of metal failure*. Philadelphia, ASTM, 1972. pp. 66-119 (ASTM STP 516).
- [6] PADILHA, A.F., PETOILHO, J.C. & FALLEIROS, I.G.S. Uma discussão sobre os efeitos de adição de Zr, Ti, Nb e V na microestrutura de aços inoxidáveis austeníticos. In: SEMINÁRIO de Metalurgia Física e Tratamentos Térmicos, Belo Horizonte, MG, 1983. *Anais*. São Paulo, ABM, 1983. pp. 93-123.
- [7] TEODORO, C.A. & WOLYNEC, S. Sensitization kinetics investigation of AISI 304 austenitic stainless steel using the potentiokinetic reactivation technique. Trabalho a ser apresentado no 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress, Rio de Janeiro, RJ, 1996.