

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO INTERGRANULAR DO AÇO INOXIDÁVEL 15CR-15NI ESTABILIZADO COM TITÂNIO (DIN W. NR. 1.4970)

Maysa Terada¹, Mitiko Saiki², Isolda Costa^{3*}, Angelo Fernando Padilha⁴

1. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária - Butantã - 05508-900
São Paulo – SP - Brazil
maysaterada@uol.com.br

2. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária - Butantã - 05508-900
São Paulo – SP - Brazil
msaiki@ipen.br

3. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária - Butantã - 05508-900
São Paulo – SP - Brazil
icosta@ipen.br

4. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP)
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Av. Prof. Mello Moraes, 2463 - 05508-030 - São Paulo - SP - Brazil
padilha@usp.br

RESUMO

Aços inoxidáveis austeníticos estabilizados com Ti e Nb possuem inúmeras vantagens quanto à resistência à corrosão intergranular, redução do inchamento causado por radiação, fragilização por hélio e endurecimento por precipitação. Deste modo, estes aços vêm sendo estudados para uso em reatores nucleares rápidos regeneradores. Neste estudo, a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico, DIN Nr. 1.4970, na condição solubilizada seguida de 1000 horas de envelhecimento em temperaturas de 600°C, 700 °C, 800°C e 900 °C foi investigada utilizando-se a técnica de polarização de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR). A solução utilizada nestes testes é composta por 2M H₂SO₄ + 0.5 M NaCl + 0.01 M KSCN a 30 °C e foi analisada o após o ensaio DL-EPR por análise instrumental por ativação com nêutrons (NAA). As superfícies das amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. As amostras envelhecidas a 900°C não apresentaram susceptibilidade à corrosão intergranular, enquanto aquelas envelhecidas a temperaturas entre 600°C e 800°C indicaram tendência muito baixa à corrosão intergranular, que diminuiu com o aumento da temperatura de envelhecimento. Os resultados da análise da solução por NAA apoiaram os obtidos pela técnica DL-EPR.

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis austeníticos estabilizados com Ti e Nb possuem inúmeras vantagens quanto à resistência à corrosão intergranular, redução do inchamento causado por radiação, fragilização por hélio e endurecimento por precipitação. Deste modo, estes aços vêm sendo estudados para uso em reatores nucleares rápidos regeneradores.[1] O aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970 (15Cr-15Ni-1.2Mo-Ti-B) é usado na forma de tubos para revestimento de elementos

combustíveis de reatores nucleares rápidos refrigerados a sódio líquido devido à sua alta resistência à fluência e alta ductilidade em relação ao aço AISI 316L, principalmente em temperaturas entre 550 °C e 700 °C. Além disso, o DIN W. Nr. 1.4970 possui maior estabilidade microestrutural que os aços AISI 316L e AISI 321 devido ao menor teor de cromo e ao maior teor de níquel presentes. Esta combinação de baixo cromo e alto níquel, juntamente com a quantidade balanceada de molibdênio, previne a formação de fases intermetálicas (σ , η e de Laves), ferrita delta e martensitas induzidas por deformação (α' cúbica e ϵ hexagonal). [2] Apesar da ductilidade e da resistência à fluência deste material já terem sido amplamente estudadas, a resistência à corrosão após envelhecimento prolongado ainda não foi muito investigada.

A corrosão intergranular ocorre devido à diminuição no teor de cromo combinada a outros mecanismos de transformação microestrutural nas regiões próximas aos contornos de grão. Neste trabalho, a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970, foi estudada usando a técnica de polarização de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR). O material foi analisado na condição solubilizada seguida de 1000 horas de envelhecimento em temperaturas que variaram na faixa de 600 °C a 900 °C.[2,3] A solução utilizada nestes testes é composta por 2M H₂SO₄ + 0.5 M NaCl + 0.01 M KSCN a 30 °C. Após o ensaio DL-EPR, esta solução foi analisada pela técnica de análise por ativação com nêutrons (NAA).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material

A composição química do aço inoxidável austenítico usado neste estudo (DIN W. Nr. 1.4970) foi determinada por diversos métodos e esta é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (% em massa) do aço inoxidável DIN W. Nr.1.4970.

Aço	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Outros	Fe
1.4970	0,09	14,60	15,00	1,25	0,46	1,70	Ti=0,46	Balanço

O aço inoxidável estudado foi solubilizado a 1050 °C durante 30 minutos. Em seguida foram realizados tratamentos de envelhecimento em várias temperaturas (600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C) durante 1000 horas. As microestruturas das amostras envelhecidas foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Os tipos e quantidades de precipitados foram estudados pela técnica de extração de precipitados, onde ocorre a dissolução seletiva da matriz, seguida de filtração, pesagem e análise dos precipitados por difração de raios-X usando uma câmera de Guinier-Jagodzinski.

As amostras foram lixadas com papel de SiC até grana #600, imersas em uma solução 2M de H₂SO₄ + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN a 30 °C, e a técnica de polarização de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) foi usada após 5 minutos de imersão nesta solução.

Foi utilizada uma célula de três eletrodos, sendo estes: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), contra eletrodo de platina e, como eletrodo de trabalho, a amostra do aço estudado. O procedimento adotado pelo método DL-EPR consistiu na polarização anódica da amostra a partir do potencial de corrosão até 500 mV (ECS) com uma taxa de varredura de 1,67 mV/s. Ao se atingir 500 mV, a direção de varredura do potencial é revertida e este é varrido até o potencial de corrosão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A precipitação de várias fases como carbonetos, sigma, qui e fases de Laves podem ocorrer quando aços inoxidáveis austeníticos são expostos a elevadas temperaturas. Pequenas quantidades de qualquer destas fases podem causar efeitos na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Deste modo, o conhecimento de cada fase e qual a quantidade presente é fundamental para o estudo da resistência à corrosão. A Fig. 1 mostra a quantidade de precipitados obtidos em trabalho prévio [2,3] e determinada a partir da dissolução da matriz seguida de filtragem dos precipitados formados em diversas temperaturas de envelhecimento (600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C). A Fig. 2. mostra o diagrama tempo-temperatura-precipitação para este aço. No estado inicial (solubilizado) foi detectada cerca de 0,4% em massa das fases primárias TiN, Ti₄C₂S₂ e (Ti,Mo)C, sendo que o carboneto de titânio predominava em quantidade sobre o nitreto e o carbosulfeto. Estas fases primárias eram relativamente grosseiras, com dimensões na faixa de 1 a 10 um, não estavam localizadas preferencialmente nos contornos de grãos e não devem afetar a resistência à corrosão intergranular.

A Fig. 1 revela que a menor quantidade de precipitados foi obtida para o aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 envelhecido por 1000 h a 600 °C, comparativamente às amostras tratadas nas demais temperaturas de envelhecimento (700 °C a 900 °C) durante o mesmo período de tempo. Por outro lado, a maior quantidade de precipitados foi encontrada no material envelhecido a 700 °C e este valor decai com o aumento da temperatura de 700 °C para 900 °C. De acordo com a Fig. 2, para o tempo de envelhecimento estudado (1000 h), os precipitados formados a 600 °C consistem basicamente em M₂₃C₆. Esta é uma possível explicação para os resultados obtidos de resistência à corrosão intergranular. Nas temperaturas de 700 °C a 800 °C, existe uma grande variedade de precipitados secundários formados, como (Ti,Mo)C, M₂₃C₆ e (Cr,Fe)₂B. A 900 °C, não há formação de M₂₃C₆.

Os resultados obtidos previamente foram confirmados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), como ilustram as Figs. 3 e 4, respectivamente. Na amostra envelhecida a 600 °C, os precipitados encontrados são basicamente M₂₃C₆, e estes estão localizados nos contornos de grão. Nas amostras envelhecidas a 700 °C, 800 °C e 900 °C, também foram encontrados carbonetos secundários finos do tipo (Ti,Mo)C, não apenas nos contornos, como também dentro dos grãos. Foi detectada ainda a presença de pequenas quantidades de (Cr,Fe)₂B, que não devem influenciar nas propriedades de corrosão do material.

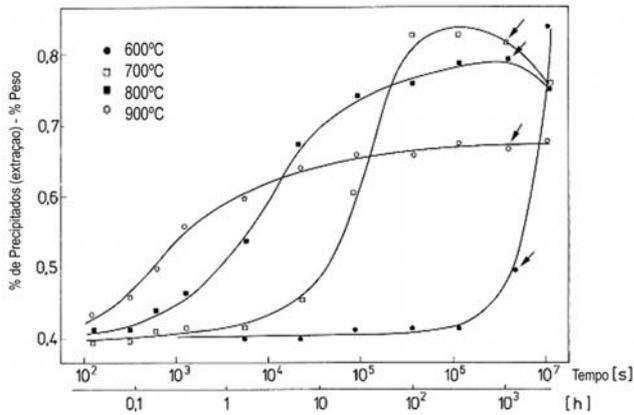


Figura 1: Quantidade total de precipitados (% peso) extraídos do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 solubilizado e envelhecido em diversas temperaturas em função do tempo. As setas indicam as amostras estudadas neste trabalho (tempo de envelhecimento de 1000 h).[3]

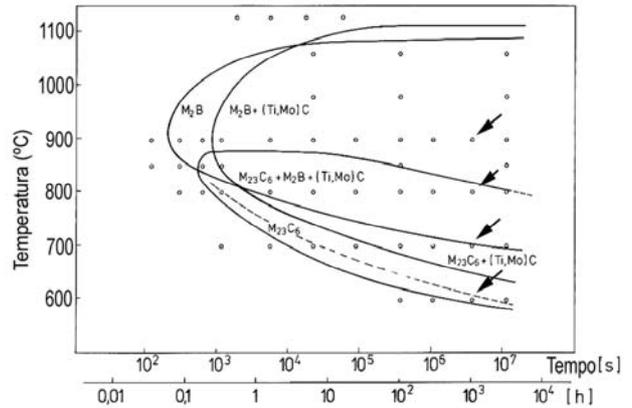


Figura 2: Diagramas tempo-temperatura-precipitação (TTP) para o aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970 relaciona a precipitação de fases com o tempo e temperatura de envelhecimento. As setas mostram os materiais estudados neste trabalho (envelhecimento de 1000 h)[3]



Figura 3: Microscopia eletrônica de transmissão do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 solubilizado e envelhecido a 600 °C durante 1000 horas, revelando M₂₃C₆ nos contornos de grão.[3]

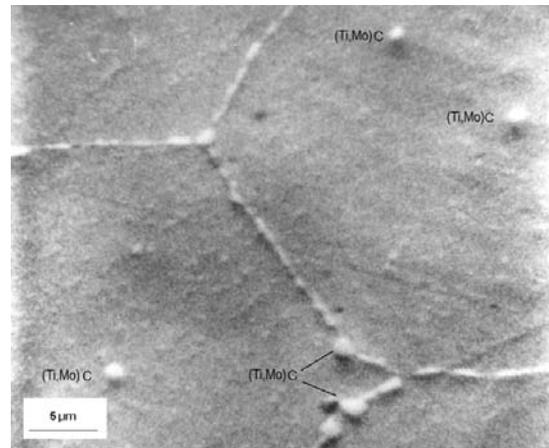


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 solubilizado e envelhecido a 700 °C durante 1000 horas, mostrando M₂₃C₆ nos contornos de grão e (Ti,Mo)C secundários nos contornos e no interior dos grãos.[3]

A resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 envelhecido por 1000 horas a várias temperaturas foi avaliada pelo método de reativação potenciocinética eletroquímica do arco duplo (DL-EPS). A corrente anódica máxima obtida durante a passivação é determinada da curva de polarização (corrente de ativação i_a) e, após a passivação, a direção de polarização é revertida, reativando a superfície, o que, no caso dos materiais sensibilizados, ocorre preferencialmente nos contornos de grão. A corrente máxima obtida durante a varredura reversa é a corrente de reativação (i_r). A relação (i_r/i_a) indica a susceptibilidade à corrosão intergranular do material. Os valores de i_r/i_a são dados na Tabela 2.

Tabela 2: Relação i_r/i_a para o aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970.

Aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970	i_r/i_a
Solubilizada e envelhecida a 600°C por 1000h	14.000 10 ⁻³
Solubilizada e envelhecida a 700°C por 1000h	8.000 10 ⁻³
Solubilizada e envelhecida a 800°C por 1000h	3.000 10 ⁻⁴
Solubilizada e envelhecida a 900°C por 1000h	-

Os resultados obtidos indicam que a amostra envelhecida a 900 °C não apresenta susceptibilidade à corrosão intergranular. Para as outras temperaturas de envelhecimento, a resistência à corrosão intergranular aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento. Estes resultados podem ser explicados pela maior quantidade de precipitados do tipo $M_{23}C_6$ presentes nas amostras envelhecidas a 600 °C, quando comparadas às envelhecidas a 800 °C, como já era previsto pelo diagrama TTP mostrado na Fig. 2. Outro fator a ser considerado é o aumento da taxa de difusão do cromo com o aumento da temperatura, gerando uma diminuição no gradiente de concentração do cromo ao redor dos precipitados $M_{23}C_6$, contribuindo, portanto, com a diminuição da sensibilização localizada.

Os resultados obtidos por DL-EPR confirmam as outras técnicas de análise utilizadas, onde a presença do $M_{23}C_6$ aumentou a susceptibilidade à corrosão intergranular, e os precipitados (TiMo)C causam efeito oposto, aumentando a resistência à corrosão intergranular do material. Este efeito é devido à formação preferencial de (TiMo)C em relação ao $M_{23}C_6$, fazendo com que o cromo se mantenha em solução sólida no aço, prevenindo a sensibilização.

Após a realização dos ensaios de DL-EPR, os teores dos elementos dissolvidos foram determinados pela técnica de ativação com nêutrons (NAA). A Tabela 3 mostra os resultados destas análises. A quantidade de Co, Fe e Ni presentes na solução da amostra envelhecida a 600 °C muito superior (mais de duas vezes) aos teores destes elementos presentes nas outras soluções. As análises das amostras envelhecidas a 700 °C e 800 °C resultaram em soluções com teores de Co, Fe e Ni muito semelhantes. O teor de Cr se manteve praticamente constante nestes três casos. O teste na amostra envelhecida a 900°C gerou uma solução com teores mínimos de elementos químicos. Quando detectados estes valores se mostraram mais de 150% mais baixos que os presentes nas outras soluções analisadas. Estes resultados apenas reforçam a teoria de que a resistência à corrosão intergranular aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento, para períodos iguais de tratamentos térmicos.

Tabela 3: Resultados das análises de produtos de corrosão das soluções após o teste DL-EPR do aço inoxidável DIN W. Nr. 1.4970 pelo Método de Ativação com Nêutrons.

Amostras	Co, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Cr, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Fe, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Ni, $\mu\text{g mL}^{-1}$
600°C	0,0121 \pm 0,0004	2,013 \pm 0,01	67,9 \pm 0,5	14,4 \pm 0,1
700°C	0,0041 \pm 0,0005	1,973 \pm 0,02	10,1 \pm 2,1	1,8 \pm 0,1
800°C	0,0013 \pm 0,001	2,213 \pm 0,02	10,5 \pm 0,3	2,2 \pm 0,1
900°C	*	0,533 \pm 0,02	*	0,34 \pm 0,05

* quantidades muito pequenas

4. CONCLUSÕES

A fase predominante encontrada nos contornos de grão das amostras envelhecidas a 600 °C e 700 °C (1000h) do aço inoxidável austenítico DIN W. Nr. 1.4970 são os precipitados $M_{23}C_6$. Estes carbonetos foram identificados através de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e por difração de raios X do resíduo extraído. Eles estão presentes em menor quantidades nas amostras envelhecidas a 800 °C e não puderam ser encontrados na amostras envelhecidas a 900 °C, pois não são estáveis termodinamicamente nesta temperatura. O aumento da taxa de difusão do cromo com o aumento da temperatura de envelhecimento ocasiona uma diminuição nos gradientes de concentração de Cr ao redor dos precipitados $M_{23}C_6$ e, conseqüentemente, diminui a sensitização nesta região. Nas amostras envelhecidas a 700°C, 800°C e 900°C, foram encontrados ainda, os precipitados (TiMo)C e (Cr,Fe)₂B. No entanto, a fração volumétrica do boreto é extremamente pequena e consome pouco cromo, não afetando a resistência à corrosão do material. A formação preferencial de (TiMo)C em relação ao $M_{23}C_6$ mantém o cromo em solução sólida, prevenindo a sensitização do material, e, conseqüentemente, a corrosão intergranular. Os resultados obtidos pela técnica de DL-EPR e a análise das soluções após a realização dos ensaios confirmam os dados anteriores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa concedida a um dos autores (M. Terada).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. W. Kesternich; D. Meertens, Microestrutural evolution of a titanium-stabilized 15Cr-15Ni Steel. *Acta Metallurgica*, vol. 34, n.6, pp.1071-1082 (1986).
2. A. F. Padilha, Efeito de tratamentos térmicos e mecanotérmicos sobre o comportamento em tração e fluência a 600°C de aço inoxidável austenítico estabilizado com titânio. *Metallurgia ABM*, vol. 39, n. 309, pp. 413-418 (1983).
3. A. F. Padilha, *Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen rostfreien 15%Cr-15%Ni, 2%Mo-Stehles (DIN 1.4970)*, tese de doutorado, Universität Karlsruhe, 123p, (1981).