

VARIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO AO LONGO DA ESPESSURA DE CHAPAS LAMINADAS DO AÇO AISI 316L¹

Clara Herrera²
Maysa Terada³
Isolda Costa⁴
Fernando José Gomes Landgraf⁵
Angelo Fernando Padilha⁶

Resumo

Neste trabalho foram investigadas a microestrutura e a resistência à corrosão ao longo da espessura de chapas laminadas do aço AISI 316L no estado “como recebido” e após tratamento de solubilização a 1100°C por 1 hora. Foram estudadas a superfície externa da chapa, e as regiões correspondentes à metade e a um quarto da espessura da chapa laminada no estado “como recebido” e no estado solubilizado. A resistência à corrosão foi estudada por curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando solução de Hanks a 25°C. A influência da deformação por laminação na formação de fases magnéticas foi avaliada utilizando-se magnetômetro de amostra vibrante. A caracterização microestrutural das amostras nos diferentes estados foi realizada com auxílio de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microdureza Vickers e ferritoscopia. O aço apresentou nos dois estados uma microestrutura típica de recristalização, com grãos equiaxiais e numerosas maclas de recozimento. No estado “como recebido”, a microestrutura não é completamente austenítica e apresenta ilhas de ferrita delta ao longo da espessura, em maior quantidade no centro da chapa. A ferrita delta foi eliminada no tratamento térmico de solubilização. O aço apresentou comportamento passivo em solução de Hanks, mas também susceptibilidade à corrosão por pite nos dois estados avaliados. A saturação magnética do material aumenta com a presença de ferrita delta e quanto maior a quantidade de ferrita delta, menor a resistência à corrosão do aço.

Palavras-chave: Aço inoxidável austenítico AISI 316L; Ferrita delta; Ferromagnetismo; Resistência à corrosão.

¹ Trabalho submetido ao 42º Seminário de Laminação - Processos e produtos laminados e revestidos. 25-28 de Outubro de 2005. Santos, SP.

² Aluna de Doutorado no PMT-EPUSP, CEP 05508-900, São Paulo, SP.

³ Aluna de Doutorado no IPEN/CNEN-SP, CCTM, CEP 05508-900, São Paulo, SP.

⁴ Professor, Pesquisador do IPEN-CNEN/SP, CEP 05508-900, São Paulo, SP.

⁵ Professor, Pesquisador do IPT, CEP 05508-901, São Paulo, SP.

⁶ Professor Titular do PMT-EPUSP, CEP 05508-900, São Paulo, SP.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) são os materiais metálicos resistentes à corrosão de maior importância e representam cerca de 2/3 de toda a produção mundial de aços inoxidáveis.^(1,2) Eles são monofásicos, estáveis em uma ampla faixa de temperaturas, paramagnéticos, e apresentam estrutura cristalina cúbica de faces centradas, com baixa energia de defeito de empilhamento. O processamento dos aços inoxidáveis austeníticos pode ocasionar a formação de ferrita δ , durante a solidificação, e martensitas α' e/ou ϵ , ambas induzidas por deformação ou resfriamento subzero. Tanto a ferrita δ como a martensita α' são fases ferromagnéticas.^(1,3)

Os AIAs da série 300 têm alta resistência à corrosão e à oxidação e possuem alta resistência mecânica e excelente ductilidade desde temperaturas criogênicas até temperatura elevadas. Estas propriedades permitem que eles sejam usados em uma ampla variedade de aplicações nas indústrias química e petroleira, em turbinas a gás e em reatores nucleares.^(1,2)

Os AIAs também são usados em equipamentos hospitalares e implantes cirúrgicos, especialmente o aço AISI 316L (ASTM F-138), cuja microestrutura deve ser completamente austenítica.⁽⁴⁾ Outras fases presentes, tais como carbonetos, compostos intermetálicos, ferrita δ ou martensita, podem reduzir significativamente a resistência à corrosão do material. Além disso, a presença de fases ferromagnéticas dentro de um implante é extremamente perigosa, por exemplo, no caso do paciente ser submetido a um exame de ressonância magnética.⁽⁵⁾

Em alguns casos, a quantidade de fases magnéticas nos AIAs é muito pequena, e não pode ser quantificada. Por exemplo, porcentagens inferiores a 3% em volume não são detectadas por difração de raios X. Nestas situações, medidas de saturação magnética (σ_s) são freqüentemente usadas para determinar a fração volumétrica de fases magnéticas, como ferrita δ e martensita α' .⁽⁶⁻⁹⁾ Estas medidas independem da microestrutura do material e levam em conta apenas a quantidade volumétrica de fase magnética. Mumtaz e co-autores⁽⁸⁾ detectaram a presença de apenas $2 \times 10^{-2}\%$ de ferrita δ e uma saturação magnética de 0,035 emu/g em um aço AISI 304 no estado “como recebido”. Um aço inoxidável austenítico com 100% de martensita α' produzido por deformação a frio apresentou $\sigma_s = 160,4$ emu/g.⁽¹⁰⁾ Eymery e Krishnan⁽¹¹⁾ determinaram $\sigma_s = 140$ emu/g em filmes de AISI 304 produzidos por *ion sputtering*, enquanto Childress e co-autores⁽¹²⁾ obtiveram um valor de $\sigma_s = 130$ emu/g no AISI 304 produzido por *magnetron sputtering*.

O objetivo deste trabalho é estudar a variação da microestrutura e da resistência à corrosão ao longo da espessura de chapas laminadas do aço AISI 316L no estado “como recebido” (nominalmente solubilizado) e após solubilização a 1100°C por 1 hora.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado foi uma chapa de aço inoxidável austenítico AISI 316L laminada a quente com 6mm de espessura, no estado “como recebido” e solubilizado durante 1 hora a 1100°C. A composição química deste material, em porcentagem em massa, é apresentada na Tabela 1.

A chapa foi estudada ao longo da sua espessura. A caracterização microestrutural do material foi feita com auxílio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microdureza Vickers com uma carga de 3kg.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L (% em massa).

AISI	C	Cr	Ni	Mo	S	Mn	Si	P	Ti	N (ppm)
316L	0,020	16,57	10,12	2,04	0,004	1,35	0,48	0,027	0,0066	400

Amostras de $\frac{1}{4}$ e de $\frac{1}{2}$ da superfície foram cortadas da chapa. Depois as amostras da superfície, de $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{2}$ dela foram lixadas até a grana 1200 e polidas em diamante até $1\mu\text{m}$. A microestrutura do material foi observada após imersão de 15 a 60 segundos, utilizando o reagente V2A – Beize (100 mL de ácido clorídrico, 100 mL de água destilada, 10 mL de ácido nítrico e 0,3 mL de Vogel's Sparbeize), em temperaturas entre 50 e 70°C .

A determinação de fase magnética foi feita com auxílio de um ferritoscópio (com limite de detecção de 0,1% de ferrita).

A saturação magnética foi obtida em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) com um campo aplicado de até 20kOe. As amostras correspondentes às três espessuras da chapa no estado “como recebido” foram preparadas no formato de agulhas de dimensões $1\times 1\times 5\text{mm}$. A amostra solubilizada foi seccionada na direção longitudinal da amostra. A saturação magnética foi determinada por meio de uma extrapolação da curva de magnetização, usando a equação:

$$J = J_s \times \left(1 - \frac{1}{H} - \frac{1}{H^2} - \dots \right) \quad (1)$$

A fração volumétrica de ferrita δ foi determinada por meio da Equação 2, usando as medidas de saturação magnética (σ_s) e do valor teórico de $(\sigma_s)_{100\%}=157$ emu/g para 100% desta fase.

$$\% \alpha' = \frac{\sigma_s}{(\sigma_s)_{100\%}} \times 100 \quad (2)$$

O comportamento frente à corrosão do aço ao longo da espessura da chapa foi analisado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica anódica e de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os ensaios foram realizados após 48 horas de imersão em solução de Hanks, que simula os fluidos do corpo, a 25°C . As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram obtidas potenciostaticamente no potencial de corrosão, na faixa de 100kHz a 10mHz, com amplitude de sinal de voltagem de 10mV. Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram realizados após as medidas de EIE.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a microestrutura do aço AISI 316L, ao longo da espessura. A microestrutura do aço é composta por grãos equiaxiais de austenita com uma alta quantidade de maclas de recozimento. As amostras não apresentaram uma microestrutura 100% austenítica ao longo da espessura. Há traços de ferrita δ presentes, claramente identificáveis por MEV. O material apresentou um diâmetro médio de grão de $37,2\mu\text{m}$ e uma dureza de 190 ± 9 HV.

A Tabela 2 apresenta a variação da quantidade de ferrita δ no aço ao longo da espessura da chapa, determinada por ferritoscopia e pelas medidas de saturação magnéticas obtidas pela Equação 2. As amostras apresentaram por ferritoscopia menos de 1% de fases magnéticas (ferrita δ) ao longo da espessura, exceto no centro da chapa, onde a quantidade foi de 1,25%. A diferença entre os valores obtidos pelas duas técnicas deve-se à precisão delas e à área medida, pois a

ferritoscopia mede permeabilidade magnética na superfície da amostra, já a MAV mede a saturação magnética da amostra como um todo, ou seja a medida envolve todo o material, então valores maiores são esperados. A Tabela 3 apresenta os valores de saturação magnética do aço nas diferentes amostras, o valor mais alto é do centro da chapa, pois nesta região, a fase magnética ferrita δ , está em maior quantidade.

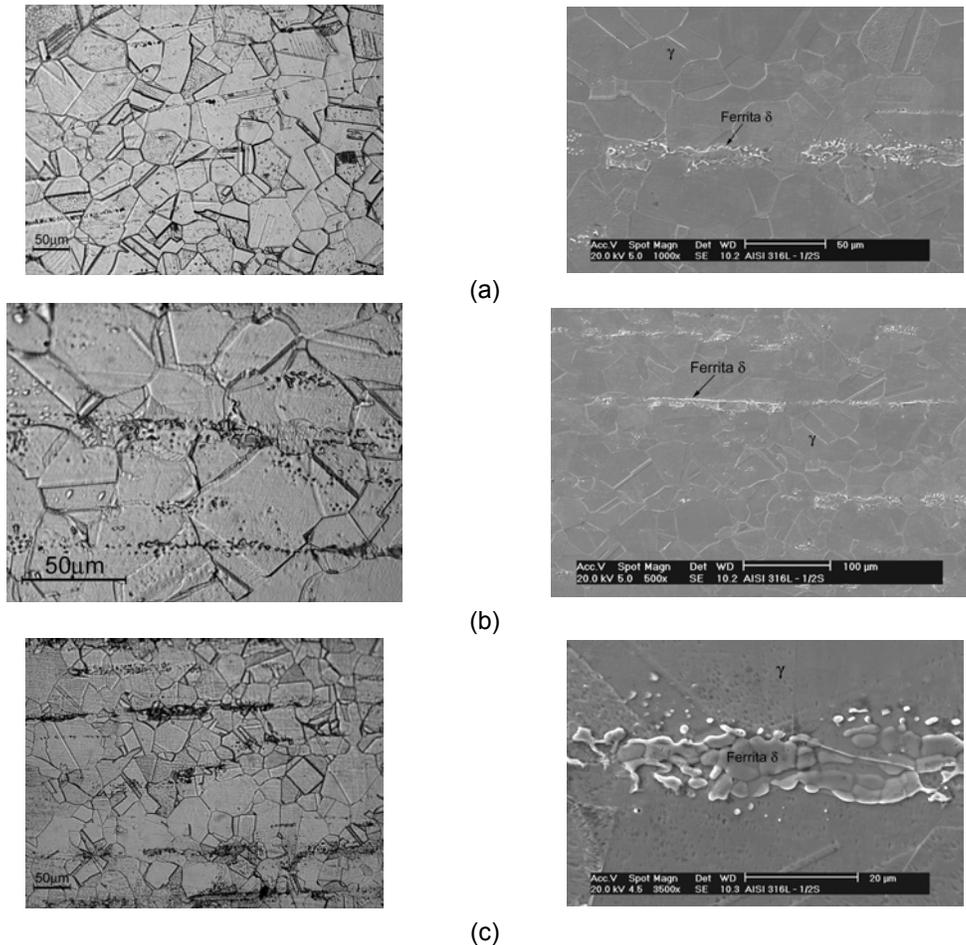


Figura 1. Microestruturas do aço AISI 316L na (a) superfície, (b) $\frac{1}{4}$ da espessura e (c) $\frac{1}{2}$ da espessura.

Tabela 2. Fração volumétrica de ferrita delta (%) do aço inoxidável austenítico AISI 316L ao longo da espessura determinada por diferentes técnicas.

MATERIAL	Superfície		$\frac{1}{4}$ da espessura		$\frac{1}{2}$ da espessura	
	Ferritoscópio	MAV	Ferritoscópio	MAV	Ferritoscópio	MAV
316L	0,10	0,94	0,61	1,06	1,25	1,78

A microestrutura do aço após solubilização não mudou em relação ao estado inicial e é composta por grãos equiaxiais de austenita com uma grande quantidade de maclas de recozimento (Figura 2). Durante o tratamento de solubilização, a ferrita δ desaparece completamente tanto na superfície como no centro da chapa. O tratamento de solubilização produziu aumento do tamanho de grão para $79,6 \mu\text{m}$ e queda da dureza para $135 \pm 6 \text{HV}$.

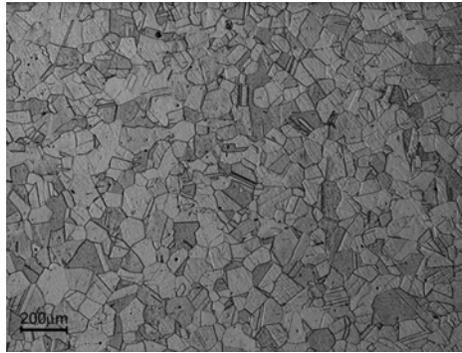


Figura 2. Microestrutura do aço AISI 316L após solubilização a 1100°C por 1 hora.

Tabela 3. Saturação magnética do aço inoxidável austenítico AISI 316L ao longo da espessura.

MATERIAL	SATURAÇÃO MAGNÉTICA, emu/g			
	Superfície	¼ da espessura	½ da espessura	Solubilizado 1100°C
316L	1,45	1,66	2,81	2,00

As Figuras 3 e 4 mostram os diagramas de Bode (ângulo de fase vs. logaritmo da frequência) e Nyquist, respectivamente, obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável austenítico AISI 316L “como recebido” nas três regiões investigadas: na superfície, a ½ e a ¼ da espessura, após a solubilização a 1100°C.

De acordo com os diagramas de Bode, o aço AISI 316L apresentou comportamentos e mecanismos similares tanto no estado “como recebido” como ao longo da espessura e no estado solubilizado. Altos valores de ângulo de fase, próximos a -90° foram obtidos para a maioria das condições testadas, notando-se, todavia, comportamento menos capacitivo para o material obtido da região do centro da chapa. Menores impedâncias foram obtidas para a amostra correspondente à região de ½ da espessura da chapa.

Os resultados indicaram alta resistência à corrosão do aço no meio estudado, e uma diminuição desta nas regiões correspondentes a ½ e ¼ da espessura. Estes resultados sugerem que a porcentagem de ferrita delta afeta negativamente a resistência à corrosão, pois a amostra contendo 1,78% de ferrita (½ da espessura) apresentou comportamento menos capacitivo e menor impedância que as demais. Maior impedância foi obtida para o material solubilizado, seguida pela superfície do aço “como recebido”. Finalmente, as amostras referentes a ¼ e ½ da espessura, com 1,06% e 1,78% de ferrita delta, respectivamente, apresentaram valores inferiores de impedância.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram realizados com o objetivo de obter informações sobre a resistência à corrosão por pite e a estabilidade do óxido formado. A Figura 5 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável AISI 316L no estado “como recebido”, na superfície, a ½ e a ¼ da espessura, e no estado solubilizado a 1100°C. Os potenciais de corrosão apresentaram valores próximos, em torno de -300 mV/ECS, para todas as condições testadas, bem como os potenciais de pite também apresentaram valores próximos (380 mV/ECS) para todas as amostras analisadas indicando similaridade na susceptibilidade à corrosão por pite para as várias amostras ensaiadas.

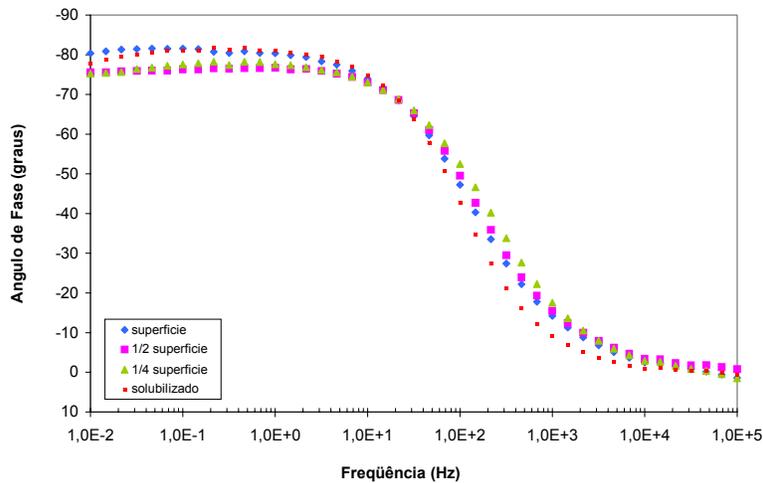


Figura 3. Diagramas de Bode fase do aço inoxidável austenítico AISI 316L como recebido e solubilizado, após 48 horas de imersão em solução de Hanks a 25°C.

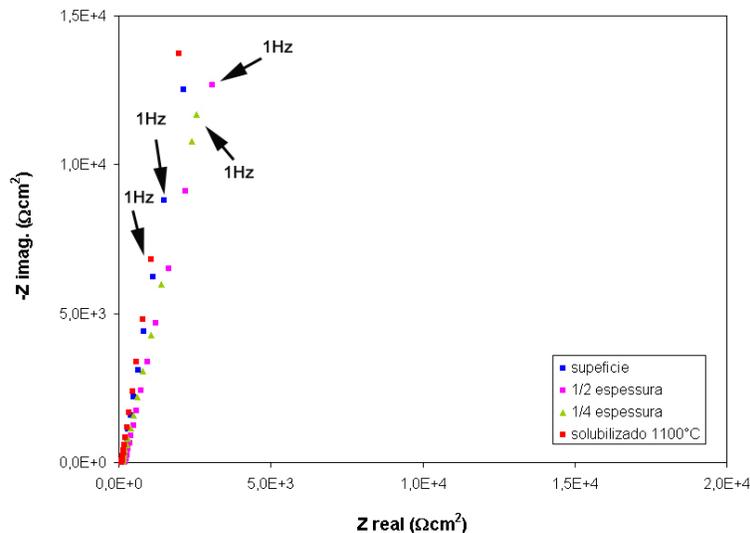


Figura 4. Diagramas de Nyquist do aço inoxidável austenítico AISI 316L como recebido e solubilizado, após 48 horas de imersão em solução de Hanks a 25°C.

A corrente de corrosão foi estimada pela extrapolação do trecho catódico e linear da curva de polarização para o potencial de corrosão correspondente a cada condição testada. Todas as amostras analisadas apresentaram densidade de corrente próximas a $0,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estes valores são muito baixos e típicos de materiais passivos, indicando a formação de uma camada de óxido protetor na superfície do aço no meio de ensaio.

As curvas de polarização potenciodinâmica não permitiram uma clara distinção entre a resistência à corrosão do aço nas várias condições ensaiadas, todavia indicou que todos apresentaram suscetibilidades similares à corrosão por pite. Por sua vez, a espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu relacionar menor resistência à corrosão ao aço com maiores quantidades de ferrita.

Após o ensaio de polarização, a superfície das amostras foi observada por MEV e a Figura 6 apresenta a distribuição e a morfologia dos pites observados nas superfícies ensaiadas. A concentração de pites no aço “como recebido” nas diferentes espessuras da chapa e após a solubilização foi muito semelhante, sendo eles regulares e pouco profundos.

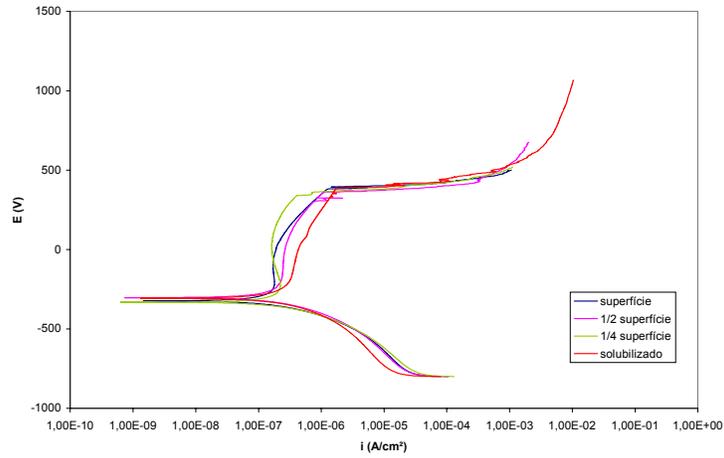
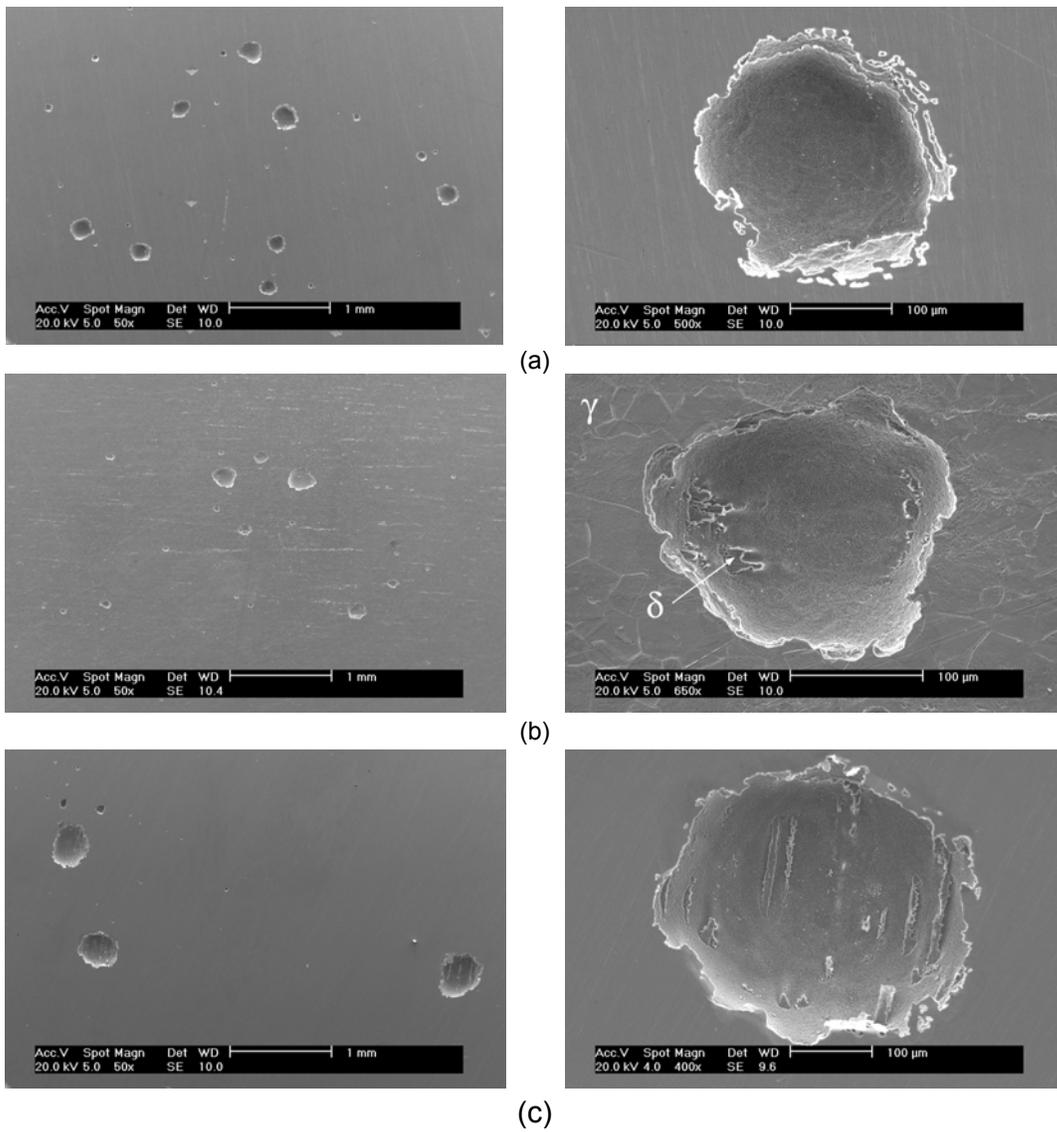
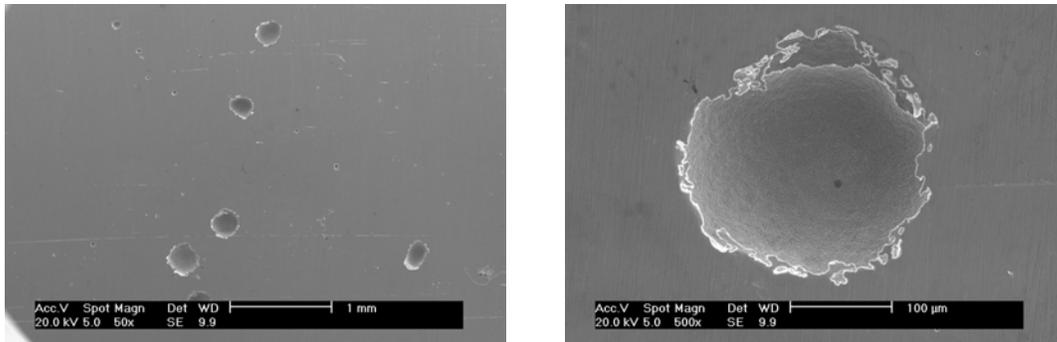


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável austenítico AISI 316L como recebido e solubilizado (1100 °C por 1 hora) após 48 horas de imersão em solução de Hanks a 25°C.





(d)

Figura 6. Micrografias obtidas por MEV indicando corrosão por pite na liga AISI 316L após 48 horas de imersão em solução de Hanks a 25°C e ensaio de polarização potenciodinâmica. Região da (a) superfície, (b) a ¼ e (c) a ½ da espessura da chapa e (d) depois da solubilização a 1100°C por 1 hora.

4 CONCLUSÕES

- A microestrutura do material é típica dos aços inoxidáveis austeníticos no estado recozido ou recristalizado, caracterizada por grãos equiaxiais e muitas maclas de recozimento.
- O aço não é completamente austenítico e apresentou traços de ferrita δ ao longo da espessura da chapa, com uma fração volumétrica maior no centro. A presença de ferrita delta limita o uso do aço como biomaterial, sendo necessário um tratamento térmico que garanta a dissolução da mesma.
- O aço estudado, no estado “como recebido”, apresentou ao longo da espessura saturação magnética muito baixa, igual ao estado solubilizado. No meio da chapa, com maior quantidade de ferrita δ , apresentou a maior saturação magnética.
- O aço inoxidável estudado apresentou comportamento passivo em solução de Hanks, mas foi susceptível à corrosão por pite. Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram que a presença de ferrita delta no material influencia negativamente na resistência à corrosão.
- Ainda quanto a resistência à corrosão, mecanismos similares para todas as condições testadas foram indicados pelos resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica e de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro dados pelos projetos 99/10796-8 e 03/02429-2, e o apoio da CAPES (bolsa de doutorado concedida para Maysa Terada)

REFERÊNCIAS

- 1 LULA, R.A. Stainless steel. Metals Park, Ohio, ASM, 1989. 173p.
- 2 ROBERTS, JTA. Structural materials in nuclear power system. Plenum Pub Co; 1983.
- 3 PADILHA, A.F.; PLAUT, R.L., RIOS, P.R. Annealing of cold-work austenitic stainless steel. *ISIJ international*, v. 43, n. 2, p.135-143, 2003.

- 4 BARDOS, D.I. Stainless steel in medical device. In: Handbook of stainless steel. Ed. Peckner, D.; BERNSTEIN, I.M. U.S.A.: McGraw Hill Book Company, 1977. p. 42.1 – 42.10
- 5 WOODS, T.O. MRI safety and compatibility of implants and medical devices. In: Stainless steel for medical and surgical applications, G.L. Winters and M.J. Nutt, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003. p. 82 – 90.
- 6 MUMTAZ, K.; TAKAHASHI, S.; ECHIGOYA, J.; ZHANG, LF.; KAMADA, Y.; SATO, M. Detection of martensite transformation in high temperature compressively deformed austenitic stainless steel by magnetic NDE technique. *Journal of Materials Science*, v. 38, p. 3037-3050, 2003.
- 7 MITRA, A.; SRIVASTAVA, P.K.; DE, P.K.; BHATTACHARYA, D.K.; JILES, D.C. Ferromagnetic properties of deformation induced martensite transformation in AISI 304 stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 35, n.2, p. 599-605, 2004.
- 8 MUMTAZ, K.; TAKAHASHI, S.; ECHIGOYA, J.; KAMADA, Y.; ZHANG, LF.; KIKUCHI, H.; ARA, K.; SATO, M. Magnetic measurements of martensitic transformation in austenitic stainless steel after room temperature rolling. *Journal of Materials Science*, v. 39, p. 85-97, 2004.
- 9 MANGONON, P.L.; THOMAS, G. Structure and properties of thermal-mechanically treated 304 stainless steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 1, n.6, p.1587-1594, 1970.
- 10 BYUN, T.S.; HASHIMOTO, N.; FARRELL, K. Temperature dependence of strain hardening and plastic instability behaviors in austenitic stainless steel. *Acta Materialia*, 2004. In press.
- 11 EYMERIY, J.P.; KRISHNAN, R. On some magnetic properties of 304 stainless steel films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104-107, p. 1785-1786, 1992.
- 12 CHILDRESS, S.H.; LIOU, S.H.; CHIEN, C.L. Magnetic-properties of metastable-304 stainless-steel with bcc structure. *Journal de Physique*, v. 49, p. 113-114, 1988.

MICROSTRUCTURE CHANGES AND CORROSION RESISTANCE THROUGH THE THICKNESS OF ROLLED SHEET OF AISI 316L.⁷

Clara Herrera⁸

Maysa Terada⁹

Isolda Costa¹⁰

Fernando José Gomes Landgraf¹¹

Angelo Fernando Padilha¹²

Abstract

In this work, microstructure and corrosion resistance of AISI 316L austenitic stainless steel sheets were studied through the thickness before and after solution annealing at 1100°C for 1 h. The material was analyzed at the surface, at ¼ and at ½ through the thickness. The corrosion resistance was investigated by electrochemical methods including potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements in a Hank's solution at 25°C. The magnetic measurements were carried out using a vibration sample magnetometer (VSM). Steel microstructures were analyzed using several complementary techniques such as optical microscopy, scanning electron microscopy, Vickers hardness and a ferritoscope. In both condition, before and after solution annealing, the microstructure showed recrystallized grains and annealing twins. The microstructure before solution annealing was not completely austenitic and presented stringers of delta ferrite. Higher the quantity of delta ferrite lower the corrosion resistance of the material.

Key words: Austenitic stainless steel AISI 316L; Delta ferrite; Corrosion resistance; Ferromagnetism.

⁷ Trabalho submetido ao 42º Seminário de Laminação - Processos e produtos laminados e revestidos. 25-28 de Outubro de 2005. Santos, SP.

⁸ Aluna de Doutorado no PMT-EPUSP, CEP 05508-900, São Paulo, SP.

⁹ Aluna de Doutorado no IPEN/CNEN-SP, CCTM, CEP 05508-900, São Paulo, SP.

¹⁰ Professor, Pesquisador do IPEN-CNEN/SP, CEP 05508-900, São Paulo, SP.

¹¹ Professor, Pesquisador do IPT, CEP 05508-901, São Paulo, SP.

¹² Professor do PMT-EPUSP, CEP 05508-900, São Paulo, SP.