

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 316L PARA EQUIPAMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

AUTORES:

Erijanio Nonato da Silva
Rubens Maribondo do Nascimento
José de Ribamar Campos

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 316L PARA EQUIPAMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Resumo

O aço inoxidável austenítico 316L é amplamente utilizado na fabricação de trocadores de calor, sistemas de controle de incêndio, de água de lastro, de dessalinização, de processos e serviços, de tubulação submarina, em vasos de pressão, linhas de escoamento, tubos ascendentes, tubulação manifold e linhas hidráulicas. Este aço, que além de apresentar elevado teor de cromo e níquel, apresenta um baixo teor de carbono e um elevado teor de molibdênio. Essas características viabilizam seu uso em aplicações onde o aço deva apresentar resistência à corrosão por pite, por frestas e à corrosão intergranular. Diante desse cenário, é importante caracterizar a microestrutura e composição de chapas do aço 316L provenientes de uma série de processos e laminação. Este trabalho tem como objetivo apresentar as características microestruturais de um aço comercial e a influência do histórico de fabricação nessas características. Para a obtenção e revelação da microestrutura, dois ataques, um químico e um eletrolítico, foram empregados, a fim de verificar, de forma qualitativa, o ataque mais viável. O ataque químico foi feito com uma solução de partes iguais de HCl, HNO₃ e ácido acético. O ataque eletrolítico foi realizado com solução de HNO₃ (40% em água destilada). Os resultados demonstram que a microestrutura mais próxima da superfície da chapa apresenta baixo teor de ferrita na matriz austenítica, enquanto no interior da chapa, quanto mais próximo do centro, há maior formação de cordas de ferrita. O ataque eletrolítico, feito em duas etapas, a microestrutura revelada foi mais satisfatória.

Palavras-chave: Aço Inoxidável 316L, Ataque eletrolítico, Laminação a quente, Caracterização, Microestrutura.

Abstract

Austenitic stainless steel 316L is widely used in the manufacture of heat exchangers, fire control systems, ballast water, desalination, process and service, subsea piping, pressure vessels, flow lines, risers, manifold piping and hydraulic lines. This steel, which in addition to having a high content of chromium and nickel, has a low carbon content and a high content of molybdenum. These characteristics enable its use in applications where the steel must be resistant to pitting, crevice and intergranular corrosion. Given this scenario, it is important to characterize the microstructure and composition of 316L steel sheets from a series of processes and lamination. This work aims to present the microstructural characteristics of a commercial steel and the influence of the manufacturing history on these characteristics. To obtain and reveal the microstructure, two attacks, one chemical and one electrolytic, were used, in order to qualitatively verify the most viable attack. The etching was carried out with a solution of equal parts of HCl, HNO₃ and acetic acid. The electrolytic attack was carried out with HNO₃ solution (40% in distilled water). The results demonstrate that the microstructure closest to the surface of the plate has a low content of ferrite in the austenitic matrix, while inside the plate, the closer to the center, there is greater formation of ferrite strings. The electrolytic etching, done in two steps, revealed the microstructure was more satisfactory.

Keywords: Stainless Steel 316L, Electrolytic etching, Hot rolling, Characterization, Microstructure.

Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos representam a maior parte dos aços inoxidáveis, mais de 2/3. Estima-se que 2% de toda a produção mundial do aço seja aços inoxidáveis (PLAUT et al., 2007; STATISTA, 2022). Segundo dados da World Steel Association (2021), a produção mundial de aços inoxidáveis em 2021 foi de 43 Mt nos primeiros nove meses, um aumento de 16,9 % com relação a produção total de 2020 (37 Mt). Os aços inoxidáveis austeníticos contêm, geralmente, Ni acima de 8% em peso, e, ainda pequenos teores de outros elementos gamagênicos, tais como C, Mg, N e Cu (HOSFORD, 2010; LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Os aços inoxidáveis mais amplamente usados contêm em torno de 18% em peso de Cr, 8% de Ni e 0,03% de C (SHAMSUDDIN, 2016). Elementos como o Mo, Si, e Nb também compõem quimicamente os austeníticos, mesmo em pequenas quantidades, e, tendem a estabilizar a ferrita (HOSFORD, 2012).

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam 16-25% de Cr, 8-20% de Ni, 1-2% de Mn, 0,5-3% de Si, 0,02-0,08% de C (<0,04% são considerados ‘Low Carbon’), 0-2% de Mo, 0-0,15% Ni e 0-0,2% de Ti e Nb (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Uma análise no diagrama de Schaeffler permite verificar que alguns aços austeníticos podem apresentar uma fração de ferrita. Segundo Lippold e Kotecki (2005) elementos alfa-gênicos podem estar presentes em quantidades significativas, e, assim, segregarem em processos termomecânicos. Apesar de não ser considerado prejudicial na maior parte das aplicações, a ferrita pode reduzir a ductilidade e, potencialmente, a tenacidade dos aços austeníticos. Pode também atuar como sítios preferenciais para precipitação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e fase sigma, a qual se torna um agente fragilizante.

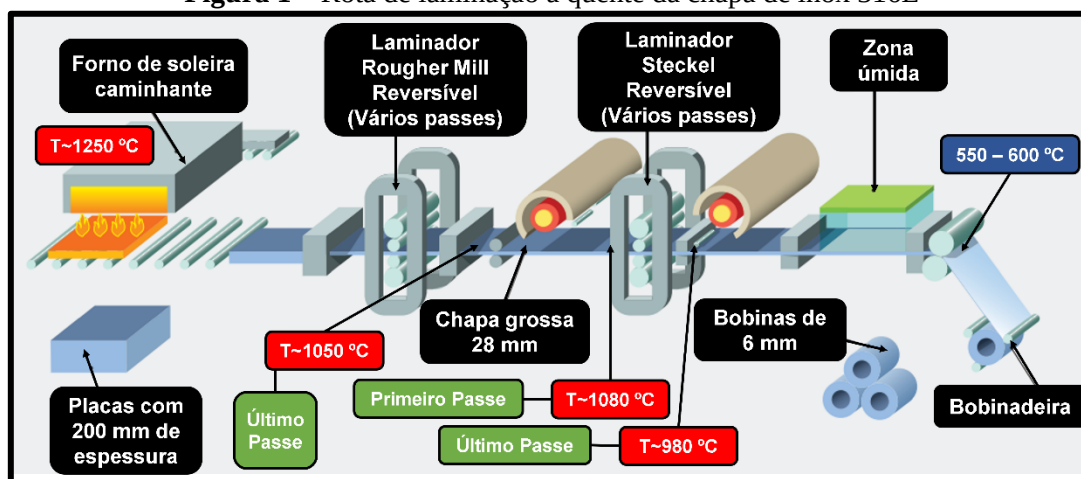
Diante deste cenário, dada a importância do emprego desta classe de aço inoxidável, é necessário mostrar como pode ser realizada a caracterização microestrutural, uma vez que diversos trabalhos (CHILQUE et al., 2009; KOURDANI; DERAKHSHANDEH-HAGHIGHI, 2018; MAHAJAN; CHHIBBER, 2020; NAFFAKH; SHAMANIAN; ASHRAFIZADEH, 2010; ROGALSKI et al., 2020; VP; SP, 2016) não detalham os procedimentos de ataque químico e eletroquímico. Há inúmeras bibliografias (ASTM E407 - 99, 1999; DUPONT et al., 2009; LIPPOLD, 2015; LIPPOLD; KOTECKI, 2005; SMALL; ENGLEHART; CHRISTMAN, 2008) que apresentam guias e tabelas para procedimentos de ataques químicos e eletroquímicos para revelação de microestrutura de aços inoxidáveis. Contudo, nem sempre, dado os recursos disponíveis em laboratório e os custos de aquisição de determinados itens, tais como, eletrólitos, catodos de platina, fontes de tensão com ajustes mais finos e conexões, é possível reproduzir. Portanto, este trabalho apresenta a caracterização de um aço inoxidável 316L que foi fabricado por laminação a quente e a frio. Três maneiras de ataque foram empregadas, uma com Marble, outra com mistura ácida e um ataque eletrolítico com HNO_3 40%.

Metodologia

Histórico de fabricação da chapa

O aço inoxidável austenítico empregado neste trabalho foi fornecido pela Aperam. A chapa, com espessura de 6 mm, foi obtida através de uma série de procedimentos. A Figura 1 ilustra o processo de laminação a quente.

Figura 1 – Rota de laminação a quente da chapa de inox 316L



Fonte: Adaptado de Aperam (2013).

No caso desta amostra, as bobinas são laminadas a frio para obtenção das chapas de 6 mm e, após isto, são submetidas ao recozimento em forno contínuo numa temperatura de aproximadamente de 1100°C com encharque de aproximadamente 30 segundos, depois, segue processo de jateamento e quebra mecânica da carepa e banhos químicos de dissolução da carepa (banho sulfuroso, eletrolítico e nítrico) que deixa o aspecto limpo e esbranquiçado.

A Tabela 1 apresenta a composição química fornecida pelo fabricante.

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável 316L fornecido pela Aperam.

Material	Composição química (% em peso) ^A									
	C	Cr	Mn	Mo	Si	Fe	Nb	Ni	P	S
Inox 316L	0,03	16,0-18,0	2	2,0-3,0	0,03	Balanço	-	10,0-15,0	0,04	0,03

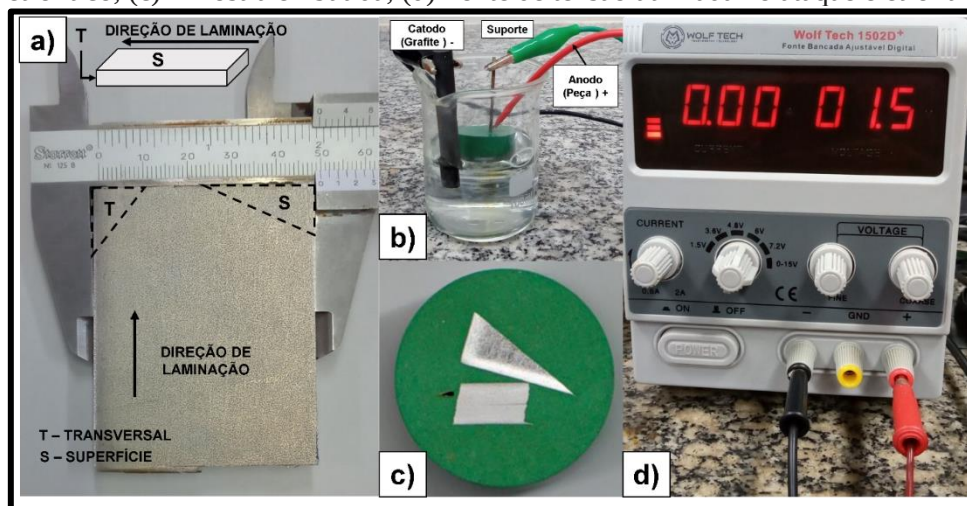
A – Os teores de C, Mn, P, S e Si para o aço inox 316L são os máximos que podem ser encontrados.

Fonte: Aperam (2021)

Preparação e ataque nas amostras

A Figura 2 (a) mostra a chapa utilizada para retirada das amostras analisadas, bem como as faces que foram estudadas. Duas amostras foram cortadas para a preparação metalográfica com o objetivo de analisar a superfície e seção transversal. As amostras foram lixadas e polidas em politriz semiautomática. A Figura 2 (b) mostra a montagem para o ataque eletrolítico. Esse ataque foi realizado em duas etapas, inicialmente foi imposta uma tensão de 1,5V (na fonte) por 10s, após isto, uma tensão de 0,8V (na fonte) por 60 s. A Figura 2 (c) mostra as amostras atacadas. A fonte utilizada no experimento é mostrada na Figura 2(d).

Figura 2 – (a) Faces para análise da chapa de aço inoxidável 316L; (b) Montagem do ataque eletrolítico; (c) Amostra embutida; (d) Fonte de tensão utilizada no ataque eletrolítico.



Fonte: Autoria própria.

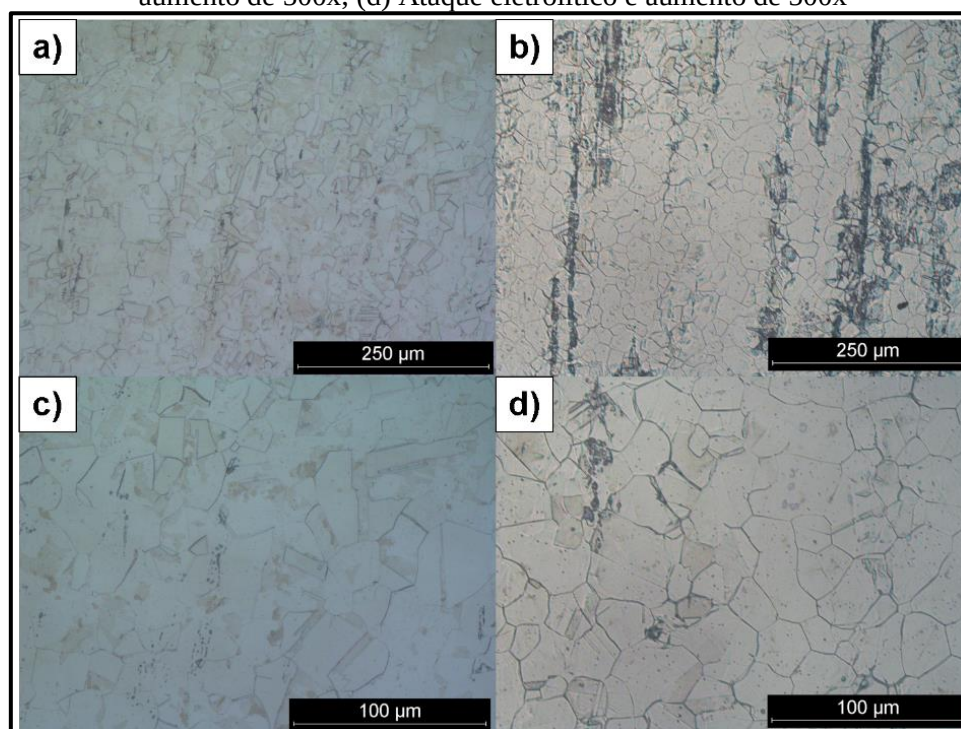
Resultados e Discussão

Os resultados apresentados nesta seção são micrografias das faces de acordo com a descrição da Figura 2. As imagens são mostradas de acordo com o tipo de ataque utilizado.

A Figura 3 apresenta a microestrutura do aço inoxidável 316L vista na superfície superior, conforme descrito na Figura 2 (c), composta por uma matriz austenítica, formada por grãos poligonais de austenita. A morfologia semelhante a esse aço foi verificada por Chilque et al. (2009), Rogalski et al. (2020); VP e SP (2016). Segundo esses autores as manchas escuras que estão dispostas na direção de laminação pode ser um indício de ferrita delta.

Alguns aços inoxidáveis austeníticos podem apresentar ferrita delta em sua microestrutura. Elementos como o Cr, Mo e Si são fortes formadores de ferrita, principalmente quando o Cr e o Mo estão presentes em altos teores. Traços de ferrita podem promover a precipitação de fase sigma que é muito frágil. É provável que, na amostra desse estudo, existam quantidades consideráveis de Cr e Mo nessas regiões escuras mostrada na Figura 3.

Figura 3 – Microestrutura da superfície do aço inoxidável austenítico 316L. (a) Atacada com mistura ácida e aumento de 200x; (b) Ataque eletrolítico e aumento de 200x; (c) Atacada com mistura ácida e aumento de 500x; (d) Ataque eletrolítico e aumento de 500x



Fonte: Autoria própria.

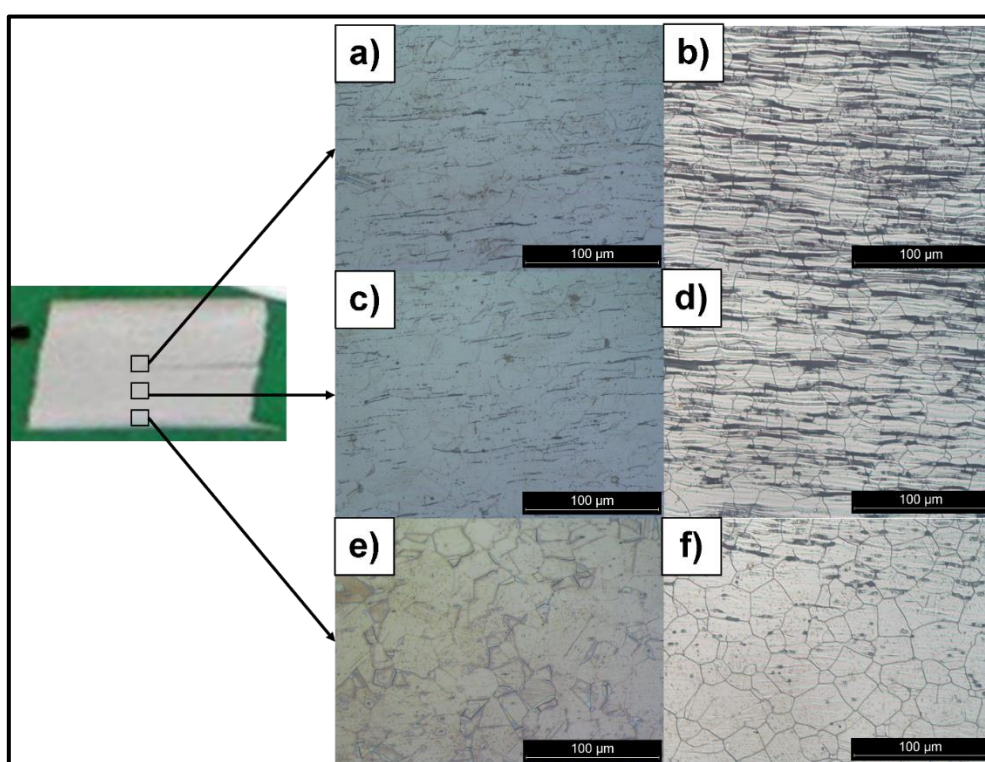
Os grãos austeníticos recristalizados apresentam-se equiaxiais, isso demonstra que o tratamento térmico de recozimento em forno contínuo foi efetivo na recuperação e recristalização dos grãos que, provavelmente, estavam alongados devido ao processo de laminação a frio realizado antes do recozimento. Essa mesma característica microestrutural foi observada por Odnobokova et al. (2017), que obtiveram uma microestrutura recristalizada, quando feito o recozimento de um aço 316L laminado a frio, com temperatura de recozimento de 800 °C. Além disto, a microestrutura apresenta maclas de recozimento e não há indícios de macla de deformação observável. O mesmo comportamento foi visto por Zhang; Juul Jensen; Yu (2021), que caracterizaram um aço inox 316L recozido a 1080 °C por 1 h. Além disso, é provável que uma fração de martensita possa ter se formado no processo de laminação a frio, uma vez que, segundo Hosford (2010, 2012); Monrrabal et al. (2019; Tavares et al. (2014), a formação desta fase pode ser induzida pelo processo de trabalho a frio. Inclusive, Monrrabal et al. (2019) verificaram a formação de martensita induzida pelo processo de laminação a frio num aço 304. Portanto, o recozimento empregado na amostra deste estudo foi satisfatório tanto na recristalização dos grãos austeníticos, quanto na solubilização dos elementos, favorecendo o desaparecimento da alguma martensita que possa ter sido formada anteriormente.

Com relação aos ataques utilizados, a revelação das manchas escurecidas, que se formaram na direção de laminação, bem como dos contornos de grão austeníticos, foi mais satisfatória com o ataque eletrolítico empregado. Isso demonstra que o ataque com mistura ácida (HCl, HNO₃ e ácido acético), apesar de ser mais agressivo do que Marble e revelar a microestrutura com as duas fases, o eletrolítico permite, com o emprego de apenas um reagente, o ácido nítrico, destacar, de maneira mais satisfatória,

os contornos de grão e a fase, provavelmente, ferrítica. O Marble ou mistura ácida podem também ser alternativas. Contudo, como deve ser feito por esfregação, não garante um ataque mais uniforme como o eletrolítico proporcionou. Além disso, não há uma regra de como realizar o procedimento. Portanto, o ataque eletrolítico pode proporcionar mais controle.

A Figura 4 apresenta a microestrutura na seção transversal da chapa. Nesta face, as manchas escuras discutidas anteriormente são mais evidentes no centro. À medida que se aproxima da superfície, a estrutura se torna totalmente austenita. Além disso, como já mencionado, os grãos austeníticos são equiaxiais em toda a seção. Contudo, o recozimento não foi capaz de solubilizar os elementos que formam as manchas escuras, as quais, podem ser ferrita delta que se forma pela segregação dos elementos, principalmente no centro que se mantém num maior tempo em elevadas temperaturas devido ao gradiente de temperatura ao longo da seção transversal.

Figura 4 – Microestrutura na seção transversal. (a), (c) e (e) atacada com mistura ácida; (b), (d) e (f) ataque eletrolítico.



Fonte: Autoria própria.

Conclusões

A microestrutura do aço comercial 316L apresenta uma matriz austenítica com grãos equiaxiais. Contudo, no centro há bastante do que pode, provavelmente, ser ferrita decorrente do processo de laminação. O recozimento promoveu a recrystalização da austenita, mas não dissolve os elementos que segregaram como manchas escuras na estrutura.

Em geral, o ataque químico com mistura ácida revelou contornos de grãos austeníticos e manchas escuras em forma de cordas. Contudo, o ataque eletrolítico permitiu uma revelação mais uniforme na microestrutura, bem como pode destacar as manchas escuras decorrentes da laminação.

Na microestrutura da superfície da seção transversal, são encontradas manchas escuras preferencialmente atacadas, que podem ser ferrita delta. Contudo, a fração dessas manchas aumenta à medida que se aproxima do centro da chapa.

Agradecimentos

Este trabalho tem o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI. Além disso, teve o apoio da empresa Aperam por meio da doação da chapa de aço inoxidável 316L.

Referências Bibliográficas

- APERAM. **AÇOS PLANOS ESPECIAIS**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.aperambioenergia.com.br/>.
- ASTM E407 - 99. **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.astm.org>.
- CHILQUE, A. R. A. et al. **Dissimilar steel welding and overlay covering with nickel based alloys using SMAW and GTAW processes in the nuclear industry**. [s.l.: s.n.].
- DUPONT et al. **WELDING METALLURGY AND WELDABILITY OF NICKEL-BASE ALLOYS**. [s.l.: s.n.].
- HOSFORD, W. F. **Physical Metallurgy**. [s.l.: s.n.].
- HOSFORD, W. F. **Iron and steel**. [s.l.] Cambridge University Press, 2012.
- KOURDANI, A.; DERAKHSHANDEH-HAGHIGHI, R. Evaluating the Properties of Dissimilar Metal Welding Between Inconel 625 and 316L Stainless Steel by Applying Different Welding Methods and Consumables. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 49, n. 4, p. 1231–1243, 1 abr. 2018.
- LIPPOLD, J. C. **Welding Metallurgy and Weldability**. [s.l.: s.n.].
- LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. 2005.
- MAHAJAN, S.; CHHIBBER, R. Investigations on dissimilar welding of P91/SS304L using Nickel-based electrodes. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 35, n. 9, p. 1010–1023, 3 jul. 2020.
- MONRRABAL, G. et al. Influence of the cold working induced martensite on the electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel surfaces. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1335–1346, 1 jan. 2019.
- NAFFAKH, H.; SHAMANIAN, M.; ASHRAFIZADEH, F. Microstructural evolutions in dissimilar welds between AISI 310 austenitic stainless steel and Inconel 657. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 10, p. 2564–2573, maio 2010.
- ODNOBOKOVA, M. et al. Development of $\Sigma 3n$ CSL boundaries in austenitic stainless steels subjected to large strain deformation and annealing. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 8, p. 4210–4223, 1 abr. 2017.
- PLAUT, R. L. et al. **A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance**. **Materials Research**. [s.l.: s.n.].
- ROGALSKI, G. et al. Mechanical and microstructural characterization of tig welded dissimilar joints between 304L austenitic stainless steel and incoloy 800ht nickel alloy. **Metals**, v. 10, n. 5, 1 maio 2020.
- SHAMSUDDIN, M. **PHYSICAL CHEMISTRY OF METALLURGICAL PROCESSES**. [s.l.: s.n.].
- SMALL, K. B.; ENGLEHART, D. A.; CHRISTMAN, T. A. **GUIDE TO ETCHING SPECIALTY ALLOYS**. [s.l.: s.n.].
- STATISTA. Global Stainless Steel usage by sector 2020 - Statista. 2022.

- TAVARES, S. S. M. et al. Martensitic transformation induced by cold deformation of lean duplex stainless steel uns S32304. **Materials Research**, v. 17, n. 2, p. 381–385, 2014.
- VP, U.; SP, A. An Overview of Welded Low Nickel Chrome-Manganese Austenitic and Ferritic Stainless Steel. **Journal of Material Science & Engineering**, v. 05, n. 02, 2016.
- WORLD STEEL ASSOCIATION. World Steel in Figures. 2022.
- ZHANG, C.; JUUL JENSEN, D.; YU, T. Microstructure and Texture Evolution During Cold Rolling of 316L Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 52, n. 9, p. 4100–4111, 1 set. 2021.