

AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES DOS AÇOS 304L E 316L

J.L Cardoso, A. L. S Nunes Cavalcante, J. de Souza Belo, P. de Lima Neto, M. J. G. da Silva

Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais,
Universidade Federal do Ceará – Campus do Pici, bloco 729.

E-mail do autor: jorgeluzjlc@gmail.com

RESUMO

A resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L e 316L foi investigada utilizando a técnica de polarização cíclica seguindo a norma ASTM G61-86. Foi realizada uma simulação termodinâmica utilizando o software Thermo-Calc para prever possíveis fases deletérias nas temperaturas selecionadas. As simulações previam a fase sigma na faixa de temperatura selecionada. Estes materiais foram avaliados na condição como recebidos e tratados termicamente no intervalo de temperatura de 500 °C a 900 °C por 72 h. Todas as amostras do aço 304L sofreram corrosão por pites. Já as amostras do aço 316L ofereceram uma maior resistência à corrosão por pites, pois as mesmas apresentaram pites menores de distribuição não uniforme. Esses resultados estão de acordo com as medidas eletroquímicas que mostram a presença de histerese nas curvas de polarização para os dois aços.

Palavras-chave: corrosão por pites, fases deletérias, polarização cíclica.

INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo sofre corriqueiramente com severos problemas causados pela corrosão de equipamentos e tubulações utilizadas para a extração e refino do petróleo. Esses processos requerem materiais cada vez mais resistentes à diversas formas de corrosão. Dentre os materiais empregados na fabricação de

chapas e tubulações, destacam-se os aços inoxidáveis austeníticos da série 300. Os aços inoxidáveis austeníticos também são largamente utilizados em componentes que operam em faixas de temperaturas elevadas, tais como caldeiras, superaquecedores, reatores químicos e etc ⁽¹⁾. A corrosão por pites é uma das formas de corrosão mais danosas em tubulações e equipamentos, pois a mesma só percebida após o dano causado. É também muito característica dos materiais metálicos passiváveis, isto é, formadores de película protetora. Isso resulta da pilha ativa-passiva dos pontos nos quais a camada passiva é rompida ⁽²⁾. A corrosão por pites é de difícil acompanhamento e controle, pois ocorre no interior de equipamentos e instalações. A perda de massa e de espessura do material sujeito a essa forma de corrosão não caracteriza o desgaste verificado ⁽³⁾. Ao se trabalhar com ligas metálicas em altas temperaturas, há a precipitação de fases deletérias que podem comprometer o desempenho mecânico e a resistência à corrosão dos mesmos ⁽⁴⁾. Esse trabalho tem como objetivo avaliar e comparar a resistência à corrosão por pites entre os aço inoxidáveis austeníticos 304L e 316L através de medidas eletroquímicas em meio aquoso de H₂SO₄ + NaCl avaliando também o efeito dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão por pites dos mesmos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nessa pesquisa foram os aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L. Foi utilizado um espectrômetro de emissão ótica SHIMADZU modelo PDA 7000 para determinar a composição química dos aços estudados. A tabela 1 mostra a composição em massa dessas ligas.

Tabela 1 – composição em massa das ligas estudadas

Ligas	C	Si	Cr	Ni	Mo
304L	0,03	0,4	18,7	8,2	...
316L	0,03	0,33	17,2	10,8	1,6

Foi feito um estudo termodinâmico utilizando o software *Thermo-Calc*® para prever as possíveis fases deletérias que poderiam formar-se durante os tratamentos térmicos. Com base nessas simulações, a faixa de temperatura escolhida foi de 500 °C a 900 °C, faixa essa considerada com sendo de altas temperaturas para aços austeníticos ⁽⁵⁾. As amostras foram solubilizadas e tratadas a 500 °C, 700 °C e 900 °C por um período de 72 h. Após preparação metalográfica as amostras com os reagentes ácido oxálico 10% e K(OH) 20% na tentativa de revelar a microestrutura e fases como a fase sigma conforme literatura ⁽⁶⁾. Foram utilizados um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e um microscópio ótico para a obtenção de imagens das superfícies das amostras após os tratamentos térmicos. Os ensaios de polarização cíclica seguiram à norma ASTM G61-86 ⁽⁷⁾. Foi utilizado uma célula clássica de 3 eletrodos (de referência, de trabalho e auxiliar) sendo o eletrodo de trabalho as amostras estudadas, contra eletrodo o de platina (de área 93 mm²) e o eletrodo de referência utilizado foi o prata cloreto de prata (Ag/AgCl) . Foi utilizado um eletrólito de concentração 0,5 mol/L H₂SO₄ + 0,5 mol/L NaCl de pH 0,76 objetivando a formação de um filme passivo devido à presença do ácido sulfúrico e em seguida a quebra de passivação e formação de pites nas amostras devido à presença de cloreto na composição do eletrólito. A área média de exposição das amostras era de 37 mm². Foi utilizado um potenciostato modelo AUTOLAB conectado a um microcomputador. O *software* utilizado foi o *General Purpose Electrochemical System* (GPES) para a obtenção dos dados para a formação das curvas de polarização cíclica. A varredura das curvas de polarização foi de -0,5 V a 1,0 V. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s. Após os ensaios de polarização cíclica, as amostras foram lavadas com água e borrifadas a álcool para limpeza da superfície. Foram obtidas por meio de MEV e microscopia ótica micrografias das superfícies das amostras após os ensaios de corrosão para posterior quantificação dos pites formados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As simulações termodinâmicas permitiram determinar as temperaturas de solubilização e a faixa de temperatura utilizada nos tratamentos térmicos assim como a previsão de fases deletérias que poderiam se precipitar durante os tratamentos térmicos. A tabela 2 indica os valores das temperaturas utilizadas nesse processo segundo simulação termodinâmica e que estão de acordo com a literatura ⁽⁸⁾.

Tabela 2 - Temperaturas de solubilização das ligas estudadas segundo *Thermo Calc*®.

Ligas	Temperatura de solubilização (°C)
304L	1000
316L	1000

A figura 1 e a figura 2 mostram as simulações termodinâmicas das duas ligas. De acordo com essas simulações, fases deletérias como a fase sigma e o carboneto $M_{23}C_6$ podem formar-se entre 500 °C e 900 °C, faixa essa de temperatura utilizada nessa pesquisa. A figura 3 mostra fases secundárias precipitadas nas amostras dos aços 304L e 316L a 500 °C confirmando a simulação termodinâmica. Para revelar as possíveis fases deletérias, foi realizado um ataque eletrolítico de 3 V com o reagente K(OH) 20% em todas as amostras. As fases reveladas podem ser a fase sigma.

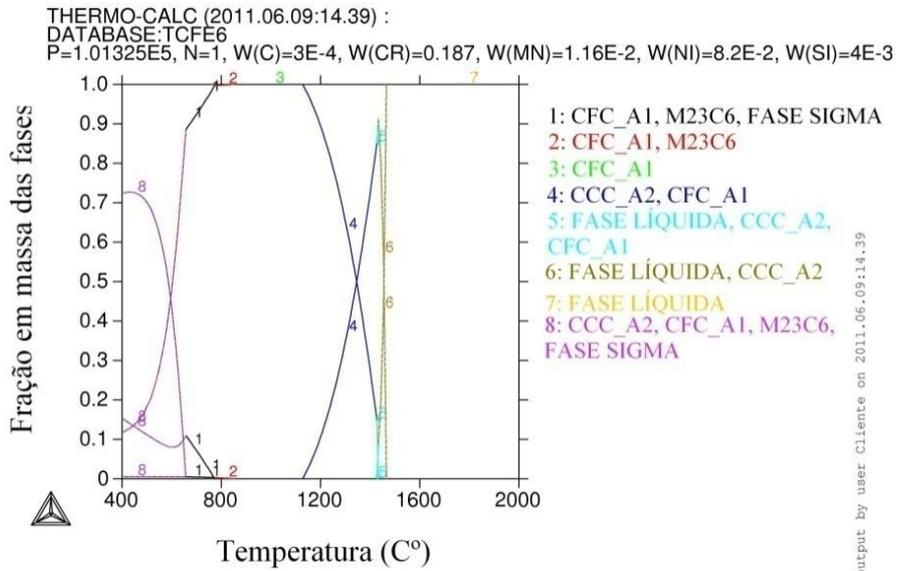


Figura 1 - Diagrama de quantificação de fases para o aço 304L obtido pelo *Thermo-Calc*®.

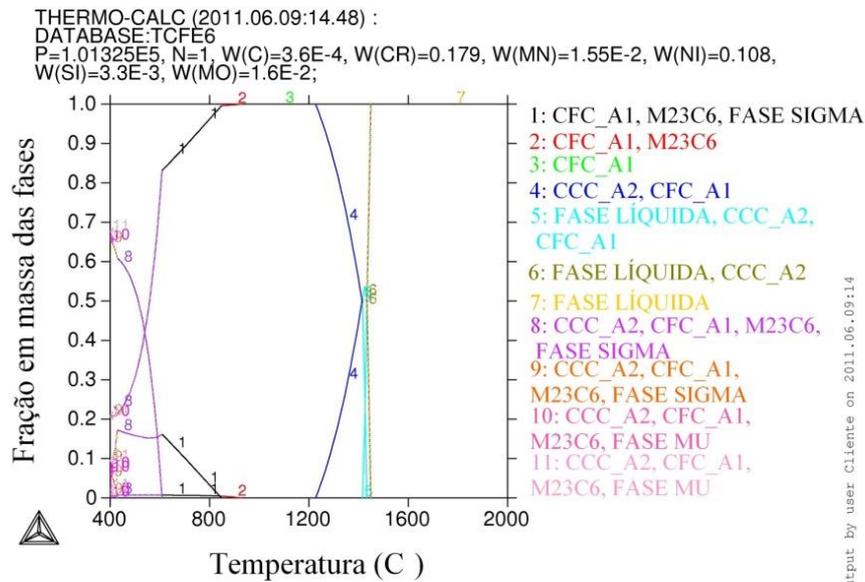


Figura 2 - Diagrama de quantificação de fases para o aço 316L obtido pelo *Thermo-Calc*®.

A figura 4 mostra a comparação das curvas de polarização cíclica para as amostras dos aços 304L e 316L tratadas a 700°C. É observada a presença de histerese nas

curvas indicando corrosão por pites. A histerese para a amostra do aço 304L é maior do que a histerese da amostra do aço 316L na mesma condição de tratamento térmico indicando uma maior suscetibilidade do aço 304L à corrosão por pites. Todas as amostras do aço 304L e do aço 316L sofreram corrosão por pites. As amostras do aço 304L foram menos resistentes à corrosão por pites, pois apresentaram pites maiores e mais distribuídos na superfície das amostras. As amostras do aço 316L apresentaram uma maior resistência à corrosão por pites, pois os mesmos são menores e em pouca quantidade nas superfícies das amostras. Esse resultado está de acordo com as curvas de polarização da figura 4.

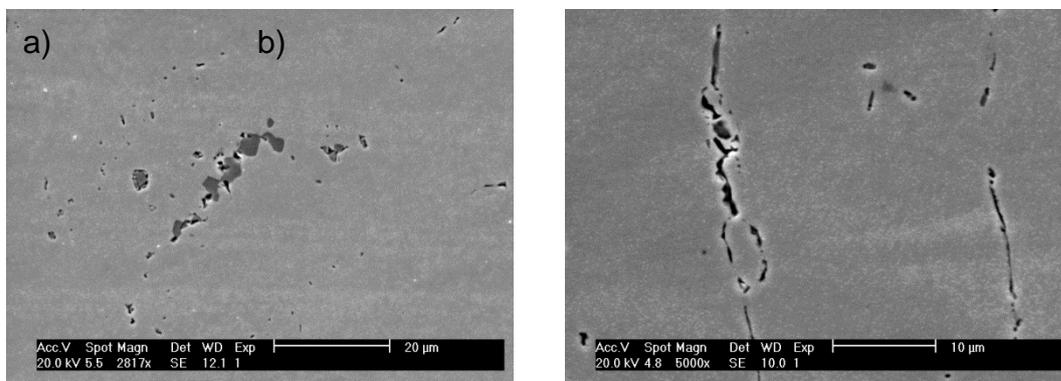


Figura 3 – Fases deletérias precipitadas nas superfícies dos aços a) 304L e b) 316L ambos a 700°C durante 72 h (MEV 5000X).

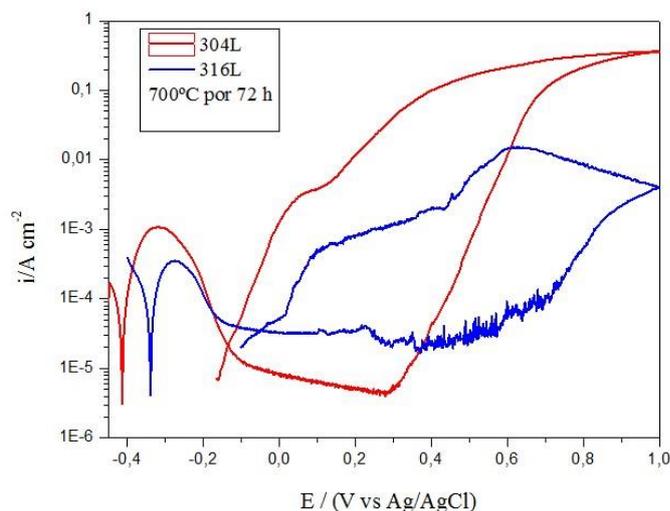


Figura 4 – Comparação das curvas de polarização cíclica para as amostras do aço 304L e 316L tratadas a 700°C por 72 h.

CONCLUSÕES

As amostras do aço 304L apresentaram maior suscetibilidade à corrosão por pites do que as amostras do aço 316L. O aço 304L não possui o elemento Mo em sua composição, o que o deixa mais suscetível à corrosão por pite. O aço 316L apresentou uma maior resistência à corrosão por pites, pois o mesmo possui o elemento Mo que confere ao material uma maior resistência à corrosão localizada. As amostras tratadas termicamente responderam de maneira diferente aos ensaios eletroquímicos indicando uma influência da temperatura na resistência à corrosão por pites.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará, aos laboratórios de Caracterização de Materiais e de Pesquisa em Corrosão, à Capes e à Petrobras pelas colaborações durante a pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. M. T. KIM, *et al.* **Analysis of degradation of a super-austenitic stainless steel for flue gas desulfurization system after a fire accident.** Engineering Failure Analysis. Daejeon. p. 575-581. May. 2008.
2. P. W. STEPHEN TAIT. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientistis.** ed PairODocs Publications, 1994.
3. L. d. P. NUNES, **Fundamentos de resistência à corrosão.** Rio de Janeiro: ABRACO, 2007.
4. A. F. PADILHA and P. R. RIOS. **Decomposition of austenitic stainless steels.** ISIJ International. 325-337, April 2002.
5. A. C. TOMASELLI, **Corrosão a altas temperaturas:** Sandvik.

6. R. ROMANA, **Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex uns s32750 (saf 2507)** Dissertação de Mestrado, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2009.
7. ASTM G61-86. **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**, Reapproved 2009.
- (8) V. CHIAVERINI, **Aços e Ferros Fundidos.**, 7 ed. São Paulo,: Associação Brasileira de Metais, 1998.

EVALUATION AND COMPARISON OF PITTING CORROSION RESISTANCE OF 304L AND 316L STEELS

ABSTRACT

The resistance to pitting corrosion of austenitic stainless steel AISI 304L and 316L were investigated using cyclic polarization technique according to ASTM G61-86. *We performed a thermodynamic simulation using the software Thermo-Calc to predict possible deleterious phases in selected temperatures. The simulations predicted the sigma phase in the temperature range selected. These materials were evaluated in the as received condition and heat treated ranging from 500 °C and 900 °C during 72 h. All the samples of 304L steel suffered pitting corrosion. The samples of 316L offered greater resistance to pitting corrosion, because they presented smaller pits of nonuniform distribution. These results are in agreement with electrochemical measurements showing the presence of hysteresis in the polarization curves for the two steels.*