

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Comparação da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável austenítico 316L e do aço super austenítico AL-6XN PLUS™ em meio aquoso de H₂SO₄ e NaCl

Pedro de Lima Neto^a, Jorge Luiz Cardoso^b, Alfredo Leão Silva Nunes Cavalcante^c, Hamilton Ferreira Gomes de Abreu^d, Marcelo José Gomes da Silva^e

Abstract

The pitting corrosion resistance of a super austenitic stainless AL-6XN PLUS™ steel and of an austenitic stainless 316L steel was investigated using the cyclic polarization technique following the standard 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. No pitting corrosion was observed in the samples of AL-6XN PLUS™ while samples of 316L were susceptible to pitting and crevice corrosion. These results are consistent with electrochemical measurements that show absence of hysteresis in the polarization cyclic curve of the AL-6XN PLUS™ and the presence of hysteresis in the polarization cyclic curve of 316L. Such behavior is associated with the presence of deleterious phases such as sigma phase coming from the heat treatment.

Keywords: *pitting corrosion, deleterious phases, cyclic polarization.*

Resumo

A resistência à corrosão por pites do aço inoxidável super austenítico AL-6XN PLUS™ e do aço inoxidável austenítico 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. Não foi observada corrosão por pites nas amostras do AL-6XN PLUS™ enquanto que as amostras do aço 316L apresentaram suscetibilidade à corrosão por pites e frestas. Esses resultados estão de acordo com as medidas eletroquímicas que mostram ausência de histerese nas curvas de polarização do AL-6XN PLUS™ e presença de histerese nas curvas de polarização do aço 316L. Esse tipo de comportamento está associado à presença de fases deletérias como a fase sigma oriunda dos tratamentos térmicos.

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

^a Doutor, Química - UFC

^b Doutorando, Engenharia de Materiais - UFC

^c Graduando, Engenharia Metalúrgica – UFC

^d Doutor, Engenharia de Materiais – UFC

^e Doutor, Engenharia de Materiais - UFC

Introdução

Instalações *offshore* (marítimas) são muito utilizadas para extrair petróleo e gás exigindo materiais que sejam resistentes a ambientes marinhos. O teor de cloreto contido na água do mar pode ocasionar corrosão por pites nesse tipo de instalação. Chapas de aço, extremamente duráveis, são necessárias especialmente em grandes instalações *offshore*. 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). Os aços inoxidáveis super austeníticos, devido ao aumento no teor de cromo (Cr) e molibdênio (Mo) se comparado aos aços austeníticos da série 300, apresentam uma excelente resistência à corrosão localizada. A corrosão por pites, que é uma das mais danosas formas de corrosão, é 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). A precipitação principalmente da fase sigma (σ) é um problema severo quando se utiliza aços inoxidáveis austeníticos em altas temperaturas. A quantidade de Cr e Mo impõe a resistência à corrosão do material, mas também provoca uma instabilidade na matriz austenítica devido à formação de carbeto ricos em cromo e fases intermetálicas que podem surgir no material em processos que envolvam elevadas temperaturas como em soldagem. Esse trabalho tem como objetivo avaliar e comparar a resistência à corrosão por pites entre o aço inoxidável super austenítico (ASA) AL-6XN PLUS™ e o aço inoxidável austenítico 316L através de medidas eletroquímicas em meio aquoso de $H_2SO_4 + NaCl$ avaliando também o efeito dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão por pites dos mesmos.

Metodologia

Os materiais utilizados nessa pesquisa foram o aço inoxidável austenítico 316L e o aço super austenítico AL-6XN PLUS™. A tabela 1 mostra a composição em massa dessas ligas.

Tabela 1 – composição em massa das ligas estudadas.

Ligas	C	Si	Cr	Ni	Mo
316L	0,036	0,33	17,2	10,8	1,6
AL-6XN PLUS™	0,02	0,35	21,8	25,3	6,7

Primeiramente 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). Em seguida, as

amostras passaram pelo tratamento térmico de solubilização durante 30 min objetivando a obtenção somente da fase matriz. Após a solubilização, as amostras passaram por tratamentos térmicos nas temperaturas de 500 °C, 700 °C e 900 °C por um período de 72 h. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram embutidas em baquelite e lixadas com papel de carbetto de silício. Logo em seguida foram polidas com pasta de diamante para a aquisição de micrografias de suas superfícies. As dimensões das amostras eram, em média, de 5,8 mm x 5,5 mm x 3,3 mm. Para a caracterização microestrutural das amostras, o reagente utilizado no ataque químico foi o ácido oxálico 10%. Foi também utilizado o reagente K(OH) 20% na tentativa de revelar 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. Após esse procedimento, as amostras passaram pelo ensaio de monitoramento eletroquímico para a obtenção do potencial de circuito aberto. As amostras foram imersas em um eletrólito de concentração 0,5 mol/L H₂SO₄ + 0,5 mol/L NaCl durante 2 h e monitoradas a cada 5 min. Para esse monitoramento foi utilizado um multímetro. O eletrodo de referência utilizado nessa etapa foi o eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl). O aço super austenítico leva 20 min para estabilizar seu potencial de circuito aberto ao passo que o aço 316L leva, em média, 30 min para a mesma estabilização.

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 -0,4 V a 1,0 V para o aço super austenítico e de -0,5 V a 1,0 V para o aço 316L. 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

Inicialmente foi feito o estudo termodinâmico de cada liga separadamente para a obtenção das temperaturas de solubilização de cada material utilizando o *software Thermo-Calc*®. Esse tratamento térmico inicial teve como objetivo submeter os aços estudados a uma temperatura suficientemente elevada para dissolver os precipitados oriundos do processo de fabricação. As amostras passaram cerca de 30 minutos no forno e após serem retiradas, passaram por resfriamento rápido para manter a estrutura austenítica. 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°)
316L	1000
ASA	1150

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.

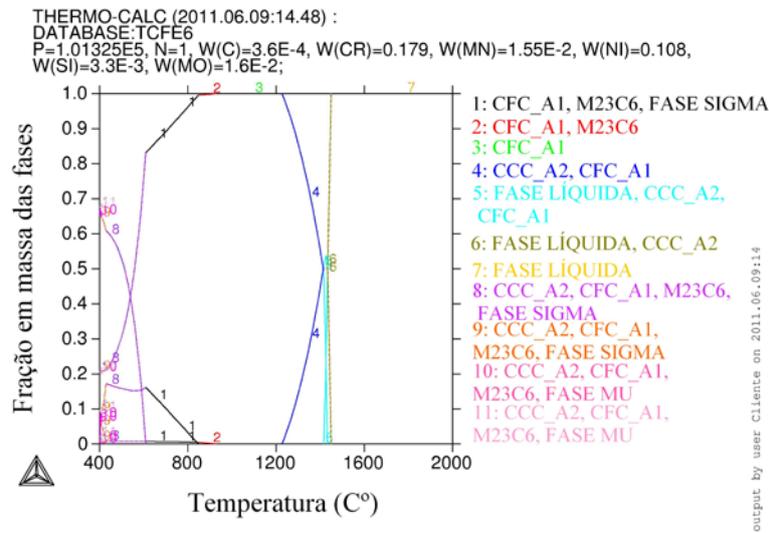


Figura 1 - Diagrama de quantificação de fases para o aço 316L obtido pelo Thermo-Calc®.

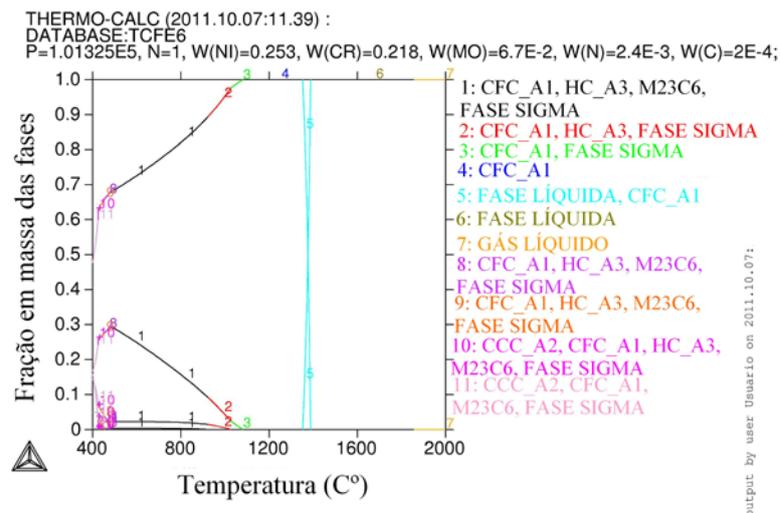


Figura 2 – Diagrama de quantificação de fases para o aço AL-6XN PLUS™ obtido pelo Thermo-Calc®.

A figura 3 mostra fases secundárias precipitadas nos contornos de grão do aço 316L após o tratamento térmico a 900 °C durante 72 h confirmando a simulação termodinâmica. As outras amostras do aço 316L tratadas termicamente também apresentaram fases reveladas em seus contornos de grão. 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.

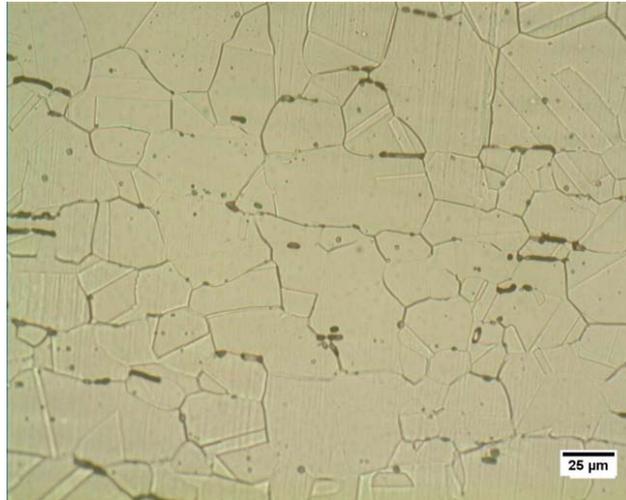


Figura 3 – Fases deletérias reveladas nos contornos de grão da amostra do aço 316L tratada a 900 °C durante 72 horas. Imagem obtida por microscópio ótico com aumento de 500X.

A figura 4 mostra as curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA solubilizadas e tratadas a 500 °C, 700 °C e 900 °C por um período de 72 h assim como para a amostra na condição como recebida. A técnica de polarização cíclica tem por finalidade avaliar a corrosão por pites através do surgimento de curvas de histerese que indicam a formação de pites. Se a curva reversa retorna por correntes maiores, houve corrosão por pites. Caso a curva reversa retorne por correntes menores, não houve o rompimento do filme passivo ou houve a repassivação do mesmo e a não formação de pites (2). Todas as amostras do ASA tratadas termicamente assim como na condição como recebida resistiram muito bem a corrosão por pites, pois não há a formação de histerese em suas curvas de polarização. A região passiva de todas as amostras é bem estável. Há um aumento na corrente anódica a partir do potencial +800 mV. Nestes potenciais elevados, é a dissociação da água que gera oxigênio gasoso conforme equação 1. Segundo Bandy & Cahoon (9) com esse tipo de reação ocorrendo, é impossível distinguir a corrente proveniente da corrosão do metal daquela proveniente da reação de dissociação da água, o que torna os ensaios limitados para potenciais muito elevados (nesse caso, acima de +1000 mV).



A varredura de potencial foi de -400 mV a +1000 mV com uma taxa de varredura de 1 mV/s. O eletrólito utilizado nesse ensaio foi uma solução aquosa de concentração 0,5 mol/L H₂SO₄ + 0,5 mol/L NaCl.

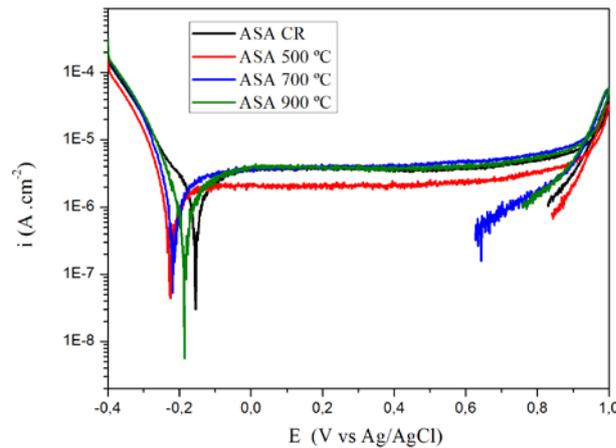


Figura 4 – Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72 h.

O comportamento eletroquímico apresentado pelas amostras do aço AL-6XN PLUS™ no meio considerado mostrou uma excelente resistência à corrosão por pites. Essa alta resistência pode ser atribuída ao teor de molibdênio que aumenta a resistência à corrosão por pites. O potencial crítico de pite não foi atingido em nenhuma das curvas. As curvas reversas que ocorrem a partir do potencial +1000 mV mostram uma diminuição na corrente anódica, indicando a não formação de histerese e, portanto, a não formação de pites. A redução na densidade de corrente anódica está associada à eficiência do filme passivo como barreira de proteção contra corrosão. É observado no gráfico que todas as amostras têm praticamente o mesmo comportamento eletroquímico. Os potenciais de corrosão e a corrente anódica possuem valores aproximados. A figura 5 mostra a superfície da amostra do ASA tratada a 500 °C por 72 h após o ensaio de polarização cíclica. Não é observado nenhum pite na superfície da amostra confirmando o resultado obtido na curva de polarização. As outras amostras do ASA também não apresentaram pites em suas superfícies.

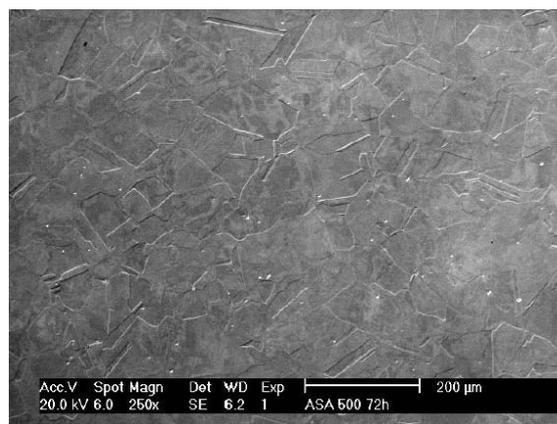


Figura 5 – Superfície do ASA tratada a 500 °C por 72 h após ensaio de corrosão. MEV com aumento de 250X.

A figura 6 mostra o comportamento eletroquímico para as amostras do aço 316L tanto na condição como recebida como para as amostras tratadas termicamente. Todas as amostras do

aço 316L mostraram suscetibilidade à corrosão localizada devido à presença de histerese em suas curvas de polarização. A região passiva para as amostras tratadas a 500 °C, 900 °C e na condição como recebida exibe comportamento semelhante. Já a amostra tratada a 700 °C mostra uma corrente anódica maior. Seu potencial de pite é +371 mV. Esse efeito pode ser atribuído aos tratamentos térmicos e a formação de fases deletérias que deixou a amostra mais suscetível à corrosão por pites que as demais amostras do mesmo aço. A histerese para a amostra tratada a 700 °C tem um formato clássico de corrosão por pites. Já as histereses das demais amostras apresentam um comportamento diferente. O potencial de pite não é bem definido para essas amostras. Isso indica que essas amostras sofreram corrosão por frestas.

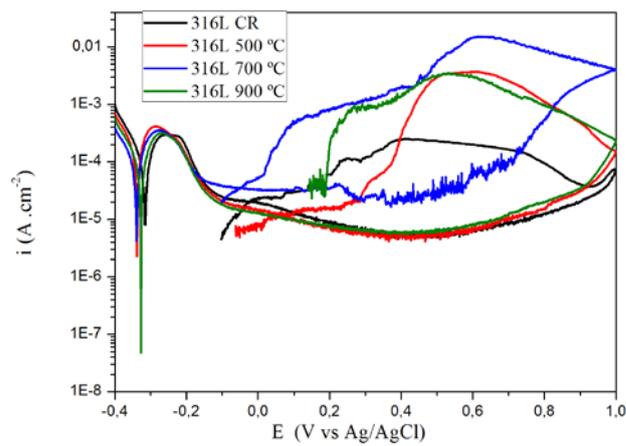


Figura 6 – Curvas de polarização cíclica para as amostras do aço 316L tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72 h.

A figura 7 mostra a comparação das curvas de polarização entre o ASA e o aço 316L ambos tratados a 500 °C por 72 h. Pelas curvas de polarização, é possível observar que o potencial de corrosão do ASA é mais nobre que o potencial de corrosão do aço 316L. Não há formação de histerese para o ASA, porém há formação de histerese para o aço 316L mostrando que o mesmo é suscetível à corrosão localizada. Ambos os aços passivam no meio considerado devido ao ácido sulfúrico presente na composição do eletrólito. O filme passivo do aço 316L é quebrado no potencial de +459 mV (potencial de pite).

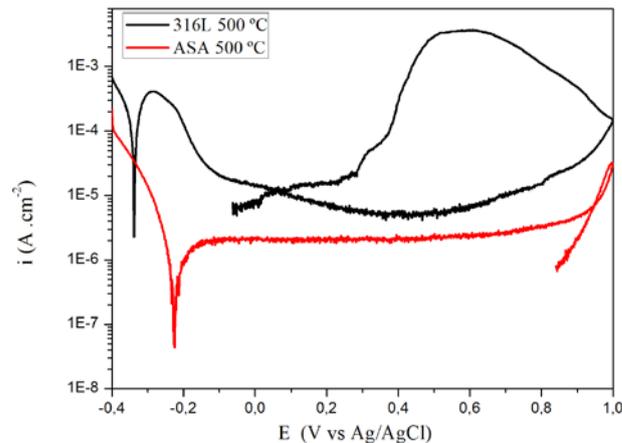


Figura 7 - Comparação entre as curvas de polarização dos aços estudados e tratados a 500 °C por 72 h.

A figura 8 mostra a comparação das curvas de polarização entre o ASA e o aço 316L ambos tratados a 900 °C por 72 h. Novamente não é observado histerese na curva de polarização do ASA. Já na curva de polarização do aço 316L há a formação de histerese característica de corrosão em fresta. Seu filme passivo é quebrado no potencial de +461 mV (potencial de pite).

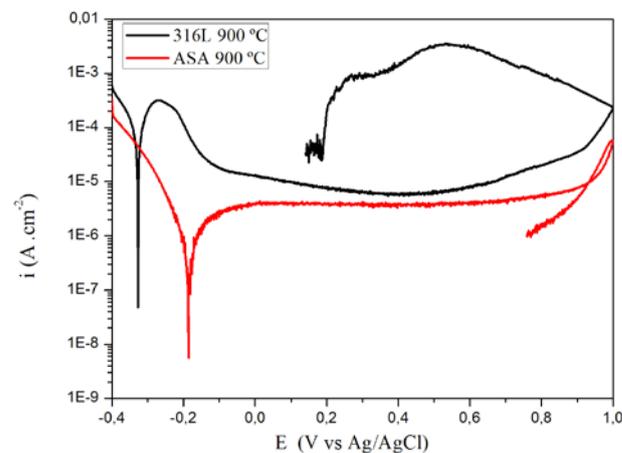


Figura 8 - Comparação entre as curvas de polarização dos aços estudados e tratados a 900 °C por 72 h.

A figura 9 mostra as superfícies do aço 316L tratadas a 900 °C e a 700 °C por 72 h após o ensaio de corrosão. Há a presença de frestas na superfície da amostra tratada a 900 °C e pites na superfície da amostra tratada a 700 °C confirmando o resultado das curvas de polarização cíclica que previam corrosão em pites e fresta. As outras amostras do aço 316L também apresentaram frestas e pites em suas superfícies.

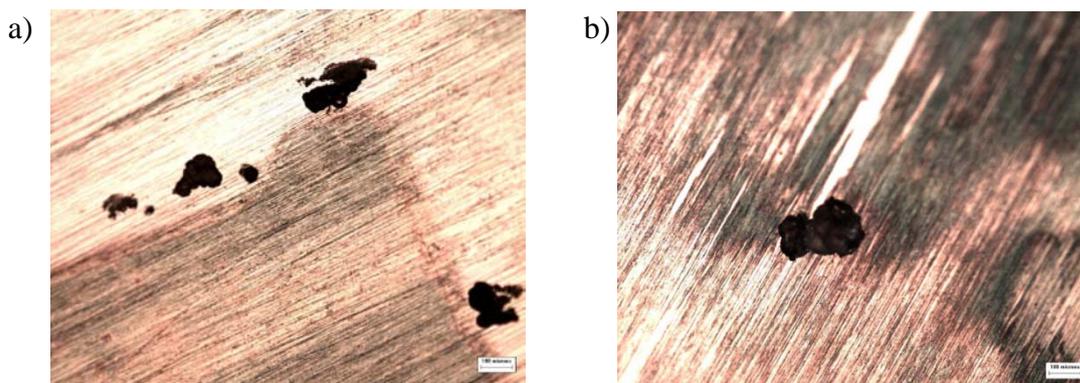


Figura 9 – Micrografia ótica das amostras do aço 316L a) tratada a 900 °C com frestas em sua superfície e b) tratada a 700 °C com a presença de pites em sua superfície. Aumento de 100X.

Conclusões

O aço 316L é suscetível à corrosão por pites e frestas. Todas as curvas de polarização do aço 316L apresentaram histerese indicando que houve corrosão localizada. As micrografias confirmaram a presença de pites e frestas nas superfícies das amostras desse aço. Houve também a precipitação de fases deletérias no aço 316L conforme a simulação termodinâmica feita no *software Thermo-Calc*. Essa fase pode ser a fase sigma. A susceptibilidade à corrosão por frestas limita o uso do aço 316L em instalações *offshore*. O aço superaustenítico AL-6XN PLUS™ foi bastante resistente à corrosão por pites. Não houve a presença de histerese em nenhuma de suas curvas de polarização. As micrografias desse aço não apresentaram pites confirmando os resultados obtidos pelas curvas de polarização. Esse comportamento é atribuído aos elementos cromo e molibdênio que fazem a proteção contra corrosão localizada nesse aço.

Referências bibliográficas

- (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 Anaysis. 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.
- (9) Bandy R & Cahoon J.R. **Effect of Composition on the Electrochemical Behaviour of Austenitic Stainless Steel in Ringer's Solution**, Corrosion, vol. 33, nº 6, pp. 204-208, 1977.