



## 20º Congresso de Iniciação Científica

# ENSAIOS DE CORROSÃO INTERGRANULAR E CORROSÃO POR PITE EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E DUPLEX DE ACORDO COM A PRÁTICA A SEGUNDO ASTM E262 E ASTM G48

### Autor(es)

---

OTTO DA SILVA LELLIS

### Orientador(es)

---

RODOLFO LIBARDI

### Apoio Financeiro

---

FAPIC/UNIMEP

## 1. Introdução

---

Aço inoxidável é o nome dado a uma família de aços resistentes a corrosão e ao calor, contendo um mínimo de 10,5% de cromo (KEYTOMETALS, 2012). Foram desenvolvidos acidentalmente, no começo do século XX. Os aços inoxidáveis são normalmente agrupados em cinco categorias: Martensíticos, Ferríticos, Austeníticos, Ferríticos-Austeníticos (duplex) e Endurecidos por precipitação (COLPAERT, 2008). A divisão com base na microestrutura é útil porque aços da mesma família tendem a ter propriedades físicas e mecânicas. No entanto, as propriedades de uma família podem ser muito diferentes das propriedades para uma outra família. Por exemplo, aços inoxidáveis austeníticos não são magnéticos, enquanto ferríticos, martensíticos e aços inoxidáveis duplex são magnéticos (KEYTOMETALS, 2012).

### 1.1. Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais comuns entre os aços inoxidáveis e são caracterizados por resistência à corrosão muito boa, elevada tenacidade e boa soldabilidade. A estrutura austenítica (CFC) é estabilizada a temperatura ambiente pela adição de níquel e outros estabilizadores desta estrutura, como o manganês (COLPAERT, 2008). A presença de cromo aumenta significativamente a resistência à corrosão do aço, formando uma película muito fina e estável de óxido na superfície do aço (KEYTOMETALS, 2012). Os aços austeníticos mais comuns contêm entre 18 e 30% de Cr, 8 a 20% de Ni e entre 0,03 e 0,1% de carbono (KEYTOMETALS, 2012). Em aços austeníticos, o M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> é o carboneto mais significativo e pode ter uma influência substancial sobre a resistência à corrosão (KEYTOMETALS, 2012).

### 1.2. Aços inoxidáveis duplex

Aços inoxidáveis duplex têm uma mistura de grãos ferríticos e austeníticos em sua microestrutura, daí o nome duplex. Este efeito é conseguido pela adição de menos níquel do que o necessário para fazer um aço inoxidável austenítico, porém a quantidade de cromo aumenta, varia de 18 – 28%. Como elemento de liga adicional o molibdênio é usado em alguns aços duplex, uma vez que a quantidade de níquel não é suficiente para formação da estrutura austenítica (KEYTOMETALS, 2012). O nitrogênio como soluto

intersticial, tem efeito muito favorável sobre a resistência mecânica. Estas alterações de composição química, aumentam a estabilidade da fase sigma e possibilitam o aparecimento de algumas outras fases intermetálicas, especialmente a fase chi, Fe<sub>3</sub>Cr<sub>18</sub>Mo<sub>4</sub>. Os aços inoxidáveis duplex têm elevada resistência mecânica, boa tenacidade, resistência à corrosão sob tensão e à fadiga. (COLPAERT, 2008)

### 1.3. Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é uma forma de ataque localizado na superfície metálica, na qual um caminho estreito é corroído preferencialmente ao longo dos contornos de grãos. A força motriz é a diferença no potencial de corrosão que se desenvolve entre uma zona fina do contorno de grão e o volume dos grãos adjacentes. Esta diferença de potencial pode ser devida a diferenças na composição entre as duas zonas. Tratamentos térmicos, como solubilização de uma liga seguido por têmpera, levam à supersaturação dos elementos de ligas em solução sólida. Posteriormente estes elementos têm uma tendência para precipitar como constituintes intermetálicos. Dependendo da composição e localização destes constituintes precipitados, eles podem tornar-se a causa da corrosão intergranular. Ligas contendo constituintes intermetálicos, uniforme e finamente distribuídos, são resistentes à corrosão intergranular. O ataque preferencial nas regiões empobrecidas em cromo, adjacentes aos contornos de grãos, torna-se acelerado porque estas regiões tem um potencial mais anódico que ambos, os precipitados de carbonetos nos contornos de grãos e o interior dos grãos passivos (RAMANATHAN, 1992). A corrosão intergranular nos aços inoxidáveis é geralmente resultado da sensitização, termo usualmente empregado para descrever tratamentos térmicos que tornam, ou podem tornar uma liga susceptível à corrosão intergranular (MAGRI ;ALONSO, 1995).

#### 1.3.1. Sensitização

O mecanismo mais aceito para explicar a sensitização dos aços inoxidáveis se baseia na precipitação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão. O crescimento destes carbonetos faz surgir nas suas adjacências uma zona empobrecida em cromo. Quando estes permanecem por um determinado tempo na faixa de 550 °C a 850 °C ficam susceptíveis ao ataque preferencial num meio corrosivo (oxidante) (SHREIR, 1996). Os principais tipos de carbonetos que podem precipitar nos aços inoxidáveis austeníticos são: M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, MC, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> e M<sub>2</sub>C (TEODORO ;WOLYNEC, 1995). As regiões com deficiência em cromo nos contornos de grão formam-se durante a precipitação de carbonetos ocasionadas pela grande diferença nas velocidades de difusão do cromo e carbono na austenita. Para que o aço não fique sujeito à corrosão intergranular a região adjacente ao contorno de grão não deverá apresentar teor de cromo inferior a 12%. A insuficiência de cromo nos contornos de grão produz a quebra localizada do filme passivo, rico em cromo, o qual protege os aços inoxidáveis, conferindo aos mesmos susceptibilidade à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão (SEDRIKS, 1996). A sensitização é tanto mais intensa quanto maior for a quantidade de carbono no aço ou quanto mais tempo o material permanecer a temperatura crítica. Um aço com 0,1%C sensitiza em dois minutos à 650 °C, ao passo que são necessários 10 minutos para um aço com 0,06%C (TELLES, 1979). A sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser prevenida: a. Se o teor de carbono puder ser reduzido para valores muito baixos (abaixo de 0,03% C); b. Se o aço for resfriado rapidamente por têmpera através da faixa de temperatura crítica; c. Se os elementos estabilizantes tais como nióbio, titânio, vanádio e outros forem adicionados à liga. Estes elementos têm uma afinidade maior por carbono e formam carbonetos, preferencialmente a temperaturas acima da temperatura crítica. (RAMANATHAN, 1992)

### 1.4. Corrosão por pite

A formação de pites é uma forma de corrosão localizada que continua produzindo cavidades a partir da superfície e é um caso extremo onde áreas muito pequenas da superfície metálica são atacadas enquanto a parte principal da superfície permanece não afetada (RAMANATHAN, 1992). Geralmente ocorre em soluções de cloreto, haleto ou brometo (KEYTOMETALS, 2012). A resistência ao pite em um aço inoxidável é afetada pela sua composição. Com o aumento do teor de Cromo ou a adição de molibdênio e/ ou nitrogênio a resistência ao pite aumenta. Para fins de comparação um cálculo é feito através das equações [1] e [2].

Para os austeníticos temos:  $PRE = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N$  [1]

E para aço inoxidável duplex:  $PRE = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 30 \times \%N$  [2] (KEYTOMETALS, 2012)

### 1.5. Diagrama de Schaeffler

A microestrutura tem efeito dominante sobre o desempenho dos aços inoxidáveis e depende, diretamente, da composição química e do tratamento térmico realizado. Em vista da complexidade dos sistemas envolvidos, representações simplificadas das relações de fases em função da composição química são empregadas. Uma das representações é o diagrama de Schaeffler e Delong. (COLPAERT, 2008)

A figura 1 representa o diagrama de Schaeffler e Delong (KEYTOMETALS, 2012):

Figura 1 - Diagrama de Schaeffler e Delong

Todos os elementos estabilizadores da estrutura CCC são computados em um valor de “cromo equivalente” situado no eixo da abscissa no gráfico acima.

$$Cr_{\text{equivalente}} = \%Cr + 1,5x \%Si + \%Mo \text{ [3]}$$

E os estabilizadores de CFC em um valor de “níquel equivalente” situado no eixo da ordenada.

$$Ni_{\text{equivalente}} = \%Ni + 30x(\%C + \%N) + 0,5x(\%Mn + \%Cu + \%Co) \text{ [4] (COLPAERT, 2008).}$$

## 2. Objetivos

---

O objetivo deste trabalho é realizar o tratamento térmico de solubilização e precipitação nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L e AISI 316L e no aço inoxidável Duplex F53 a fim de verificar a suscetibilidade à corrosão intergranular e a corrosão por pite a partir dos ensaios da prática A e da prática E segundo ASTM A262 (2008) e ASTM G48 (2009).

## 3. Desenvolvimento

---

Os aços inoxidáveis utilizados foram 304 L, 316 L e F53 suas composições foram realizadas pela empresa Lab Teste: Análises e Ensaio de Materiais Metálicos Ltda.

### 3.1. Preparação dos corpos de prova.

Realizou-se o tratamento térmico de solubilização por 3 horas a 1200°C para todas as amostras, após este tratamento térmico foram cortadas os corpos de prova nas devidas medidas conforme as normas ASTM A262 e ASTM G48 indicam, obtiveram-se vários corpos de provas sendo que metade destes foram submetidos a um novo tratamento térmico porém de precipitação a 675°C por uma hora. Como resultado dos tratamentos térmicos formaram-se carepas nos corpos de provas, os quais foram enviados a usinagem para a remoção desta. Enfim deu-se início aos ensaios de corrosão por pite descrito na norma ASTM G48 método A a qual os corpos de prova ficaram em imersão por 48 horas em uma solução de Cloreto Férrico, os corpos de prova foram pesados antes e após o ensaio de corrosão. Ao mesmo tempo em que ocorria o ensaio de corrosão por pite foi feito o ensaio de corrosão intergranular pela norma ASTM A262 Prática E, o qual consistia em que os corpos de prova ficassem submersos em uma solução de sulfato de cobre por 15 horas e após este tempo de permanência os corpos de prova foram submetido ao ensaio de dobramento. Foi realizado também a prática A da ASTM A262 que revela a microestrutura dos aços inoxidáveis, essa prática tem como finalidade verificar a ocorrência ou não da corrosão intergranular através de um ataque eletrolítico em imersão no ácido oxálico.

## 4. Resultado e Discussão

---

### 4.1. MÉTODO “A” – ASTM G48

A tabela 1 mostra o resultado da corrosão por pite nos aços inoxidáveis utilizados:

Tabela 1 - Massas iniciais, finais e perda pela corrosão por pite. Conforme apresentados os dados na tabela 1 todos os corpos de prova solubilizados perderam menos massa que os precipitados. Isso ocorre devido ao tratamento térmico recebido, a solubilização leva a homogeneização da estrutura, já o tratamento de precipitação faz com que carbonetos de cromo se precipitem levando o empobrecimento desta região. Já o aço F53 solubilizado e polido não sofreu nenhuma perda de massa fato esse devido ao acabamento que o corpo de prova recebeu.

4.2. PRÁTICA “E” – ASTM A262 Devido aos ensaios de dobramento verificou que apenas o Duplex precipitado (F53) sofreu corrosão intergranular sendo assim a norma ASTM A262 reprova o material para corrosão intergranular.

4.3. PRÁTICA “A” - ASTM A262 As amostras 304L solubilizada, 316L precipitada e 316L solubilizada apresentaram estruturas austeníticas e maclas, já a amostra 304L precipitada de estrutura também austenítica apresentou valas que contornam o grão por completo assim como as amostras F53 precipitado e F53 solubilizado de estrutura ferrítica e austenítica também apresentaram valas que contornam o grão por completo demonstrando assim que esses materiais são suscetíveis à corrosão intergranular.

## 5. Considerações Finais

---

Ficou evidente que os aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L tanto precipitado quanto solubilizado que possuem microestruturas austeníticas foram reprovados pela norma ASTM G48 que descreve a corrosão por pite, a suas reprovações vieram do teste visual onde constatou a formação de pites nas superfícies dos corpos de prova, porém permaneceram resistentes a corrosão intergranular sendo aprovados pela norma ASTM A262 na prática A e na prática E. No caso do aço inoxidável duplex F53 solubilizado na corrosão por pite foram preparados dois corpos de prova sendo que um deles recebia um acabamento final de polimento e o outro apenas o acabamento com uma lixa de granulatura 200 o qual a norma indica, ambos corpos de provas não apresentaram pite porém o aço duplex com acabamento mais grosseiro sofreu perda de massa mas não o suficiente para superar os 0,0001g/cm<sup>3</sup> do qual a norma ASTM G48 propõem, o aço F53 também foi aprovado no teste de corrosão intergranular conforme a prática E da norma ASTM A262, por não apresentar trincas no dobramento do corpo de prova. Já o aço inoxidável duplex F53 precipitado foi reprovado em ambas as normas pela ASTM G48 apresentou pite em sua superfície e pela norma ASTM A262 prática E apresentou também trinca em seu dobramento.

A Figura 1 mostra as corrosões por pite e intergranular.

Figura 1 - A primeira imagem e a terceira mostram as corrosões intergranular, já a intermediária mostra a corrosão por pite.

## Referências Bibliográficas

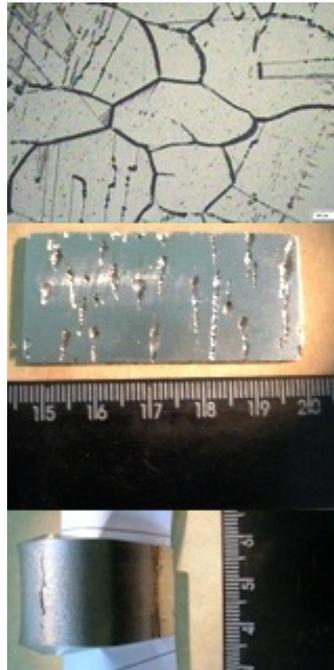
---

- KEY TO METALS STEELS. Artigos. Microstructures in Austenitic Stainless Steels. Disponível em:. Último acess: 29 fev. 2012.
- PADILHA, A. F.; GUEDES, L.C. Aços inoxidáveis austeníticos microestrutura e propriedades. São Paulo, SP, Ed. Hemus Ltda, 1994.
- COLPAERT, H. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. 4. Ed. São Paulo, SP, Ed. Edgard McGraw-Hill, 2008.
- KEY TO METALS STEELS. Artigos. Duplex stainless steels: part one / part two. Disponível em: e . Último acesso: 28 fev 2012.
- KEY TO METALS STEELS. Artigos. Austenitic Steels. Disponível em:. Último acesso: 27 fev 2012.
- KEY TO METALS STEELS. Artigos. Austenitic and Ferritic Stainless Steels in Practical Applications: Part Two. Disponível em: . Último acesso: 29 fev. 2012
- KEY TO METALS STEELS. Artigos. Corrosion and Corrosion Properties of Stainless Steels: Part Two. Disponível em:. Último acesso 29 fev. 2012
- RAMANATHAN L.V. Corrosão e seu controle São Paulo, SP. Ed Hemus Ltda.
- MAGRI, M. ;ALONSO, N. Métodos eletroquímicos para a avaliação da sensitização em aços inoxidáveis martensíticos. In: 50º CONGRESSO ABM- Corrosão e tratamento de superfície. São Paulo, 1995.
- SHREIR, L.L. Corrosion. Vol 1. Seção 3.3 Stainless Steels. Third edition. Butterworth, Oxford, 1995.
- TEODORO, C.A.; WOLYNEC, S. Estudo da Sensitização de Aços Inoxidáveis austeníticos e do incoel 600 por meio de método eletroquímico. Tese de doutorado EPUSP 1995.
- SEDRICKS, A J. Corrosion of stainless steels. John Wiley & Sons Inc. New York, 1996.
- TELLES, P.C.S. Materiais para equipamentos de processo. 2ªed. Rio de Janeiro, 1979.
- ASTM G46. Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion. Designation: G46 – 94 (Reapproved 2005).
- ASTM 262. Standard practices for detecting to intergranular attack in austenitic stainless steels. Designation: A262 – 02a (Reapproved 2008).
- ASTM G48. Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution. Designation: G48 – 03 (Reapproved 2009). NUNES, L. P. de. Fundamentos de resistência à corrosão. Rio de Janeiro, RJ, Ed. Interciência: IBP: Abraco, 2007.

## Anexos

---

Método A G48	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa perdida (g)
304L 2	29,431	25,353	4,078
304L 1	28,020	23,648	4,372
316L 2	45,067	40,358	4,709
316L 1	51,243	46,460	4,783
F53 2	34,881	34,877	0,004
F53 2 POL	34,612	34,612	0,000
F53 1	40,463	38,950	1,513



# Diagrama de Schaeffler

