

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 L SENSITIZADO

Jose Carlos Cardoso Filho, Ayana Oliveira, Luene Castilho Costa, Pedro de Lima Neto*

Universidade Federal do Pará – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos
jc@ufpa.br

*Universidade Federal do Ceará – Departamento de Química Analítica e Físico-Química

Resumo. *Uma investigação através de técnicas eletroquímicas foi realizada em um aço inoxidável AISI 304L, comumente utilizado em refinarias de petróleo, onde os efeitos do tempo e da temperatura na sensitização dessa liga metálica foram analisados. Tempos de 15 minutos e 24 horas e temperaturas de 500 e 550°C foram aplicados para obtenção dos corpos de prova de aço inoxidável. Após esse tratamento térmico, as amostras foram submetidas aos ensaios eletroquímicos de polarização cíclica (EPR-DL), de impedância eletroquímica e medidas do potencial de repouso versus tempo. Os resultados mostraram que, na faixa de temperatura estudada, o aço inoxidável AISI 304L é sensitizado e que as técnicas eletroquímicas foram capazes de determinar o grau de sensitização do aço inoxidável estudado.*

Palavra chave. *Aço inoxidável, sensitização, corrosão.*

1.INTRODUÇÃO

A utilização dos aços inoxidáveis nos mais variados segmentos industriais é uma consequência das boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão, inclusive em altas temperaturas operacionais. Especificamente, são essas as principais razões que fazem o aço inoxidável AISI 304L ter uma grande utilização na indústria do petróleo (Sedriks, 1996 e Silva, 2003). Todavia, são vários os relatos encontrados na literatura de falha na integridade de equipamentos produzidos a partir dessas ligas metálicas. Um recente trabalho de Tavares et al, (aceito para publicação) apresenta um exemplo prático do rompimento prematuro de uma tubulação de aço inoxidável, submetida a uma faixa de temperatura em torno de 600°C, utilizada em uma refinaria de petróleo.

As transformações de fase e o processo de difusão de elementos químicos no interior da liga quando a mesma alcança elevadas temperaturas explicam o surgimento de gradientes de concentração de espécies químicas como os carbonetos e nitretos de cromo, que ficam localizados nas proximidades dos contornos de grão (Brandi, 1996 e Chaves, 2003). Esse fenômeno denominado de sensitização torna estes aços susceptíveis à corrosão.

O maior ou menor grau de sensitização no aço inoxidável pode ser avaliado através de métodos metalográficos e eletroquímicos. Nesses últimos, destacam-se o de reativação potenciocinética (EPR - electrochemical potentiokinetic reactivation technique) (Clarke et al, 1978) e um mais recente denominado de reativação potenciocinética de ciclo duplo (EPR-DL) (Akashi et al, 1980).

O objetivo do presente trabalho foi investigar o comportamento eletroquímico de um aço inoxidável AISI 304L, submetido a diferentes tratamentos térmicos, através das técnicas de EPR-DL e impedância eletroquímica (EIS).

2.MÉTODOS E MATERIAS

A célula utilizada foi constituída de uma cuba cilíndrica de vidro, com uma tampa em cloreto de polivinila contendo quatro orifícios que permitiam as entradas dos eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo. Sua capacidade máxima era de 500ml, sendo utilizado 350ml de eletrólito. Em todos os experimentos trabalhou-se com o eletrodo de calomelano (ECS) como eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho foi preparado usando uma amostra de aço inoxidável AISI 304L, cuja composição é descrita na Tab. (1), submetidos aos seguintes tratamentos térmicos: 15 min./500°C, 24h/500°C, 15 min./550°C e 24h/550°C

As áreas de contato dos corpos de prova são de aproximadamente 1cm², sendo estes embutidos em resina poliéster. Antes da realização de todos os ensaios, os corpos de prova foram submetidos a um lixamento manual até lixa 1000 e posteriormente desengraxados com álcool etílico, proporcionando uma superfície mais uniforme e sem óxidos.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável (percentual em massa).

Aço / Elemento (%)	Cr	Mn	P	Si	Ni	Mo	Ti	Nb	C
AISI 304L	17,2	1,68	0,012	0,245	10,8	-	-	-	0,03

Como contra eletrodo, utilizou-se uma rede de platina em forma cilíndrica vazada, o que permitiu uma melhor distribuição do campo elétrico no interior da célula.

O eletrólito utilizado foi uma solução de H₂SO₄ 0,5 M + HCl 0,25 M + KSCN 0,1 M na temperatura de 25°C. Em todos os experimentos eletroquímicos foi empregado um

potenciostato/galvanostato da Gamry modelo PC3/750 fabricado pela Gamry Instruments, INC.

Primeiramente determinou-se o potencial de circuito aberto (potencial de corrosão), cujo ensaio durou cerca de 30min, tempo este de estabilização do sistema. Esses dados foram a base para os ensaios seguintes de polarização cíclica, cuja velocidade de polarização foi de 1mV/s.e de impedância eletroquímica, realizados em triplicata com frequência inicial de 1000Hz e final de 0,03Hz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Medidas de potencial de corrosão

Observa-se na Fig. (1), que o potencial de corrosão é bastante estável tanto para o aço inoxidável tratado termicamente durante 24 horas a 500°C como o de 550°C. Não se constata uma variação apreciável no potencial de corrosão em ambos os corpos de prova, que fica situado num intervalo próximo de -0,4 V(ECS). Esses ensaios realizados para os aços inoxidáveis sem tratamento térmico e aqueles sujeitos a um tratamento térmico de 15 minutos a 500°C e 550°C, apresentaram o mesmo comportamento aqui descrito. Os ensaios eletroquímicos que seguem, tanto DC como AC, foram realizados tomando como referência o potencial de repouso com valor de -0,4 V(ECS).

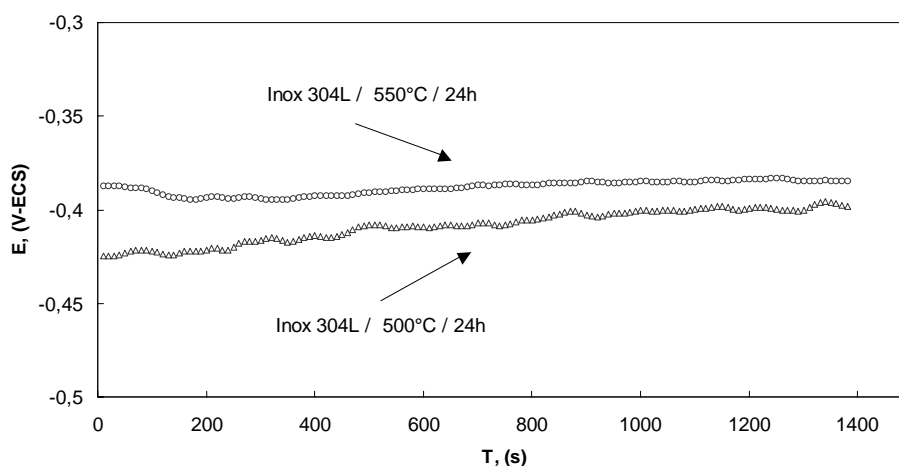


Figura 1. Potencial de corrosão (V,ECS) em função do tempo (s), para o aço inoxidável AISI 304L, com diferentes tratamentos térmicos.

3.2. Medidas de polarização cíclica – DC

Os ensaios de reativação potenciocinética de ciclo duplo (EPR-DL), realizados em corpos de prova com e sem tratamento térmico, são apresentados nas Figuras (2), (3) e (4). Em todas as curvas geradas nesses testes, foram constatados dois picos de corrente bem definidos, denominados como de ativação (IA →) e reativação (IR ←). De acordo com a técnica EPR-DL, a relação entre os picos encontrada experimentalmente (IR / IA), determina o maior ou menor grau de sensibilização do aço inoxidável.

Os parâmetros obtidos através das curvas experimentais são apresentados na Tab. (2). Conforme a técnica EPR-DL, a relação IR / IA deveria aumentar com o maior grau de sensibilização do aço inoxidável. Porém, foi constatado que somente os corpos de prova tratados a 550°C, em 15 min e 24h, seguem o comportamento esperado pela referida técnica. O corpo de

prova sem o tratamento térmico, assim como os corpos de prova tratados a 500°C em 15 min e 24h, apresentaram um comportamento diferente daquele previsto pela EPR-DL.

Os valores relativos ao pico de ativação (IA), ainda na Tab. (2), ao contrário da relação IR / IA , mostram que, onde ocorre o maior grau de sensibilização, constata-se um maior valor para IA, em todos os corpos de prova analisados.

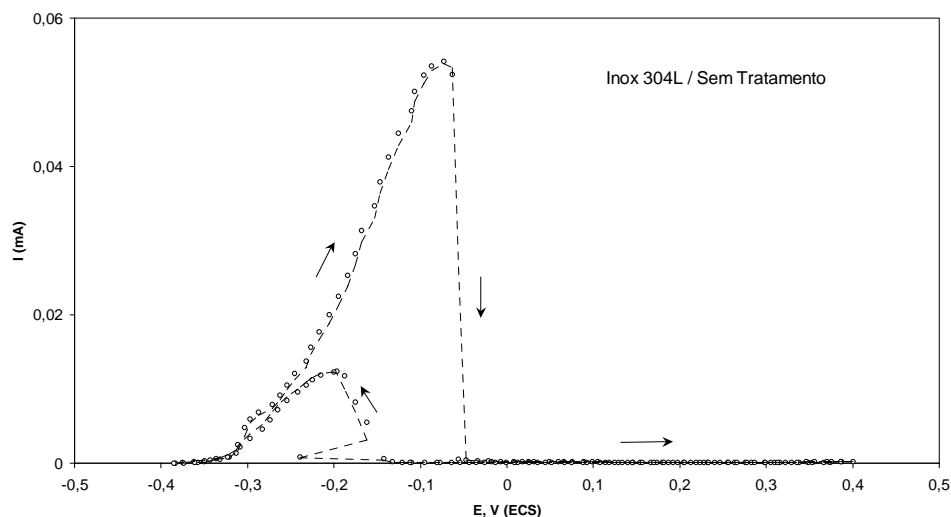


Figura 2. Polarização cíclica (EPR-DL) para o aço inoxidável AISI 304L, sem tratamento térmico.

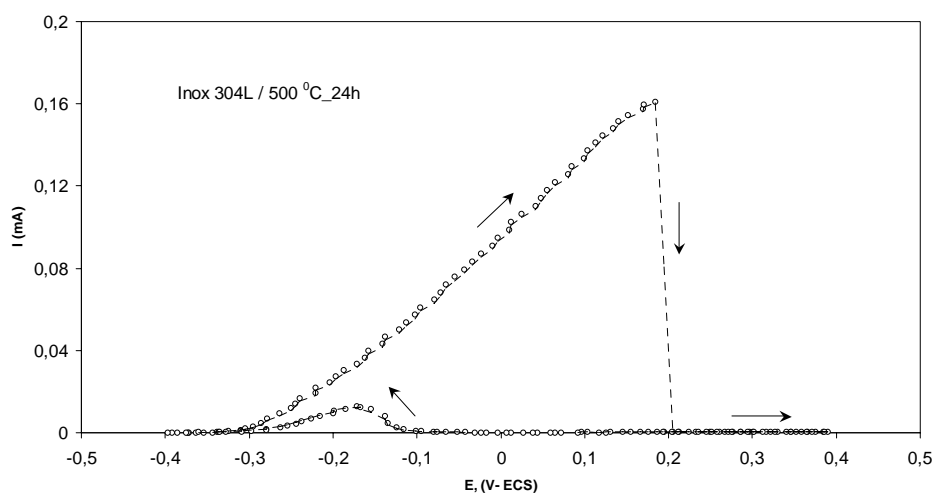


Figura 3. – Polarização cíclica (EPR-DL) para o aço inoxidável AISI 304L, com tratamento térmico (24h a 500°C).

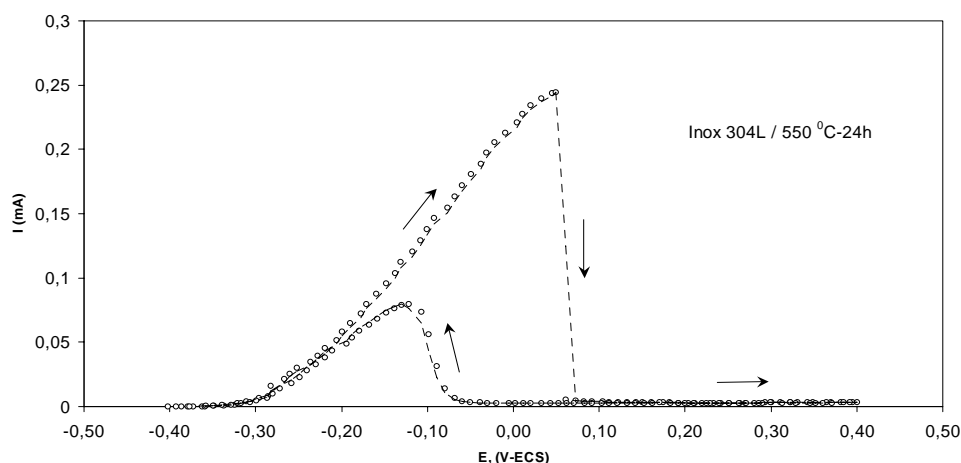


Figura 4. Polarização cíclica (EPR-DL) para o aço inoxidável AISI 304L, com tratamento térmico (24h a 550°C).

Os resultados de IR e IA são apresentados na Tab. (2).

Tabela 2. Parâmetros obtidos através das medidas de EPR-DL.

AISI 304L / I (mA)	IR	IA	IR / IA
Sem Tratam. Térmico	0,0124	0,0542	0, 2288
500°C – 15min.	0,0182	0,1400	0,1300
500°C – 24h.	0,0127	0,1610	0,0789
550°C – 15min.	0,0214	0,1898	0,1128
550°C – 24h.	0,0793	0,2450	0,3237

3.3.Medidas de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de impedância eletroquímica, determinados para o aço inox AISI 304L em meio ao mesmo eletrólito utilizado nos ensaios de EPR-DL, apresentaram um arco capacitivo bem definido, independentemente do tratamento térmico utilizado nos corpos de prova. Foi encontrada uma frequência máxima nos diagramas de Nyquist em torno de 1,7Hz, em todos os ensaios, mostrando que muito provavelmente existe somente um processo ocorrendo na interface liga metálica /eletrólito, não importando o grau de sensitização do inox.

Foi constatada uma elevada reprodutibilidade nesses ensaios, como é apresentada na Fig. (5). Os três diagramas dessa figura, realizados nas mesmas condições, apresentam um arco capacitivo bem definido e uma pequena diferença em médias e baixas frequências também é verificada.

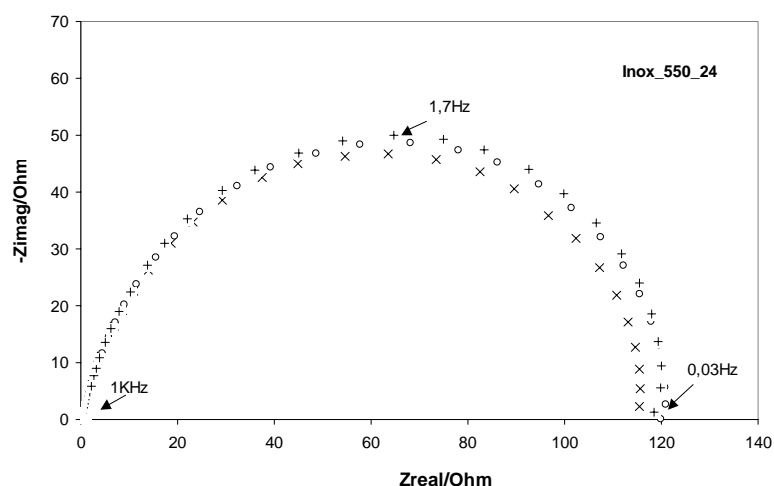


Figura 5. Diagramas de Nyquist em triplicata para o aço inoxidável ISI 304L, com tratamento térmico (24h a 550⁰C).

Na Figura (6), apresentam-se os diagramas de impedância eletroquímica para as ligas metálicas sem e com tratamento térmico. Verifica-se uma quase total sobreposição dos arcos capacitivos referentes ao aço inoxidável sem tratamento térmico e àquele submetido a uma temperatura de 500°C durante 15 minutos. Através dessa técnica, não foi possível constatar diferenças no grau de sensitização entre as duas ligas. Ao contrário, na temperatura de 550°C, mantendo o mesmo intervalo de tempo, observa-se uma diferença bastante significativa no tamanho desse último arco.

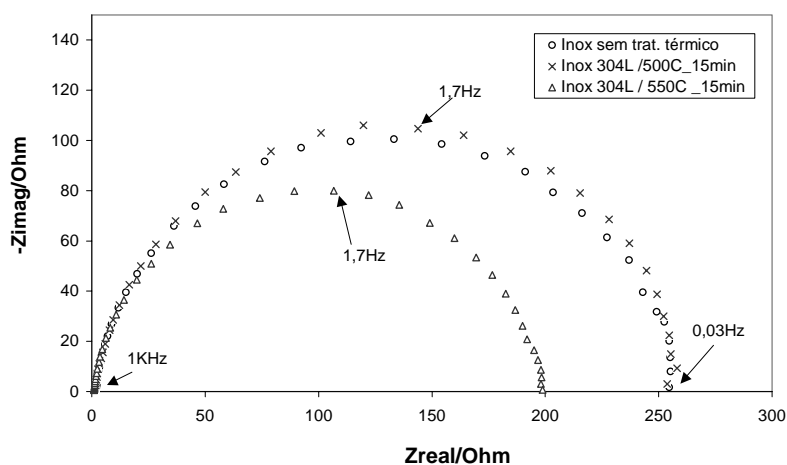


Figura 6. Diagramas de Nyquist para o aço inoxidável ISI 304L sem e com diferentes tratamentos térmicos.

Com o objetivo de quantificar a variação do tamanho do arco capacitivo, através de um simples circuito elétrico, foi simulado o arco capacitivo obtido experimentalmente e, em seguida, calculada a resistência de polarização (R_p), como mostrado na Fig. (7). Os resultados são apresentados na Tab. (3). Nessa mesma tabela, quando se compara a primeira com a segunda linha (Fig. 6), constata-se que os valores de R_p são muito próximos e o mesmo não ocorre quando essa comparação é feita para a terceira linha, como foi descrito anteriormente

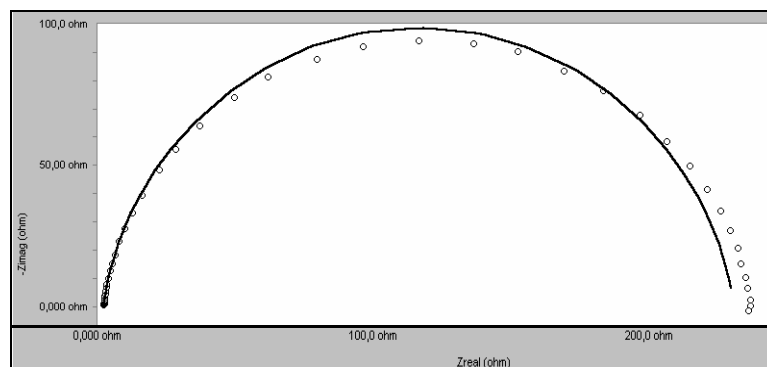


Figura 7. Diagramas de Nyquist (oooo) experimental e (—) teórico para o aço inoxidável ISI 304L, tratado termicamente (550⁰C –24h) .

O aumento do tempo de tratamento térmico, embora sendo mantidas as mesmas temperaturas de 500⁰C e 550⁰C, provoca importantes diferenças nos tamanhos dos arcos capacitivos observados na Fig. (8). Essa mesma constatação pode ser vista na Tab. (2). O valor de R_p para 550⁰C e 24 horas é mais de duas vezes menor, quando comparado com a liga sem tratamento térmico. Isso indica que o fenômeno de sensitização pode ser detectado através dos diagramas de impedância eletroquímica, mas é preciso ser aplicado de outras formas, como por exemplo, em uma região anódica, a fim de ser melhor quantificado.

Os resultados experimentais obtidos através da técnica de polarização cíclica (EPR-DL), tanto com a de impedância eletroquímica, aplicadas ao aço inoxidável AISI 304L, mostraram resultados de difícil explicação em termos de grau de sensitização dessa liga metálica.

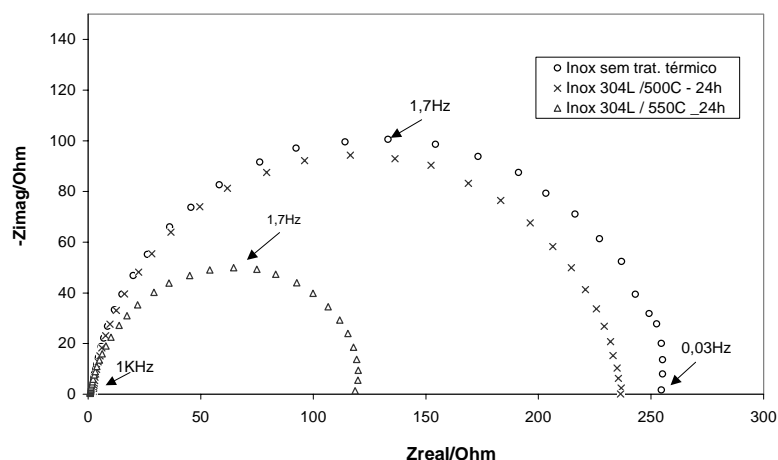


Figura 8. Diagramas de Nyquist para o aço inoxidável ISI 304L sem e com diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 3. Parâmetros obtidos através dos diagramas de Impedância Eletroquímica.

AISI 304L / I (mA)	R_p (Ω)	Erro (Ω)
Sem Tratam. Térmico	249,1	2,11
500 ⁰ C – 15min.	255,8	2,32
500 ⁰ C – 24h.	229,2	1,89
550 ⁰ C – 15min.	192,3	1,58
550 ⁰ C – 24h.	121,7	1,13

4. CONCLUSÃO

- O efeito do processo de sensitização do aço inoxidável AISI 304L, tratado termicamente a 500°C e 550°C, e em dois diferentes intervalos de tempo, 15min. e 24h, foi observado parcialmente tanto pela técnica de polarização cíclica (EPR-DL), assim como, através da impedância eletroquímica.
- Constatou-se uma tendência para a relação I_R / I_A aumentar e R_p diminuir com o aumento do grau de sensitização da liga metálica estudada, através das técnicas de EPR-DL e impedância eletroquímica respectivamente.
- A técnica de impedância eletroquímica pode ser aplicada neste caso, quando o eletrodo estiver polarizado, podendo trazer informações complementares a respeito do mecanismo de dissolução da liga metálica.
- Ambas as técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho, devem ser aplicadas com bastante cautela, para se obter o grau de sensitização do aço inoxidável.

5. AGRADECIMENTOS

- FINEP – Convênio 22010762.00
- CNPq

6. REFERÊNCIAS

- Akashi, D., Kawarnoto, T., Umemura, F., and Gijutsu, B., 1980, *Corros. Eng.*, Vol.29, pp. 163-169.
- Brandi, S.D.; Padilha, A.F. e Wolyneq, S., 1996, “Corrosion resistance of GTAW and EBW welded joints of DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31803): effect of post-weld-heat-treatment.” In: SALAMA, M.M.; TOYODA, M.; LIU, S.; DOS SANTOS, J.F.; STACEY, A.; TUBBY, P. & PISARSKI, H. eds. *OMAE 1996 - Offshore mechanics and Arctic engineering. Vol. III - Materials engineering*. New York, ASME, pp. 309-322.
- Chaves, R. e Wolyneq, S., 2003, “Investigação da corrosão seletiva do aço inoxidável dúplex Uns S31803 por meio de ensaios de reativação potenciocinética de ciclo duplo” 58º Congresso Anual - ABM, Rio de Janeiro, RJ, pp. 323-331.
- Clarke, W.L., Cowan, R.L. and Walker, W.L., 1978, “Comparative Methods for Measuring Degree of Sensitization in Stainless Steel, Intergranular Corrosion of Stainless Steel, ASTM STP 659”, Ed., R. F. Steigerwald, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, pp. 99-108.
- Sedriks, A.J., 1996 “Corrosion of Stainless Steels”, J. Wiley & Sons, 343p.
- Silva, M.J.G., Souza, A.A., Sobral, A.V.C., Lima-Neto, P. e Abreu H.F.G., 2003, *J. Mater. Sci.* Vol. 38, pp 1007-1013.
- Tavares, S.S.M., Cindra, M.P., Maia, A. e Lima-Neto, P., *J. Mater. Sci.*, aceito para publicação.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SENSITIZED STAINLESS STEEL AISI 304L

Abstract. *Stainless steel AISI 304L is being considered as structural materials in petroleum refining plants. In present work the influence of time and temperature in the sensitization of this steel was investigated. Samples of stainless steel AISI 304L were treated at 500 °C and 550 °C during different times. The degree of sensitization that had occurred was assessed by the Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation test (DLEPR), by electrochemical impedance and the corrosion potentials were measured versus time. Results of electrochemical measurements showed that the heat treatment caused in samples investigated precipitation of chromium carbides along the grain boundaries, characterizing the sensitization of the material.*

Keywords. *stainless steel, sensitization, corrosion*