

# MODIFICAÇÕES OCORRIDAS EM TUBO DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L APÓS 100.700 HORAS DE EXPOSIÇÃO A 640°C NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA\*

*Flávio Pereira de Moraes<sup>1</sup>  
Sandro Francisco Alves Junior<sup>2</sup>  
Angelo Fernando Padilha<sup>3</sup>*

## Resumo

Um tubo soldado de aço inoxidável austenítico AISI 316L com diâmetro nominal de 8 polegadas foi exposto por cerca de 100.700 horas a 640°C, em um reator de uma planta petroquímica. As modificações na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão foram investigadas e os resultados iniciais são apresentados neste trabalho. As análises revelaram a formação de fase sigma nos contornos e no interior dos grãos. A precipitação causou aumento da dureza, dos limites de escoamento e de resistência e diminuição na ductilidade, na tenacidade e na resistência à corrosão intergranular..

**Palavras-chave:** AISI 316L; caracterização microestrutural; fases intermetálicas; propriedades mecânicas e de corrosão.

## MODIFICATIONS OCCURRING IN AISI 316L AUSTENIC STAINLESS STEEL PIPE AFTER 100,700 HOURS OF EXPOSURE AT 640°C IN THE PETROCHEMICAL INDUSTRY

### Abstract

A welded tube of austenitic stainless steel AISI 316L with a nominal 8 inch diameter was exposed for about 100,700 hours at 640°C in a reactor of a petrochemical plant. Modifications in microstructure, mechanical properties and corrosion resistance were investigated and the initial results are presented in this work. The results revealed the formation of sigma phase at grain boundaries and inside the grains. Precipitation caused increased hardness, yield strength and ultimate tensile strength and decreased ductility, toughness and intergranular corrosion resistance..

**Keywords:** AISI 316L; Microstructural characterization; Intermetallic phases, mechanical and corrosion properties.

<sup>1</sup> *Engenheiro Metalurgista, aluno de mestrado na EPUSP-PMT, engenheiro da Braskem, Planta de Petroquímicos Básicos, Santo André, SP, Brasil.*

<sup>2</sup> *Aluno de Iniciação Científica do curso de Engenharia de Materiais da EPUSP-PMT, São Paulo, SP, Brasil.*

<sup>3</sup> *Engenheiro de Materiais, Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP, São Paulo, SP, Brasil..*

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis desempenham um papel muito importante no mundo moderno e é até difícil imaginar a existência de vários segmentos industriais, tais como as indústrias química, petroquímica, alimentícia e nuclear, sem aços inoxidáveis. Dentre os diversos grupos de aços inoxidáveis, os austeníticos são os mais utilizados e representam cerca de 2/3 da produção total de inoxidáveis. O aço inoxidável austenítico AISI 316L é um dos inoxidáveis mais utilizados em altas temperaturas (1). Durante o tratamento térmico de envelhecimento ou serviço na faixa de 550 a 900°C, além de pequenas quantidades dos carbonetos  $M_{23}C_6$  (CFC, tipo NaCl, M = Cr, Fe, Mo) e  $M_6C$  (CFC, tipo diamante, M = Fe, Mo, Cr), pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos a precipitação de fases intermetálicas indesejáveis (2). As fases intermetálicas mais frequentemente encontradas em inoxidáveis austeníticos contendo molibdênio, como é o caso do aço AISI 316L, são: sigma (TCC, D8b, Fe-Cr-Mo); qui (Cúbica, A12, Fe-Cr-Mo) e fases de Laves (Hexagonal, C14,  $Fe_2M$ , M = Mo, Ti, Ti). Diagramas TTT para precipitação dessas fases nos aços AISI 316 e 316L podem ser encontrados na literatura (3), (4).

A ocorrência destas fases resulta geralmente em perda de tenacidade (5), além de acarretar o empobrecimento da solução sólida matriz em importantes elementos de liga, principalmente cromo e molibdênio, causando perda de resistência à corrosão (6). Portanto, o estudo da ocorrência dessas fases é de grande interesse, tanto para a utilização correta do aço, como para o desenvolvimento de novas composições de aços inoxidáveis austeníticos.

Recentemente, tornou-se disponível para análise uma tubulação de aço AISI 316L que operou na indústria petroquímica cerca de quinze anos e um programa de caracterização da microestrutura, das propriedades mecânicas e de corrosão teve início na EPUSP.

O objetivo principal deste trabalho é apresentar os primeiros resultados sobre as mudanças na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um tubo de diâmetro nominal de 8 polegadas de aço inoxidável austenítico AISI 316L, que foi exposto por mais de 100.700 horas a 640°C na indústria petroquímica. Para esta finalidade, foram utilizadas algumas técnicas complementares de análise microestrutural, ensaios mecânicos de dureza, tração e de impacto e o ensaio de corrosão conhecido como prática "A", da norma ASTM A262.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras para análise foram retiradas da tubulação de saída do equipamento, junto a uma solda de topo. A temperatura na saída do reator é controlada pela vazão do líquido de resfriamento e mantida constante a 640°C, com pressão interna de 4,5 MPa. Esta tubulação tem diâmetro nominal de 8 polegadas e 15 mm de espessura, especificada pela norma ASTM A358 Grau TP 316, entrou em operação no ano de 2002. As composições químicas (% em massa) do material do tubo e a especificada são apresentadas na Tabela 1. Comparando-se os valores obtidos com a especificação pode-se afirmar que o material do tubo pode ser considerado como sendo do tipo AISI 316L.

**Tabela 1.** Composição química (% em massa) do tubo e a especificação

Região	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
Tubo	0,018	0,28	1,69	17,03	2,32	12,58
AISI 316L	≤ 0,03	Si ≤ 1,00	Mn ≤ 2,00	16,0 – 18,0	2,0 – 3,0	10,0 – 14,0

Para realização da análise metalográfica (óptica e eletrônica de varredura) as amostras foram lixadas, polidas mecanicamente e atacadas com Vilella, conforme metodologia tradicional. As observações por microscopia óptica foram realizadas no IPEI (Instituto de Pesquisas da FEI). As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microanálise química por dispersão de energia foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do PMT-EPUSP. Além dessas, foram feitas análises adicionais com o MEV nas superfícies de fratura de corpos de prova Charpy. As análises por difração de raios X foram realizadas na faixa de  $2\theta$  entre 20 e 120° utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha 1$ . Foi utilizado um difratômetro de raios X instalado no PMI-EPUSP. Para avaliação do grau de sensitização (corrosão intergranular) foi realizado o ensaio conhecido como prática “A”, de acordo com a norma ASPM A 262. O ataque eletrolítico foi realizado com ácido oxálico (10%) com uma densidade de corrente de 1 A/cm<sup>2</sup> e duração de 90 segundos. Os ensaios mecânicos de tração e de impacto, assim como o ensaio de corrosão prática “A” foram realizados no IPEI.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Considerações preliminares

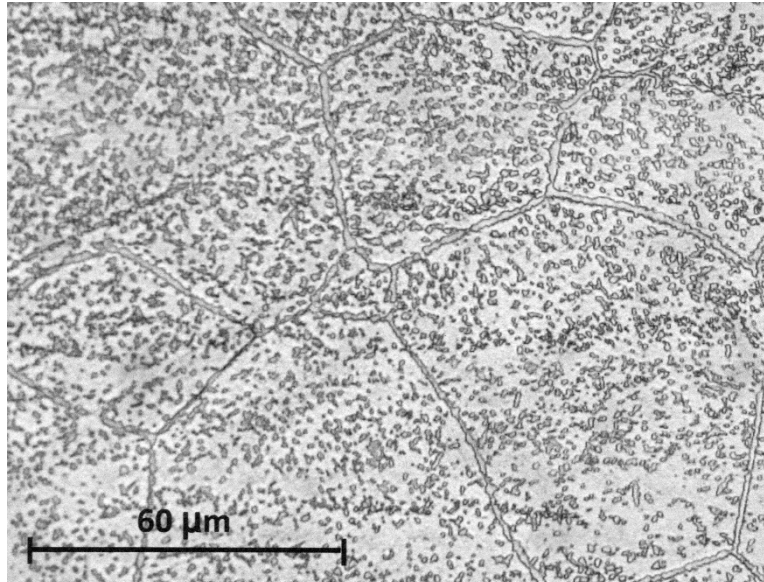
Com base na composição química do aço é possível fazer previsões sobre ocorrência de fases intermetálicas quando um aço inoxidável austenítico é exposto a altas temperaturas. Hull (5) desenvolveu uma fórmula empírica baseada apenas na composição química para prever a ocorrência de fases intermetálicas em aços inoxidáveis austeníticos. Ele utilizou cerca de 450 composições preparadas por fusão por levitação (“levitation melting”), que após solidificação foram envelhecidas por 17, 100 e 1000 horas a 816°C (1500°F), para precipitação de fases intermetálicas. As faixas de composição (em % em massa) estudadas foram: Cr = 12-22%; Ni = 5-50%; Co = 0-35%; Si = 0-3%; Mn = 0-25%; Mo = 0-6%; W = 0-6%; V = 0-6%; Nb = 0-5%; Ta = 0-5%; Ti = 0-2,5%; Cu = 0-5%; C = 0-0,2% e N = 0-0,2%. A ocorrência de fases intermetálicas foi avaliada por meio de perda de tenacidade medida em ensaio de impacto modificado e com auxílio de técnicas complementares de caracterização microestrutural. Uma fórmula de “equivalente em cromo” em função da composição química (em % em massa) obtida foi:

$$\text{“Equiv. Cr”} = \text{Cr} + 0,31 \text{ Mn} + 1,76 \text{ Mo} + 0,97 \text{ W} + 2,02 \text{ V} + 1,58 \text{ Si} + 2,44 \text{ Ti} + 1,70 \text{ Nb} + 1,22 \text{ Ta} - 0,226 \text{ Ni} - 0,177 \text{ Co} \quad (1)$$

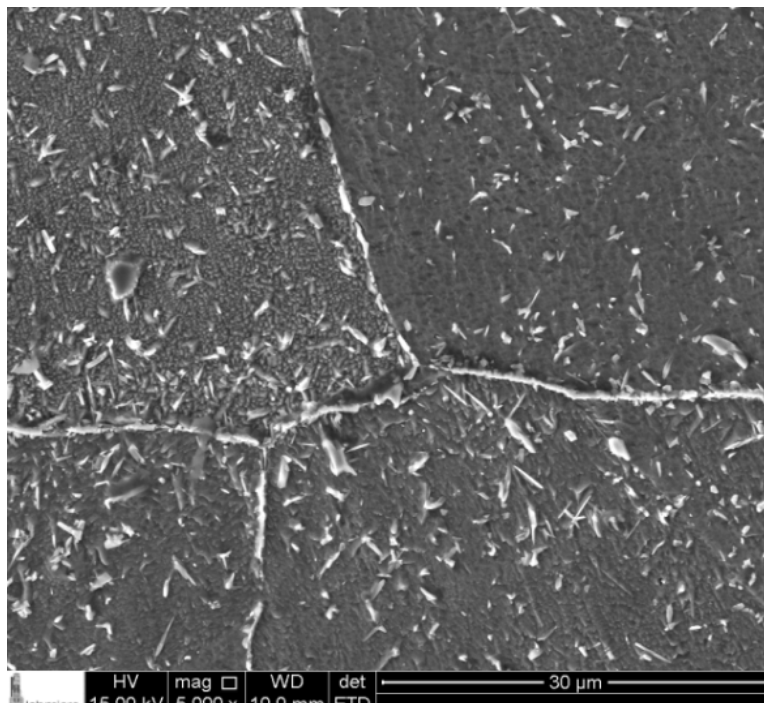
A equação acima tem sido bastante utilizada (7) para comparar diferentes composições quanto à susceptibilidade à precipitação de fases intermetálicas. Além disto, Leitnaker e Bentley (8) sugeriram que um aço inoxidável austenítico é susceptível à precipitação de sigma se o valor de cromo equivalente calculado pela equação de Hull (5) estiver acima de 17,8. A simples substituição da composição química da Tabela 1 na equação acima levou ao valor de 19,2. Portanto, segundo o critério de Leitnaker e Bentley (8), o material do tubo é susceptível à formação de fases intermetálicas, especificamente de fase sigma.

### 3.2 Caracterização microestrutural

As Figuras 1 e 2 apresentam seguida uma visão geral da microestrutura do tubo quando observada por microscopia óptica (Figura 1) e por microscopia eletrônica de varredura (Figura 2). Nas duas micrografias pode-se observar que ocorreu extensa precipitação tanto nos contornos como no interior dos grãos.



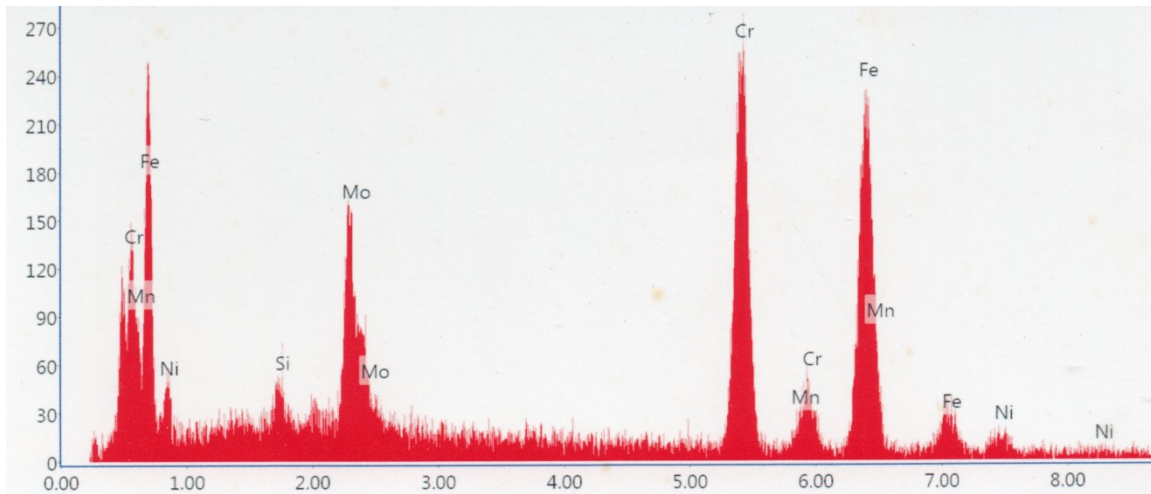
**Figura 1.** Micrografia óptica do tubo após exposição de 100.700 horas a 640°C.



**Figura 2.** Micrografia obtida com MEV do tubo após exposição de 100.700 horas a 640°C.

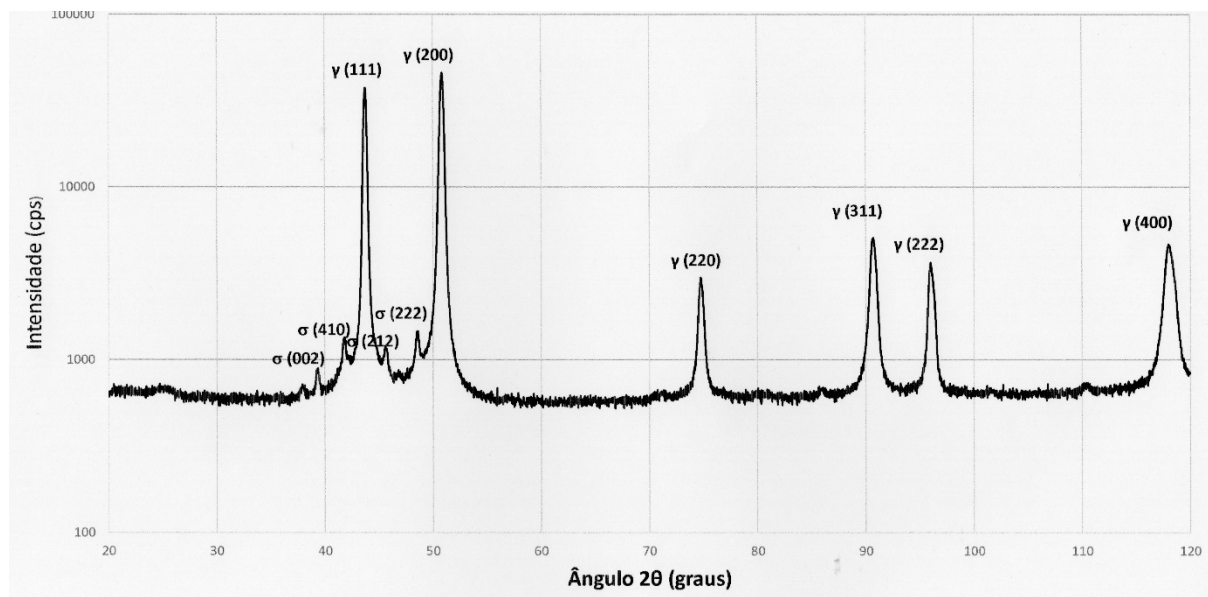
Os precipitados localizados nos contornos de grão são maiores e permitem a microanálise química por dispersão de energia com menor interferência da matriz.

Uma análise típica de uma partícula no contorno de grão (vide Figura 3) revelou a composição química (% em massa) apresentada na Tabela 2.



**Figura 3.** Espectro de energia dispersiva (Intensidade em contagens por segundo versus energia em keV) de uma partícula de fase sigma.

Na Figura 4 é apresentado um difratograma proveniente de análise por difração de raios X realizada em superfície polida.



**Figura 4.** Difratograma de raios X realizado em superfície polida e utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

A comparação da composição desta partícula com resultados da literatura (2), (3), (4) permite afirmar que a partícula é de fase sigma. O teor de carbono do aço (0,018%) é muito baixo para justificar a fração volumétrica da fase de contorno de grão como sendo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , local preferido de precipitação deste carboneto. Por outro lado, as fases qui e de Laves apresentam teores de molibdênio bem mais elevado que a composição determinada na partícula (2), (3), (4).

O difratograma (vide Figura 4) revelou os picos de austenita (parâmetro de reticulado  $a = 3596 \text{ nm}$ ) e alguns poucos picos bem menos intensos, que foram indexados como pertencentes à fase sigma. Análises complementares de caracterização microestrutural do tubo estão em andamento e a detecção de outras fases, tais

como das fases qui, de Laves não está excluída, pois elas foram identificadas em trabalhos anteriores (3), (4).

**Tabela 2.** Composição química (% massa) de partícula encontrada em contorno de grão em comparação com resultados da literatura (3)

Fase	Fe	Cr	Mo	Ni	Mn	Si
<b>Partícula</b>	50,10	32,70	8,88	5,09	2,36	0,87
<b>Sigma</b>	55	29	11	5	---	---
<b>Qui</b>	52	21	22	5	---	---
<b>Laves</b>	38	11	45	6	---	---
<b>M<sub>23</sub>C<sub>6</sub></b>	18	63	14	5	---	---

### 3.3 Ensaios mecânicos de tração, impacto e dureza

Foram realizados até o momento três ensaios (Charpy) de impacto, dois ensaios de tração e ensaios de dureza Vickers com carga de 2 kg, cujos resultados são apresentados na Tabela 2, ao lado de resultados típicos do aço AISI 316L na condição inicial solubilizada.

**Tabela 2.** Resultados de ensaios de impacto, de tração e de dureza realizados em amostras do tubo de AISI 316L após exposição a 640°C e valores típicos para a condição solubilizada do mesmo aço

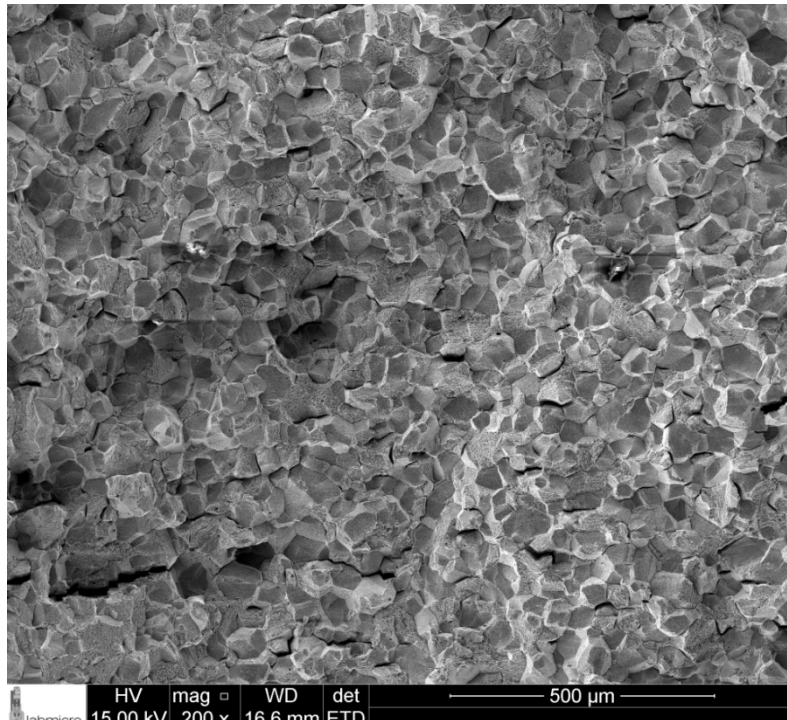
Material	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento Total (%)	Energia Absorvida (J)	Dureza Vickers (Kg/mm <sup>2</sup> )
<b>Tubo</b>	333/333	644/652	26,6/28,4	51,0/52,0/66,7	376
<b>Solubilizado</b>	205	515	40	100	220

Os resultados da Tabela 2 mostram claramente que o material sofreu, em comparação com o material solubilizado, aumento de dureza e de resistência mecânica, e diminuição de ductilidade e de tenacidade durante sua longa exposição à 640°C. Os cálculos de vida em fluência realizados pelos dois métodos disponíveis na norma técnica API 579-1/ASME FFS-1 (Larson Miller e MPC Omega Project) reportam valores de 3.155.087 e 3.059.899 horas, respectivamente, não tendo sido detectadas deformações macroscópicas no tubo. Portanto, as mudanças detectadas nas propriedades mecânicas devem ser atribuídas à precipitação ocorrida durante a exposição em alta temperatura.

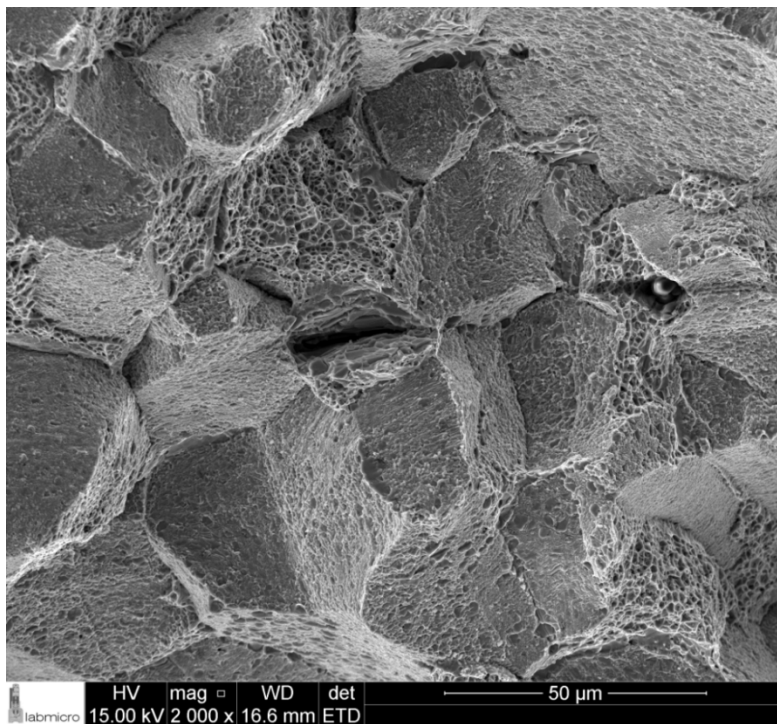
### 3.4 Análises das fraturas dos corpos de prova Charpy

Nas Figuras 5, 6 e 7 são apresentadas micrografias obtidas nas superfícies de fratura dos corpos de prova Charpy, com auxílio de MEV com elétrons secundários.

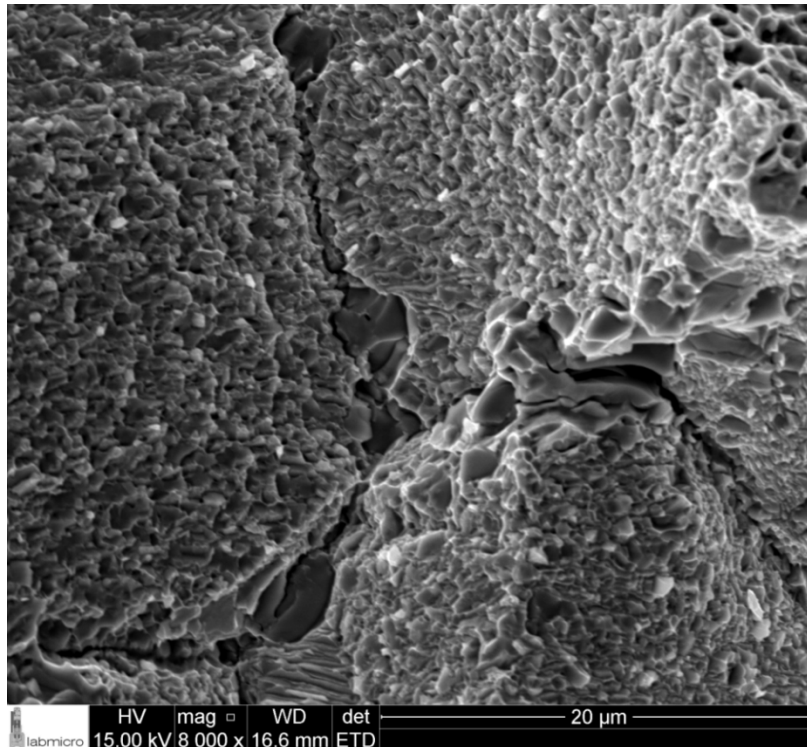
As micrografias obtidas com o MEV na superfície de fratura dos corpos de prova Charpy revelam pelo menos três aspectos interessantes: i) aspecto intergranular da fratura; ii) presença de alvéolos (“dimples”), ou seja, evidências de ductilidade; e iii) presença de fase sigma nos contornos de grão, que justifica as perdas de ductilidade e de tenacidade medidas nos ensaios mecânicos.



**Figura 5.** Visão geral da fratura dos corpos de prova Charpy observadas ao MEV com elétrons secundários.



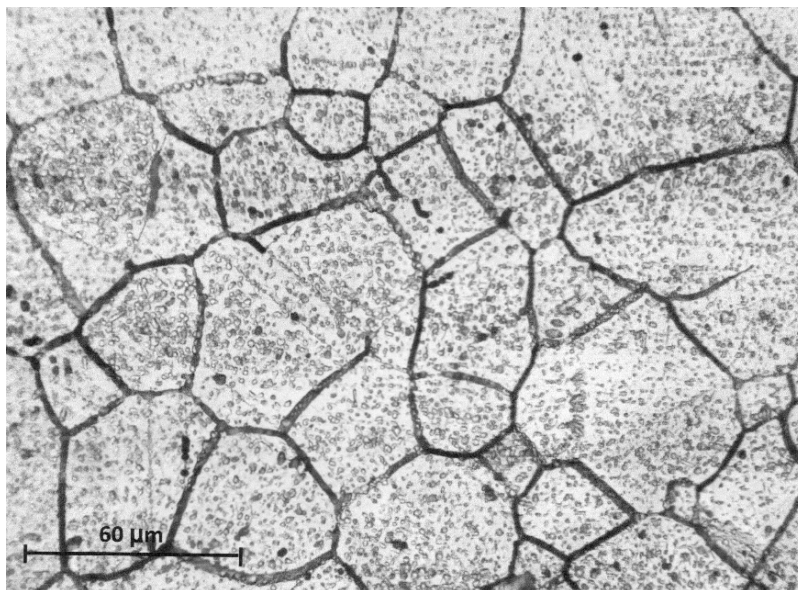
**Figura 6.** Detalhe da fratura dos corpos de prova Charpy observada ao MEV com elétrons secundários, mostrando a presença de alvéolos ("dimples").



**Figura 7.** Detalhe da fratura dos corpos de prova Charpy observada ao MEV com elétrons secundários, mostrando a presença de fase sigma nos contornos de grão.

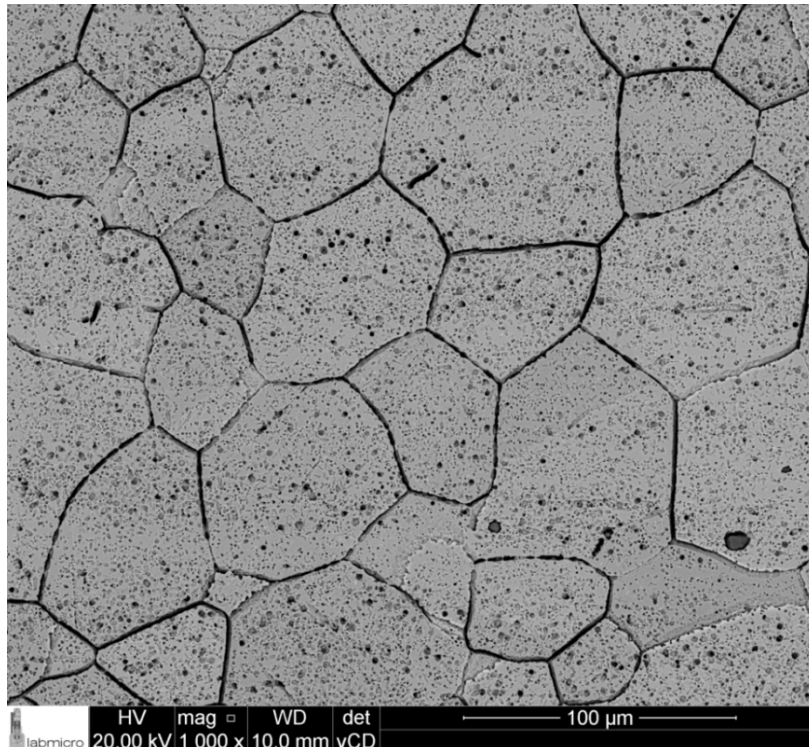
### 3.5 Resistência à corrosão intergranular (Prática “A”)

A prática “A” da norma ASTM A262 (9) é um teste que possibilita a avaliação da corrosão intergranular, também denominada sensitização, em aços inoxidáveis austeníticos. As Figuras 8 e 9 mostram as imagens obtidas com microscopia óptica (Figura 8) e com MEV (Figura 9) da superfície após o ensaio.



**Figura 8.** Superfície atacada durante o ensaio da prática “A”, observada por microscopia óptica.





**Figura 9.** Superfície atacada durante o ensaio da prática “A”, observada no MEV.

O ataque dos contornos de grãos é bastante acentuado e foi classificado, segundo a norma ASTM A 262, na categoria: um ou mais grãos cercados por valas (“ditches”). É relevante destacar que não foram encontradas partículas de carbonetos  $M_{23}C_6$  nos contornos de grãos, que estavam praticamente recobertos de fase sigma. Portanto, o empobrecimento em cromo nas vizinhanças dos contornos de grãos foi causado pela precipitação de fase sigma, confirmando trabalho anterior (6), que demonstrou que a precipitação de fases intermetálicas ricas em cromo e em molibdênio nos contornos de grãos de aços inoxidáveis austeníticos também pode causar corrosão intergranular e sensitização.

### 3 CONCLUSÕES

A partir dos resultados e discussões apresentados, foi possível concluir que:

- a) Cálculos e observações permitem descartar a ocorrência de deformação plástica por fluência no tubo durante sua utilização.
- b) Ocorreu intensa precipitação nos contornos e no interior dos grãos, causando, em comparação com a condição solubilizada, aumentos da dureza, do limite de escoamento e do limite de resistência e diminuições da ductilidade (alongamento total) e da tenacidade (ensaio de impacto).
- c) Foi identificada a presença de fase sigma nos contornos de grão, o que pode justificar o modo de fratura, as quedas de ductilidade e de tenacidade e a sensitização acentuada avaliada pela prática “A” da norma ASTM A262.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Escola Politécnica da USP e ao CNPq pelo apoio. Agradecemos também a LuisMorassi, ao Engenheiro Renato Gallina (ambos do IPEI), ao Técnico Metalógrafo Felipe Gasparini Mazetto da Braskem, assim como ao Tecnólogo José Veríssimo Silva dos Santos, e ao Mestre em Ciências Rafael Rocha Maia (ambos do PMT-EPUSP), pelo apoio na realização dos ensaios.

## REFERÊNCIAS

- 1 Plaut RL, Herrera C, Escriba DM, Rios PR, Padilha AF. A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance. *Materials Research* (S. Carlos, Brazil). 2007;10(4):453-460.
- 2 Padilha AF, Rios PR. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels (Review). *ISIJ International* (Japan). 2002;42(4):325-337.
- 3 Weiss B, Stickler R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. *Metallurgical Transactions*. 1972;3(4):851-866.
- 4 Weiss B, Hughes CW, Stickler R. SEM-Techniques for the microcharacterization of metals and alloys II. *Praktische Metallographie*. 1971;8(9):528-542, 1971.
- 5 Hull FC. Effects of composition on embrittlement of austenitic stainless steels. *Welding Research* (Supplement to the *Welding Journal*). 1973;52(3):104-s – 113-s.
- 6 Terada M, Escriba DM, Costa I, Materna-Morris E, Padilha AF. Investigation on the intergranular corrosion resistance of the AISI 316L(N) stainless steel after long time creep testing at 600 °C. *Materials Characterization*. 2008;59 (6):663-668.
- 7 Sasmal B. Critical appraisal of the concept of “equivalent chromium” for sigma-phase formation in austenitic stainless steels. *Journal of Materials Science Letters*. 1987;6(1):100-102.
- 8 Leitnaker JM, Bentley J. Precipitate phases in type 321 stainless steel after aging 17 years at 600°C, *Metallurgical Transactions A*. 1977;8A(10):1605-1613.
- 9 American Society for Testing Materials (ASTM). *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels* (ASTM A 262-02a). ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2008.