

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

IURI ARAÚJO ABREU

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA EM AÇOS AUSTENÍTICOS EM MEIO ÁCIDO E NEUTRO CONTENDO CLORETO

FORTALEZA

IURI ARAÚJO ABREU

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA EM AÇOS AUSTENÍTICOS EM MEIO ÁCIDO E NEUTRO CONTENDO CLORETO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Jose

Gomes da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Jorge

LuizCardoso

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará Biblioteca Universitária Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A145a Abreu, Iuri Araújo.

Avaliação da resistência à corrosão localizada em aços austeníticos em meio ácido e neutro contendo cloreto / Iuri Araújo Abreu. – 2021.

47 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva. Coorientação: Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso.

1. Ácido inoxidável. 2. Polarização potenciodinâmica. 3. Resistência à corrosão. I. Título.

CDD 669

IURI ARAÚJO ABREU

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA EM AÇOS AUSTENÍTICOS EM MEIO ÁCIDO E NEUTRO CONTENDO CLORETO.

	Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.
Aprovado em:/	
BANCA EXA	AMINADORA
	omes da Silva (Orientador) eral do Ceará (UFC)
	Cardoso(Coorientador) eral do Ceará (UFC)

Prof. Luís Paulo de Mourão dos Santos (UFC)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus e a Maria por todas as oportunidades e pessoas que passaram durante toda minha vida e que de alguma forma contribuíram para meu crescimento pessoal e aprendizado. À Gabriele, minha namorada, por estar sempre presente em todos os momentos da minha vida e estar sempre disposta a tentar ajudar, mesmo com palavras ou demonstrações de companheirismo e apoio. À minha família, em especial minha mãe, Liliana, e irmãos, Lucas e Sarah, por sempre estarem dispostos a me apoiarem em todas as minhas decisões, assim como me incentivarem durante toda a graduação a ser um profissional e ser humano melhor. Agradecer também ais meus amigos de curso, em especial ao Bruno Henrique, Carlos Mateus, Letícia Muniz e Yanka Torres, por dividirem momentos difíceis e momentos de diversão durante esses 5 anos, fazendo com que essa jornada árdua se tornasse algo mais especial ainda. Agradecer ao professor Dr. Jorge Luiz por toda a paciência e empenho em me ajudar nos momentos de dúvidas e dificuldades durante a realização do trabalho, além de ter ajudado na minha formação durante a graduação, sempre sendo uma pessoa solícita e disposta a ajudar o próximo. Por último, ao professor Marcelo José pela a oportunidade de participar do Laboratório de Caracterização Materiais (LACAM), local onde adquiri conhecimentos imprescindíveis para minha graduação, assim como tive boas oportunidades. Além disso, pelos ensinamentos em sala de aula e pela disponibilidade em orientar este trabalho.

"Desenvolver força, coragem e paz interior demanda tempo. Não espere resultados rápidos e imediatos, sob o pretexto de que decidiu mudar. Cada ação que você executa permite que essa decisão se torne efetiva dentro de seu coração."

Dalai Lama.

RESUMO

A corrosão é um fenômeno que é bastante corriqueiro em diversos âmbitos, como por exemplo, tubulações que podem transportar material de caráter ácido, favorecendo o processo corrosivo. Atualmente, utilizam-se alguns tipos de aço que são caracterizados por possuírem uma maior resistência à corrosão, chamados de aços inoxidáveis. Dentro dessa classificação, existem dois tipos de aços bastante estudados e utilizados em diversos setores: São os aços inoxidáveis austeníticos e os aços inoxidáveis super austeníticos. O que difere um aço inoxidável de outro é a quantidade e a presença de elementos de liga, como molibdênio, cromo, níquel e nitrogênio, de forma que os super austeníticos são aços que possuem um aumento no teor de cromo e molibdênio se comparado aos austeníticos comuns, favorecendo com que os mesmos tenham melhores propriedades quanto a resistência à corrosão. Objetivando avaliar e comparar a resistência à corrosão localizada do aço comercial inoxidável super austenítico AL 6XN PLUSTM com o aço inoxidável austenítico 317L, foi estimulada a corrosão nos dois aços através de um ensaio de polarização potenciodinâmica, que mede a tendência de um aço à sofrer corrosão localizada através da utilização de eletrólitos, que, para este trabalho, foi utilizado a solução de 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl e outra apenas de 0,5 M NaCl. Um dos resultados obtidos foi sobre a comparação entre a resistência dos dois aços, em que foi possível concluir a maior resistência à corrosão pelo aço AL 6XN PLUSTM já que o mesmo não sofreu corrosão localizada, diferentemente do aço 317L que apresentou frestas nos dois eletrólitos. Ademais, também foi possível observar que a passividade que o H₂SO₄ exerce sobre a superfície dos aços também pôde ser observada nos ensaios feitos no trabalho, pois as densidades de corrente anódica no ensaio de polarização somente com NaCl apresentaram valores maiores se comparado aqueles com a utilização do eltrólito de 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl.

Palavras-chave: Aço Inoxidável. Polarização Potenciodinâmica. Resistência à corrosão.

ABSTRACT

Corrosion is a phenomenon quite common in several areas, for example, pipes that can transport acid material, favoring the corrosive process. Some types of steel that are characterized by their greater resistance to corrosion, which are called stainless steels, are currently being used. In this classification, there are two types of steel that have been well studied and used in various sectors: they are austenitic stainless steels and super austenitic stainless steels. The difference between one stainless steel from another is the amount and presence of alloying elements, like molybdenum, chromium, nickel and nitrogen, in a way that super austenitic are steels that have an increase in the chromium and molybdenum content when compared to austenitic, improving their corrosion resistance properties. In order to evaluate and compare pitting corrosion resistance of commercial super austenitic stainless steel AL 6XN PLUS TM
with austenitic stainless steel 317L, corrosion in both steels was stimulated through a potentiodynamic polarization test, which measures the tendency of a steel to suffer localized corrosion through the use of electrolytes, which, for this work, a solution of 0.5 M H2SO4 + 0.5 M NaCl and another of 0.5 M NaCl was used. One of the results obtained was the comparison between the resistance of the two steels, in which it was possible to confirm the greater resistance to corrosion by the steel AL 6XN PLUS TM , since it did not suffer localized corrosion, unlike the 317L steel, which presented crevices in both electrolytes. Furthermore, it was also possible to observe that the passivity that the H2SO4 exerts on the surface of steels could also be observed in the tests carried out in this work, since the anodic current densities in the polarization test presented higher values with the use of NaCl when compared with the use of electrolyte of 0.5 M H2SO4 + 0.5 M NaCl.

Keywords: Stainless steels. Potentiodynamic polarization. Corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemático do processo de corrosão intergranular
Figura 2 - Redução da solubilidade do carbono pela adição de Titânio
Figura 3 - Classes de aços inoxidáveis austeníticos a partir do aço austenítico 304L20
Figura 4 - Comparação da perda de massa entre um AISI 904L com outros aços inoxidáveis
em um ambiente agressivo de ácido fosfórico
Figura 5 - Formas de corrosão
Figura 6 - Corrosão por pites em um aço Inoxidável AISI 30424
Figura 7 - Formas de pite segundo a norma G 46-76 ASTM: a) estreito e profundo; b)
elíptico; c) largo e raso; d) subsuperfície; e) subcorte; f) horizontal e vertical25
Figura 8 - Pilha com eletrodos de Zinco e Hidrogênio
Figura 9 - Potenciais padrão de redução dos metais
Figura 10 - Representação das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga C-276 e o
AISI 304
Figura 11 - Representação de uma célula clássica em um ensaio de polarização33
Figura 12 - Simulação termodinâmica do AISI 317L
Figura 13 – Simulação termodinâmica do ASA AL-6XNPLUS35
Figura 14 - Micografia do aço AL-6XNPLUS após envelhecimento a 700 °C por 72 horas 36
Figura 15 - Imagens de MEV do AL-6XNPLUS tratado a 700 °C/72 h, após ataquem com
K(OH)37
Figura 16 -imagem de Microscoía ótica (MO) do aço 317L tratado a 700 °C/72 h37
Figura 17 - Curvas de polarização potencio dinâmica para os dois aços tratados a 700 °C/72 h
em meio aquoso de 0,5 M H2SO4 + 0,5 M NaCl
Figura 18 - Curvas de polarização potencio dinâmica para os dois aços tratados a 700 °C/72 h
em meio aquoso de 0,5 M NaCl39
Figura 19 - Curvas de polarização potencio dinâmica para o aço 317L a 700 °C/72 h em meio
aquoso de 0,5 M H2SO4 + 0,5 M NaCl e 0,5 M NaCl40
Figura 20 - Curvas de polarização potencio dinâmica para o aço AL-6XNPLUS $^{\rm TM}$ a 700
°C/72 h em meio aquoso de 0,5 M H2SO4 + 0,5 M NaCl e 0,5 M NaCl40
Figura 21 - Superfície do Aço 317L envelhecido antes do ensaio de polarização
potenciodinâmica 41

Figura 22 - Superfície do Aço AL-6XNPLUS TM envelhecido antes do ensaio de polarização
potenciodinâmica
Figura 23 - Superfície do Aço 317L tratado a 700 °C por 72 horas pós ensaio de polarização
potenciodinâmica em 0,5 M H2SO4 + 0,5 M NaCl
Figura 24 Superfície do aço AL-6XNPLUS $^{\rm TM}$ NaCl.tratado a 700 $^{\rm o}$ C por 72 horas após
ensaio de polarização potencio dinâmica em 0,5 M $\rm H_2SO_4 + 0,5$ M NaCl43
Figura 25 — Superfície do Aço 317L tratado a 700 °C por 72 horas pós ensaio de polarização
potenciodinâmica em 0,5 M NaCl
Figura 26 Superfície do Aço AL-6XNPLUS $^{\rm TM}$ tratado a 700 °C por 72 horas pós ensaio
de polarização potenciodinâmica em 0,5 M NaCl44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades de aços inoxidáveis austeníticos	17
Tabela 2 - Composição (em % peso) do padrão dos aços inoxidáveis austeníticos	19
Tabela 3 - Composição nominal do aço super austenítico AL 6XN PLUS em % n	n/m
(Stainless Steel - Superaustenitic, 2011)	30
Tabela 4 - Composição do aço Inoxidável austenítico 317L	30
Tabela 5 - Potenciais de polarização potenciodinâmica para o meio 0,5 M H ₂ SO ₄ + 0,5	5 M
NaCl	38
Tabela 6 - Potenciais de polarização potenciodinâmica para o meio de 0,5 M NaCl	39

SUMÁRIO

1	INT	TRODUÇÃO	14
2	OB.	JETIVOS	15
	2.1.	Objetivos gerais:	15
	2.2.	Objetivos específicos	15
3	RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
	3.1.	Aços Inoxidáveis	16
	3.2.	Aços Inoxidáveis Austeníticos	16
	3.3.	Aplicações dos Aços Inoxidáveis Austeníticos	19
	3.4.	Aços Inoxidáveis super austeníticos	21
	3.5.	Corrosão Metálica	22
	3.6.	Corrosão por pites	23
	3.7.	Polarização	25
	3.8.	Curvas de Polarização Potenciodinâmica.	27
	3.9.	Tratamentos Térmicos	28
	3.10.	Solubilização	28
	3.11.	Envelhecimento	28
4	MA	TERIAIS E MÉTODOS	30
	4.1.	Materiais	30
	4.2.	METODOLOGIA	30
	4.3.	Estudos Termodinâmicos das ligas metálicas	31
	4.4.	Tratamentos Térmicos	31
	4.5.	Preparações Metalográfica das amostras.	31
	4.6.	Caracterizações Microestrutural das amostras	32
	4.7.	Ensaio eletroquímico de monitoramento de circuito aberto	32
	4.8.	Ensaio de polarização potenciodinâmica	32
	4.9.	Caracterização microestrutural pós polarização potenciodinâmica	33
5	RES	SULTADOS E DISCUSSÕES	34
	5.1.	Estudos termodinâmicos das ligas.	34
	5.2.	Microestruturas pré-ensaio de polarização	35
	5.3.	Ensaio de polarização potenciodinâmica	38
	5.4. H2SO	Superfícies pós-ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de 0,5 M 04 + 0,5 M NaCl41	
	5.5.	Superfícies pós-ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de 0,5 M N	aCl.

6	CONCLUSÃO	.45
7	TRABALHOS FUTUROS	.46
8	REFERÊNCIAS	.47

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno no qual há a deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos (A. L. D. C. SILVA e P. MEI, 1988). Tanto a indústria, como a construção civil possuem históricos de acontecimentos ruins devido à corrosão não controlada que, além do prejuízo financeiro, causa também acidentes graves. Dessa forma, a ciência vem inovando nos estudos de forma incessante a fim de alcançar materiais cada vez mais resistentes a esse fenômeno.

Pela adição de elementos de liga, como níquel e molibdênio e cromo, por exemplo, foi possível obter aços conhecidos como aços inoxidáveis os quais, apesar do nome, não são totalmente isentos de oxidação, porém possuem uma boa resistência ao fenômeno corrosão. A maior produção de aço inoxidável no mundo é da classe dos inoxidáveis austeníticos, caracterizados por uma alta resistência à corrosão e tem, por exemplo, o 317L como integrante dessa classificação, além do AL6XN-PLUS que está dentro de uma classe mais específica, conhecida como super austeníticos.

No que tange ao fenômeno de corrosão, é sabido que o processo pode se manifestar de diferentes formas nos materiais e são classificados de acordo com sua forma. No caso dos aços inoxidáveis, a corrosão por pites é a mais comum, onde a mesma se processa através de pontos na superfície e são de difícil monitoramento, exigindo uma atenção maior de quem supervisiona o material. Dessa forma, faz-se possível analisar a suscetibilidade dos aços inoxidáveis 317L e AL-6XNPLUS à corrosão por pites e compará-los para que fique evidente a resistência de ambos.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais:

Estudar a resistência à corrosão por pites do aço inoxidável austenítico 317L e do aço super austenítico AL- $6XNPLUS^{TM}$ em meio aquoso de 0.5 M $H_2SO_4 + 0.5$ M NaCl e somente 0.5 M NaCl.

2.2. Objetivos específicos:

Analisar o efeito passivador que o H_2SO_4 proporciona nas superfícies dos aços a fim de atenuar a corrosão.

Avaliar o tipo de corrosão localizada na superfície dos dois aços estudados e o efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão dos dois aços.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços Inoxidáveis

Os Aços inoxidáveis são materiais que possuem uma boa resistência à corrosão, visto que essa característica está ligada a presença do cromo em teores superiores a 12% (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2016). Este componente, por sinal, atua como elemento de liga por solução sólida no Ferro e forma uma camada fina de óxido sob a superfície do metal, protegendo-o de processos corrosivos. Esse fenômeno é conhecido como passivação e a dissolução, impermeabilização e a formação dessa camada, citada anteriormente, terá caráter controlador em relação à resistência à corrosão do aço.

Apesar do termo inoxidável, esses aços não são caracterizados por não oxidarem, e sim por possuírem maior resistência à corrosão em meios agressivos comparado a outras classes de aços (CARDOSO, 2011). Ademais, por possuírem boas propriedades mecânicas em altas temperaturas e tenacidade, esse material está sendo objeto de interesse para a engenharia, assim como, por alguns estudos, o efeito na estrutura de alguns elementos de liga e residuais, como nitrogênio e molibdênio, são analisados em prol da melhoria das propriedades desse aço.

De forma geral, os materiais inoxidáveis são classificados em relação a sua microestrutura, onde o foco principal serão os Aços Inoxidáveis austeníticos e super austeníticos.

3.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos

Desenvolvidos na Alemanha no início do Século XX, os aços inoxidáveis austeníticos são materiais que possuem excelente resistência à corrosão, assim como excelente soldabilidade e alta ductilidade. Além disso, são não magnéticos e de estrutura cúbica de face centrada (CFC) e não são possíveis de endurecer por tratamento térmico. São utilizados em diversos ramos, como nas indústrias químicas, petroquímicas, de papel e celulose, farmacêutica, estrutural, etc (CARDOSO, 2011).

Essa classe de aço pode ser classificada em estáveis e metaestáveis. Os inoxidáveis austeníticos estáveis conseguem manter a fase austenítica mesmo após passar por um processo de deformação a frio, diferentemente dos austeníticos metaestáveis que transformam a estrutura para martensítica ou acicular. Na Tabela 1 estão representadas informações acerca das propriedades mecânicas de alguns aços Austeníticos.

Tabela 1 - Propriedades de aços inoxidáveis austeníticos.

	Limite de	Limite de	Along. Em 50	
AISI	escoamento	Resistência	mm (%)	R.A
	0,2% (MPa)	(MPa)		(%)
201	390	810	55	-
202	390	740	55	-
301	280	770	55	70
304	200	590	60	70
310	320	670	50	65

Fonte: (COSTA & SILVA, 2006).

Os três primeiros aços retratados na tabela são aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis e, por sua vez, possuem mais alta relação limite de resistência/Limite de escoamento do que os outros aços que são austeníticos estáveis.

É sabido que, por serem regiões de maior reatividade, os contornos de grão são locais onde ocorre preferencialmente a difusão do carbono e a formação de precipitados, que, no caso dos aços inoxidáveis, tem-se o carbeto de cromo (Cr₂₃C₆₎. Por consequência, nesses contornos haverão regiões empobrecidas de cromo, facilitando a ocorrência da oxidação, tanto em meios redutores (íons cloreto), como em ambientes oxidantes (ácido nítrico e fosfórico). É válido salientar que na presença de Cl⁻, há uma tendência de haver corrosão por pites (grande área catódica, consumindo bastantes elétrons de uma pequena área anódica, provocando furos no metal) e em meios oxidantes existe a probabilidade maior de ocorrer corrosão intergranular, ou seja, regiões entre os grãos que são propriamente ditos, os próprios contornos de grão (ABINOX, 2021).

Nos aços Inoxidáveis Austeníticos, a corrosão intergranular é uma das preocupações a serem passíveis de acontecer. Através de alguns estudos, foi perceptível que a adição de elementos, como titânio e nióbio, minimiza o efeito dessa corrosão devido à fixação do carbono na forma de carbonetos de Ti e Ni. Na Figura 1 tem-se representado um esquema que resume o processo de corrosão integranular e na Figura 2 está representada a redução da solubilidade do carbono em aço através da adição de 0,5 % de titânio.

Mecanismo:

Precipitação de carbonetos ou nitretos de Cr

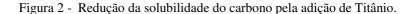
Queda de cromo localizada

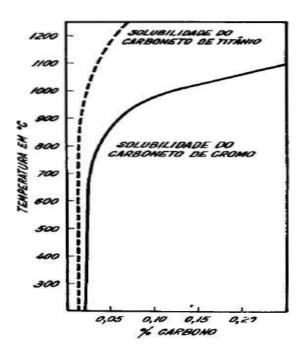
Corrosão no contorno do grão

Fratura intergranular

Figura 1 - Esquemático do processo de corrosão intergranular

Fonte: (ABINOX, 2021)





Fonte: (CHIAVERINI, 1979)

O processo de corrosão por pites é o mais preocupante e comum de ocorrer nos aços inoxidáveis e o molibdênio é um elemento de grande importância para a atenuação desse fenômeno, já que este consegue melhorar as ligações químicas do filme passivo pela

formação de molibdatos que aumentarão a espessura da camada passiva e diminuirão os sítios ativos, locais onde ocorre a formação dos pites (COSTA & SILVA, 2010).

Na tabela 2 está representada a composição padrão para a série austenítica classificados de acordo com o *American Iron and Steel Institute* (AISI).

Tabela 2 - Composição (em % peso) do padrão dos aços inoxidáveis austeníticos

Tipo	UNS designação	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	outros
AISI 201	S20100	≤0.15	5.50-7.50	≤1.00	16.00-18.00	3.50-5.50	16	0.25	(a-5)
AISI 202	\$20200	≤0.15	7.50-10.0	≤1.00	17.00-19.00	4.0-6.0	Sig. 1	0.25	1523
AISI 205	\$20500	0.12-0.25	14.0-15.5	≤1.00	16.50-18.00	1.0-1.75	33	0.32-0.40	543
AISI 301	\$30100	≤0.15	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	6.0-8.0	12	5	20
AISI 302	\$30200	≤0.15	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	8.0-10.0	32	2	850
AISI 303	\$30300	≤0.15	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	8.0-10.0	0.6	2	5.47
AISI 304	S30400	≤0.08	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	8.0-10.5	-	-	170
AISI 304H	530409	0.04-0.10	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	8.0-10.5	12		973
AISI 304L	\$30403	≤0.03	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	8.0-12.0		-	8 7 8
AISI 304N	\$30400	≤0.08	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	8.0-10.5	83	0.10-0.16	- 1
AISI 304LN	\$30451	≤0.03	≤2.00	≤ 1.00	18.00-20.00	8.0-12.0	-	0.10-0.16	10.00
AISI 308	\$30800	≤0.08	≤2.00	≤1.00	19.00-21.00	10.0-12.0		14	
AISI 309	\$30900	≤0.20	≤2.00	≤1.00	22.00-24.00	12.0-15.0	16	8	0.00
AISI 310	\$31000	≤0.25	≤2.00	≤1.00	24.00-26.00	19.0-22.0	12	5	- 5
AISI 316	\$31600	≤0.08	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	10.0-14.0	2.0-3.0	0	526
AISI 316H	\$31609	≤0.08	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	10.0-14.0	2.0-3.0	2	1925
AISI 316L	\$31603	≤0.03	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	10.0-14.0	2.0-3.0	(E)	323
AISI 316LN	\$31653	≤0.03	≤2.00	<1.00	16,00-18,00	10.0-14.0	2.0-3.0	0.10-0.16	852
AISI 316N	\$31651	≤0.08	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	10.0-14.0	2.0-3.0	0.10-0.16	10.7
AISI 317	S31700	≤0.08	≤2.00	≤1.00	18,00-20.00	11.0-15.0	3.0-4.0	=	100
AISI 317L	\$31703	≤0.03	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	11.0-15.0	3.0-4.0	8	24
AISI 321	\$32100	≤0.08	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	9.0-12.0		-	Ti≥5 x %C
AISI 321H	\$32109	0.04-0.10	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	9.0-12.0		-	Ti≥5 x %C
AISI 347	\$34700	≤0.08	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	9.0-13.0	33	2	Nb≥10 x %C
AISI 347H	\$34709	0.04-0.10	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	9.0-13.0	-	12	1.0≥Nb≥10 x %
654 SMO®	\$32654	≤0.02	2.00-4.00	≤0.50	24.0-25.0	21.0-23.0	7.0-8.0	0.45-0.55	Cu = 0.30-0.60

Fonte: (R. L PAUT, et. al, 2007).

3.3. Aplicações dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Por possuírem boas propriedades mecânicas, além de resistência à corrosão, os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados, hoje em dia, no refino de petróleo. Na figura 3 estão representados os principais aços austeníticos existentes, tendo em vista que todos se originaram a partir do aço 304L, que possui 18% de cromo e 8% de níquel.

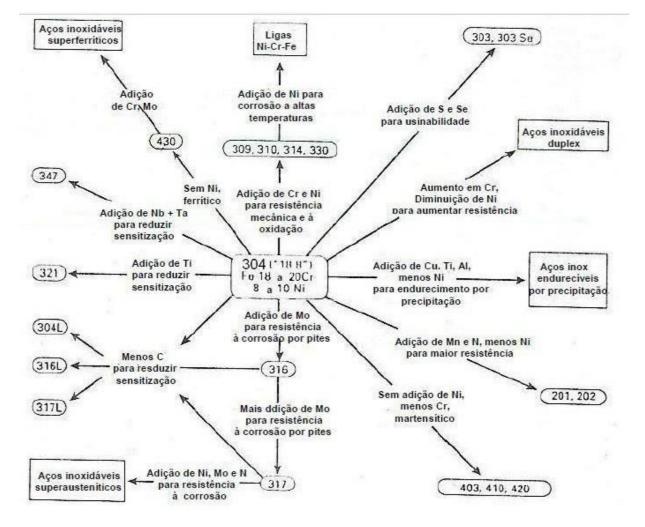


Figura 3 - Classes de aços inoxidáveis austeníticos a partir do aço austenítico 304L

Fonte: (J. F. GRUBB, 2000)

Dentre os aços representados acima, serão retratadas as aplicações do aço 304L e 317L.

O AISI 304L (a letra L ao final do número que identifica o aço vem do inglês *low carbon*. Significa que o aço em questão é de baixo carbono (C≤0,03) minimizando assim a sensitização do material) é o mais popular, consequentemente, pode até ser encontrado em casa, como em talheres e panelas. Além disso, utilizável também na indústria farmacêutica, de papel e celulose, naval, válvulas e peças de tubulações, indústria frigorífica, tanques de fermentação de cerveja, cúpula para casa de reator de usina nuclear, permutadores de calor, equipamento para refino de produtos de milho, etc (CARDOSO, 2011).

O AISI 317L, como mencionado na Figura 3 é um aço inoxidável austenítico no qual é adicionado Molibdênio e diminuído em concentração de Carbono para dificultar a

sensitização. É um aço utilizado em equipamentos para fábricas de tintas, equipamentos de secagem e etc.

3.4. Aços Inoxidáveis super austeníticos

Os aços inoxidáveis super austeníticos são derivados do aço inoxidável 317, acrescidos de níquel, molibdênio e nitrogênio a fim de aumentarem ainda mais a resistência a corrosão. Esses aços, hoje em dia, são utilizados em materiais que suportam e trabalham em altas temperaturas, como super aquecedores, reatores químicos e caldeiras. Dentre os tipos de aços super austeníticos, têm-se o AL 6XN PLUS, cujo, além de ser uma excelente escolha por possuir uma grande resistência à corrosão, é utilizável no controle da poluição, cervejaria, etc. Ademais, também são utilizados em ambientes sulfurosos, fosfóricos, hidroclóricos e na indústria de fertilizantes (*Stainless Steel - Superaustenitic*, 2021).

Em tese, os aços inoxidáveis super austeníticos possuem uma maior resistência a corrosão do que os aços inoxidáveis devido aos elementos de liga mencionados anteriormente (Ni, Mo, N). Na Figura 4 há uma ilustração que compara a perda de massa do super austenítico 904L com outros aços inoxidáveis.

PERDA DE PESO mrnyano

304 L
316 L
317 L
UR 50

Figura 4 - Comparação da perda de massa entre um AISI 904L com outros aços inoxidáveis em um ambiente agressivo de ácido fosfórico.

0.50
0.25
0.00
TEMPERATURA
50°C 70°C 90°C 100°C

Fonte: (C. P. RAMÓN S; A. S; C. M. D'OLIVEIRA, 2001).

0.75

Como mostrado na Figura 4, o aço super inoxidável super austenítico 904L possui perda de massa inferior comparado aos outros aços inoxidáveis relatados em diferentes temperaturas e no mesmo ambiente.

3.5. Corrosão Metálica

A corrosão pode ser definida como a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio que se encontra. No caso dos materiais metálicos, essa interação determina a formação de íons metálicos, formando óxidos, cloretos, sulfatos, etc (PANOSSIAN, 1993). O processo de corrosão em metais pode ser representado da seguinte forma:

Metal ou liga metálica + Meio — Produto da corrosão + Variação de Energia

O metal pode se tornar inutilizável por um processo de corrosão caso o produto da reação acima seja solúvel no meio, assim como não aderente ao material. Quanto maior a velocidade da reação retratada acima, mais rápido o material corrói, logo se ocorrer a formação de um produto aderente e compacto ao material, menor será a velocidade de reação e mais demorada será a corrosão.

Há meios eficazes em que é possível atenuar o processo corrosivo, como a modificação do metal utilizado, substituindo-o por um que não reaja com o meio, assim como mudar o meio em que o metal está submetido, através, por exemplo, da alteração do Ph daquele ambiente. Além disso, também conseguimos controlar a corrosão através da imposição de barreiras entre o metal e o meio, como aplicação de revestimentos orgânicos e inorgânicos.

Por ser considerada como um ataque destrutivo e não intencional de um metal que se inicia na superfície do material (CALLISTER JUNIOR, 2006), a corrosão causa danos em diversas áreas, podendo ocasionar prejuízos econômicos, já que demanda manutenção para seu controle, assim como também pode causar acidentes graves, como, por exemplo, perfuração de tubulação de gases e outros combustíveis, tornando-se passiva de preocupação e atenção. É válido ressaltar que no Brasil, apesar de não haver levantamentos específicos, é comum adotar-se o índice de 4% do PIB para os gastos com corrosão (GRANDES CONSTRUÇÕES, 2017).

A corrosão pode se manifestar por diferentes formas, que são classificadas em:

• Uniforme;

- Localizada (por placas, alveolar, por frestas, por pites)
- Intergranular (ou intercristalina);
- Intragranular (ou transgranular ou transcristalina);
- Filiforme;
- Por esfoliação;
- Grafítica;
- Dezinficação;
- Empolamento por hidrogênio;
- Em torno de cordão de solda.

No caso dos aços inoxidáveis, a corrosão por pites é a forma mais comum de ocorrer. Na Figura 5 estão representados como estes tipos de corrosão se manifestam em um material.

CHAPA SEM CORROSÃO

CORROSÃO UNIFORME

CORROSÃO INTERGRANULAR

CORROSÃO ALVECLAR

CORROSÃO PUNTIFORME

CORROSÃO INTERGRANULAR

(PITE)

CORROSÃO INTERGRANULAR

CORROSÃO PUNTIFORME

CORROSÃO INTERGRANULAR

CORROSÃO PUNTIFORME

Figura 5 - Formas de corrosão

Fonte: (GENTIL, 1982).

3.6. Corrosão por pites

A corrosão por pites processa-se em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, produzindo cavidades que apresentam um fundo em forma angulosa e profundidade, geralmente maior que seu diâmetro (PANOSSIAN, 1993). É uma das formas de corrosão mais danosas, de forma que causa perfurações e não é de fácil detecção devido suas pequenas dimensões. Em ambientes, contendo cloretos, os aços ficam suscetíveis a corrosão por pites.

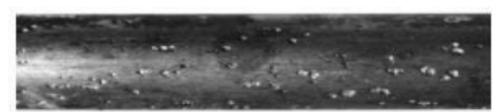


Figura 6 - Corrosão por pites em um aço Inoxidável AISI 304.

Fonte: (GENTIL, 1982)

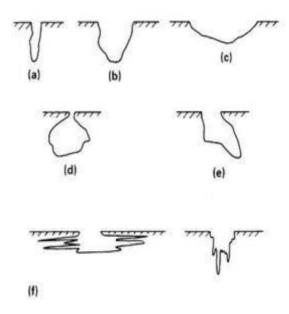
Existem alguns fatores que reduzem a resistência à corrosão por pite das ligas metálicas, por exemplo, a precipitação de fases indesejáveis (σ, Chi, etc.). Também existem fatores que podem aumentar a resistência a esse tipo de corrosão. A adição de molibdênio ao aço inoxidável, por exemplo, pode melhorar a resistência à corrosão por pite (PADILHA; RIOS, 2002).

Há uma função que expressa a resistência relativa de uma liga a corrosão por pites em que é relacionada a presença de importantes elementos de liga, como _{Cr, Mo} e _N. A expressão é conhecida como PREN (*Pitting Resistence Equivalent Number*) e, no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, o PREN, em meio clorídrico, pode ser expresso pela equação 1 (LUNDLUM, 2002).

$$PRE = \%Cr + 3.3 \%Mo + 30 \%N (eq. 1)$$

Conforme mostrado na Figura 7 o padrão G 46-76-ASTM (*American Society for Testing and Materials*) apresenta diferentes formas de pites. No Brasil, geralmente existe uma classificação de que um pite é formado quando a profundidade da cavidade é maior que seu diâmetro. Se o diâmetro for maior que a profundidade da cavidade formada, há um alvéolo e, no caso de escavação na superfície metálica, será classificado como corrosão por placa. Para a especificação G 46-76-ASTM, não há diferença, todas as formas na Figura 7 são considerados pites (GENTIL, 1982).

Figura 7 - Formas de pite segundo a norma G 46-76 ASTM: a) estreito e profundo; b) elíptico; c) largo e raso; d) subsuperfície; e) subcorte; f) horizontal e vertical.



Fonte: (GENTIL, 1982).

3.7. Polarização

Nas Figuras 8 e 9 estão representadas uma pilha galvânica com eletrodos de Zinco e Hidrogênio e uma tabela em que está o potencial padrão de redução de alguns elementos, respectivamente.

Solução de Zn²¹, Solução de H¹, O Cás H₂, pressão de 1 alm

Figura 8 - Pilha com eletrodos de Zinco e Hidrogênio

Fonte: (CALLISTER JUNIOR, 2006).

Potencial-padrão Reação do Eletrodo de Eletrodo, V*(V) $Au^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Au$ +1.420 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$ +1,229 $Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$ ~+1.2 $Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$ ± 0.800 $Fe^{3+} + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}$ +0.771Progressivamente $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4(OH^-)$ mais inerte +0,401(catódico) $Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$ +0.340 $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ 0,000 $Pb^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Pb$ -0.126 $Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$ -0.136 $Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$ -0.250 $Co^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Co$ -0,277 $Cd^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cd$ -0.403Progressivamente $Fe^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$ -0.440mais ativo $Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$ -0.744(anódico) $Zn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Zn$ -0.763 $Al^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Al$ -1.662 $Mg^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Mg$ -2,363 $Na^{+} + e^{-} \longrightarrow Na$ -2.714 $K^+ + e^- \longrightarrow K$ -2.924

Figura 9 - Potenciais padrão de redução dos metais

Fonte: (CALLISTER JUNIOR, 2016).

Ao analisar a Figura 9, fica evidente que o hidrogênio possui uma tendência maior a reduzir ao comparar-se com o zinco, já que o elemento possui um valor de potencial de redução maior. É válido salientar que a Figura apresenta valores para potenciais padrões de redução dos elementos em condições de equilíbrio, tanto em concentração como em temperatura. Ao colocar-se em curto a pilha retratada na figura (Inserir número), a oxidação do zinco (que é um tipo de corrosão) e a redução do ferro continuarão ocorrendo, porém, o sistema se deslocará do equilíbrio, de forma que os valores dos potenciais de redução de cada elemento não serão mais os mesmos representados na tabela. O deslocamento de cada potencial em relação ao valor de equilíbrio, se chama polarização. (CALLISTER JUNIOR, 2006).

A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão, que é designada pela letra η, onde:

$$\eta = Ex - Ee \text{ (eq.2)}$$

O termo Ex o potencial do eletrodo polarizado e o Ese o potencial do eletrodo em condições de equilíbrio. Se o valor dessa subtração, ou seja, o valor de sobretensão for

positivo, tem-se a polarização anódica, caso contrário, a polarização é conhecida como catódica (PANOSSIAN, 1993).

A polarização é um método rápido que determina a taxa de corrosão de um material quando ele está exposto a um meio agressivo. É importante lembrar que essa técnica é utilizada para ensaios eletroquímicos, e consiste em submeter à interface eletrodo/solução a valores crescentes de sobrepotencial para obtenção de curvas de densidade de corrente (I) vs. potencial (E) em condições de equilíbrio estacionário. As chamadas de curvas de polarização assim obtidas são usadas na determinação da corrente e do potencial de corrosão (OLIVEIRA; BERTAZZOLI, 2011).

3.8. Curvas de Polarização Potenciodinâmica.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica permitem a obtenção de informações a respeito de mecanismos de corrosão, taxa de corrosão, passividade e susceptibilidade a *corrosão por pites* dos materiais em ambientes específicos (TAIT, 1994). Para elaboração das curvas, aplica-se um potencial (geralmente potencial de corrosão) e observa-se a alteração da densidade de corrente, tanto na direção anódica, como catódica da reação. É válido lembrar que a velocidade de varredura é padronizada (KRAVETZ, 2018).

Na Figura 10 tem-se a curva de polarização potenciodinâmica para o AISI 304 e a liga C-276

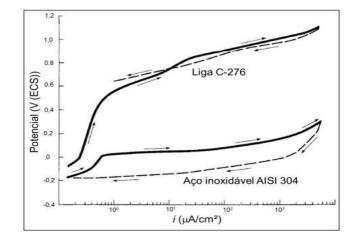


Figura 10 - Representação das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga C-276 e o AISI 304.

Fonte: (KRAVETZ, 2018)

A polarização potenciodinâmica inicia-se no potencial de corrosão (que é estabelecido quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potencial onde predominam reações catódicas (menores que o potencial de corrosão),

elevando-se o potencial a taxa de varredura constante (STANSBURY, E. E, 1985). Esse potencial de corrosão é o potencial onde se inicia a curva de polarização para cada aço que está na Figura 10. Em alguns casos, a densidade de corrente anódica na curva sofre um aumento considerável na corrente em relação ao potencial, formando um pico chamado potencial de passivação. Por último, as curvas de alguns materiais apresentam um acréscimo significativo da densidade de corrente e, a partir desse ponto, é parametrizado o que se chama de potencial de pite. Em geral, aumentos muito grandes na densidade de corrente, indicam que ali houve corrosão localizada e, quanto maior o potencial de pite, mais resistente o material a sofrer corrosão localizada. (STANSBURY, E. E, 1985).

3.9. Tratamentos Térmicos

Por definição, são operações de aquecimento e resfriamento controlados que visam afetar as características dos aços e ligas especiais (COSTA & SILVA, 2010). Existem vários tratamentos térmicos e não se determina o tipo de tratamento pelo caráter da variação da temperatura com o tempo, mas sim pelos tipos de modificações de fases e estrutura do material.

3.10. Solubilização

O processo de solubilização dissolve as fases existentes na liga à temperatura ambiente. O resultado desta solubilização é que a estrutura fica homogênea e a dureza tende a diminuir. O processo de solubilização é realizado à temperatura de acordo com o padrão de cada material. O mesmo método se aplica ao envelhecimento e a temperatura varia com o material (CHIAVERINI, 1979).

Este aquecimento fará com que os elementos de liga se dissolvam na solução sólida. Posteriormente, no processo de solubilização, geralmente ocorre o resfriamento rápido em água, que evita a precipitação dos elementos de liga, formando assim uma solução saturada. No entanto, essa situação é instável. Gradualmente, as fases constituintes precipitam de uma maneira deliberadamente fina e a visibilidade só pode ser alcançada com um microscópio potente, como MEV ou MET.

3.11. Envelhecimento

O tratamento térmico de envelhecimento é baseado no aquecimento da liga até uma região intermediária localizada em uma região composta por duas fases, e a taxa de difusão desta região está dentro de uma faixa razoável. Durante a intervenção da temperatura de desgaste acelerado, as fases precipitadas passam a se formar na forma de partículas finamente

dispersas, cujos componentes são ricos em solutos. Após um tempo de envelhecimento convencional adequado, a liga resfria gradativamente até a temperatura ambiente. Como suas principais vantagens de operação, o tratamento térmico de envelhecimento acelera um processo que, na temperatura ambiente, ocorreria em um prazo muito mais longo. Assim, o tratamento térmico de envelhecimento é indicado para eliminar as tensões do material (PROAQT, 2021).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais utilizados foram o aço super austenítico AL 6XN PLUSTM, cedido pela empresa americana *Allegheny Ludlum Corporation*, e o aço inoxidável austenítico, 317L fornecido pelo laboratório de caracterização de materiais da UFC (LACAM).

Nas Tabelas 3 e 4, estão representadas a composições do AL-6XNPLUS e do 317L, respetivamente, obtidas através de um espectrômetro de emissão ótica de modelo *PDA* 7000 Shimadzu.

Tabela 3 - Composição nominal do aço super austenítico AL 6XN PLUS em % de massa.

.

Ni	Cr	Mo	N	P	Si	Cu	С	Fe
25,3	21,8	6,7	0,24	0,02	0,35	0,2	0,02	Bal.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 - Composição do aço Inoxidável austenítico 317L em % de massa..

С	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
0,024	1,56	0,39	7,8	13,3	3,1

Fonte: Próprio autor.

4.2. METODOLOGIA

Cada etapa desse trabalho possui uma finalidade específica, de forma que, primeiramente, foi realizado um estudo termodinâmico nos materiais a fim de obter as fases deletérias passíveis de surgir durante os tratamentos térmicos de envelhecimento e determinar melhor temperatura para solubilização. Para dar prosseguimento aos processos necessários da pesquisa, foram aplicados os tratamentos térmicos, a caracterização microestrutural das superfícies das amostras antes e após ao ensaio de polarização cíclica que foi feito para analisar a formação de pites nos dois aços de interesse (AL 6XN PLUSTM e 317L)

Para contextualizar o trabalho, pode-se dividir todo processo nas seguintes etapas:

- ➤ 1º Etapa: Estudo termodinâmico das ligas metálicas;
- ➤ 2º Etapa: Tratamentos térmicos (solubilização 1150º por 30 min e envelhecimento das amostras a 700º por 72 horas.);
- > 3º Etapa: Preparação metalográfica das amostras;

- ➤ 4º Etapa: Caracterização microestrutural das amostras;
- ➤ 5° Etapa: Ensaios eletroquímicos de monitoramento de circuito aberto;
- ➤ 6º Etapa: Ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica;
- > 7º Etapa: Caracterização pós-ensaio de polarização cíclica.

4.3. Estudos Termodinâmicos das ligas metálicas

Foi utilizado o software *Thermo-Calc*® para determinação das fases previstas no aço austenítico entre 500° C e 1100° C e para o aço super austenítico entre 500° C e 1200° C.

4.4. Tratamentos Térmicos

Foram separadas duas amostras para o primeiro tratamento térmico que seria realizado, a solubilização. Essas duas amostras (uma de cada aço) foram mantidas durante 30 minutos em uma temperatura de 1150° C a fim de obter-se apenas a fase matriz (austenita). Ademais, duas amostras também foram separadas e envelhecidas durante 72 horas a 700° C, de forma que foi utilizado esse tempo devido às fases desses aços demorarem a precipitar e, para garantir a precipitação, foi estimado que setenta e duas horas fossem suficiente para o objetivo. É válido salientar que as temperaturas utilizadas foram baseadas nos gráficos gerados através do estudo termodinâmico das ligas metálicas.

4.5. Preparações Metalográfica das amostras.

Os dois aços, inicialmente, foram recebidos como duas chapas de 30 x 30 x 0,4 cm (317 L) e 30 x 30 x 0,1 cm (ASA). Com o auxílio da serra de modelo *Starrett ST-3720* do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS), essas duas chapas foram cortadas de forma que foi possível obter-se placas de em torno 15 x 6 x 0,5 cm. Após esta etapa, essas placas foram encaminhadas ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) e por meio da *cut off* essas placas foram reduzidas para amostras de cerca de 1,4 x 1,3 x 0,3 cm para o aço 317 L e 1,3 x 3,2 x 0,062 cm para o aço super austenítico. É válido salientar que, em todas as etapas de corte, houve refrigeração das amostras para que não houvesse nenhuma alteração da microestrutura dos materiais.

Posteriormente, as amostras foram embutidas em baquelite e lixadas com papel de carbeto de silício com granulações de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh em prol da obtenção de superfícies planas e rugosas. Na etapa de polimento, foi utilizada, como agente abrasivo, a pasta de diamante alternando as granulometrias em 6µm, 3µm e 1µm, produzindo

superfícies espelhadas para que fosse possível a obtenção das micrografias.

4.6. Caracterizações Microestrutural das amostras

Para a caracterização da microestrutura das amostras, o reagente utilizado no ataque químico foi o ácido oxálico 10%. O reagente 20% K (OH) também foi utilizado para tentar revelar fases, como a fase sigma (ROMANA, 2009). A aquisição das imagens foi realizada em microscópio óptico conectado a microcomputador via software Image-Pro Plus®. No caso dos aços super austeníticos, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi utilizada para obter imagens mais detalhadas.

4.7. Ensaio eletroquímico de monitoramento de circuito aberto.

As amostras foram submersas em duas soluções diferentes: Uma 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl e outra com apenas 0,5 M NaCl. O tempo de imersão foi de aproximadamente duas horas, de forma que houve um monitoramento a cada 5 minutos por intermédio de um multímetro e foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl). É válido salientar que o aço super austenítico leva cerca de vinte minutos para estabilizar seu potencial de circuito aberto e já o aço 317 L leva ,em média, trinta minutos.

4.8. Ensaio de polarização potenciodinâmica

Foi realizado o ensaio de polarização potenciodinâmica, de forma que a célula utilizada foi de três eletrodos: referência, trabalho e auxiliar. Na Figura 11 tem-se a representação de uma célula clássica de três eletrodos com posicionamento correto dos mesmos. O eletrodo de trabalho são as amostras de interesse de estudo, e já como auxiliar foi utilizado uma chapa de platina e, o eletrodo de referência, o prata cloreto de prata (Ag/AgCl). Os eletrólitos usados no processo de polarização potenciodinâmica foram de dois tipos: 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M Nacl e 0,5 M Nacl para avaliar o efeito do H₂SO₄ no processo de passivação. Por meio de um potenciostato modelo AUTOLAB conectado a um PC e do *software NOVA* 2.1, foi possível a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica. Em 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl para o aço super austenítico a varredura realizada foi de -0,4 a 1,0 V e já para o aço 317 L de -0,5 a 1 V. E m 0,5 M Nacl a varredura foi de -0,2 a 1,0 V Para ambos os aços a velocidade de varredura foi de 1mV/s.

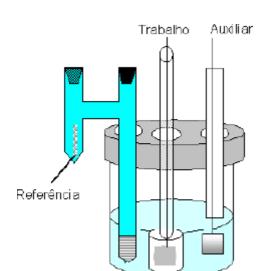


Figura 11 - Representação de uma célula clássica em um ensaio de polarização

Fonte: (CARDOSO, 2011).

4.9. Caracterização microestrutural pós polarização potenciodinâmica.

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica, as amostras foram lavadas com água e borrifadas álcool para limpar a superfície. As amostras foram analisadas em um microscópio óptico com ampliação de 100x para quantificar os pites (área e diâmetro) formados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Estudos termodinâmicos das ligas.

Para o estudo termodinâmico das ligas estudadas, inicialmente, com a utilização do software *Thermo- Calc*® foram obtidas as temperaturas de solubilização e envelhecimento das ligas. A solubilização tem como finalidade eliminar os precipitados advindos dos processos de fabricação do aço, permitindo que permaneça apenas a matriz austenítica. Basicamente, a solubilização consiste em elevar o material até certa temperatura na qual apenas existirá a fase austenita e, em seguida, após o material passar cerca de 30 minutos no forno, é feito um resfriamento rápido para manter a estrutura austenítica. Já no envelhecimento, a peça é mantida a uma temperatura relativamente baixa por certo período (nesse caso foram 72 horas), fazendo com que surjam precipitados que possam melhorar ou prejudicar as propriedades do material e é um tratamento térmico normalmente feito após solubilização.

As Figuras 12 e 13 mostram as simulações termodinâmicas feitas com o software *Thermo- Calc*® para as duas ligas.

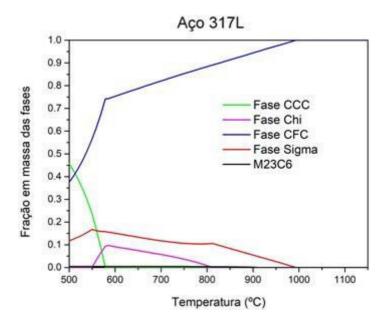


Figura 12 - Simulação termodinâmica do AISI 317L

Fonte: Próprio autor.

Aço AL-6XNPLUS 1.0 Fração em massa das fases 0.8 Fase CCC Fase CFC 0.6 Fase Laves M23C6 0.4 Fase Sigma 0.2 0.0 500 600 700 800 900 1000 1100 Temperatura (°C)

Figura 13 Simulação termodinâmica do ASA AL-6XNPLUS

Fonte: Próprio autor.

Por meio das Figuras 12 e 13 é perceptível que até 1000°C há ainda outras fases existentes no material, além da austenita (Fase CFC) para ambos os materiais. Logo, foi analisado, através dos gráficos obtidos, que a 1150 °C os dois materiais trabalhados apresentariam apenas a fase austenita, parametrizando essa temperatura como temperatura de solubilização. Ademais, também é possível perceber que a 700 °C, tanto o 317L, como o AL-6XNPLUS possuem capacidade de formar precipitados, estabelecendo essa faixa de temperatura como a temperatura de envelhecimento.

5.2. Microestruturas pré-ensaio de polarização

Antes do ensaio de polarização potenciodinâmica, foi realizada a confecção das micrografias, tanto do aço inoxidável austenítico 317L, assim como do aço inoxidável super austenítico (ASA) AL-6XNPLUS envelhecidos. Na Figura 14 está representada a micrografia do AL-6XNPLUS tratado a 700 °C por 72 horas.

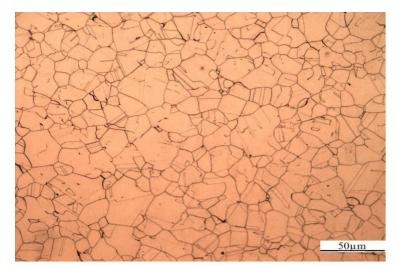


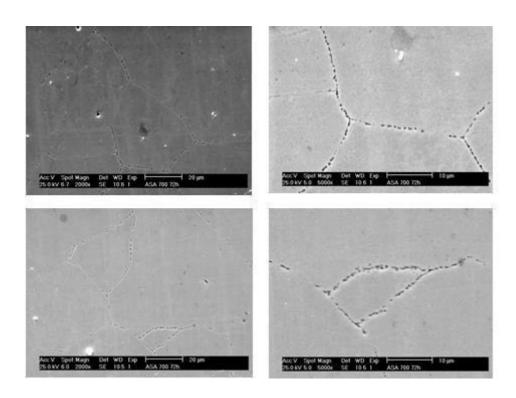
Figura 14 - Micografia do aço AL-6XNPLUS após envelhecimento a 700 °C por 72 horas

Fonte: Próprio autor.

Através da Figura 14, obtida por microscopia ótica, fica perceptível a presença dos contornos de grão da austenita e maclas características dessa fase.

Já na Figura 15 estão representadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também do aço AL-6XNPLUS envelhecido, que posteriormente foi atacado com KOH (hidróxido de potássio). Na literatura, menciona-se que o ataque de KOH permite a revelação da fase sigma, e através da Figura 15 fica evidente que houve a formação de precipitados. Porém, não foi realizada uma análise para identificação da fase, logo não se pode afirmar que houve a precipitação da fase sigma na amostra.

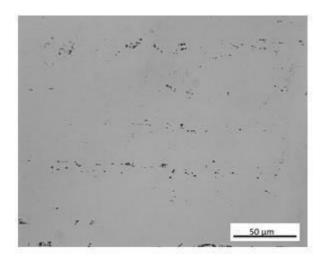
Figura 15 - Imagens de MEV do AL-6XNPLUS tratado a 700 °C/72 h, após ataquem com K(OH).



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 16 está representada uma micrografia, obtida por microscópio ótico (MO), do aço 317L envelhecido, onde fica perceptível também a formação de precipitados. Porém, também não houve análise para identificação de fases. Logo, não se sabem quais precipitados estão presentes na amostra.

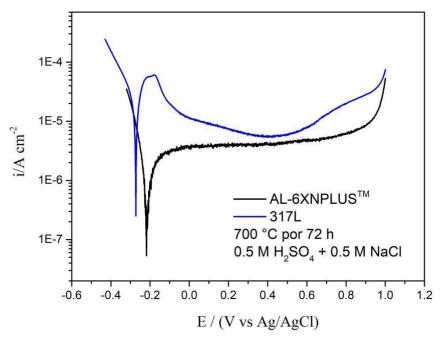
Figura 16 -imagem de Microscopia ótica (MO) do aço 317L tratado a 700 °C/72 h.



5.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica

A Figura 17 mostra o ensaio de polarização potenciodinâmica para os dois aços tratados a 700 °C/72 h em meio aquoso de 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl.

Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os dois aços tratados a 700 °C/72 h em meio aquoso de $0.5~\mathrm{M}~\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4 + 0.5~\mathrm{M}~\mathrm{NaCl}$



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5 mostra os valores retirados das curvas de polarização potenciodinâmica para o meio de 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl. Os valores de potencial são em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

Tabela 5 - Potenciais de polarização potenciodinâmica para o meio 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl.

aço	Potencial de corrosão (V)	Potencial de passivação (V)	Potencial de pite (V)
317L	-0,28	-0,18	+0,47
AL-6XN PLUSTM	-0,22	-	+0,91

É possível pereceber através da Figura 17 que o aço 317L possui três regiões de pico, onde cada pico representa um potencial, como demonstrado na Tabela 5 e seus respectivos valores. O aço AL-6XNPLUSTM apresenta um potencial de pite de + 0,91V, que é superior ao do 317L (+0,47 V), indicando que o mesmo possui maior resistência à corrosão, como já era esperado devido aos teores mais elevados de elementos de liga. Por volta de – 0,18 V, o aço inoxidável austenítico 317 L possui uma queda brusca de densidade de corrente, indicando que o material passivou. Ao aumentar o potencial, a densidade de corrente também aumenta

em torno do potencial de pite (+0,47 V). Isso indica que pode ter ocorrido corrosão localizada no aço. O aço super austenítico AL-6XNPLUSTM possuiu sua corrente estabilizada logo no início da curva, apresentando pronta passivação. A estabilidade de sua densidade de corrente ocorre até próximo de +1,0 V, indicando que o mesmo foi bastante resistente à corrosão localizada.

A Figura 18 mostra o ensaio de polarização potenciodinâmica para os dois aços tratados a 700 °C/72 h. Ensaio em meio aquoso de 0,5 M NaCl.

em meio aquoso de 0,5 M NaCl 0.01 1E-3 1E-4 1E-5 1E-6 1E-7 317L AL-6XNPLUS™ 1E-8 700 °C por 72 h 0.5 M NaCl 1E-9 1E-10 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 8.0 1.0 E (V vs Ag/AgCI)

Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica para os dois aços tratados a 700 °C/72 h

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 6 apresenta os valores retirados das curvas de polarização potenciodinâmica para o meio de 0,5 M NaCl. Os valores de potencial são em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

Tabela 6 - Potenciais de polarização potenciodinâmica para o meio de 0,5 M NaCl.

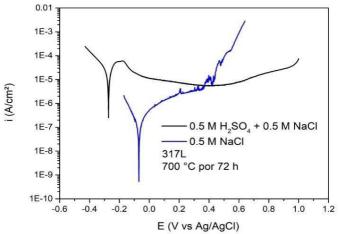
aço	Potencial de corrosão (V)	Potencial de passivação (V)	Potencial de pite (V)
317L	-0,07	-	+0,42
AL-6XN PLUSTM	-0,034	0,08	-

Por meio das curvas obtidas e da Tabela 6, obteve-se novamente um potencial de corrosão para o AL-6XNPLUS de valor mais nobre (-0,034). Diferente do que aconteceu na solução 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl, em 0,5 M NaCl o AL-6XNPLUS apresentou uma queda de corrente em torno do potencial de passivação (+0,08), porém, após atingir o potencial de

+0,42, a densidade de corrente só aumenta indicando uma não passivação da liga. Apesar desse aumento, os valores de densidade de corrente são baixos e com ausência de potencial de pite, o que indica uma boa resistência à corrosão localizada da liga. O aumento da densidade de corrente no 317L indica, mais uma vez, que no aço houve corrosão localizada, o mesmo não acontece para o aço AL-6XNPLUSTM. Apesar de não ter ocorrido o aumento significativo da densidade de corrente no aço super austenítico, o mesmo apresentou valores de densidade de corrente superiores ao 317L, de forma que a provável causa desse fenômeno pode estar associada com o formato da amostra que era uma lâmina e alguns ajustes foram feitos no momento da montagem do eletrodo.

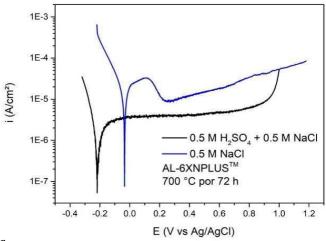
As Figuras 19 e 20 mostram o ensaio de polarização potenciodinâmica para os aços 317L e AL-6XNPLUSTM, respectivamente, nos dois eletrólitos usados.

Figura 19 - Curvas de polarização potencio
dinâmica para o aço 317L a 700 °C/72 h em meio aquoso de 0,5 M $_{2}SO_{4}$ + 0,5 M NaCl e 0,5 M NaCl.



Fonte: Próprio autor.

Figura 20 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço AL-6XNPLUS TM a 700 °C/72 h em meio aquoso de 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl e 0,5 M NaCl.



Para o aço Inoxidável austeníitico 317L, foi perceptível que em solução de 0,5M de NaCl há uma tentativa de passivação e, próximo ao potencial de +0,21 V, o filme passivo se instabliliza e a densidade de corrente sobe de forma adrupta, o que não ocorreu em 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl, já que o íon SO₄-² do H₂SO₄ é adssolvido na superfície do aço, criando uma película passivadora. Logo, nota-se que o meio somente com o NaCl é mais agressivo. Já o aço AL-6XNPLUSTM, em NaCl, atinge potencial de pasivação, há uma tentativa de passivação, e a densidade de corrente a partir de +0,20 V aumenta até o final do ensaio, porém em valores baixos, da ordem de 10⁻⁵ A/cm. Em geral, a corrente se manteve relativamente estável tanto em 0,5 M H2SO4 + 0,5 M NaCl, como em 0,5 M NaCl, caracterizando que alí não houve corrosão localizada.

5.4. Superfícies pós-ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de 0,5 M H2SO4 + 0,5 M NaCl

Nas Figuras 21 e 22 estão apresentadas as micrografias do aço 317L e AL-6XNPLUSTM envelhecidos, respectivamente, antes do ensaio de polarização cíclica. É possível observar que em ambos os aços há a presença de riscos e arrancamentos provocados pela lixa utilizada.

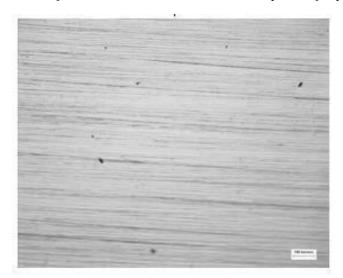
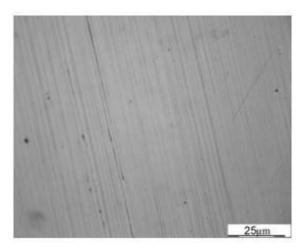


Figura 21 - Superfície do Aço 317L envelhecido antes do ensaio de polarização potenciodinâmica.

Figura 22 - Superfície do Aço AL-6XNPLUSTM envelhecido antes do ensaio de polarização potenciodinâmica.



Fonte: Próprio autor.

Por meio da solução de 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl, foi feito o primeiro ensaio de polarização potenciodinâmica e obtida a superfície corroída para o aço inoxidável austenítico 317L representada na Figura 23.

Figura 23 - Superfície do Aço 317L tratado a 700 °C por 72 horas pós ensaio de polarização potenciodinâmica em 0,5 M H2SO4 + 0,5 M NaCl.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 23, é possível perceber que houve a formação de frestas abaixo da região onde foi utilizado um esmalte que delimita a área usada nos ensaios de corrosão. Ademais, é perceptível que no centro da amostra não houve formação de pites. Já na Figura (Inserir número), está representada a superfície do aço AL-6XNPLUS após ensaio de corrosão em 0.5 M $H_2SO_4 + 0.5$ M NaCl.

Figura 24 - – Superfície do aço AL-6XNPLUS TM NaCl.tratado a 700 $^{\circ}$ C por 72 horas após ensaio de polarização potenciodinâmica em 0,5 M $_{2}$ SO $_{4}$ + 0,5 M NaCl.



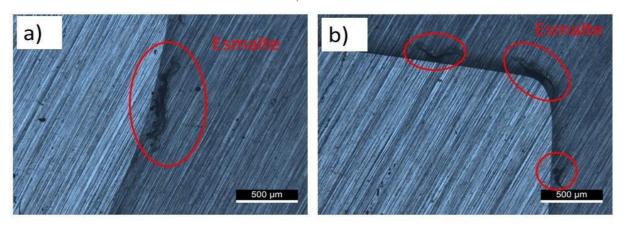
Fonte: Próprio autor.

Como mostrado na Figura 24, a superfície do aço AL-6XNPLUSTM está sem a presença de frestas ou pites, diferente do que ocorreu no 317L, além de não apresentar nenhum outro tipo de corrosão, permanecendo intacta. As imagens mostradas entram em acordo com o que foi exposto pelas curvas de polarização, de forma que, pelo aumento da corrente anódica no aço 317L, era esperado que houvesse corrosão localizada, assim como no super austenítico era esperado que o material se mantivesse intacto.

5.5. Superfícies pós-ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de 0,5 M NaCl.

Nas Figura 25 (a) e 25 (b) estão apresentadas as superfícies do aço 317 L após ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de 0,5 M NaCl.

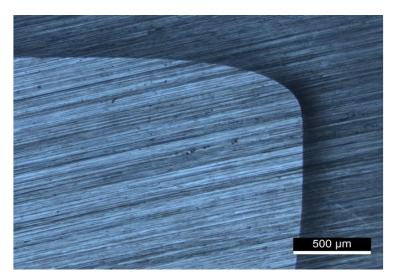
Figura 25 – Superfície do Aço 317L tratado a 700 °C por 72 horas pós-ensaio de polarização potenciodinâmica em 0,5 M NaCl.



É possível observar frestas entre a interface esmalte/área exposta. Tal fato, confirma o acréscimo da densidade de corrente na curva de polarização do 317 L em 0,5 M NaCl, indicando que houve algum processo corrosivo localizado.

Já na Figura 26 é apresentada a superfície do aço AL-6XNPLUSTM após polarização potenciodinâmica em 0,5 M de NaCl.

Figura 26 - – Superfície do Aço AL-6XNPLUSTM tratado a 700 °C por 72 horas pós ensaio de polarização potenciodinâmica em 0,5 M NaCl.



Fonte: Próprio autor.

É possível perceber que a superfície do aço não apresenta frestas e nem pites, estando em acordo com o mostrado na curva de polarização na Figura 18. Dessa forma, fica evidente a resistência à corrosão do aço super austenítico em relação ao austenítico 317L em ambos os meios.

6 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos, foi possível perceber que o aço super austenítico AL-6XNPLUS possui uma resistência ao fenômeno de corrosão superior ao aço inoxidável austenítico 317L. A partir das micrografias das superfícies e do ensaio de polarização potenciodinâmica, ficou evidente a corrosão localizada no aço 317L, tanto em 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl, como em 0,5 M NaCl, o que não aconteceu com o aço AL-6XNPLUS, que possuiu sua superfície limpa de pites ou frestas.

Ademais, também por meio das curvas de polarização, as amostras postas em solução de 0,5 M NaCl apresentaram um comportamento diferente em termos de densidade de corrente, se comparado com os materiais em solução de 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl. Em geral, os dois aços apresentaram um aumento de densidade de corrente anódica na primeira solução, caracterizando que a mesma é mais agressiva. Dessa forma, o efeito passivador que o H₂SO₄ proporciona na superfície do aço, pode ser identificado também para outras classes de aços inoxidáveis para além do 316L, como citado por Alves et al (2016). Também se conclui que os íons SO₄²⁻ ajudam na passivação em meio ácido contendo H₂SO₄ pela adsolvição dos mesmos na superfície dos materiais.

Por fim, a corrosão por frestas presentes nas amostras do aço inoxidável austenítico 317L, confirma que o termo "inoxidável" não oficializa que aquela classe de aço está isenta de processos corrosivos, mas que possuem uma resistência maior se comparado a outros aços.

7 TRABALHOS FUTUROS

Realização do estudo microestrutural das amostras envelhecidas no parâmetro de tratamento térmico adotado neste trabalho, identificando e quantificando os precipitados.

Ensaio de polarização potenciodinâmica nas mesmas condições de concentração de solução, tempo e velocidade de varredura nas amostras solubilizadas para comparar a resistência à corrosão dos dois aços na presença, unicamente, da matriz austenita.

Ensaios de corrosão potenciodinâmico nos mesmos meios estudados variando a velocidade de varredura do potencial a fim de verificar o efeito da cinética de polarização nos dois aços estudados.

8 REFERÊNCIAS

(ABINOX;Corrosão em Aços Inoxidáveis; < https://www.abinox.org.br/site/capacitacao-aprenda-com-especialista-detalhes. >; Acesso em 30 de abril de 2021.)

Allegheny-Lundlum. AL-6XNPLUSTM Alloy Technical Data Blue Sheet, 2002.

ALVES, K.J.B.; FREITAS, V.V.; MARQUES, M.M.; SILVA, M.M.P. Estudo comparativo dos limites de passivação dos aços AISI 304-L e AISI 316-L com ácido nítrico e ácido sulfúrico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 56. 2016, Belém.

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G.. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CARDOSO, Jorge Luiz. Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço super austenítico AL 6XN PLUSTM e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304L, 316L e 317L. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

CHIAVERINI, Vicente. Aços e Ferros Fundidos. 4. Ed. Associação Brasileira de Metais, 1979.

F. PADILHA and P. R. RIOS. *Decomposition of austenitic stainless steels*. ISIJ International. 325-337, April 2002.

GRANDES CONSTRUÇÕES. Brasil perde 4% do PIB com corrosão. Revista Grandes Construções, 1-2, 2017.

J. F. GRUBB, Martensitic stainless steels. Nova York, pp. 667-677, 2000.

KRAVETZ, André Silvestre. Estudo da curva de polarização cíclica da liga de níquel Inconel 625 em solução de NaCl. São Paulo, 2018, 162p.

L. D. C. SILVA e P. MEI. *Aços e ligas especiais*, 2° ed. Sumaré, SP: Blucher,1988.

OLIVEIRA, Paulo César A. de; BERTAZZOLI, Rodnei. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO EM MEIOS DE BAIXA CONDUTIVIDADE: USO DE MICROELETRODOS PARA MINIMIZAR A QUEDA ÔHMICA, São Paulo, v. 4, n. 2, p. 325-329, 2011.

P. RAMÓN S e A. S. C. M. D'OLIVEIRA. *Trincas de solidificação e liquação de aços inoxidáveis superausteníticos aisi 904l soldados por arco elétrico*. Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Curitiba, 2001.

P. W. STEPHEN TAIT. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientistis. ed PairODocs Publications, 1994.

PANOSSIAN, Zehbour; ALMEIDA, Neusvaldo Lira de; OHBA, Marli . Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: IPT, 1993. 2v.

PROAQT; Tratamento Térmico de Envelhecimento; https://www.proaqt.com.br/tratamento-termico-envelhecimento; Acesso em 25 de maio de 2021

R. L. PAUT, et al. A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performace. Materials

Research, vol. 10, pp. 453-460, Oct. 2007.

R. ROMANA. Cinética de formação de fase sigma entre 700°c e 900°c no aço inoxidável superdúplex uns s32750 (saf 2507)

SILVA, Andre Luiz da Costa E.; MEI, Paulo Roberto. Aços e ligas especiais. Edgard Blücher,2006.

SILVA, André Luiz da Costa e; MEI, Paulo Roberto. Aços e ligas especiais. 2. ed. Sumaré, Sp: Edgar Blucher, 2010.

STANSBURY, E. E. Potentiostatic etching. IN: METALS Handbook 9. ed. Metals Park: ASM, Metallography and microstructures, v. 9 p.143-147, 1985.

V. GENTIL, *Corrosão*, 2º ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

www.alleghenyludlum.com/ludlum/pages/products/xq/asp/G.15/qx/ProductLine.html*Stain less Steel - Superaustenitic*, acesso em 02/05/2021