



Universidade Federal do Ceará  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

**Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço super austenítico AL 6XN PLUS™ e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304L, 316L e 317L**

Jorge Luiz Cardoso

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva

Fortaleza  
11 de novembro de 2011



Universidade Federal do Ceará  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

**Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço super austenítico AL 6XN PLUS™ e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304L, 316L e 317L**

Jorge Luiz Cardoso

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em engenharia e ciência de materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em engenharia e ciência de materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva

Fortaleza  
11 de novembro de 2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- C263a Cardoso, Jorge Luiz  
Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço super austenítico AL 6XN PLUS<sup>TM</sup> e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304L, 316L e 317L / Jorge Luiz Cardoso. – 2011.  
94 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2011.  
Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais  
Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva
1. Aço inoxidável ligas – corrosão. 2. Corrosão eletrolítica. 3. Polarização. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JORGE LUIZ CARDOSO

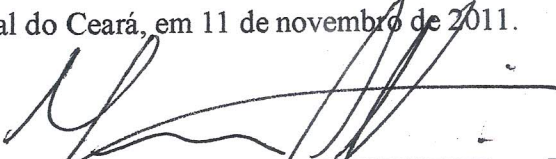
“AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES DO  
AÇO SUPERAUSTENÍTICO AL 6XN PLUS™ E DOS AÇOS INOXIDÁVEIS  
AUSTENÍTICOS DA SÉRIE AISI 304L, 316L E 317L”

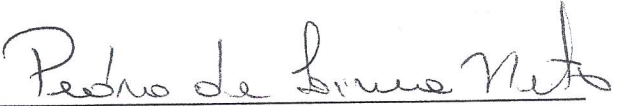
A Comissão de Dissertação composta pelos professores, Marcelo José Gomes da Silva, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Pedro de Lima Neto, da Universidade Federal do Ceará e Idalina Vieira Aoki, da Universidade de São Paulo, considera o candidato:

Aprovado

Não Aprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 11 de novembro de 2011.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva  
Presidente e Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Pedro de Lima Neto  
Membro

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Idalina Vieira Aoki  
Membro

À minha família que é a base de tudo

## AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que me tem concedido na vida.

À toda minha família que sempre me apoiou.

Ao meu orientador professor Dr. Marcelo José Gomes da Silva pela paciência e orientação durante esse trabalho.

À professora Idalina Vieira Aoki e ao professor Pedro de Lima Neto pela disponibilidade na banca examinadora.

A todos os professores do programa, em especial aos professores Lindberg Gonçalves, Vicente Walmick, Hamilton Abreu, Walney Araújo e Ricardo Emílio Ferreira.

Aos colegas do laboratório de Espectroscopia Mössbauer Thiago Ribeiro, Luís Carlos, Iran Silva e em especial ao amigo Oliveira Júnior que me indicou esse mestrado.

À Engesolda, em especial a Higor Jonas e prof. Willys pela ajuda concedida.

Ao bolsista de iniciação científica Alfredo Leão cuja participação nessa pesquisa foi fundamental.

Aos colegas da Metalografia, em especial ao aluno Nathanael Wagner pela ajuda e atenção que sempre me foi dada.

À mestranda em química Amanda Cardoso pelo treinamento dado na parte de eletroquímica.

Aos colegas do laboratório LACAM, em especial ao engenheiro Luís Flávio Gaspar Herculano pela amizade e atenção que sempre me deu.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Corrosão, em especial a Úrsula Cid, Archimedes Fortes, Wilman Italiano e Demontier Vieira pelo companheirismo e idéias trocadas.

Aos colegas Victor Moita e Neuman pela ajuda nas simulações do *Thermo-Calc*.

Ao secretário do programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Lucivaldo de Souza Pereira pela prestatividade durante todo esse período.

À Petrobras pelo financiamento dos equipamentos do Laboratório de Pesquisa em Corrosão dos quais tive acesso.

À empresa norte americana *Allegheny Ludlum Corporation*, em especial ao engenheiro David Hasek por fornecer o aço super austenítico estudado nessa pesquisa.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

As torres de destilação de petróleo sofrem corriqueiramente com problemas relacionados à corrosão devido ao elevado índice de acidez presente no petróleo exigindo uma elevada resistência à corrosão por parte dos equipamentos utilizados. Dentre os materiais empregados na fabricação e revestimento dos equipamentos, destacam-se os aços inoxidáveis austeníticos da série 300. Os aços inoxidáveis austeníticos são largamente utilizados em componentes que operam em faixas de temperaturas elevadas, tais como caldeiras, superaquecedores, reatores químicos e etc. Os aços inoxidáveis super austeníticos, devido ao aumento no teor de cromo e molibdênio se comparado aos aços austeníticos da série 300, apresentam uma excelente resistência à corrosão localizada, principalmente à corrosão por pites que é uma das mais danosas formas de corrosão aos equipamentos fabricados por esses aços. Os aços inoxidáveis super austeníticos têm sido apontados como possíveis substitutos para a série austenítica 300 para aplicações em equipamentos que requerem temperaturas elevadas e em meios agressivos como os encontrados na indústria do petróleo. Objetivando avaliar e comparar a resistência à corrosão por pites do aço comercial inoxidável super austenítico AL 6XN PLUS™ com os aços inoxidáveis austeníticos 304L, 316L e 317L para elevadas temperaturas, amostras desses aços foram submetidas a tratamentos térmicos para as temperaturas de 500, 700 e 900° C por um período de 72 horas. Foram também analisadas as amostras na condição como recebidas. Foram realizados ensaios de polarização cíclica para avaliar e comparar a resistência à corrosão por pites entre os materiais citados utilizando uma solução aquosa de ácido sulfúrico e cloreto de sódio nas concentrações 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl e 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 M NaCl. Os resultados mostraram uma maior suscetibilidade à corrosão por pites no aço 304L. Os aços 316L e 317L apresentaram desempenho intermediário (pites menores à medida que o material tornava-se mais nobre) e também corrosão em frestas. O aço super austenítico AL 6XN PLUS™ mostrou o melhor desempenho em ambos os eletrólitos utilizados. Somente uma amostra do aço super austenítico e em uma condição extrema de temperatura e meio corrosivo mostrou suscetibilidade à corrosão por pites. Esse comportamento é bem desejável na indústria do petróleo.

**Palavras-chave:** aços inoxidáveis austeníticos, corrosão por pites, precipitados, polarização cíclica.



## ABSTRACT

The oil distillation towers routinely suffer problems related to corrosion due to the high level of acidity present in the oil requiring a high resistance to corrosion of the equipment in use. Among the materials used in the manufacturing and coating of equipment, we highlight the Austenitic Stainless Steel of the 300 Series. Austenitic stainless steels are widely used in components for high temperatures, such as boilers, super heaters, chemical reactors, etc. Super austenitic stainless steels, due to their high Cr and Mo content, as compared to regular austenitic types, show a higher resistance to pitting corrosion, which is one of the most harmful forms of localized corrosion. These steels have been pointed as a possible replacement for common austenitic steels for applications at high temperatures and aggressive media, as in the oil industry. In order to evaluate and compare the resistance to pitting corrosion of AL 6XN PLUS™ super austenitic stainless steel commercial with the 304L, 316L and 317L austenitic stainless steels for high temperatures, samples of these steels were subjected to heat treatments at temperatures of 500, 700 and 900 ° C for a period of 72 hours. Samples in the as-received condition were also analyzed. Cyclic polarization tests were performed to evaluate and compare the resistance to pitting corrosion of the materials mentioned using an aqueous solution of sulfuric acid and sodium chloride concentrations in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 M NaCl and 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 M NaCl. The results showed a higher susceptibility to pitting corrosion in the 304L steel. 316L and 317L steels showed intermediate performance (smaller pits as the material became more noble) and crevice corrosion as well. The AL 6XN PLUS™ super austenitic steel showed the best performance in both electrolytes used. Only a sample of the super austenitic steel and in an extreme condition of temperature and corrosive environment showed susceptibility to pitting corrosion. This behavior is very desirable in the oil industry.

**Key-words:** Austenitic stainless steels, pitting corrosion, precipitates, cyclic polarization.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Perspectiva histórica.....	1
1.2	Posicionamento do problema.....	2
1.3	Desafios na seleção de materiais para a indústria petrolífera.....	3
1.4	Objetivos gerais.....	4
1.5	Objetivos específicos.....	4
1.6	Motivação.....	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	Aços inoxidáveis.....	6
2.1.1	Aços inoxidáveis austeníticos.....	6
2.1.2	Aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos.....	8
2.1.3	Aços inoxidáveis super austeníticos.....	10
2.2	Fases deletérias.....	11
2.2.1	Fase sigma ( $\sigma$ ).....	12
2.2.2	Fase Chi ( $\chi$ ).....	15
2.2.3	Fase laves ( $\eta$ ).....	15
2.2.4	Fase Mu ( $\mu$ ).....	15
2.2.5	Carbonetos.....	16
2.3	Corrosão.....	16
2.3.1	Formas de corrosão.....	19
2.3.2	Corrosão por pites.....	20
2.4	Curvas de polarização cíclica.....	22
2.5	Parâmetros eletroquímicos.....	23
2.6	Trabalhos já publicados em relação a aços inoxidáveis austeníticos envolvendo corrosão.....	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1	Materiais.....	27
3.2	Metodologia.....	28
3.2.1	1º Etapa – Estudo termodinâmico das ligas.....	28
3.2.2	2º Etapa – Tratamentos térmicos.....	28
3.2.3	3º Etapa – Preparação metalográfica das amostras.....	29
3.2.4	4º Etapa – Caracterização microestrutural das amostras.....	29
3.2.5	5º etapa - Ensaio eletroquímico de monitoramento.....	29
3.2.6	6º Etapa – Ensaio de polarização cíclica.....	30

3.2.7	7ª Etapa - Caracterização pós-ensaio de polarização cíclica.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1	Estudo termodinâmico das ligas .....	31
4.2	Ensaio de polarização cíclica .....	38
4.3	Caracterização pós-ensaio de polarização cíclica.....	53
5	CONCLUSÃO.....	62
6	ANEXO A - RÉPLICAS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA DOS AÇOS 304L, 316L, 317L E AL 6XN PLUS™.....	64
7	ANEXO B – TABELAS COMPLETAS COM O PERCENTUAL (%) EM MASSA DAS FASES QUANTIFICADAS SEGUNDO SIMULAÇÃO DO <i>THERMO-CALC</i> ®. ....	69
8	BIBLIOGRAFIA.....	74

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de uma torre de refinaria de petróleo ( <a href="http://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/torre-de-fracionamento-de-petroleo-2/">http://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/torre-de-fracionamento-de-petroleo-2/</a> , acesso em 02/11/2010).....	3
Figura 2 – Evolução dos aços inoxidáveis austeníticos a partir do aço austenítico 304 [11].....	9
Figura 3- Comparação da perda de massa do aço AISI 904L com outros tipos de aços inoxidáveis em um meio agressivo de ácido fosfórico [14]. .....	11
Figura 4 - Micrografia óptica do aço AL 6XN mostrando a fase sigma na linha central [17].	13
Figura 5 - Diagrama binário de equilíbrio Fe-Cr [18]. .....	13
Figura 6 - Diagrama de equilíbrio de fases tridimensional para o sistema Fe-Cr-N [18]. .....	14
Figura 7 – Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Fe-Cr-Mo em uma isoterma de 650°C [18]. .....	14
Figura 8 - Ciclo dos metais na natureza [20]. .....	17
Figura 9 - Formas de corrosão [21]. .....	19
Figura 10 - Corrosão por pites em um tubo de aço inoxidável AISI 304 [21]. .....	21
Figura 11 – 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 [21]. .....	22
Figura 12 - Curvas de polarização cíclica. A curva I apresenta uma histerese positiva, enquanto que a curva II apresenta uma histerese negativa [25]. .....	22
Figura 13 – Representação esquemática de um diagrama de Tafel [26]. .....	24
Figura 14 – As quatro regiões de potenciais diferentes com base a susceptibilidade a corrosão por pites [34]. .....	26
Figura 15 - Esquema de uma célula clássica de 3 eletrodos. ....	30
Figura 16 – Diagrama de quantificação de fases para o aço 304L obtido pelo <i>Thermo-Cacl</i> ®. ....	32
Figura 17: Diagrama de quantificação de fases para o aço 316L obtido pelo <i>Thermo-Cacl</i> ®.	32
Figura 18: Diagrama de quantificação de fases para o aço 317L obtido pelo <i>Thermo-Cacl</i> ®.	33
Figura 19: Diagrama de quantificação de fases para o aço AL 6XN PLUS™ obtido pelo <i>Thermo-Cacl</i> ®. ....	33
Figura 20 – Imagem obtida por microscópio óptico com aumento de 100X do aço super austenítico após solubilização. ....	35

Figura 21 – Imagens obtidas por microscópio ótico com aumento de 500X dos aços a) 304L e b) 316L tratados termicamente a 500°C por 72 horas. ....	35
Figura 22 – Imagens obtidas por microscópio ótico com aumento de 500X das fases secundárias reveladas nas superfícies das amostras dos aços a) 304L a 700°C, b) 316L a 700°C, c) 317L a 700°C e d) 317L a 900°C.....	36
Figura 23 – Imagem obtida por microscópio ótico com aumento de 500X das fases secundárias reveladas nos contornos de grão da amostra do aço 316L tratada a 900°C. .	36
Figura 24 – Precipitação de fase sigma no ponto triplo do contorno de grão em um aço inoxidável austenítico 316L tratado a 550°C [42]. ....	37
Figura 25 – Precipitação de fase sigma em um aço super austenítico AL 6XN® tanto nos contornos de grão como no interior do grão [17]. ....	37
Figura 26 – Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas e imersas em um eletrólito de concentração 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5M NaCl....	38
Figura 27 – Curva de polarização cíclica para a amostra do ASA tratada a 500°C durante 14 horas. Eletrólito utilizado nesse ensaio 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2M NaCl. ....	39
Figura 28 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas e imersas em um eletrólito de concentração 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2M NaCl.....	40
Figura 29 – Micrografias das amostras após os ensaios de corrosão: a) ASA a 500°C por 14h no primeiro ensaio e b) ASA 500°C por 72h no segundo ensaio. MEV (250X).....	41
Figura 30 – Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5M NaCl. ...	42
Figura 31 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2M NaCl. ....	43
Figura 32 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do aço 304L tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5M NaCl. ...	44
Figura 33 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do aço 316L tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5M NaCl. ...	45
Figura 34 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do aço 317L tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5M NaCl. ...	46
Figura 35 – Comparação entre as curvas de polarização dos aços estudados. Todas as amostras na condição como recebida imersas em um eletrólito de concentração 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5M NaCl. ....	47
Figura 36 - Comparação entre as curvas de polarização cíclica dos aços estudados para as amostras tratadas a) a 500°C, b) a 700°C e c) a 900°C durante 72 horas. Eletrólito utilizado para esse ensaio de corrosão 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5M NaCl. ....	48
Figura 37 – Formação de MoO <sub>3</sub> no filme passivo de aços inoxidáveis que possuem Mo em sua composição [52]. ....	51

Figura 38 – Micrografias das superfícies das amostras dos aços a) 304L, b) 316L, c) 317L e d) AL 6XN PLUS™ na condição como recebida lixadas até a granulometria de 1200 $\mu\text{m}$ antes dos ensaios de corrosão (Microscopia ótica com aumento de 100X). .....	53
Figura 39 – Micrografias dos aços a) 304L, b) 316L, c) 317L e d) AL 6XN PLUS™ na condição como recebida após ensaio de polarização cíclica. As amostras foram imersas em um eletrólito de concentração 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,5M NaCl (Microscopia ótica com aumento de 100X). .....	54
Figura 40 - Micrografias dos aços a) 304L, b) 316L, c) 317L e d) AL 6XN PLUS™ tratados a 700°C por 72h. As amostras foram imersas em um eletrólito de concentração 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,5M NaCl (Microscopia ótica com aumento de 100X). .....	55
Figura 41 – Pites arredondados na superfície do aço 304L na condição como recebida (Microscopia ótica com aumento de 100X). .....	56
Figura 42 – Frestas na superfície do aço 316L tratado a 700°C (Microscopia ótica com aumento de 100X). .....	57
Figura 43 - Frestas na superfície do aço 317L na condição como recebida (Microscópio ótico com aumento de 100X).....	58
Figura 44 – Curvas de polarização cíclica para o ASA tratado a 700°C combinando fatores de tempo de tratamento térmico e concentração de eletrólito. ....	59
Figura 45 - Pites na superfície do ASA tratado a 700°C durante 72 horas (Microscópio ótico com aumento de 100X).....	59
Figura 46 – Pite na superfície do ASA tratado a 700°C durante 72 horas (MEV com aumento de 16000X). .....	60
Figura 47 – Corrosão intergranular na superfície do ASA tratado a 700°C durante 72 horas (MEV com aumento de 2000X). .....	61
Figura 48 – Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o aço 304L. Eletrólito utilizado 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,5M NaCl.....	64
Figura 49 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o aço 316L. Eletrólito utilizado 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,5M NaCl.....	64
Figura 50 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o aço 317L. Eletrólito utilizado 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,5M NaCl.....	65
Figura 51 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,5M NaCl.....	65
Figura 52 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração 1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 2M NaCl.....	66
Figura 53 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,5M NaCl.....	66
Figura 54 - Réplica do ensaio de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração 1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 2M NaCl (somente para as amostras tratadas termicamente). .....	67

- Figura 55 - Segunda réplica do ensaio de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$  (somente para a amostra com pite)..... 67
- Figura 56 – Terceira réplica do ensaio de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$  (somente para a amostra com pite)..... 68
- Figura 57 – Quarta réplica do ensaio de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$  (somente para a amostra com pite). ..... 68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição (em % de peso) do padrão de aços inoxidáveis austeníticos (Adaptado [10]).	8
Tabela 2 - Essa tabela mostra as fases intermetálicas e os tipos de aços em que elas se precipitam, assim como seus parâmetros cristalográficos (Adaptado [3]).	12
Tabela 3 - Tabela com os parâmetros cristalográficos dos principais carbonetos presentes em ASAs (Adaptado [3]).	16
Tabela 4 - Característica da corrosão eletroquímica e da corrosão química [20].	18
Tabela 5- Composição nominal do aço super austenítico AL 6XN PLUS em % m/m [13].	27
Tabela 6 – Composição da série austenítica AISI 300.	27
Tabela 7 - PRE das ligas investigadas calculadas pela equação 1.	27
Tabela 8 – Temperaturas de solubilização das ligas estudadas segundo <i>Thermo Calc</i> ®.	31
Tabela 9 – Percentual (%) em massa de duas fases secundárias segundo simulação do <i>Thermo-Calc</i> ®.	34
Tabela 10 – Potenciais de corrosão, de passivação e de pite para os aços imersos no eletrólito 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5M NaCl. Os potenciais estão medidos em relação ao eletrodo de referencia Ag/AgCl.	49
Tabela 11 – Relação entre os teores de Cr, Mo e Ni e os valores médios das áreas de histerese para cada aço estudado.	50
Tabela 12 – Densidade corrente de corrosão para os aços estudados.	52
Tabela 13 – Valores médios dos diâmetros e áreas para os pites e frestas das ligas estudadas.	61
Tabela 14 – Percentual (%) em massa das fases simuladas para o aço 304L.	69
Tabela 15 - Percentual (%) em massa das fases simuladas para o aço 316L.	70
Tabela 16 - Percentual (%) em massa das fases simuladas para o aço 317L.	71
Tabela 17 - Percentual (%) em massa das fases simuladas para o aço AL 6XN PLUS™.	72



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Perspectiva histórica

Os materiais têm, desde os primórdios, desempenhado um importante papel na história da humanidade. O desenvolvimento das sociedades está intimamente relacionado à produção e manipulação de materiais para diversos fins. Historicamente, em relação aos materiais, as sociedades antigas foram divididas em Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro cujas datas aproximadas são 2,5 milhões de anos A.C, 3.500 A.C e 1.000 A.C, respectivamente [1].

Com o surgimento da idade dos metais, o homem descobriu técnicas para a produção de materiais metálicos com propriedades superiores aos materiais já existentes na época (pedra, madeira, argila, etc). Dessa forma, o homem aprendeu a selecionar materiais que exigiam maior resistência para um determinado fim, característica ainda presente na idade contemporânea.

Com a revolução industrial iniciada na Inglaterra no século XVIII, a produção de ferro foi ainda mais significativa para a humanidade. A descoberta do aço em 1856 possibilitou um grande avanço nas indústrias, pois o aço é mais resistente que o ferro fundido e pode ser produzido em grandes quantidades.

A história dos aços inoxidáveis começa em 1912, quando o inglês Harry Bearly ao tentar realizar uma observação metalográfica em uma liga Fe-Cr (13%) verificou que a liga fabricada resistia a maior parte dos reagentes que se utilizavam na época em metalografia. Devido a esse fato, Bearly deu o nome a essa liga de “*stainless steel*” que ao pé da letra quer dizer “aço sem mancha”[2].

Um ano mais tarde na Alemanha, Eduard Maurer estudou uma liga Fe-Cr que, além de conter os elementos da liga estudada por Bearly, continha 8% de Ni. Ele observou que a liga resistira muito bem à vapores agressivos do laboratório onde trabalhava. Hoje sabemos que os aços descobertos por eles eram, respectivamente, nossos conhecidos AISI 420 (martensítico) e o AISI 302 (austenítico) [2].

Atualmente os aços inoxidáveis devem seu desenvolvimento principalmente em função da indústria petrolífera e de celulose e papel.

## 1.2 Posicionamento do problema

Na indústria do petróleo, são realizadas uma série de operações nos processos de separação dos derivados do petróleo. Como exemplo podemos citar: produção, transporte, destilação, craqueamento, etc. O processo de destilação é, praticamente, o coração da indústria de refino. Os diversos produtos derivados desse processo são destilados levando em conta a temperatura em função da quantidade de carbono nos produtos finais, conforme o esquema mostrado na Figura 1.

O petróleo cru tem alto poder corrosivo devido às substâncias encontradas no mesmo, tais como ácidos orgânicos, cloretos e etc. Isso requer materiais cada vez mais resistentes às diversas formas de corrosão que podem ocorrer nas torres de destilação de petróleo, tais como corrosão por  $H_2S$ , corrosão por  $CO_2$ , corrosão sob tensão fraturante, corrosão localizada (frestas e pites).

Ao se trabalhar com ligas metálicas em altas temperaturas, há a precipitação de fases deletérias que podem comprometer o desempenho mecânico e a resistência à corrosão dos mesmos [3]. Sendo o petróleo um meio muito agressivo às ligas metálicas, as refinarias enfrentam corriqueiramente problemas relacionados à corrosão dos aços utilizados devido às temperaturas exigidas no processo de refino do mesmo, causando inúmeros prejuízos.

Como a corrosão metálica é praticamente inevitável, o que se busca atualmente são materiais que possam resistir por maiores períodos de tempo ao processo corrosivo de tal forma que aumente o intervalo de tempo de manutenção e substituição das torres de destilação. Estudar novos materiais, testar sua resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas podem auxiliar nessa busca incessante na melhoria da qualidade das refinarias.

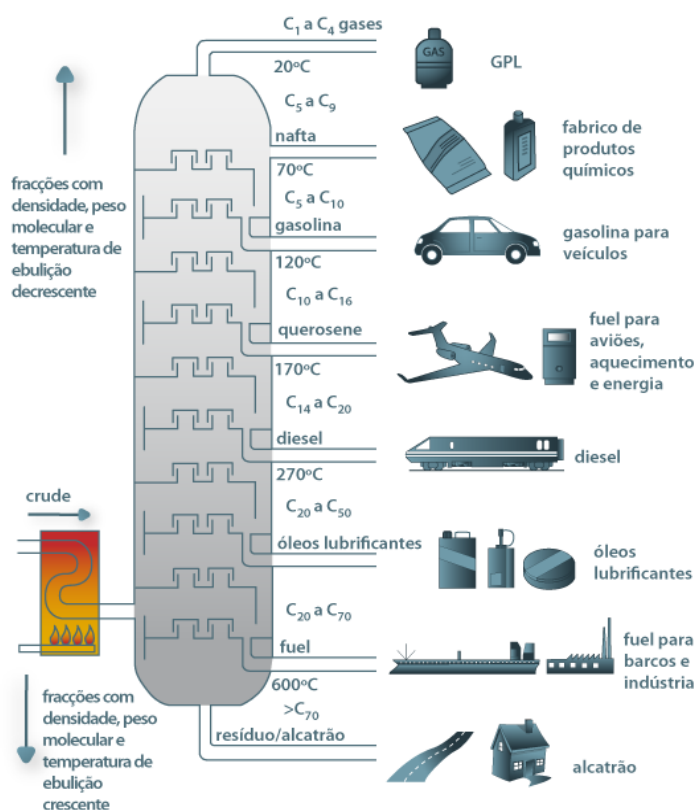


Figura 1 – Esquema de uma torre de refinação de petróleo (<http://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-presal/torre-de-fracionamento-de-petroleo-2/>, acesso em 02/11/2010).

### 1.3 Desafios na seleção de materiais para a indústria petrolífera

A corrosão por pites é uma forma agressiva e extremamente danosa às torres de destilação, pois um único pite pode vir a causar a perfuração completa de uma parede da torre e causar falha geral no sistema de tubulações paralisando a unidade produtora. Entender essa forma de corrosão e selecionar materiais mais resistentes tem sido um desafio para a indústria do petróleo.

Dependendo da faixa de temperatura utilizada na indústria petrolífera, pode haver a precipitação de fases deletérias nos metais comprometendo o desempenho dos mesmos. Uma das alternativas de aperfeiçoar esses materiais é aumentar o teor de elementos de liga tais como cromo e molibdênio que garantem maior resistência à corrosão localizada [3]. O desenvolvimento de novas ligas assim como o estudo de suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão pode levar a um leque maior de opções quanto à seleção de materiais para a indústria do petróleo.

## 1.4 Objetivos gerais

Esse trabalho visa investigar e comparar através de ensaios de polarização cíclica a resistência à corrosão por pites do aço inoxidável austenítico AL 6XN PLUS™ e da série austenítica AISI 304L, 316L e 317L, assim como sua microestrutura na faixa de temperatura entre 500 a 900°C.

## 1.5 Objetivos específicos

- Avaliar a influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico na resistência à corrosão por pites dos aços estudados;
- Verificar a influência dos elementos de liga cromo e molibdênio na resistência à corrosão por pites;
- Avaliar a viabilidade do aço super austenítico AL 6XN PLUS™ como provável substituto da série austenítica 300 para a indústria do petróleo.

## 1.6 Motivação

As torres de destilação de petróleo foram inicialmente projetadas para processar petróleos leves (baixo índice de acidez). Com a necessidade de se processar petróleo pesado (alto índice de acidez), começaram a surgir severos problemas de corrosão nas torres de destilação relacionados à presença de substâncias corrosivas no petróleo, tais como ácidos clorídricos, ácidos naftênicos, gás sulfídrico, enxofre. Essas substâncias processadas a altas temperaturas ativam vários processos corrosivos. O presente desafio tem sido a busca por materiais mais resistentes que atendam as necessidades para a indústria do petróleo [4].

Os aços mais comercializados no mundo todo são os aços austeníticos da série 300. Alguns aços dessa série têm sido apontados como de melhor desempenho em aplicações nas unidades de refino por terem molibdênio em teor suficiente (como os aços austeníticos 316 e 317) para aumentar a resistência à corrosão naftênica, por pites e etc. Em relação à corrosão em meios contendo cloreto, é desejável a utilização de aços com considerável índice de resistência à corrosão por pites, pois essa forma de corrosão é muito prejudicial aos equipamentos e torres de destilação.

Os aços super austeníticos também já são utilizados em equipamentos que requerem elevadas temperaturas podendo ser futuramente, os substitutos da série austenítica 300 em algumas aplicações.

Economicamente, em relação ao custo x benefício, os aços inoxidáveis são, em muitos casos, a melhor opção para o revestimento de equipamentos, pois possuem baixo custo de manutenção e melhor performance em meios corrosivos, o que pode representar um aumento no tempo de operação da torre de destilação, aumentando o intervalo de tempo de parada para reposições. Isso representa uma redução no custo associado à manutenção e aumento na segurança operacional.

Em relação à questão ambiental, são ecologicamente corretos, pois são recicláveis e possuem maior durabilidade. O uso de materiais que garantam a integridade do meio ambiente é também um papel ecológico. A corrosão por pites pode causar vazamento de substâncias prejudiciais ao meio ambiente como gases, óleo o que pode acarretar em impactos ambientais.

Estudar e compreender o processo de corrosão por pites em aços inoxidáveis austeníticos pode auxiliar na prevenção de transtornos causados pela corrosão localizada e também reduzir custos com materiais para reposição, mão de obra e etc.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Aços inoxidáveis**

São considerados aços inoxidáveis os aços com teor de cromo superior a 12%, pois a adição desse elemento aumenta a resistência à oxidação e à corrosão pela formação de filmes finos de óxido de cromo na superfície dos aços que isola o substrato metálico dos meios oxidantes [5]. São também definidos como sendo ligas de ferro e cromo, podendo conter também outros elementos de liga como o níquel e o molibdênio e outros elementos que apresentam propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns [5]. Devido a sua resistência à corrosão, esses aços desempenham um papel importante na engenharia. Também possuem propriedades mecânicas a temperaturas elevadas (no caso dos inoxidáveis austeníticos), o que faz com que os aços inoxidáveis tenham grande aplicação industrial [5].

A resistência à corrosão nos aços inoxidáveis está associada ao fenômeno de passivação, que consiste na formação de uma camada de óxidos mistos (dos elementos Fe, Cr e de outros elementos de liga), assim como da dissolução dessa camada no meio corrosivo. A formação dessa camada (ou não), sua impermeabilidade assim como a sua taxa de dissolução no meio corrosivo controlarão a resistência à corrosão do material no meio agressivo considerado [5].

A expressão aço inoxidável nos dá uma idéia errônea de um material que não se destrói em meios agressivos. Na verdade, esse tipo de aço é mais resistente à corrosão em meios agressivos em relação à outra classe de aços. Os aços inoxidáveis são classificados em relação a sua microestrutura. As principais classes são: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex e endurecidos por precipitação [5].

#### **2.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos**

Os aços inoxidáveis austeníticos foram inicialmente desenvolvidos em Essen, Alemanha, no início do século XX [3]. Desempenham um papel muito importante no mundo moderno por corresponderem à maior parte da produção mundial de aços inoxidáveis [6]. Sua popularidade se dá devido a sua alta resistência à corrosão. Essa característica se dá devido à

formação de um filme passivo de óxido de cromo. No entanto, suas características mecânicas são relativamente baixas [7].

Os aços inoxidáveis austeníticos<sup>1</sup> são não magnéticos de estrutura cúbica de face centrada (CFC) e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. São muito dúcteis e apresentam excelente soldabilidade. Podem ser classificados em austeníticos estáveis (os que retêm estruturas austenítica mesmo após uma deformação a frio considerável) e austeníticos metaestáveis (os que transformam a estrutura para martensítica ou acicular, quando sujeitas à deformação a frio) [5].

Constituem uma família com amplas aplicações, tais como: na indústria química, alimentícia, farmacêutica, biotecnologia, bioengenharia e nuclear. Também são utilizados em talheres, baixelas, pias, revestimentos de elevadores e outras aplicações.

Em determinados meios, principalmente os que contêm íons cloretos, esses aços são suscetíveis a uma forma de corrosão localizada chamada de corrosão por pites. A adição de elementos de liga como o molibdênio tem o papel de reduzir a suscetibilidade a essa forma de corrosão, pois esse elemento incorpora-se ao filme passivo através de óxidos complexos e diferentes estados de oxidação [3]. O elemento molibdênio também melhora as ligações químicas do filme passivo através da formação de molibdatos [8], aumenta a espessura do mesmo e diminui os sítios ativos onde a formação de pites pode ocorrer [9].

A Tabela 1 mostra a composição padrão para a série austenítica classificados de acordo com a *American Iron and Steel Institute* (AISI) [3].

---

<sup>1</sup> Curiosidade: o termo austenita é uma homenagem ao metalúrgico inglês Sir, William Chandler Roberts-Austen (1843-1902).

Tabela 1 - Composição (em % de peso) do padrão de aços inoxidáveis austeníticos (Adaptado [10]).

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	-	0.25	-
AISI 202	S20200	≤0.15	7.50-10.0	≤1.00	17.00-19.00	4.0-6.0	-	0.25	-
AISI 205	S20500	0.12-0.25	14.0-15.5	≤1.00	16.50-18.00	1.0-1.75	-	0.32-0.40	-
AISI 301	S30100	≤0.15	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	6.0-8.0	-	-	-
AISI 302	S30200	≤0.15	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	8.0-10.0	-	-	-
AISI 303	S30300	≤0.15	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	8.0-10.0	0.6	-	-
AISI 304	S30400	≤0.08	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	8.0-10.5	-	-	-
AISI 304H	S30409	0.04-0.10	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	8.0-10.5	-	-	-
AISI 304L	S30403	≤0.03	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	8.0-12.0	-	-	-
AISI 304N	S30400	≤0.08	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	8.0-10.5	-	0.10-0.16	-
AISI 304LN	S30451	≤0.03	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	8.0-12.0	-	0.10-0.16	-
AISI 308	S30800	≤0.08	≤2.00	≤1.00	19.00-21.00	10.0-12.0	-	-	-
AISI 309	S30900	≤0.20	≤2.00	≤1.00	22.00-24.00	12.0-15.0	-	-	-
AISI 310	S31000	≤0.25	≤2.00	≤1.00	24.00-26.00	19.0-22.0	-	-	-
AISI 316	S31600	≤0.08	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	10.0-14.0	2.0-3.0	-	-
AISI 316H	S31609	≤0.08	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	10.0-14.0	2.0-3.0	-	-
AISI 316L	S31603	≤0.03	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	10.0-14.0	2.0-3.0	-	-
AISI 316LN	S31653	≤0.03	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	10.0-14.0	2.0-3.0	0.10-0.16	-
AISI 316N	S31651	≤0.08	≤2.00	≤1.00	16.00-18.00	10.0-14.0	2.0-3.0	0.10-0.16	-
AISI 317	S31700	≤0.08	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	11.0-15.0	3.0-4.0	-	-
AISI 317L	S31703	≤0.03	≤2.00	≤1.00	18.00-20.00	11.0-15.0	3.0-4.0	-	-
AISI 321	S32100	≤0.08	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	9.0-12.0	-	-	Ti≥5 x %C
AISI 321H	S32109	0.04-0.10	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	9.0-12.0	-	-	Ti≥5 x %C
AISI 347	S34700	≤0.08	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	9.0-13.0	-	-	Nb≥10 x %C
AISI 347H	S34709	0.04-0.10	≤2.00	≤1.00	17.00-19.00	9.0-13.0	-	-	1.0≥Nb≥10 x %C
654 SMO®	S32654	≤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

## 2.1.2 Aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos combinam propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão que os tornam excelentes candidatos para a aplicação no processo de refino do petróleo. A partir do aço inoxidável austenítico 304 surgiram os demais aços austeníticos conforme o esquema da Figura 2. O esquema mostra que os aços austeníticos 316 e 317 são derivados do aço austenítico 304 pelo acréscimo de molibdênio para melhorar à resistência à corrosão por pites. Esses são muito utilizados em componentes de refinaria de petróleo.



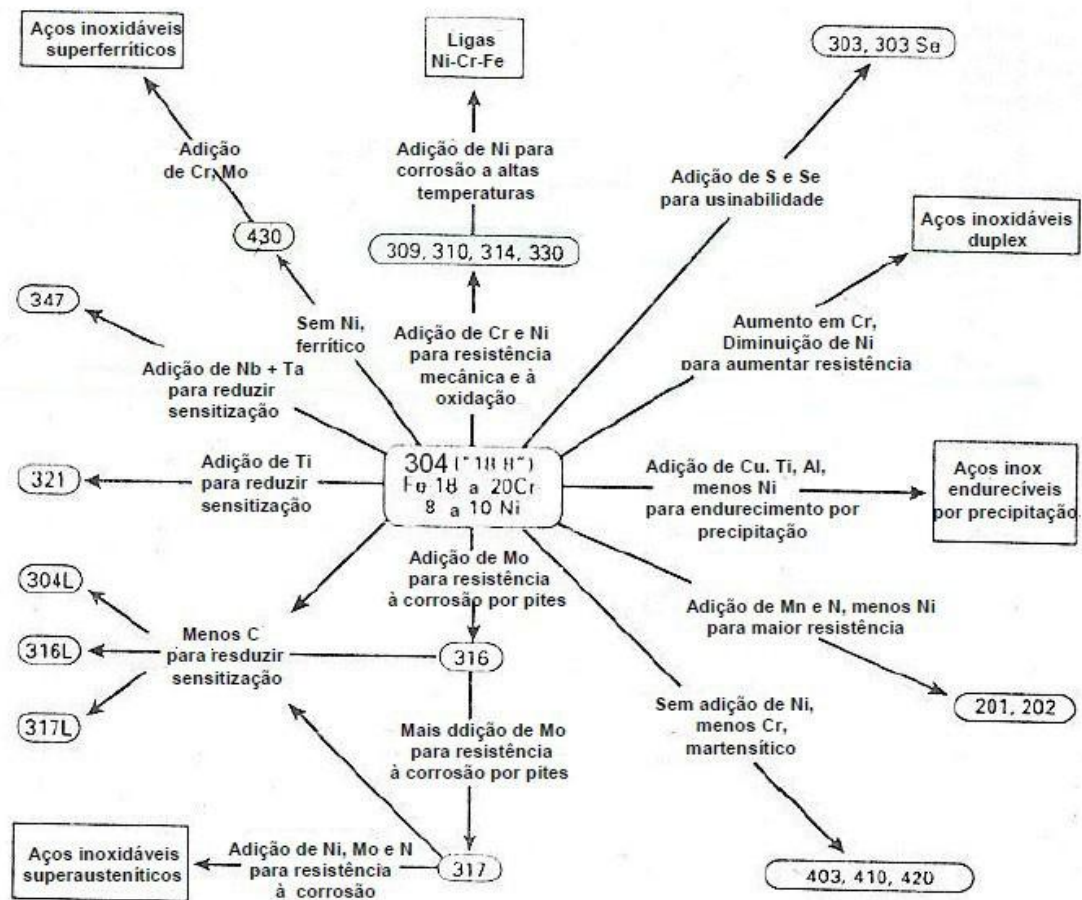


Figura 2 – Evolução dos aços inoxidáveis austeníticos a partir do aço austenítico 304 [11].

Dentre as principais aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300 podemos citar:

#### AISI 304L

Utilizados em utensílios domésticos, fins estruturais, equipamentos para indústria química e naval, indústria farmacêutica, indústria têxtil, indústria de papel e celulose, refinaria de petróleo, permutadores de calor, válvulas e peças de tubulações, indústria frigorífica, instalações criogênicas, tanques de fermentação de cerveja, equipamentos para refino de produtos de milho, equipamentos para laticínios, cúpula para casa de reator de usina nuclear, tubos de vapor, equipamentos e recipientes para usinas nucleares, peças para depósito de algumas bebidas carbonatadas, condutores descendentes de águas pluviais, carros ferroviários, calhas entre outros [2].

### AISI 316L

Este aço é destinado à fabricação de peças que exigem alta resistência à corrosão, tais como válvulas, tubos, recipientes, equipamentos hospitalares e farmacêuticos, peças para a indústria química, petrolífera, têxtil, de laticíneos, frigorífica, de tintas, etc. É indicado para a utilização em ambientes onde exista o ataque de substâncias corrosivas, tais como ácidos sulfúricos, ácidos sulfurosos, banhos clorados, soluções alcalinas, soluções salinas, etc [2].

### AISI 317L

Este aço é utilizado em equipamentos para fábrica de tintas, equipamentos de secagem e etc [2].

Obs: 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 ( $C \leq 0,03$ ) minimizando assim a sensitização do material.

### 2.1.3 Aços inoxidáveis super austeníticos

Os aços inoxidáveis super austeníticos são derivados do aço inoxidável austenítico 317 através do aumento no teor de níquel, molibdênio e nitrogênio para aumentar ainda mais a resistência à corrosão, conforme o esquema da Figura 2. Espera-se que essa nova classe de aços tenha melhor desempenho em relação à corrosão do que os aços inoxidáveis austeníticos da série 300. Os aços inoxidáveis super austeníticos já são hoje utilizados em componentes que requerem elevadas temperaturas, tais como caldeiras, super aquecedores, reatores químicos. O aço comercial super austenítico AL 6XN PLUS™ é uma versão melhorada da liga AL 6XN® e surge como uma nova alternativa otimizada no processo de resistência à corrosão [12]. É utilizado em controle de poluição, na indústria farmacêutica, cervejaria e Indústria do Petróleo [13]. São também empregados em meios sulfurosos, fosfóricos, hidrocloreos, na indústria de fertilizantes, instalações *offshore*, indústria química e petroquímica, assim como também na produção de papel e celulose. Sua composição contém uma maior concentração dos elementos de liga (Cr, Mo e N) que promovem a resistência à corrosão. São também conhecidos por terem até 6% em peso de molibdênio. Já o teor de ferro fica em torno de 50% [3]. Os teores de elementos de liga conferem aos aços super austeníticos um bom desempenho na resistência à corrosão localizada quando comparados a outros tipos de aços inoxidáveis.

Para efeito de ilustração, a Figura 3 mostra a superioridade de um aço super austenítico (AISI 904L) em relação a outros tipos de aços inoxidáveis.

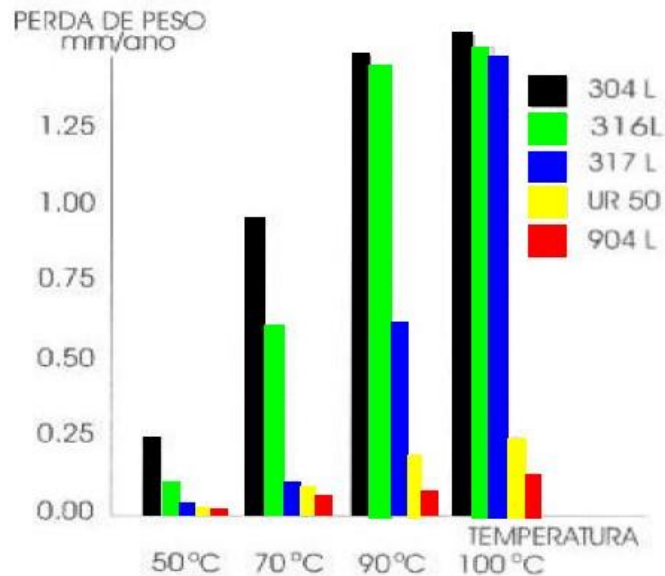


Figura 3- Comparação da perda de massa do aço AISI 904L com outros tipos de aços inoxidáveis em um meio agressivo de ácido fosfórico [14].

Como pode ser visto na Figura 3, o aço super austenítico 904L de composição nominal (% em massa) C = 0,020; Cr = 19-23; Mo = 4-5; Ni = 23-28; N = 0,10 apresenta a menor perda de massa no meio agressivo considerado para várias faixas de temperatura diferentes. Isso comprova sua superioridade em relação aos demais aços do mesmo experimento e sob as mesmas condições.

## 2.2 Fases deletérias

As três principais fases intermetálicas encontradas em aços inoxidáveis austeníticos são: fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ) e a fase laves ( $\eta$ ), além de outras fases intermetálicas e carbonetos que podem surgir [3]. A precipitação dessas fases na austenita está geralmente associada ao empobrecimento da matriz em relação aos elementos de liga como o molibdênio, cromo, nióbio assim como perda de propriedades mecânicas (ductibilidade) e perda de resistência à corrosão [3].

A Tabela 2 traz um resumo das principais fases intermetálicas formadas em aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 2 - Essa tabela mostra as fases intermetálicas e os tipos de aços em que elas se precipitam, assim como seus parâmetros cristalográficos (Adaptado [3]).

Fase	Célula unitária	Átomos/célula	Parâmetros de rede (nm)	Composição	Ocorrência
Sigma ( $\sigma$ )	tcc	30	a = 0,87-0,92; c = 0,4554-0,48	(Fe,Ni) <sub>x</sub> (Cr,Mo) <sub>y</sub>	AISI: 304, 304L, 316, 316L, 321, 347
Chi ( $\chi$ )	ccc	58	a = 0,881-0,895	(Fe,Ni) <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	AISI: 316, 316L, 321
Laves ( $\eta$ )	hex.	12	a = 0,473-0,483; c = 0,772-0,786	Fe <sub>2</sub> Mo; Fe <sub>2</sub> Nb; FeTa; Fe <sub>2</sub> Ti; Fe <sub>2</sub> W	AISI: 316, 316L, 321, 347
G	ccc	116	a = 1,115-1,120	Ni <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> ; Ni <sub>16</sub> Ti <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> ; (Ni,Fe,Cr) <sub>16</sub> (Nb,Ti) <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>	AISI: 308, 310S, 329, Fe-20Cr-25Ni-Nb
R	hex.	53 (159)	a = 1,090; c = 1,934	Fe <sub>22</sub> Mo <sub>18</sub> Cr <sub>13</sub> ; (Fe,Ni) <sub>10</sub> Cr <sub>5</sub> Mo <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Duplex Fe-22Cr-8Ni-3Mo; Superaustenítico UNSS32654; Maraging Fe-12Cr-9Ni-4Mo
Mu ( $\mu$ )	Romboédrica	13	a = 0,4762; c = 2,5015	(Fe,Co) <sub>7</sub> (Mo,W) <sub>6</sub> ; (Cr,Fe) <sub>7</sub> (Mo) <sub>2</sub> (Cr,Fe,Mo) <sub>4</sub>	Fe-17Cr-14Ni-6W; Fe-15Cr-40Ni-4W-2Mo-Al-Ti
$\gamma'$	cfc	4	a = 0,3565-0,3601	(Ni,Co,Fe,Cr) <sub>3</sub> (Al,Ti)	Iconel 800 e liga A-286
$\gamma''$	tcc	8	a = 0,3624; c = 7406	Ni <sub>3</sub> Nb	Iconel 718
$\eta$	hex.	8	a = 0,5109; c = 0,8299	Ni <sub>3</sub> Ti	Iconel 800 superenvelhecido A-286
$\delta$	Ortorombica	8	a = 0,5116; b = 0,4259; c = 0,4565	Ni <sub>3</sub> Nb	Iconel 718 superenvelhecido

### 2.2.1 Fase sigma ( $\sigma$ )

A fase sigma é talvez a fase mais indesejável em aços austeníticos e por esse motivo, a mais estudada. É um composto intermetálico, de célula unitária tetragonal (tcc), duro e não magnético [15]. A precipitação dessa fase é um problema sério quando se usa aços austeníticos em elevadas temperaturas, pois essa fase é rica em importantes elementos de liga como o cromo e molibdênio. Esses elementos são retirados da matriz austenítica e precipitados nos contornos de grão deixando a matriz austenítica empobrecida.

A fase sigma aparece em vários sistemas binários, ternários e quaternários tais como Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V, Fe-Mn, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Mn e Fe-Cr-Ni-Mo. Sua precipitação em aços inoxidáveis austeníticos ocorre entre 550 e 900°C. Sua composição para aços austeníticos pode ser escrita como (Fe,Ni)<sub>3</sub>(Cr,Mo)<sub>2</sub>. Alguns elementos de liga tais como cromo, manganês, molibdênio, tantálio, tungstênio, vanádio, silício, titânio e nióbio facilitam a precipitação da fase sigma [3]. Já elementos como níquel, cobalto, alumínio, carbono e nitrogênio dificultam sua precipitação. A cinética de precipitação dessa fase é muito lenta podendo levar dias ou semanas para ocorrer. Há três motivos para isso ocorrer: (I) carbono e nitrogênio são insolúveis na fase sigma, fazendo com que essa fase só apareça depois da precipitação de carbonetos e nitretos deixando a matriz empobrecida desses elementos (C e N); (II) a estrutura cristalina da fase é complexa e bem diferente da estrutura da austenita e (III) a fase é muito rica em elementos de liga exigindo tempos de difusão

prolongado [3]. Além disso, a taxa de precipitação da fase sigma na ferrita é 100 vezes mais rápido do que na austenita [16].

A Figura 4 mostra a fase sigma precipitada em um aço super austenítico AL 6XN™. Pode-se ver a fase sigma precipitada de forma transgranular na matriz austenítica.

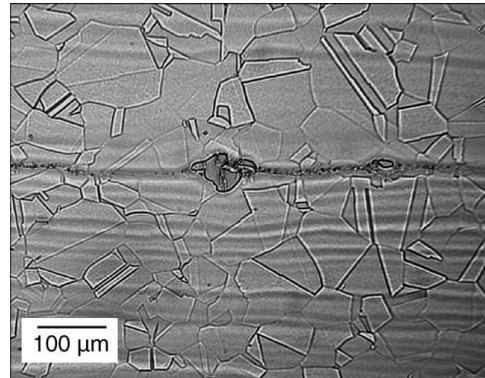


Figura 4 - Micrografia óptica do aço AL 6XN mostrando a fase sigma na linha central [17].

Os diagramas de equilíbrio de fases representados na Figura 5, Figura 6 e Figura 7 mostram o intervalo de temperatura na qual a fase sigma se forma em função dos teores de elementos de liga.

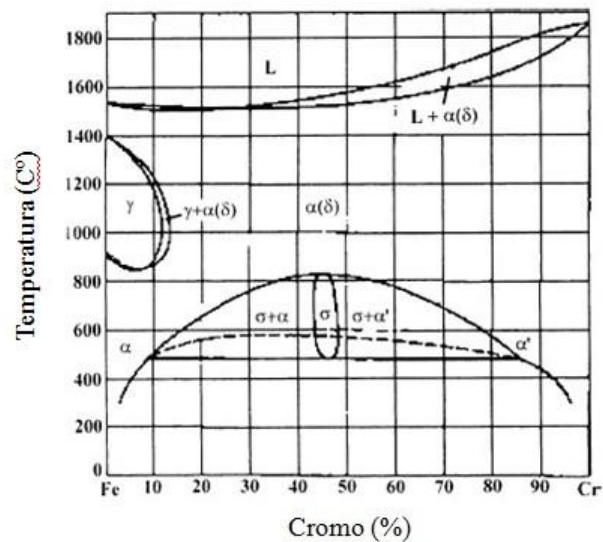


Figura 5 - Diagrama binário de equilíbrio Fe-Cr [18].

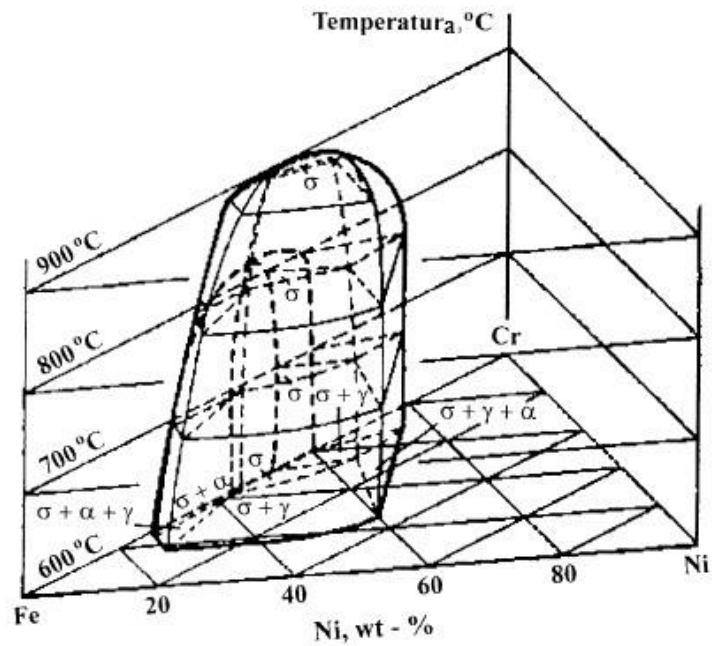


Figura 6 - Diagrama de equilíbrio de fases tridimensional para o sistema Fe-Cr-N [18].

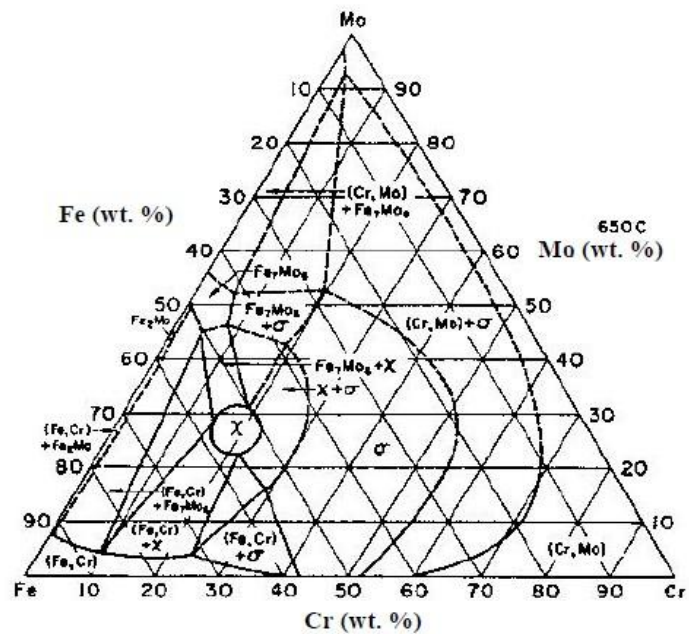


Figura 7 – Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Fe-Cr-Mo em uma isoterma de 650°C [18].

Esses diagramas são complexos e mostram uma variedade de fases em equilíbrio em função da composição e temperatura. Em todos pode ser visto a fase sigma em

equilíbrio com outras fases para uma determinada faixa de temperatura. O ferro poderá estar presente na forma de ferrita ( $\alpha$ ), austenita ( $\gamma$ ) ou mistura delas.

No diagrama da Figura 5 observa-se o cromo como estabilizador da ferrita ( $\alpha$ ). Sua presença tende a diminuir o campo austenítico. No diagrama da Figura 6 observa-se a presença de três fases sólidas: austenita, ferrita e a fase sigma. A fase sigma estará presente para temperaturas entre 600 a 900°C. No diagrama da Figura 6, além da fase sigma observa-se também a presença da fase chi ( $\chi$ ). Essa fase não é encontrada em diagramas binários, mas é frequente a sua presença durante o envelhecimento de aços inoxidáveis que contenham molibdênio [3].

### 2.2.2 Fase Chi ( $\chi$ )

Essa fase de estrutura CCC surge somente na presença de Mo e Ti na liga metálica [19]. Ela pode surgir em aços austeníticos, ferríticos e duplex. Sua cinética de precipitação é menor que o da fase sigma [19]. A precipitação da fase Chi está associada a efeitos negativos relacionados à corrosão e às propriedades mecânicas. A fase Chi aparece somente no sistema Fe-Cr-Mo (como pode ser visto no diagrama de fases da Figura 7) e nos sistemas Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti. Ao contrário da fase sigma, a fase Chi pode dissolver o carboneto e formar-se nos contornos de maclas coerentes e incoerentes assim como nas discordâncias [19].

### 2.2.3 Fase laves ( $\eta$ )

Essa fase tem estrutura hexagonal e composição química do tipo  $A_2B$  que pode ser  $Fe_2Mo$ ,  $Fe_2Nb$ ,  $Fe_2Ti$  ou combinação das três [2]. Pode ser encontrada no aço AISI 316 com teores de molibdênio entre 2 e 3% tendo estabilidade abaixo de 815°C [19].

### 2.2.4 Fase Mu ( $\mu$ )

A fase Mu ( $\mu$ ) tem estrutura romboédrica e surge em diagramas Fe-Cr-Mo e Fe-Cr-W. Essa fase promove um aumento da resistência à fluência caso a liga metálica tenha teores de W acima de 5% [3].

### 2.2.5 Carbonetos

São precipitados que apresentam fórmula química do tipo  $M_x C_y$  onde M é o metal considerado na precipitação. Estes precipitados diferem na composição química, na estrutura cristalina e na sua distribuição na matriz metálica.

Há vários tipos de carbonetos, dentre estes, um merece destaque. Trata-se do carboneto do tipo  $M_{23}C_6$  que se precipita em praticamente todos os aços inoxidáveis de estrutura CFC, fazendo diminuir o teor de cromo, que é retirado da matriz e precipitado nos contornos de grão em um fenômeno chamado de sensitização. Isso diminui a resistência à corrosão da liga metálica [3].

A Tabela 3 resume os parâmetros cristalográficos dos principais carbonetos encontrados em ASAs.

Tabela 3 - Tabela com os parâmetros cristalográficos dos principais carbonetos presentes em ASAs (Adaptado [3]).

Carboneto	Célula unitária	Átomos/célula	Parâmetros de rede (nm)	Principais elementos metálicos	Ocorrência
$M_{23}C_6$	cfc	116	a = 1,057-1,068	Cr, Fe, Mo, Ni	Praticamente todos os aços inoxidáveis
MC	cfc ordenada	8	a = 0,4131-0,4698	Ti, Nb, V, e/ ou Zr	AISI:321, 347
$M_6C$	cfc	112	a = 1,085-1,128	Fe, Mo, Cr	AISI: 316, 316L
$M_7C_3$	pseudo-hexagonal	40	a = 0,6928-0,6963; c = 0,4541-0,4511	Cr, Fe	HH: 40, HK 40, HP 40

### 2.3 Corrosão

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 [20].

Pode ocorrer em diversos tipos de materiais (metálicos, cerâmicos, polímeros), porém é mais comum ocorrer em materiais metálicos, tais como as ligas metálicas.

No caso dos metais, a corrosão também pode ser definida como sendo a perda de massa devido à retirada de elétrons do metal que está sendo corroído. Também pode ser



definido como um processo de oxirredução, onde o metal que se oxida (perde elétrons) é o que sofre a corrosão [21].

No processo de corrosão, os metais reagem com os elementos não-metálicos presentes no meio (oxigênio, enxofre, etc.) produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Daí, conclui-se que, nestes casos, a corrosão corresponde ao inverso do processo metalúrgico, sendo ilustrado na Figura 8 [20].

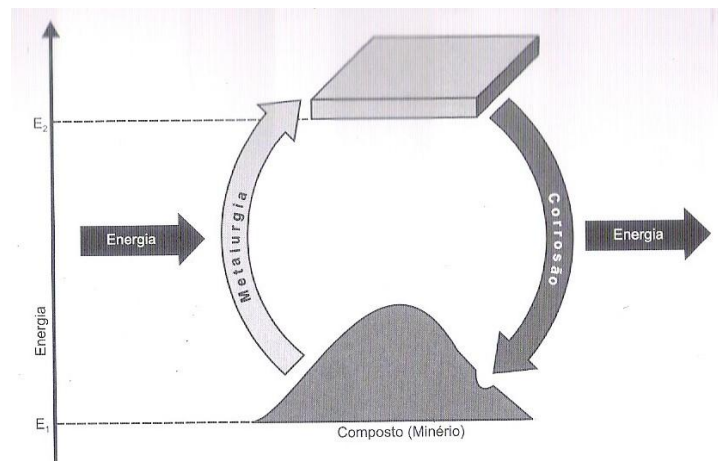


Figura 8 - Ciclo dos metais na natureza [20].

A Figura 8 mostra que os metais sofrem corrosão na tentativa de regressarem ao minério do qual foram retirados, pois é neste estado que sua energia livre é mínima (argumento termodinâmico).

Os processos corrosivos podem ser classificados em dois grupos, dependendo do tipo de ação do meio corrosivo.

- Corrosão eletroquímica
- Corrosão química

A Tabela 4 apresenta as principais características de cada um dos processos corrosivos de natureza eletroquímica e química.

Tabela 4 - Característica da corrosão eletroquímica e da corrosão química [20].

Natureza do processo corrosivo	Características
Corrosão eletroquímica (corrosão aquosa)	Presença de água líquida Temperatura abaixo do ponto de orvalho Formação de pilhas ou células eletroquímicas
Corrosão química	Ausência de água líquida Temperatura acima do ponto de orvalho Interação direta entre o metal e o meio

A importância da corrosão está intimamente ligada ao seu custo. Nos Estados Unidos, foi realizado um levantamento sobre os gastos com corrosão entre os anos de 1999 e 2001 pelo *CC Technologies Laboratories, inc.* sob a supervisão da *U.S Federal Highway (FHWA)* e apoio da *NACE (National Association of Corrosion Engineers)*, por solicitação do congresso de 1999. A quantia gasta com corrosão entre 1999 e 2001 chegou a US\$ 276 bilhões, o que corresponde a aproximadamente 3,1% do PIB desse país [20].

Já no Brasil, apesar de não haver levantamentos específicos, é comum adotar-se o índice de 3,5% do PIB para os gastos com corrosão [20].

Conhecer os processos de corrosão assim como os mecanismos básicos de resistência dos materiais metálicos à corrosão, dos processos de proteção contra corrosão e do monitoramento da taxa de corrosão pode evitar grandes prejuízos em relação aos gastos que incidem no PIB de um determinado país.

### 2.3.1 Formas de corrosão

Para compreender os processos corrosivos e na aplicação de medidas adequadas de proteção, é necessário conhecer as características fundamentais das diferentes formas de corrosão.

Quanto ao tipo a corrosão pode ser [21]:

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

A Figura 9 resume, de maneira esquemática, algumas dessas formas.

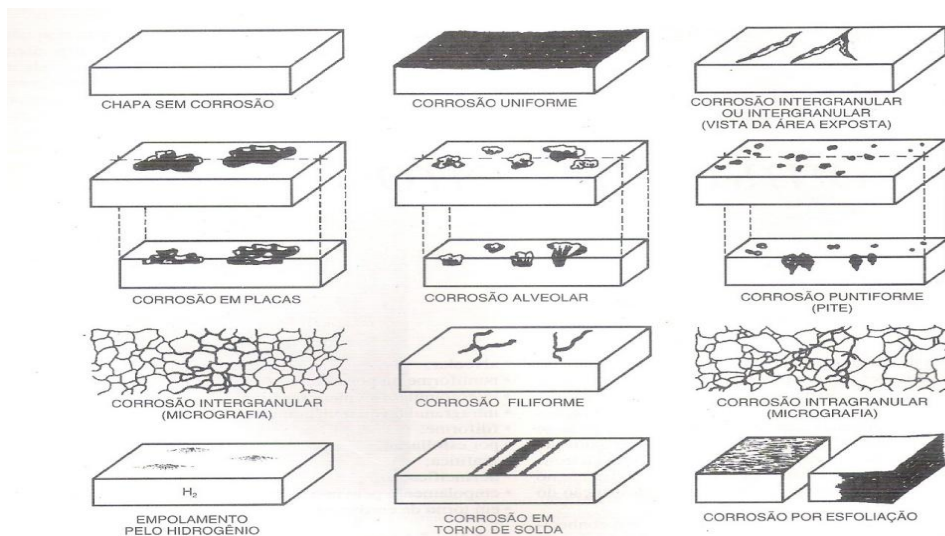


Figura 9 - Formas de corrosão [21].

### 2.3.2 Corrosão por pites

A palavra pite vem do inglês *pit* que significa cavidade. É uma forma de corrosão localizada que se processa em pontos ou em pequenas áreas na superfície do metal produzindo pequenos furos. O filme passivo é rompido ocorrendo à exposição de uma pequena área na superfície do metal, cercada por uma extensa área protegida, formando um acoplamento galvânico [21]. O processo de corrosão por pites é de natureza eletroquímica, pois a pequena região exposta funciona como anodo, a região protegida funciona como catodo e o meio corrosivo como eletrólito. A corrosão por pites é muito característica dos materiais metálicos passiváveis, isto é, formadores de película protetora. Isso resulta da pilha ativa-passiva dos pontos nos quais a camada passiva é rompida [20].

A corrosão por pites é de difícil acompanhamento e controle, pois ocorre no interior de equipamentos e instalações. A perda de massa e de espessura do material sujeito a essa forma de corrosão não caracteriza o desgaste verificado [20].

Os fatores que influenciam a corrosão por pites são: teor de cloretos, pH e temperatura [17]. Nos materiais passiváveis, a quebra da passivação ocorre pela ação de halogenetos ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ ). A dissolução localizada do filme passivo gera uma área ativa que, diante do restante passivada, provoca a corrosão por pites. O pH no interior do pite se altera no sentido ácido, dificultando sua restituição [20].

Há alguns fatores que podem reduzir a resistência à corrosão por pites nas ligas metálicas como, por exemplo, a precipitação de fases indesejáveis (sigma, Chi, etc). Há também fatores que melhoram a resistência a esse tipo de corrosão. A adição de molibdênio em aços inoxidáveis aumenta a resistência à corrosão por pites [3].

A resistência relativa à corrosão por pites pode ser expressa em função de elementos importantes de liga, tais como Cr, Mo e N. Essa expressão é conhecida como PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) e expressa à capacidade da liga de resistir à corrosão por pites. Em aços inoxidáveis austeníticos o PRE em meio contendo cloreto pode ser expresso pela equação 1 [12].

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

Os coeficientes dessa equação estão ajustados em relação ao cromo. Logo, o coeficiente 3.3 do molibdênio significa que esse elemento de liga garante 3.3 vezes mais resistência à corrosão por pites do que a porcentagem referente ao cromo. Já o nitrogênio como solução sólida intersticial tem efeito benéfico em relação à sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos [22] [23]. O PRE não mede a performance da liga em relação à corrosão por pites, mas estabelece um *raking* aproximado entre diferentes aços. A Figura 10 ilustra a superfície de um aço que sofreu corrosão por pites.

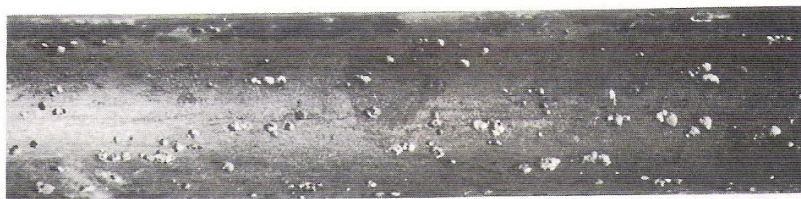


Figura 10 - Corrosão por pites em um tubo de aço inoxidável AISI 304 [21].

Pela Figura 10 é possível visualizar os furos na superfície do aço austenítico característicos desse tipo de corrosão localizada. A norma G 46-76-ASTM [24] (*American Society for Testing and Materials*) apresenta diferentes formas de pites como pode ser visto na Figura 11. No Brasil, há uma classificação usual que considera o pite como sendo aquele onde a profundidade da cavidade formada é maior que seu diâmetro [21]. Caso o diâmetro seja maior que a profundidade da cavidade formada, tem-se um alvéolo e no caso de haver escavações na superfície do metal, tem-se a corrosão por placas. Para a norma G 46-76-ASTM, não há diferença sendo todas as formas na Figura 11 consideradas como pites [21].

Para caracterizar uma superfície corroída por pites, deve ser considerado o número de pites por unidade de área, o diâmetro e a profundidade dos mesmos. Os dois primeiros valores são de fácil determinação através de um microscópio. Já a profundidade de um pite pode ser medida de forma direta (fazendo um corte transversal na amostra e medindo diretamente), ou através de um microscópio (primeiro se focaliza no interior do pite e em seguida, na superfície não corroída. A diferença entre os níveis de foco é a profundidade do pite) [21].

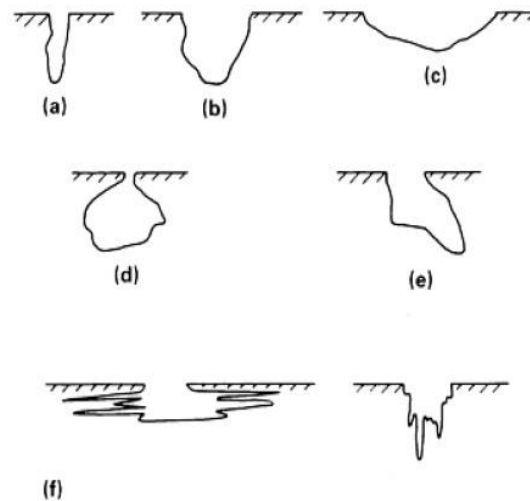


Figura 11 – Formas de pite segundo a norma G 46-76 ASTM: a) estreito e profundo; b) elíptico; c) largo e raso; d) subsuperfície; e) subcorte; f) horizontal e vertical [21].

## 2.4 Curvas de polarização cíclica

Foram introduzidas na década de 60 e são muito utilizadas em ensaios eletroquímicos para avaliar se há ou não corrosão por pites. Esse tipo de curva leva em consideração a formação de uma curva de histerese conforme ilustra a Figura 12. Assim como as curvas de polarização linear, apresentam ramo catódico e anódico similar às curvas de Tafel [25].

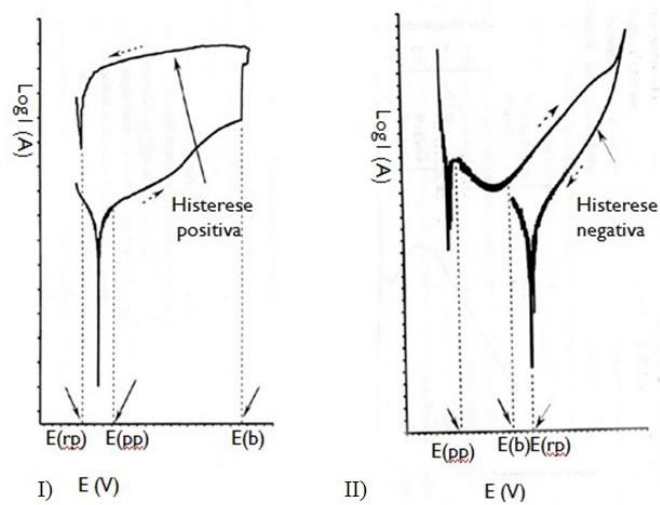


Figura 12 - Curvas de polarização cíclica. A curva I apresenta uma histerese positiva, enquanto que a curva II apresenta uma histerese negativa [25].

O potencial do eletrodo de trabalho (metal usado no ensaio eletroquímico) aumenta na direção do ramo anódico até atingir o valor de aproximadamente +1000mV a partir do potencial de circuito aberto (potencial de corrosão). O filme passivo dos aços inoxidáveis nesse tipo de polarização é quebrado quando o potencial aumenta na região transpassiva da curva de polarização cíclica, e os pites podem iniciar quando o filme é rompido em locais discretos na superfície do metal [25].

Os gráficos da Figura 12 apresentam dois possíveis resultados para um ensaio de polarização cíclica. No gráfico I, temos a formação de uma histerese positiva. A seta pontilhada indica o sentido da polarização. No eixo das ordenadas temos o logaritmo da densidade de corrente elétrica em ampères e no eixo das abscissas temos o potencial em volts.  $E_{pp}$  significa potencial primário de passivação,  $E_b$  potencial de quebra de passivação (*breakdown potencial*) e  $E_{rp}$  significa potencial de repassivação[25].

A formação de uma histerese positiva (gráfico I) indica que houve corrosão por pites, pois a densidade de corrente final é maior que a densidade de corrente inicial. Nesse tipo de ensaio, o filme passivo é quebrado e os íons cloretos conseguem atacar locais discretos na superfície do metal causando a corrosão por pites. Quando mais ampla for a área da curva de histerese, mais corroída será a amostra nesse tipo de ensaio[25]. No gráfico II temos a formação de uma histerese negativa. Pode-se observar que nessa curva, a densidade de corrente final é menor que a inicial indicando que não houve corrosão por pites. Nesse caso, mesmo havendo a quebra do filme passivo após  $E_b$ , sua reposição por si só é bem sucedida, não havendo possibilidade dos íons cloretos penetrarem no filme [25].

## 2.5 Parâmetros eletroquímicos

Quando um potencial  $E$  diferente do potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  é imposto a um metal através de uma fonte externa (potenciostato), há um sobrepotencial  $\eta_{\text{corr}}$  descrito pela equação  $\eta_{\text{corr}} = E - E_{\text{eq}}$ . (eq.2). A esse fenômeno chamamos de polarização.

Butler –Volmer deduziu a relação entre a corrente e a sobretensão de ativação para casos de equilíbrio eletroquímico. Tafel deduziu empiricamente, para o caso de corrosão, uma analogia às equações de Butler –Volmer representada pelas equações abaixo.

$$\eta_a = a_a + \beta_a \log I_a \text{ (eq.3)}$$

$$\eta_c = a_c - \beta_c \log I_c \text{ (eq.4)}$$

sendo as constantes de Tafel:

$$a_a = - \beta_a \log i_{corr} \text{ (eq.5)} \quad \beta_a = 2,303 RT / \alpha nF \text{ (eq.7)}$$

$$a_c = \beta_c \log i_{corr} \text{ (eq.6)} \quad \beta_c = 2,303 RT / (1-\alpha)nF \text{ (eq.8)}$$

onde:  $R$ ,  $F$  e  $a$ , são respectivamente a constante dos gases ideais, a constante de Faraday e o coeficiente de transferência de carga,  $T$  é a temperatura de trabalho em Kelvin e  $n$  o número de oxidação da espécie eletroativa [21].

Essas equações têm a forma  $y = mx + n$  (função de 1º grau) e mostra uma relação linear entre o sobrepotencial  $\eta_{corr}$  e o  $\text{Log}(i)$  resultando em duas retas de inclinações  $\beta$ . A Figura 13 é uma representação esquemática de um diagrama de Tafel.

O diagrama de Tafel é uma poderosa ferramenta para avaliar parâmetros cinéticos de corrosão. A partir do ramo catódico e anódico são traçadas duas retas tangentes às curvas de polarização. A extrapolação dessas retas tem como resultado a corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ). As relações de Tafel são aplicadas apenas em corrosão uniforme, pois são dependentes de processo de ativação de transferência de cargas [26].

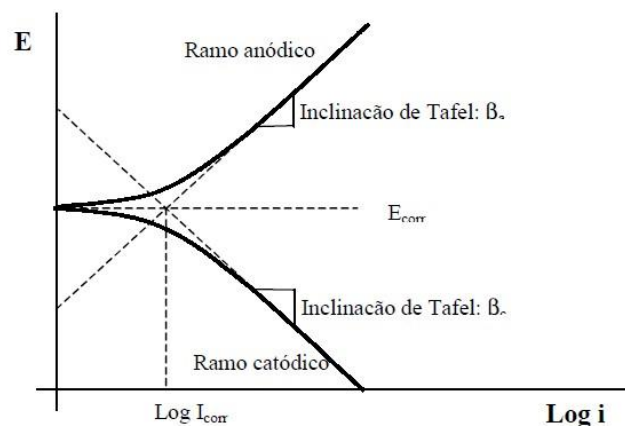


Figura 13 – Representação esquemática de um diagrama de Tafel [26].



## 2.6 Trabalhos já publicados em relação a aços inoxidáveis austeníticos envolvendo corrosão

ALAMR *at al.* [27] estudaram a influencia da concentração de cloreto até o nível 0,2 M em aços AISI 304, 316 e 904L. Concluíram que a composição química dos aços influencia na quebra do filme passivo na região onde o potencial é estável. Como resultado, o aço AISI 316 obteve menor desempenho ao passo que o aço 904L obteve melhor desempenho. Chegaram à conclusão que, quanto maior for a fração de Fe no filme, menor será sua resistência.

OLEFJORD *at al.* [28] estudaram a influencia do Mo em AIAs com e sem adição de N em soluções de 0,1M HCl e 0,4 NaCl nas temperaturas de 22 e 65°C. Analisaram curvas potenciodinâmicas e cromoamperimetria e chegaram a conclusão que o N melhora a resistência a corrosão por pites desses materiais. Atribuíram essa melhora ao fato de que o N segrega anodicamente na interface metal/óxido. Concluíram também que N reagiria com íons  $H^+$  para formar  $NH_3^+$  e  $NH_4^+$  impedindo a queda de pH. Descobriram também um efeito entre o N e o Mo que melhora a proteção na interface metal/eletrólito.

LIM *at al* [29] estudaram um aço 316LN e uma modificação do mesmo tendo esta adição de 20% de Mn empregando teores crescentes de N em solução de 1M de KCl para a série 316LN e 0,1 M KCl para a série modificada. Observaram as curvas de polarização potenciodinâmica e utilizaram uma célula com solução de 0,1 M de KCl acoplada a um microscópio de sonda com varredura para a observação dos locais de pites. Concluíram que o alto teor de N melhorava a resistência à corrosão e que altos teores de Mn para o aço 316 era prejudicial, pois este produzia uma quantidade considerável de inclusões de MnS dando condições aos pites de se iniciarem nessas inclusões.

GHANEM *at al* [30] estudou a substituição de Ni por N em AIAS em duas soluções diferentes. Uma solução contendo 1M de NaCl e outra contendo NaCl com substituição parcial por  $FeCl_3$ . A medida que a concentração de N aumentava, retardava a formação de pites até um certo valor para combinações de N e Ni. Chegaram à conclusão que N promove a repassivação, porém esse fenômeno não ocorreu para a solução de NaCl.

SHIEU *at al* [31] examinaram o filme passivo formado sobre a superfície do aço 316L submetidas a tratamentos térmicos de 500°C por 5 min e exposição a um eletrólito de

30% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em ebulição. Através da técnica de espectroscopia de perda de energia de elétrons concluíram que o filme passivo era formado por multicamadas sendo a camada externa nano grãos de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (uma mistura de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Observaram um empobrecimento de Cr e Mn no metal.

LAYCOCK & NEWMAN [32] realizaram experimentos de corrosão para os aços 304, 316 e 904L para temperaturas superiores à temperatura crítica de pite. Destacaram a diminuição do potencial de pite que seria causado pela diminuição da sobrevoltagem de ativação. Descobriram que, com o aumento da temperatura o filme passivo fica mais espesso, porém mais poroso o que compromete o papel protetor do filme passivo.

VERA CRUZ *at al* [33] simularam ciclos de ambientes úmidos e secos através de um aparato para os aços AISI 304 e 430 em solução de 1M NaCl a temperatura ambiente e humidade do ar de 67%. Concluíram que a corrosão por pites ocorria na parte seca do ciclo, pois haveria queda de potencial nessa parte do ciclo.

LEWIS *at al* [17] estudaram a microestrutura do aço super austenítico AL 6XN PLUS de forma tridimensional para observar a relação existente entre a matriz austenítica e a fase sigma dando ênfase na estrutura tridimensional do material.

CUNHA BELO *at al* [34] examinaram as estruturas semicondutoras dos filmes passivos do aço 316L para pHs básicos e neutros. Examinaram o filme passivo em solução de borato de sódio, NaCl e ambas as soluções misturadas realizando técnicas de cromopotenciometria e a metodologia de Mott-Schottky. Baseada nas propriedades do óxido de ferro eles puderam identificar quatro regiões de potenciais distintos que podem ser vistos na Figura 14.

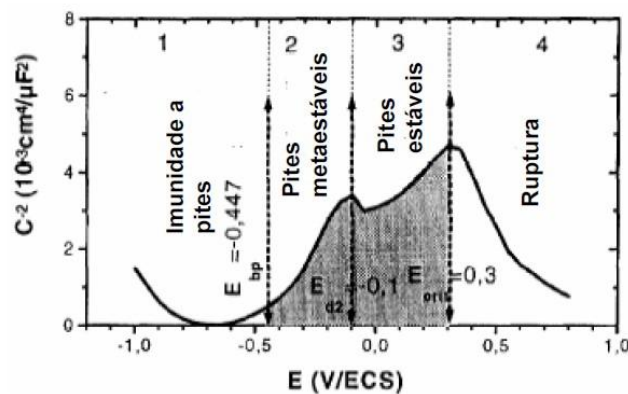


Figura 14 – As quatro regiões de potenciais diferentes com base a susceptibilidade a corrosão por pites [34].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados nessa pesquisa são o aço super austenítico AL 6XN PLUS™ cedido pela empresa americana *Allegheny Ludlum Corporation* e a série austenítica AISI 304L, 316L e 317L cedidas pelo laboratório de caracterização de materiais da UFC (LACAM). As tabelas abaixo trazem a composição dessas ligas metálicas.

Tabela 5- Composição nominal do aço super austenítico AL 6XN PLUS em % m/m [13].

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

Tabela 6 – Composição da série austenítica AISI 300.

Ligas	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
304L	0,03	1,16	0,4	18,7	8,2	...
316L	0,036	1,55	0,33	17,2	10,8	1,6
317L	0,011	1,56	0,39	19	13,3	3,1

A Tabela 7 mostra os índices de resistência à corrosão por pites em função dos elementos Cr, Mo e N para as ligas 304L, 316L, 317L e para a liga super austenítica AL 6XN PLUS™. Observa-se que a liga super austenítica apresenta o maior PRE dentre as demais indicando sua superioridade em relação à corrosão localizada.

Tabela 7 - PRE das ligas investigadas calculadas pela equação 1.

Liga	PRE
304L	19,8
316L	24,9
317L	30,5
AL 6XN PLUS™	51,1

## 3.2 Metodologia

Cada etapa na realização desse trabalho teve uma finalidade específica. O estudo termodinâmico para as temperaturas desejadas previu as fases deletérias que poderiam formar-se durante os tratamentos térmicos. Os tratamentos térmicos simularam as temperaturas semelhantes às encontradas nas torres de destilação de petróleo quando em uso no processo de refino. A caracterização micro estrutural da superfície das amostras revelaram a micro estrutura dos materiais estudados assim como sua superfície após os ensaios de polarização. Os ensaios de polarização cíclica em meio aquoso contendo cloreto simularam o processo de corrosão nas amostras estudadas. Esses ensaios deram como retorno os pites na superfície das amostras que, posteriormente, foram analisadas ao microscópio ótico.

A metodologia empregada seguiu as seguintes etapas:

- 1º Etapa: Estudo termodinâmico das ligas metálicas;
- 2º Etapa: Tratamentos térmicos (solubilização, 500, 700 e 900°C);
- 3º Etapa: Preparação metalográfica das amostras;
- 4º Etapa: Caracterização microestrutural das amostras;
- 5º Etapa: Ensaios eletroquímicos de monitoramento;
- 6º Etapa: Ensaios eletroquímicos de polarização cíclica;
- 7º Etapa: Caracterização pós-ensaio de polarização cíclica.

### 3.2.1 1º Etapa – Estudo termodinâmico das ligas

Para essa etapa, foi utilizado um software chamado *Thermo-Calc*® [35] para determinar as fases previstas na faixa de temperatura entre 500 e 900°C, faixa essa considerada com sendo de altas temperaturas para aços austeníticos [36].

### 3.2.2 2º Etapa – Tratamentos térmicos

O primeiro tratamento térmico realizado em cada material foi o tratamento térmico de solubilização objetivando obter somente a fase matriz (austenita). As temperaturas de solubilização para cada aço estudado foram retiradas da simulação termodinâmica. O

tempo de permanência das amostras no forno durante o processo de solubilização foi de 30 minutos. Após a solubilização, os tratamentos térmicos foram realizados. As temperaturas selecionadas para os tratamentos térmicos conforme a simulação foram 500, 700 e 900°C. Por não haver dados simulados de tempo e se tratando de um trabalho experimental, o tempo de permanência das amostras no forno foi de 14 horas para o aço super austenítico e de 72 horas tanto para o aço super austenítico como para os aços austeníticos da série 300. Depois de cada tratamento, as amostras eram retiradas do forno e resfriadas rapidamente em água à temperatura ambiente.

### **3.2.3 3º Etapa – Preparação metalográfica das amostras**

As amostras foram embutidas em baquelite e lixadas com papel de carbetto de silício com granulações de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 $\mu$ m. Logo em seguida foram polidas com pasta de diamante (6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m) para a aquisição de micrografias de suas superfícies.

### **3.2.4 4º Etapa – Caracterização microestrutural das amostras**

Para a caracterização micro estrutural das amostras, o reagente utilizado no ataque químico foi o ácido oxálico 10%. Foi também utilizado o reagente K(OH) 20% na tentativa de revelar fases como a fase sigma conforme literatura [37]. A aquisição das imagens foi realizada com o uso de um microscópio ótico conectado a um micro computador através do *software Image-Pro Plus*® [38]. No caso do aço super austenítico, também foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para uma maior riqueza de detalhes na aquisição das imagens.

### **3.2.5 5º etapa - Ensaio eletroquímico de monitoramento**

As amostras foram imersas em um eletrólito de concentração 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl durante duas horas e monitoradas a cada 5 minutos. Para esse monitoramento foi utilizado um multímetro. O eletrodo de referência utilizado nessa etapa foi o eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl). O aço super austenítico leva 20 minutos para estabilizar seu potencial de circuito aberto ao passo que os aços da série 300 levam em média meia hora para a mesma estabilização.

### 3.2.6 6º Etapa – Ensaio de polarização cíclica

Os ensaios de polarização cíclica seguiram à norma ASTM G61-86 [39]. Foi utilizado uma célula clássica de 3 eletrodos (de referência, de trabalho e auxiliar) conforme a Figura 15 sendo o eletrodo de trabalho as amostras estudadas, contra eletrodo de de platina (de área 93 mm<sup>2</sup>) e o eletrodo de referência utilizado foi o prata cloreto de prata (Ag/AgCl) . Foram utilizados dois eletrólitos de concentrações diferentes. Para o aço super austenítico foi utilizado o eletrólito 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl e o eletrólito 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 M NaCl de pHs 0,76 e 0,28 respectivamente. Para os aços austeníticos da série 300 foi utilizado somente o eletrólito 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M NaCl objetivando a formação de pites nas amostras devido à presença de cloreto na composição dos eletrólitos. As dimensões das amostras para o aço super austenítico foram de 12 mm x 10 mm x 6 mm. Para os aços austeníticos da série 300, as dimensões foram, em média, 5,8 mm x 5,5 mm x 3,3 mm com área média de exposição de 37 mm<sup>2</sup>. Foi utilizado um potenciostato modelo AUTOLAB conectado a um PC. O *software* utilizado foi o *General Purpose Electrochemical System (GPES)* [40] para a obtenção dos dados para a formação da curva de polarização cíclica. A varredura das curvas de polarização foi de -0,4 a 1,0 V para o aço super austenítico e de -0,5 a 1,0 V para os demais aços. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s.

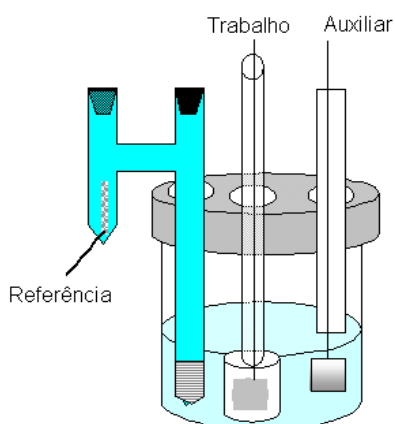


Figura 15 - Esquema de uma célula clássica de 3 eletrodos.

### 3.2.7 7º Etapa - Caracterização pós-ensaio de polarização cíclica.

Após os ensaios de polarização cíclica, as amostras foram lavadas com água e borrifadas a álcool para limpeza da superfície. As amostras foram analisadas ao microscópio ótico com um aumento de 100X para posterior quantificação dos pites formados (área e diâmetro).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudo termodinâmico das ligas

Inicialmente foi feito o estudo termodinâmico de cada liga separadamente para a obtenção das temperaturas de solubilização de cada material utilizando o software *Thermo-Calc*®. Esse tratamento térmico inicial teve como objetivo submeter os aços estudados a uma temperatura suficientemente elevada para dissolver os precipitados oriundos do processo de fabricação. As amostras passaram cerca de 30 minutos no forno e após serem retiradas, passaram por resfriamento rápido para manter a estrutura austenítica. A Tabela 8 indica os valores das temperaturas utilizadas nesse processo segundo simulação termodinâmica e que estão de acordo com a literatura [41].

Tabela 8 – Temperaturas de solubilização das ligas estudadas segundo *Thermo Calc*®.

Ligas	Temperatura de solubilização (C°)
304L	1000
316L	1000
317L	1100
ASA	1150

As simulações também previram as fases que poderiam estar presentes nos aços nas temperaturas dos tratamentos térmicos. A Figura 16, a Figura 17, a Figura 18 e a Figura 19 mostram os diagramas de quantificação de fases para cada liga estudada.

A Figura 16 e a Figura 17 são diagramas de quantificação de fases para os aços 304L e 316L respectivamente e nos permite prever quais as fases deletérias estarão presentes nas temperaturas selecionadas. Observa-se que a fase sigma e o carboneto  $M_{23}C_6$  estão presentes nessas simulações.

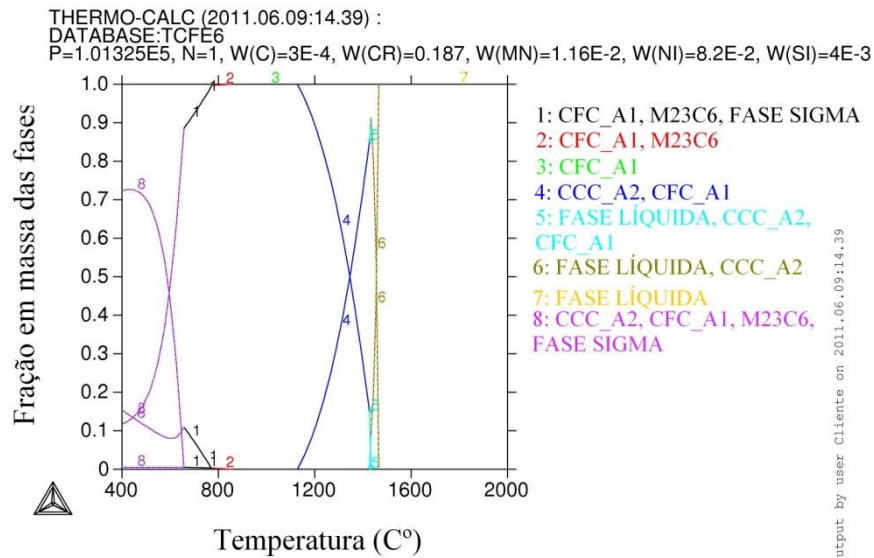


Figura 16 – Diagrama de quantificação de fases para o aço 304L obtido pelo *Thermo-Calc*®.

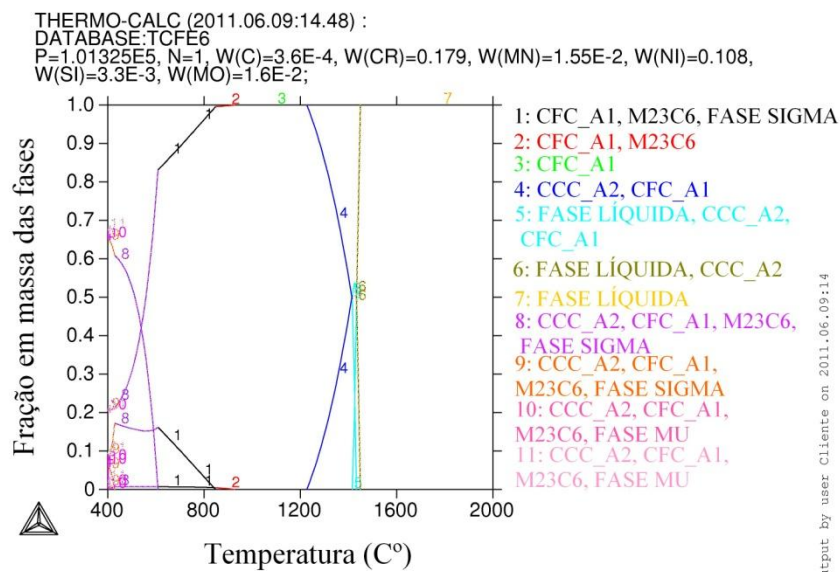


Figura 17: Diagrama de quantificação de fases para o aço 316L obtido pelo *Thermo-Calc*®.



A Figura 18 e a Figura 19 também são diagramas de quantificação de fase para os aços 317L e AL 6XN PLUS™. Observa-se, assim como nas simulações anteriores, a presença de fase sigma e do carboneto  $M_{23}C_6$  para as temperaturas selecionadas.

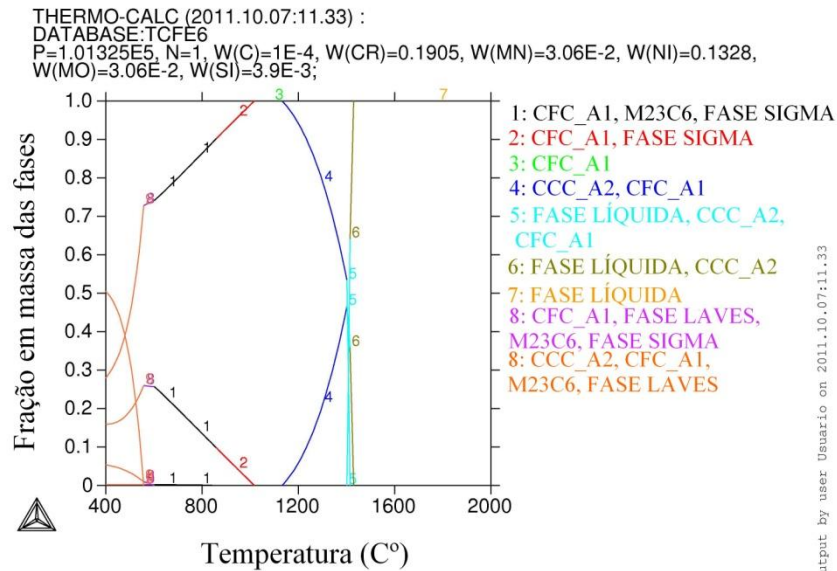


Figura 18: Diagrama de quantificação de fases para o aço 317L obtido pelo *Thermo-Calc*®.

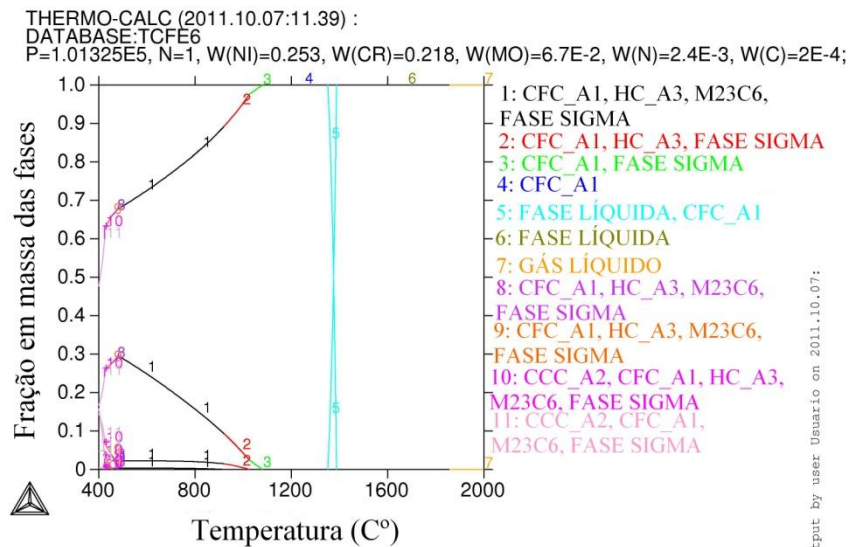


Figura 19: Diagrama de quantificação de fases para o aço AL 6XN PLUS™ obtido pelo *Thermo-Calc*®.

Após a solubilização, as amostras passaram por tratamentos térmicos nas temperaturas de 500, 700 e 900°C. No caso do aço super austenítico, foi realizado tratamentos térmicos de 14 e 72 horas. As amostras dos aços austenítico da série 300 passaram por tratamentos térmicos somente no tempo de 72 horas. Todas as simulações termodinâmicas mostraram a fase sigma e o carboneto  $M_{23}C_6$  presentes nas temperaturas selecionadas conforme a Tabela 9. Espera-se uma maior suscetibilidade à corrosão por pites nessa faixa de temperatura.

Tabela 9 – Percentual (%) em massa de duas fases secundárias segundo simulação do *Thermo-Calc*®.

Temperatura	$M_{23}C_6$	Fase Sigma
304L 500°C	0,53	10,9
304L 700°C	0,44	6,5
304L 900°C	0	0
316L 500°C	0,70	15,7
316L 700°C	0,66	9,6
316L 900°C	0,15	0
317L 500°C	0,24	24,9
317L 700°C	0,22	18,2
317L 900°C	0	6,1
ASA 500°C	0,44	18,6
ASA 700°C	0,39	18,5
ASA 900°C	0,10	10,4

A Tabela 9 mostra que os teores de carboneto  $M_{23}C_6$  que podem formar-se nos tratamentos térmicos são baixos (menores que 1%), o que está de acordo com a natureza dos materiais estudados (ligas de baixo carbono). Espera-se uma maior resistência a sensitização (precipitação de carbonetos) nas temperaturas dos tratamentos térmicos. Já os teores de fase sigma são maiores se comparados aos teores do carboneto  $M_{23}C_6$ . Isso indica que pode haver precipitação de fase sigma para as temperaturas utilizadas. Os teores de fase sigma apresentados na Tabela 9 decrescem conforme o aumento de temperatura, indicando que a fase sigma está se dissolvendo à medida que cada aço aproxima-se de sua temperatura de solubilização.

A Figura 20 mostra a micro estrutura do aço super austenítico AL 6XN PLUS™ após o tratamento térmico de solubilização. Para revelar os contornos de grão foi feito um ataque eletrolítico de tensão 3 V com o reagente ácido oxálico 10% com tempo médio de 50 s. O mesmo procedimento foi repetido para os demais aços. É possível visualizar os contornos de grão e as maclas características da fase austenítica.



Figura 20 – Imagem obtida por microscópio óptico com aumento de 100X do aço super austenítico após solubilização.

A Figura 21 mostra as micrografias dos aços 304L e 316L após o tratamento térmico de 500°C por 72 horas onde é possível visualizar os contornos de grão (ataque intergranular com ácido oxálico 10%).

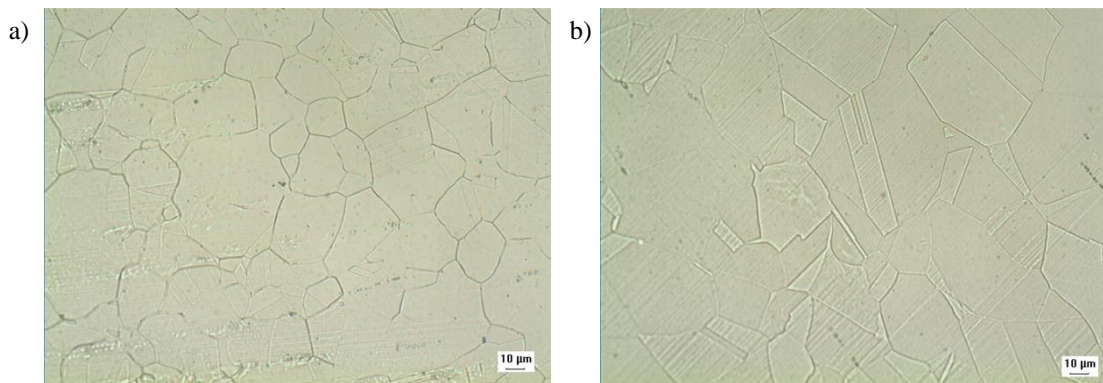


Figura 21 – Imagens obtidas por microscópio óptico com aumento de 500X dos aços a) 304L e b) 316L tratados termicamente a 500°C por 72 horas.

A Figura 22 mostra fases secundárias que se formaram durante os tratamentos térmicos em amostras dos aços 304L, 316L e 317L. Para revelar as fases, foi realizado um

ataque eletrolítico de tensão 3 V com o reagente hidróxido de potássio 20% em todas as amostras. As fases reveladas podem ser a fase sigma.

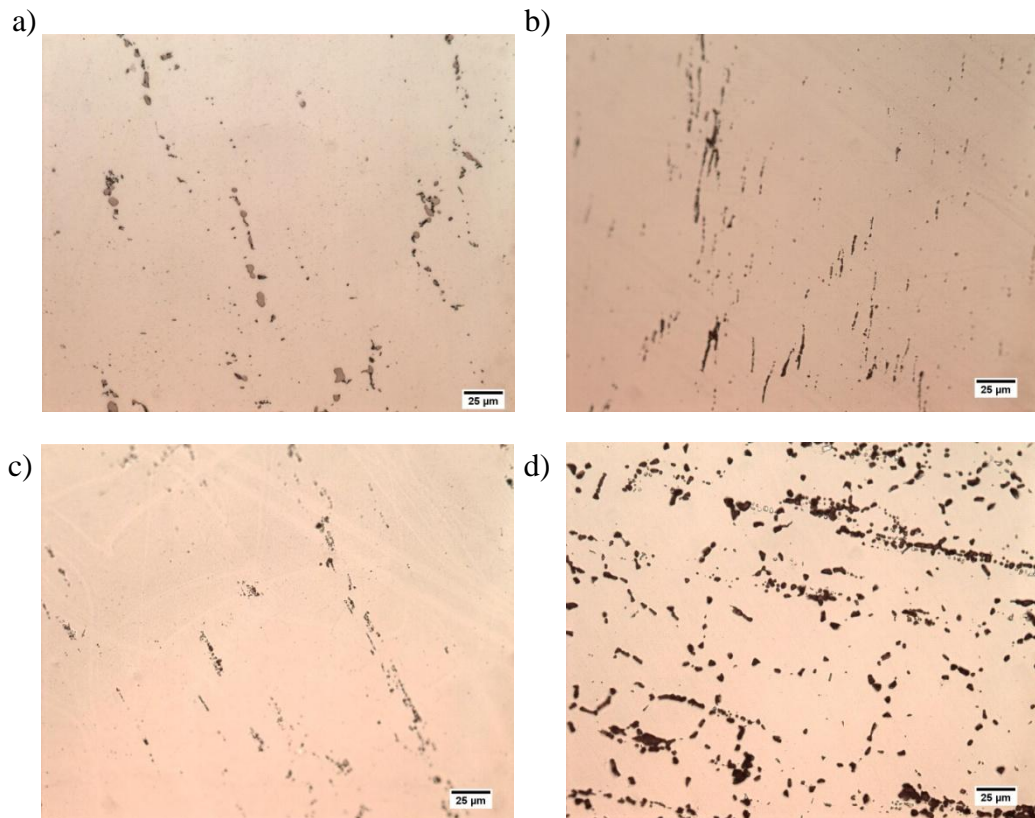


Figura 22 – Imagens obtidas por microscópio óptico com aumento de 500X das fases secundárias reveladas nas superfícies das amostras dos aços a) 304L a 700°C, b) 316L a 700°C, c) 317L a 700°C e d) 317L a 900°C.

A Figura 23 mostra fases secundárias reveladas nos contornos de grão para a amostra do aço 316L tratada a 900°C.

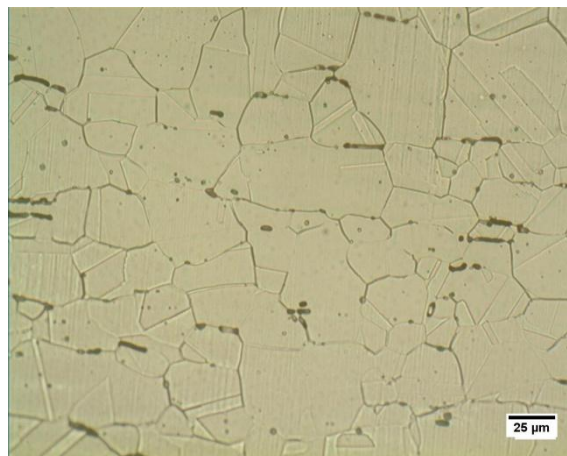


Figura 23 – Imagem obtida por microscópio óptico com aumento de 500X das fases secundárias reveladas nos contornos de grão da amostra do aço 316L tratada a 900°C.

Escriba *at al.* [42] conseguiram precipitar fase sigma em um aço inoxidável austenítico 316L tratado a 550°C conforme ilustra a Figura 24. É possível observar a fase sigma precipitada no ponto triplo do contorno de grão.

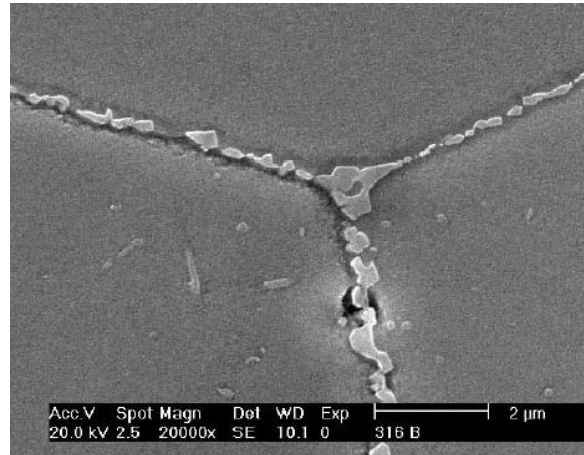


Figura 24 – Precipitação de fase sigma no ponto triplo do contorno de grão em um aço inoxidável austenítico 316L tratado a 550°C [42].

Lewis *at al.* [17] conseguiram precipitar fase sigma em um aço super austenítico AL-6XN®. A Figura 25 mostra a fase sigma precipitada tanto nos contornos de grão como no interior do grão austenítico. O autor também defende que a fase sigma forma-se na interface ferrita delta/austenita ( $\delta/\gamma$ ). Essa fase seria a responsável por uma maior suscetibilidade à corrosão do aço super austenítico.

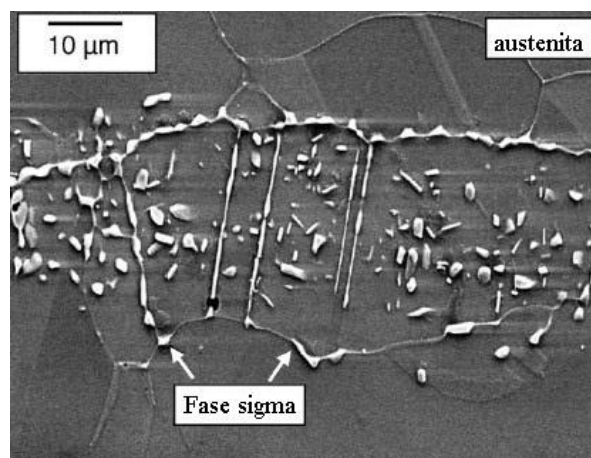


Figura 25 – Precipitação de fase sigma em um aço super austenítico AL 6XN® tanto nos contornos de grão como no interior do grão [17].



## 4.2 Ensaios de polarização cíclica

Os ensaios de polarização cíclica têm por finalidade avaliar a corrosão por pites através do surgimento de curvas de histerese durante a polarização. Têm também a finalidade de comparar a suscetibilidade à corrosão localizada em materiais metálicos passiváveis [25]. A Figura 26 mostra as curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA solubilizadas e tratadas a 500, 700 e 900°C por um período de 14 horas assim como para a amostra na condição como recebida. A varredura de potencial foi de -400 mV a +1000 mV com uma taxa de varredura de 1 mV/s. O eletrólito utilizado nesse ensaio foi uma solução aquosa de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl onde o ácido sulfúrico ajudaria na passivação das amostras e o cloreto de sódio na quebra de passivação [43].

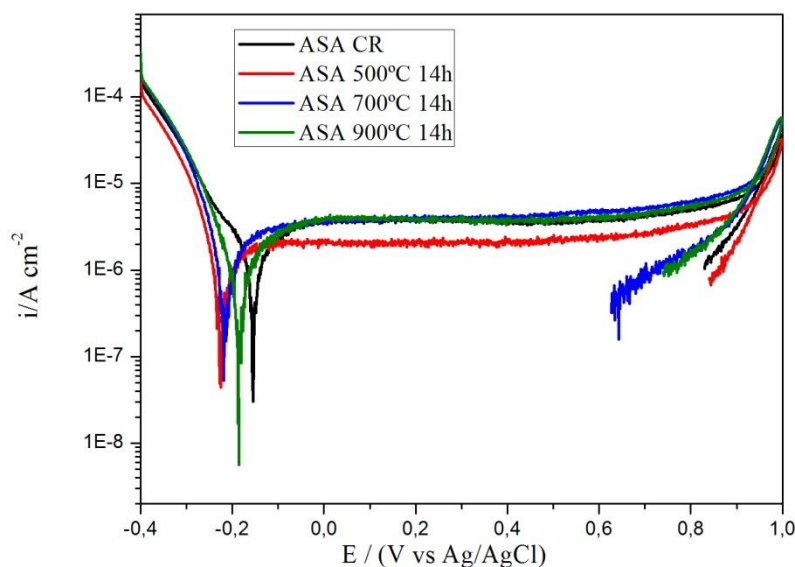


Figura 26 – Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas e imersas em um eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl.

O comportamento eletroquímico apresentado pelas amostras do aço comercial AL 6XN PLUS™ no meio considerado mostra uma excelente resistência à corrosão por pites devido à ausência de histerese em todas as curvas obtidas. Essa alta resistência pode ser atribuída tanto ao teor de molibdênio como ao teor de nitrogênio que aumentam a resistência à corrosão por pites. O potencial crítico de pite não foi atingido em nenhuma das curvas. A região passiva atingida pelas ligas é bem estável (praticamente uma reta paralela ao eixo das abscissas) mostrando uma ótima resistência do filme passivo. As curvas reversas (que

ocorrem no potencial de +1000 mV) também mostram uma diminuição na densidade de corrente, indicando a não formação de pites. Segundo Pulino [44], a redução na densidade de corrente anódica está associada à eficiência do filme passivo como barreira de proteção contra a corrosão. O autor também defende que a espessura do filme passivo é tanto maior quanto maior for o teor de molibdênio nos aços inoxidáveis. Nas proximidades de +900 mV é observado um aumento na corrente anódica para todas as amostras do ASA. Esse aumento de densidade de corrente é devido à dissociação da água (formação do gás oxigênio) segundo a equação 9. Com a liberação do gás oxigênio da molécula de água, há a continuação do processo de oxidação na superfície das amostras. Segundo Bandy & Cahoon [45], com esse tipo de reação ocorrendo, é impossível distinguir a corrente proveniente da corrosão do metal daquela proveniente da reação de dissociação da água, o que torna os ensaios limitados para potenciais muito elevados (nesse caso, acima de +1000 mV).



A Figura 27 mostra o fenômeno descrito acima. Trata-se de uma amostra do ASA tratada a 500°C por 14 horas. Nesse ensaio, a varredura de potencial foi de -300 mV até +2000 mV.

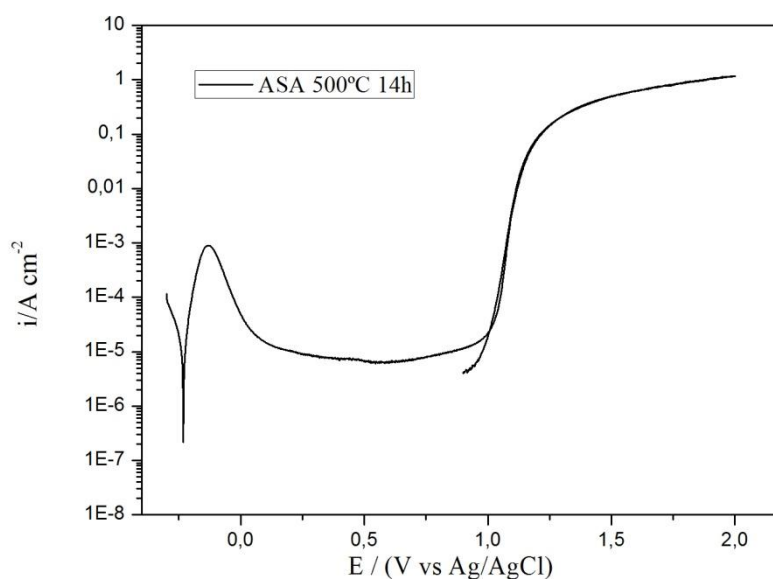


Figura 27 – Curva de polarização cíclica para a amostra do ASA tratada a 500°C durante 14 horas. Eletrólito utilizado nesse ensaio 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl.

É também observado nos gráficos da Figura 26 que todas as amostras têm praticamente o mesmo comportamento eletroquímico. Os potenciais de corrosão e a corrente anódica possuem valores aproximados.

Como nenhum pite foi registrado para o ensaio de polarização cíclica utilizando o eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl, as mesmas amostras nas mesmas condições de tratamento térmico passaram por um novo ensaio de polarização cíclica mudando somente a concentração do eletrólito que passou a ser 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl. A Figura 28 mostra as curvas de polarização para esse ensaio.

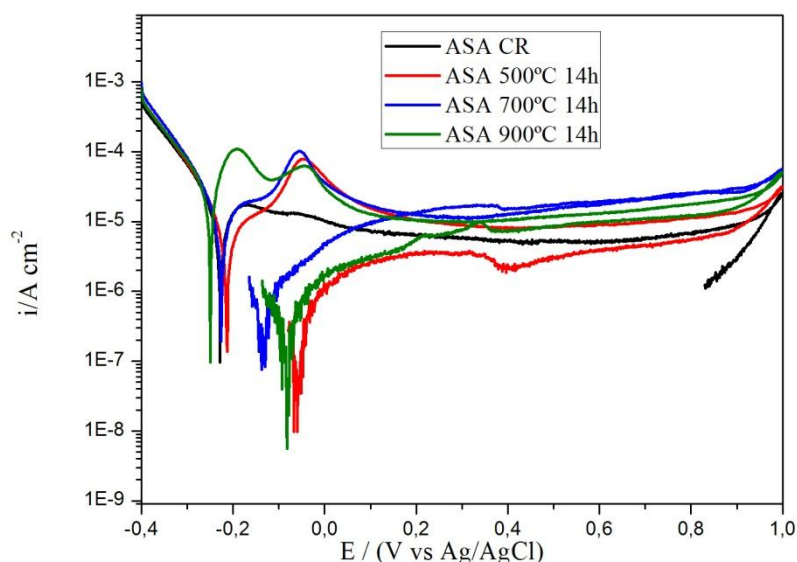


Figura 28 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas e imersas em um eletrólito de concentração 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl.

A varredura de potencial continuou a mesma dos ensaios anteriores. Os resultados mostram novamente uma ótima resistência à corrosão por pites mesmo em um meio mais agressivo. Não há a formação de histerese em nenhuma das curvas. O potencial de pite não foi atingido novamente. Após atingirem o potencial de +1000 mV, as curvas de polarização mostram uma diminuição na densidade de corrente, indicando que o filme passivo não foi quebrado pelo íon cloreto (Cl<sup>-</sup>). A amostra tratada a 900°C durante 14 horas apresentou dois picos de corrente ( $1,13 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> e  $6,42 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>). O primeiro pico é o de passivação, o segundo pico pode estar associado à dissolução de fases deletérias. A diferença entre os dois ensaios realizados está basicamente na corrente anódica. A ordem de grandeza da corrente anódica aumenta de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> para  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> para o segundo ensaio eletroquímico



mostrando que para o eletrólito  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$  a cinética de corrosão é maior do que no caso anterior. Já os potenciais de corrosão permanecem por volta de  $-200\text{mV}$  em ambos os ensaios.

Após os ensaios de polarização cíclica para o ASA, micrografias das amostras foram tiradas em um microscópio de varredura eletrônica (MEV) para observar a não existência de pites prevista pelas curvas de polarização. A Figura 29 mostra as micrografias das amostras tratadas a  $500^\circ\text{C}$  logo após os ensaios de corrosão.

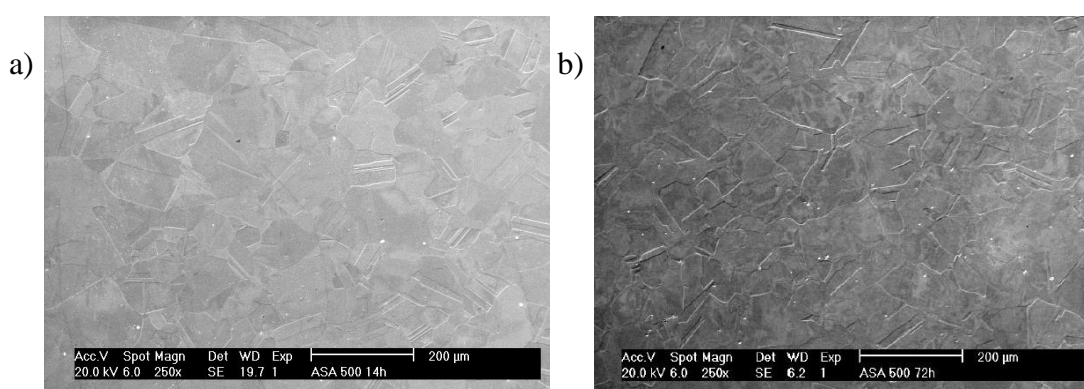


Figura 29 – Micrografias das amostras após os ensaios de corrosão: a) ASA a  $500^\circ\text{C}$  por 14h no primeiro ensaio e b) ASA  $500^\circ\text{C}$  por 72h no segundo ensaio. MEV (250X).

As superfícies das amostras observadas ao microscópio revelaram somente os contornos de grão devido à corrosão intergranular causada pelo ataque do ácido sulfúrico. As mesmas estão intactas em relação à corrosão por pites confirmando os resultados obtidos pelas curvas de polarização. As superfícies das demais amostras apresentaram o mesmo padrão.

Como nenhum pite foi observado para o tratamento térmico de 14 horas em ambos os eletrólitos e considerando que a cinética de precipitação de fases deletérias na austenita é lenta [10], novas amostras do ASA foram submetidas a um novo tratamento térmico nas mesmas temperaturas dos tratamentos anteriores mudando somente o tempo de permanência no forno que passou a ser de 72 horas (3 dias).

Após os tratamentos térmicos de 72 horas, novos eletrodos foram confeccionados e os ensaios de polarização cíclica foram refeitos para ambos os eletrólitos ( $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 +$

0,5M NaCl e 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl). A Figura 30 mostra os ensaios de polarização cíclica para as amostras imersas no eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl.

Embora o tempo de tratamento térmico tenha sido aumentado, as amostras do ASA para os ensaios de polarização cíclica utilizando o eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl continuaram exibindo uma excelente performance em relação a corrosão localizada devido a ausência de histerese nas curvas de polarização. A região passiva das amostras continua bem estável mostrando que em nenhum momento houve a quebra do filme passivo. A amostra na condição como recebida mostrou um potencial de corrosão mais nobre. Já a amostra tratada a 500°C mostra a menor corrente anódica. Esse padrão se repetiu também para os ensaios eletroquímicos das amostras tratadas durante 14 horas para o mesmo eletrólito. Por não haver potencial de pite e, após a curva reversa a corrente anódica diminuir, conclui-se que mais uma vez o aço comercial AL 6XN PLUS™ foi resistente a corrosão por pites.

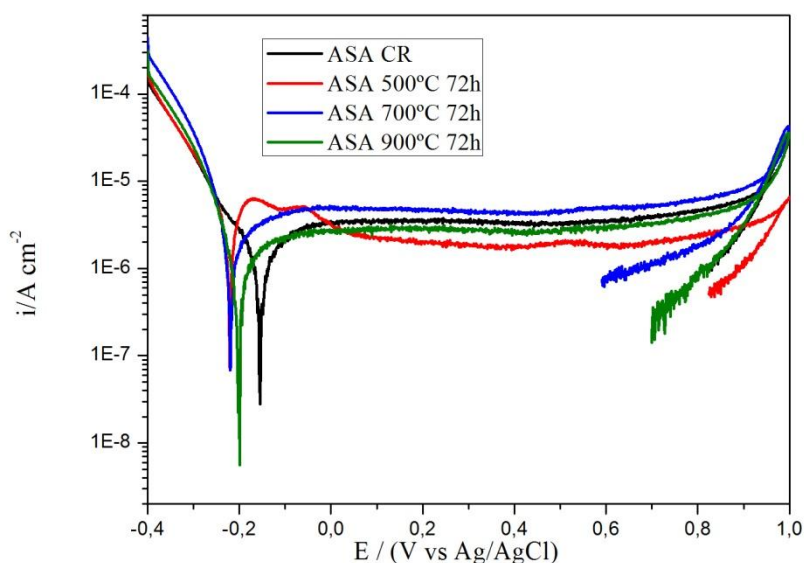


Figura 30 – Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl.

Novamente as mesmas amostras dos ensaios anteriores passaram por um novo ensaio de polarização cíclica, dessa vez imersas em um eletrólito de concentração 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl. Os ensaios seguiram os mesmos parâmetros dos ensaios anteriores. A Figura 31 mostra as curvas obtidas para esse novo ensaio. As amostras tratadas a 500°C, 900°C e na

condição como recebida mostraram novamente uma ótima resistência a corrosão por pites devido à ausência de histerese em suas curvas de polarização. Já a amostra tratada a 700°C mostrou-se suscetível a corrosão por pites por haver formação de histerese em sua curva de polarização. O potencial de pite dessa amostra foi de +526 mV. Mesmo não apresentando histerese, as amostras tratadas a 500 e 900°C apresentaram uma certa instabilidade na região passiva. Há a presença de um “zigzagague” na região passiva dessas curvas. Esse aspecto caracteriza a quebra localizada do filme passivo (nucleação do pite) e seu pronto restabelecimento (repassivação) [46]. Segundo Grabke [46], o nitrogênio em solução no aço favorece a repassivação do filme passivo. O autor ainda defende que o efeito benéfico do nitrogênio é atribuído principalmente à cinética de repassivação e não de nucleação de pites. Grabke também sugere que imediatamente a quebra do filme passivo, a interação repulsiva entre o nitrogênio negativamente carregado segregado da interface metal/filme passivo e o íon agressivo cloreto repelem os íons  $\text{Cl}^-$  responsáveis pela quebra do filme passivo e formação de pites. Ainda segundo o autor, esse efeito pode facilitar a pronta repassivação de pites nucleados em aços contendo apreciável concentração de nitrogênio em solução.

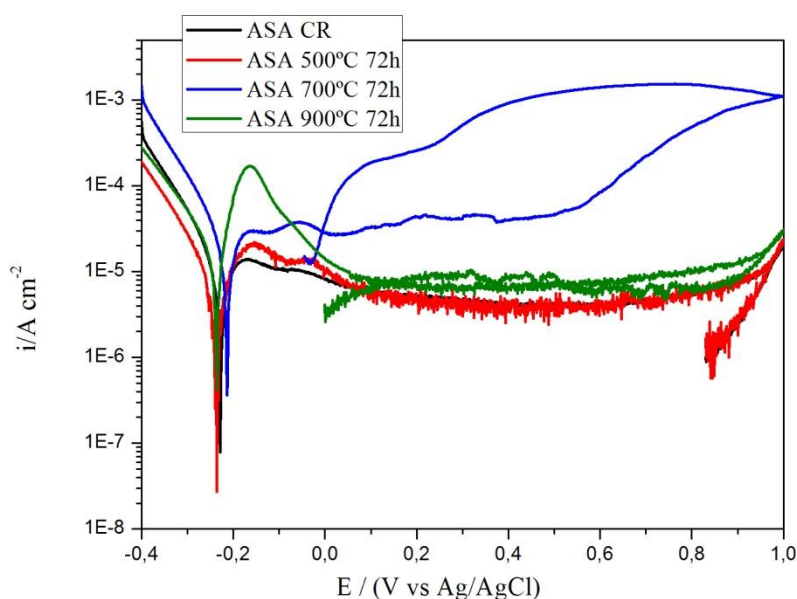


Figura 31 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2M  $\text{NaCl}$ .

Para os aços inoxidáveis austeníticos 304L, 316L e 317L, os ensaios eletroquímicos de polarização cíclica foram feitos somente para o eletrólito de concentração 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5M  $\text{NaCl}$ , pois o mesmo é considerado muito agressivo. Os parâmetros dos ensaios anteriores foram mantidos exceto o potencial inicial que foi alterado para -450 mV. A

Figura 32 mostra os resultados dos ensaios eletroquímicos para as amostras do aço 304L tratadas nas temperaturas de 500, 700 e 900°C por 72 horas e na condição como recebida.

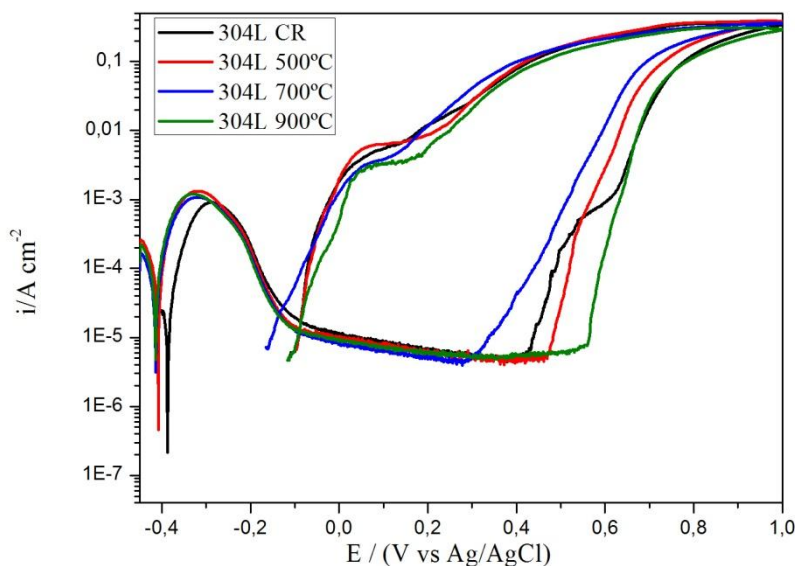


Figura 32 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do aço 304L tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl.

O comportamento eletroquímico do aço 304L é bem diferente do comportamento eletroquímico do ASA. As amostras passivaram no meio corrosivo, porém a proteção do filme passivo não foi tão eficiente. Todas as curvas apresentaram histerese indicando que as amostras do aço 304L sofreram corrosão por pites. A região passiva das curvas tem o mesmo comportamento. Das amostras tratadas termicamente, a amostra tratada a 700°C tem o menor potencial de pite (+304 mV) indicando uma menor resistência do filme passivo. A Figura 33 mostra o comportamento eletroquímico para as amostras do aço 316L tanto na condição como recebida como para as amostras tratadas termicamente. As amostras do aço 316L também mostraram suscetibilidade à corrosão localizada. Há a formação de histerese em todas as curvas indicando ataque localizado nas superfícies das amostras. O comportamento na região passiva para as amostras tratadas a 500, 900°C e na condição como recebida é semelhante. A corrente anódica tem a mesma ordem de grandeza ( $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>). Já a amostra tratada a 700°C exibe um comportamento diferente. Há ruído eletroquímico na região passiva indicando uma maior instabilidade no filme passivo [46]. A corrente anódica para essa amostra tem ordem de grandeza maior ( $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>) indicando uma maior cinética no processo corrosivo. Esse comportamento para a amostra tratada a 700°C pode indicar a influência de fases deletérias (fase sigma) agindo no material conforme a simulação termodinâmica prevista pelo *Thermo-*

*Calc*®. A amostra do aço AL 6XN PLUS™ também tratada a 700°C para o tempo de 72 horas apresentou um comportamento diferenciado em relação às demais amostras do mesmo grupo da Figura 31 (imersas em um eletrólito de concentração 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl). Nesse caso, a corrosão por pites ocorreu devido a uma combinação de fatores: temperatura de tratamento térmico, tempo de permanência no forno e da concentração de cloreto no eletrólito já que, para as amostras do mesmo aço tratadas a 700°C tanto no tempo de 14 horas como no tempo de 72 horas não apresentaram histerese para o eletrólito de menor concentração (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl).

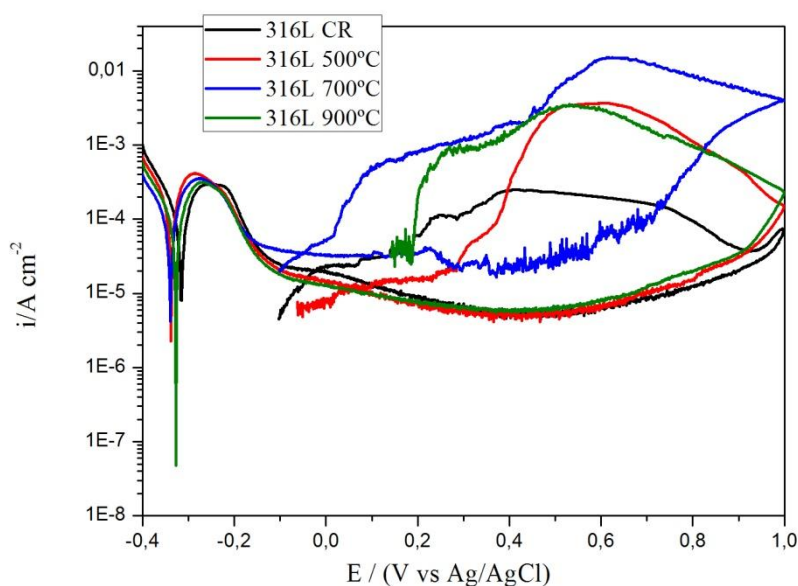


Figura 33 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do aço 316L tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl.

A Figura 34 mostra o comportamento eletroquímico para as amostras do aço 317L tratadas termicamente durante 72 horas e na condição como recebida. Apesar da formação de histerese na curva de polarização para as amostras tratadas a 700°C, 900°C e na condição como recebida, houve uma maior resistência a corrosão por pites do aço 317L se comparado aos aços 304L e 316L. A amostra do aço 317L tratada a 500°C sofreu corrosão generalizada, pois sua densidade de corrente é da ordem de 10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>. O comportamento aparentemente passivo no potencial +64 mV em diante significa que a densidade de corrente está controlada por difusão (corrente limite). Como não há ataque localizado, não há histerese em sua curva de polarização. Mesmo a amostra tratada a 700°C exibiu uma pequena curva de histerese

indicando não ter sido muito atacada pelo íon cloreto. As amostras na condição como recebida e tratadas a 900°C exibiram uma maior área em suas histereses indicando terem sido mais corroídas para o eletrólito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl.

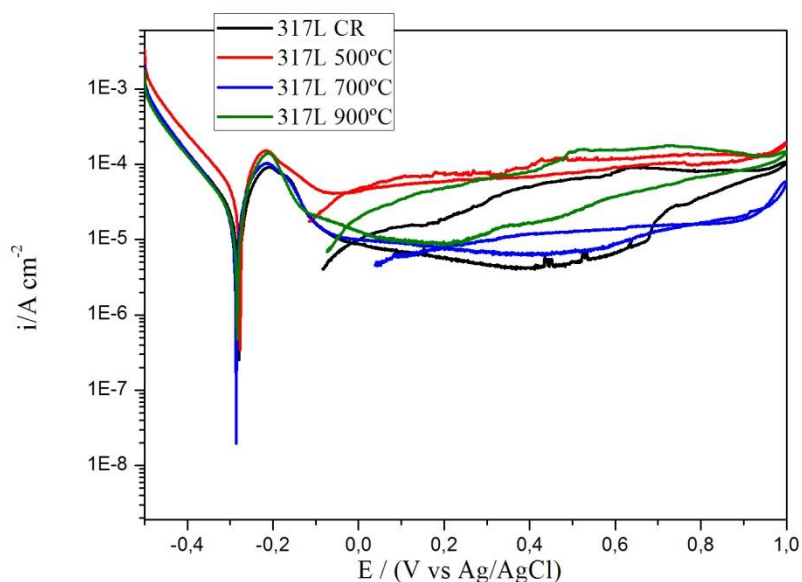


Figura 34 - Curvas de polarização cíclica para as amostras do aço 317L tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72h. Eletrólito utilizado 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl.

Os aços 304L, 316L, 317L e AL 6XN PLUS™ exibiram comportamentos eletroquímicos que estão de acordo com seus respectivos PREs. Como o aço 304L não possui molibdênio em sua composição, foi o mais suscetível à corrosão por pites para o eletrólito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl. O aço AL 6XN PLUS™ apresenta o maior PRE e maior teor de molibdênio entre os aços estudados sendo o mais resistente à corrosão por pites no meio considerado. A Figura 35 mostra a comparação para os quatro aços estudados em um ensaio de corrosão onde todos foram submetidos às mesmas condições (nesse caso, os aços na condição como recebido).

Pela Figura 35, é possível observar que os aços avaliados no ensaio de polarização cíclica imersos no eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl apresentam comportamentos bem diferentes. Nos extremos desse grupo temos o aço 304L exibindo o pior comportamento (menor potencial de corrosão e maior área de histerese) e o aço AL 6XN PLUS™ exibindo o melhor comportamento (maior potencial de corrosão e a ausência de

histerese). Os aços 316L e 317L têm comportamentos intermediários. À medida que o material torna-se mais nobre, o potencial de corrosão tende a aumentar, indicando que é necessária uma maior energia para ativar o processo corrosivo e a área da histerese tende a diminuir indicando uma maior resistência à corrosão por pites.

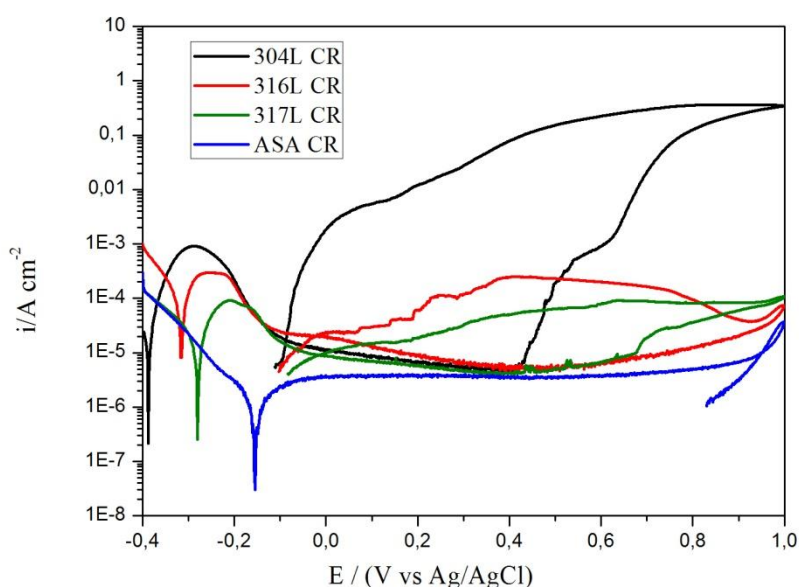


Figura 35 – Comparação entre as curvas de polarização dos aços estudados. Todas as amostras na condição como recebida imersas em um eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl.

A Figura 36 exibe a comparação das curvas de histerese para os aços tratados termicamente nas temperaturas de 500, 700 e 900°C no o tempo de 72 horas. Todas as amostras foram imersas no eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl. É observado que o comportamento eletroquímico das amostras tratadas termicamente manteve o mesmo padrão das amostras como recebida para cada material. O aço 304L sempre exibindo o menor potencial de corrosão e maior área de histerese e o aço AL 6XN PLUS™ exibindo o potencial de corrosão mais nobre e ausência de histerese. O aço 316L exibe uma histerese menor e um potencial de corrosão um pouco mais nobre que o aço 304L. Essa diferença se dá devido à adição de molibdênio no aço 316L fazendo com que o mesmo exiba uma maior resistência a corrosão por pites. Dos aços da série 300 aqui estudados, o aço 317L apresentou as menores histereses e os maiores potenciais de corrosão. Essa liga metálica tem um teor de Cr, Mo e Ni maior que suas sucessoras 304L e 316L. O aço super austenítico AL 6XN PLUS™ apresentou o melhor desempenho em todos os grupos de comparação (maior potencial de corrosão, menor corrente anódica, ausência de histerese, ausência de potencial de pite).



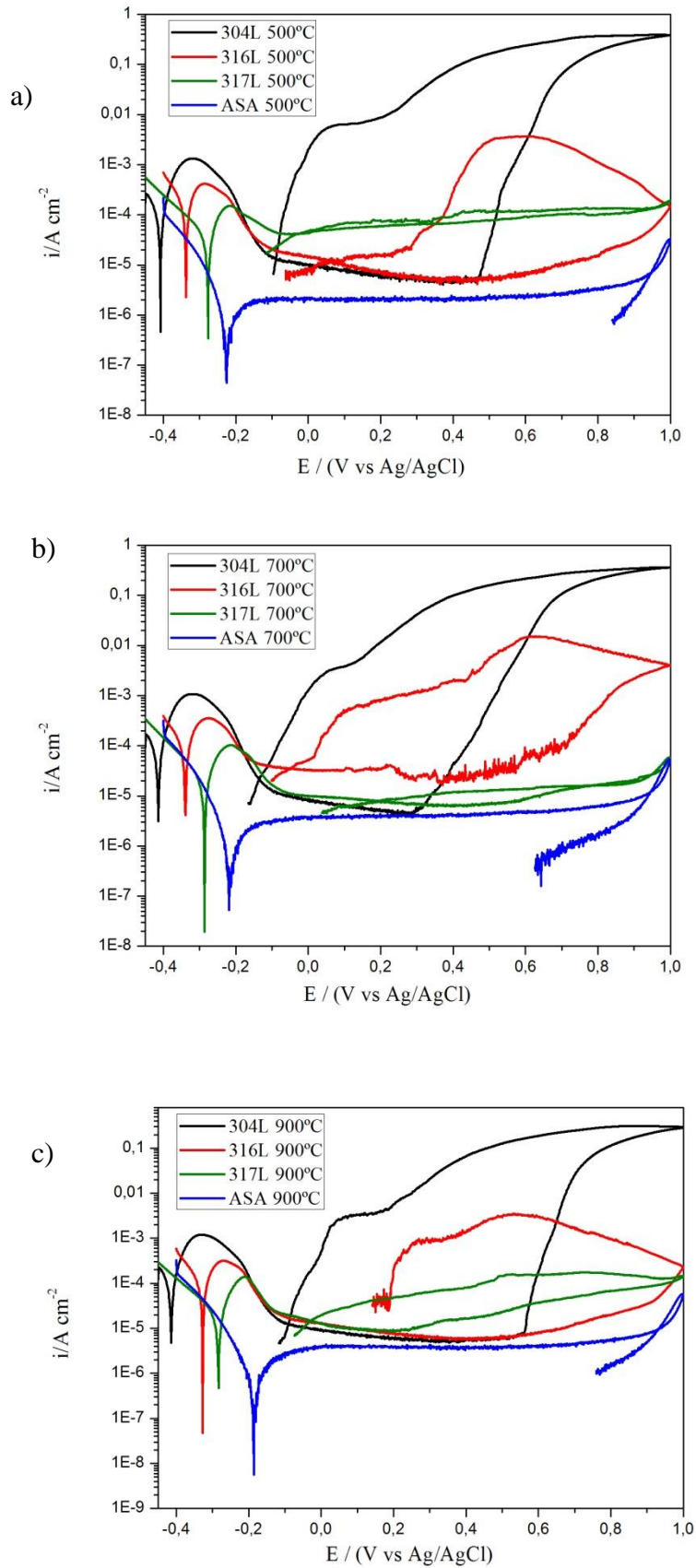


Figura 36 - Comparação entre as curvas de polarização cíclica dos aços estudados para as amostras tratadas a) a 500°C, b) a 700°C e c) a 900°C durante 72 horas. Eletrólito utilizado para esse ensaio de corrosão 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5M  $\text{NaCl}$ .



A Tabela 10 mostra os parâmetros eletroquímicos (potenciais) dos aços estudados para o eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl. Os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

Tabela 10 – Potenciais de corrosão, de passivação e de pite para os aços imersos no eletrólito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl. Os potenciais estão medidos em relação ao eletrodo de referencia Ag/AgCl.

Ligas	E <sub>corr</sub> (mV)	E <sub>pass</sub> (mV)	E <sub>pit</sub> (mV)
304L CR	-387	-289	420
304L 500°C 72h	-407	-321	471
304L 700°C 72h	-413	-318	304
304L 900°C 72h	-411	-331	561
316L CR	-318	-250	504
316L 500°C 72h	-340	-283	459
316L 700°C 72h	-340	-278	585
316L 900°C 72h	-329	-270	461
317L CR	-282	-209	599
317L 500°C 72h	-277	-218	0
317L 700°C 72h	-288	-215	488
317L 900°C 72h	-285	-212	139
ASA CR	-156	-2	0
ASA 500°C 72h	-225	-118	0
ASA 700°C 72h	-218	-87	0
ASA 900°C 72h	-185	-15	0

Os valores obtidos na Tabela 10 foram retirados das curvas de polarização cíclica dos resultados anteriores confirmando os resultados qualitativos já discutidos anteriormente. É observado que os potenciais de corrosão estão aumentando de acordo com a nobreza dos materiais. Os potenciais de pite para as amostras do aço 304L são os mais bem definidos (da série 300). Embora passivando, a camada protetora de óxido formada na superfície das amostras do aço 304L não é muito eficiente, pois logo após a quebra do filme passivo, há um aumento expressivo da densidade de corrente. Já os potenciais de pite para as amostras dos aços 316L e 317L são apenas estimados. Seus potenciais de pite foram obtidos através do encontro das retas da extrapolação linear da região passiva com a extrapolação linear da região transpassiva. O aço super austenítico apresenta os maiores potenciais de passivação.

A Tabela 11 mostra uma relação entre as áreas média de histerese para as amostras imersas no eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl e os teores de Cr, Mo e Ni de cada liga. O principal elemento responsável pela passivação em aços inoxidáveis

é o cromo [43], porém a presença de molibdênio reforça a resistência do filme passivo criando uma barreira aos íons cloreto [47].

Tabela 11 – Relação entre os teores de Cr, Mo e Ni e os valores médios das áreas de histerese para cada aço estudado.

Ligas	Valor médio das áreas de histerese			
	Teor de Cr	Teor de Mo	Teor de Ni	Área (mW/cm <sup>2</sup> )
304L	18,7	0	8,2	98,5
316L	17,2	1,6	10,8	1,79
317L	19	3,1	13,3	0,033
ASA	21,8	6,7	25,3	0

A Tabela 11 confirma de maneira quantitativa os resultados qualitativos das áreas das histereses analisadas nos gráficos de polarização. A área média de histerese do aço 304L é cerca de 55 vezes maior que a área média de histerese do aço 316L e 2.984 vezes maior que a do aço 317L. Já a área média de histerese do aço 316L é 54 vezes maior que a do aço 317L.

É conhecido pela literatura que o elemento Mo confere maior resistência à corrosão localizada por meio da formação de molibdatos que incorporam ao filme passivo melhorando sua estrutura [48]. O elemento Mo no filme passivo também pode mudar as propriedades eletrônicas invertendo a seletividade iônica na estrutura do filme passivo dificultando a migração dos íons Cl<sup>-</sup> através do filme [49]. O Mo também reforça o filme passivo aumentando a espessura do mesmo [50]. Ilevbare e Burstein [47] estudaram a resistência à corrosão por pites de dois aços inoxidáveis SS304GF e SS316GF em uma solução de 1M HCl. O aço SS316GF exibiu uma maior resistência à corrosão por pites do que o aço SS304GF. Os autores chegaram à conclusão de que o fator decisivo para essa diferença de comportamento estava no teor de Mo (o aço SS304GF não apresentava o elemento Mo em sua composição, já o aço SS316GF apresentava um de teor 2,4 em peso de Mo). Schneider *et al* [51] estudaram a suscetibilidade à corrosão por pites dos aços 304L e 316L em um meio de 5% NaCl a temperatura ambiente. Os autores constataram uma maior resistência à formação de pites para o aço 316L. Os autores também defendem que a presença do elemento Mo em ligas Fe-Cr leva a formação de filmes de sais insolúveis no interior do pite. Alguns sais de cloreto de molibdênio possuem baixa solubilidade em solução aquosa enquanto que os cloretos de ferro e cromo são solúveis. A formação de cloretos complexos e estáveis pode

diminuir a concentração de íons  $\text{Cl}^-$  livres dentro do pite permitindo a repassivação da liga [51].

Pardo e Merino [52] estudando a resistência à corrosão generalizada dos aços 304 e 316 em um meio aquoso de 30% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  propuseram um modelo de filme passivo que pode ocorrer no aço 316. A Figura 37 representa o modelo teórico do filme passivo para uma liga que contenha molibdênio em sua composição.

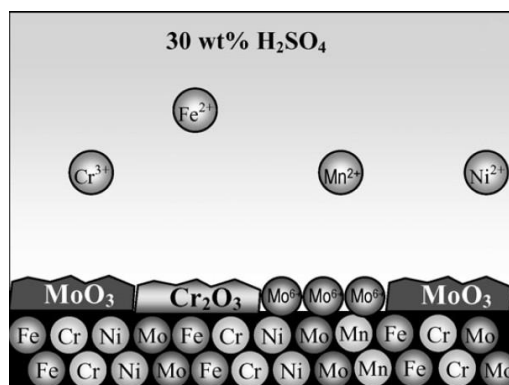


Figura 37 – Formação de  $\text{MoO}_3$  no filme passivo de aços inoxidáveis que possuem Mo em sua composição [52].

Pela Figura 37, observa-se a formação de um filme passivo de óxidos de cromo e molibdênio. O aço 304L estudado nesse trabalho não possui o elemento molibdênio. Mesmo passivando para o meio  $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M NaCl}$  devido a formação de  $\text{CrO}_3$ , a proteção logo é rompida pelo íon  $\text{Cl}^-$  por encontrar regiões sem o auxílio da proteção do Mo. Isso explica o elevado valor da área média de histerese na Tabela 11. O aço 316L possui o elemento Mo em sua composição. Pelo modelo descrito na Figura 37, o Mo age como barreira auxiliando na proteção da superfície da liga. Os aços 317L e AL 6XN PLUS<sup>TM</sup> possuem os maiores teores de Mo dentre as ligas analisadas. O aumento no teor de Mo aumentaria a espessura do filme passivo diminuindo a probabilidade de íons cloreto penetrarem no filme. Isso explica porque o aço 317L obteve as menores histereses em relação aos aços 304L e 316L. O aço AL 6XN PLUS<sup>TM</sup> possui tanto Cr como Mo em maiores quantidades deixando o filme praticamente impenetrável para os íons  $\text{Cl}^-$  no eletrólito utilizado ( $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M NaCl}$ ). Isso explica o valor zero (ausência de histerese) na Tabela 11 em relação à área média de histerese. Os ensaios de polarização cíclica foram realizados em duplicata.

A Tabela 12 mostra as densidades de corrente de corrosão para as amostras dos aços 304L, 316L, 317L e AL 6XN PLUS™ retiradas das curvas de polarização cíclica através da interseção da extrapolação linear do ramo catódico com a extrapolação linear do potencial de corrosão. Na Tabela 12, o aço super austenítico exibe as menores densidades de corrente de corrosão indicando que sua cinética de corrosão é mais lenta que a dos outros aços. O aço 316L apresenta as maiores densidades de corrente de corrosão indicando que sua cinética de corrosão foi maior que nos demais aços. Dos aços austeníticos da série 300 estudados nessa pesquisa, o aço 317L apresentou as menores densidades de corrente de corrosão, mostrando que sua cinética de corrosão também é lenta.

Tabela 12 – Densidade de corrente de corrosão para os aços estudados.

Amostra	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
304L CR	41
304L 500°C 72h	51
304L 700°C 72h	31
304L 900°C 72h	39
316L CR	95
316L 500°C 72h	183
316L 700°C 72h	96
316L 900°C 72h	112
317L CR	21
317L 500°C 72h	38
317L 700°C 72h	22
317L 900°C 72h	21
ASA CR	1,1
ASA 500°C 72h	4,7
ASA 700°C 72h	5,9
ASA 900°C 72h	1,0

### 4.3 Caracterização pós-ensaio de polarização cíclica

Micrografias das ligas foram obtidas antes e depois de cada ensaio de polarização cíclica. A Figura 38 mostra as superfícies dos aços 304L, 316L, 317L e AL 6XN PLUS™ antes dos ensaios de polarização cíclica.

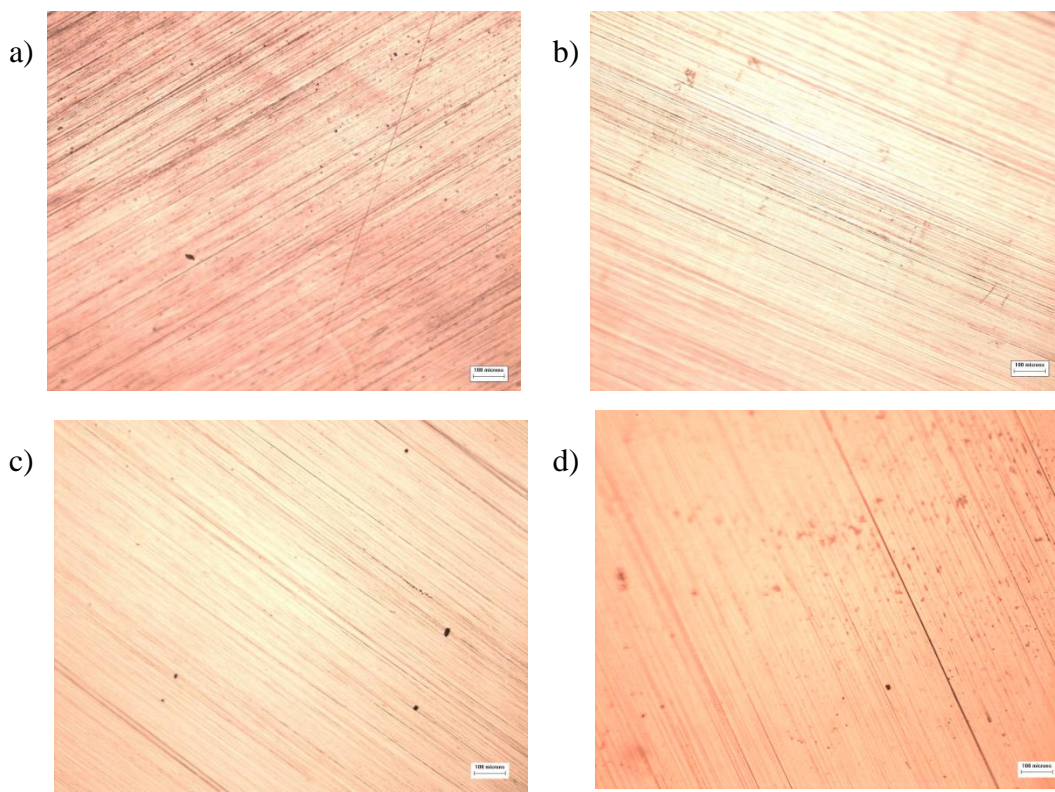


Figura 38 – Micrografias das superfícies das amostras dos aços a) 304L, b) 316L, c) 317L e d) AL 6XN PLUS™ na condição como recebida lixadas até a granulometria de 1200  $\mu\text{m}$  antes dos ensaios de corrosão (Microscopia ótica com aumento de 100X).

Pela Figura 38 pode-se observar nas superfícies das amostras somente os riscos deixados pela lixa de granulometria 1200  $\mu\text{m}$  e alguns pontinhos pretos (falhas de lixamento). As amostras tratadas termicamente também apresentaram superfícies semelhantes às superfícies das amostras na condição como recebida antes dos ensaios de corrosão. As micrografias foram obtidas em um microscópio ótico utilizando um aumento de 100X.

Após os ensaios de polarização cíclica, foram obtidas micrografias para a avaliação dos pites. A Figura 39 exhibe as superfícies das amostras dos aços 304L, 316L, 317L

e AL 6XN PLUS™ na condição como recebida após o ensaio de polarização cíclica tendo como eletrólito 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl.

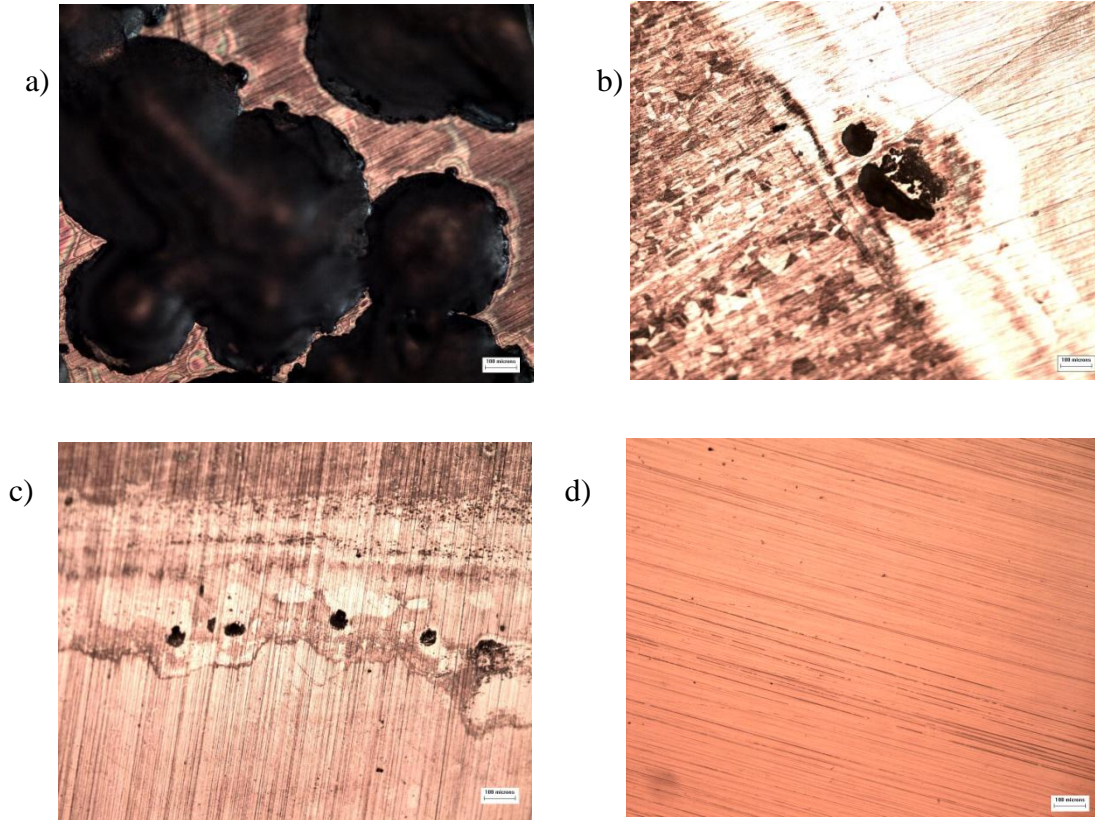


Figura 39 – Micrografias dos aços a) 304L, b) 316L, c) 317L e d) AL 6XN PLUS™ na condição como recebida após ensaio de polarização cíclica. As amostras foram imersas em um eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl (Microscopia ótica com aumento de 100X).

A Figura 39 apresenta o resultado das análises realizadas em um microscópio ótico com aumento de 100X após os ensaios de polarização cíclica. As micrografias constataam a presença de pites nas superfícies das amostras dos aços 304L e frestas nos aços 316L e 317L na condição como recebida. Por outro lado, há a ausência de pites e frestas na superfície do aço super austenítico AL 6XN PLUS™. Essa constatação confirma as suposições já preditas pelas curvas de polarização cíclica. Segundo Rondelli e colaboradores [53], a presença de histerese na curva de polarização cíclica confirma a formação de pites. A ausência de histerese confirma a ausência de pites na superfície das amostras. O aço 304L apresentou pites maiores e mais arredondados. A região escura ao redor dos pites indica o ataque generalizado à amostra devido ao ácido sulfúrico. Também pode ser observado que na medida em que os pites cresciam na superfície do aço 304L, novos pites maiores formavam-se



devido ao encontro entre os pites vizinhos. O aço 304L exibiu o pior resultado em relação à corrosão por pites conforme indicado pelas curvas de polarização cíclica. O aço 316L apresentou frestas entre a região atacada e a região protegida por uma película de esmalte. As frestas na superfície do aço 316L assemelham-se a pites. Isso explica porque suas histereses têm área menor que as histereses do aço 304L e um formato geométrico mais elíptico para a mesma condição de ensaio de polarização. O aço 317L, assim como o aço 316L também sofreu corrosão por frestas. Esse resultado está coerente com sua curva de polarização que apresentou padrão de corrosão por frestas (curvas elípticas sem um aumento repentino de densidade de corrente). A amostra do aço 317L tratada a 500°C sofreu corrosão generalizada. Sua curva de polarização tem densidade de corrente da ordem de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. Há ausência de histerese indicando que não houve ataque localizado. O aço super austenítico AL 6XN PLUS™ apresentou uma superfície intacta. Não há formação de pites em sua superfície. Esse resultado já era previsto conforme sua curva de polarização cíclica por haver ausência de histerese.

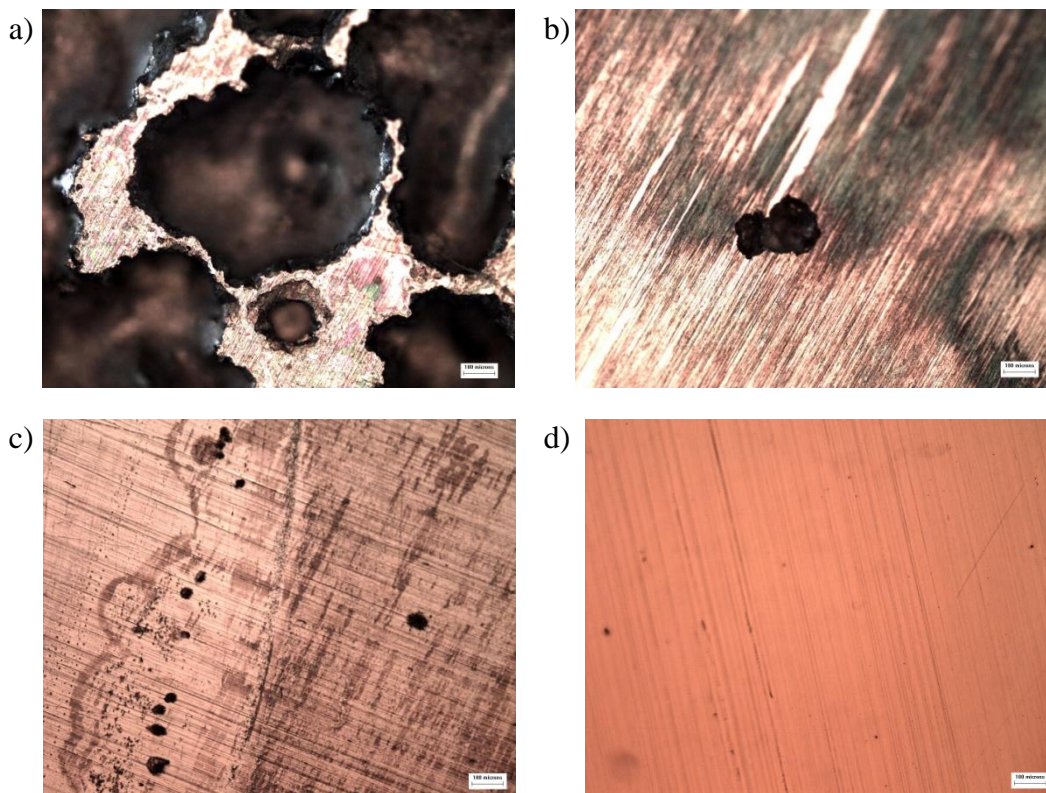


Figura 40 - Micrografias dos aços a) 304L, b) 316L, c) 317L e d) AL 6XN PLUS™ tratados a 700°C por 72h. As amostras foram imersas em um eletrólito de concentração 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M NaCl (Microscopia ótica com aumento de 100X).

A Figura 40 apresenta as micrografias das amostras dos aços 304L, 316L, 317L e AL 6XN PLUS™ tratadas a 700°C por 72 horas após os ensaios de polarização cíclica. É observado o mesmo padrão de formação de pites e frestas da Figura 39. O aço 304L continua exibindo os maiores pites e em toda a extensão de sua superfície. O aço 316L exibe pites e frestas menores e mais localizadas conforme pode ser visto na Figura 40 b) (pite no centro da superfície da amostra). O aço 317L exibe novamente corrosão por frestas. O aço 317L apesar de ser o mais resistente à corrosão por pites dos aços da série 300 aqui estudados é também o mais suscetível à corrosão por frestas [54]. Já o aço super austenítico AL 6XN PLUS™ continua exibindo uma superfície limpa e livre da influencia de pites. As micrografias analisadas na Figura 40 estão de acordo com as curvas de polarização cíclica já discutidas.

O aço 304L apresentou uma baixa resistência à corrosão por pites em todas as condições (500, 700, 900°C e na condição como recebida). A Figura 41 mostra as dimensões de um pite na superfície do aço 304L na condição como recebida.

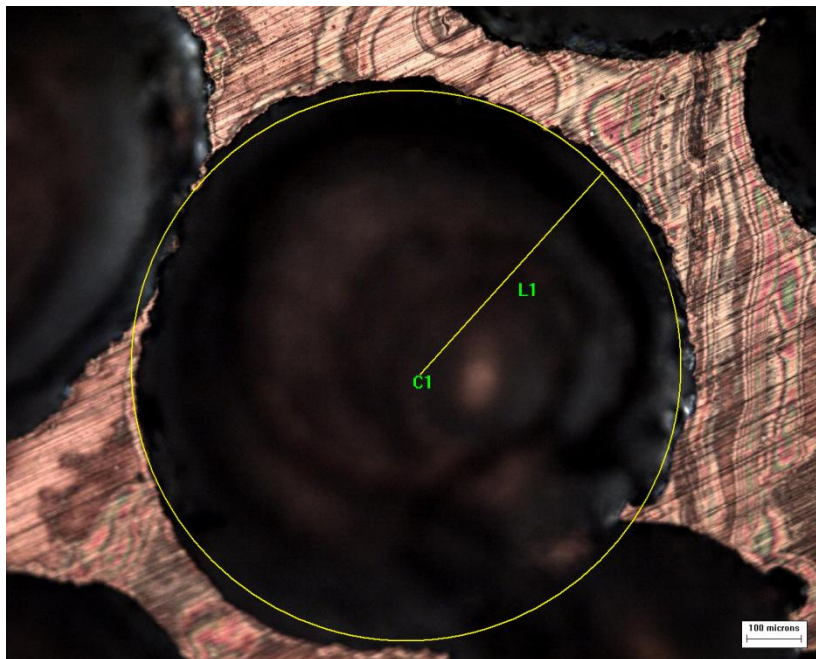


Figura 41 – Pites arredondados na superfície do aço 304L na condição como recebida (Microscopia ótica com aumento de 100X).

O pite mostrado na Figura 41 tem formato aproximado de uma circunferência. Sua área é de  $800.251,7\mu\text{m}^2$  e seu raio mede  $504,7\mu\text{m}$ . Essas dimensões foram medidas usando do *software Image-Pro Plus®* [38].



O aço 316L apresentou suscetibilidade à corrosão por pites e frestas para todas as condições aqui estudadas (500, 700, 900°C e na condição como recebida), porém apresenta sempre pites e frestas menores em relação ao aço 304L. A Figura 42 mostra as dimensões de uma fresta na superfície do aço 316L tratado a 700°C por 72h.



Figura 42 – Frestas na superfície do aço 316L tratado a 700°C (Microscopia ótica com aumento de 100X).

A fresta destacada na Figura 42 tem área de  $227.993,7\mu\text{m}^2$  e raio de  $269,3\mu\text{m}$ . Foi a maior fresta encontrado dentre as micrografias do aço 316L. As demais frestas e pites são menores assim como as frestas vistas nas proximidades da fresta destacada na Figura 42.

A suscetibilidade à corrosão por pites do aço 317L foi a menor dentre os aços da série 300 aqui estudados. Não houve praticamente corrosão por pites no aço 317L, porém o mesmo mostrou-se muito suscetível à corrosão por frestas. As frestas na superfície do aço 317L são menores que as frestas formadas na superfície do aço 316L. A amostra do aço 317L tratada a 500°C não sofreu corrosão localizada, porém sofreu corrosão generalizada. A Figura 43 mostra a superfície do aço 317L na condição como recebida. A fresta destacada na superfície é uma das maiores encontradas em todas as amostras do aço 317L analisadas. Suas histereses foram as menores registradas.



Figura 43 - Frestas na superfície do aço 317L na condição como recebida (Microscópio óptico com aumento de 100X).

A fresta destacada na Figura 43 tem área de  $1.917,5\mu\text{m}^2$  e raio de  $49,4\mu\text{m}$ . As outras amostras do aço 317L exibem frestas menores.

O aço super austenítico AL 6XN PLUS™ apresentou o melhor desempenho em relação aos demais aços estudados nesse trabalho. Seu estudo foi realizado separado dos demais. Em quase todas as condições de temperatura, tempo de tratamento térmico e eletrólito, o aço super austenítico mostrou um bom desempenho em relação à corrosão por pites. Só houve uma condição em que foi registrado pites para o aço super austenítico AL 6XN PLUS™. A amostra do ASA a  $700^\circ\text{C}$  tratada por 72 horas e imersa em um eletrólito mais agressivo ( $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$ ) nos ensaios de polarização cíclica, foi a única a apresentar pites em sua superfície. Esse foi um caso bem particular de corrosão por pites para esse aço. Os fatores que influenciaram na formação de pites para essa amostra foram a temperatura, tempo de permanência no forno e concentração do eletrólito. A Figura 44 mostra resultados que são combinações desses fatores. Pelas curvas de polarização da Figura 44, observa-se que a corrosão por pites observada no ASA se dá em condições bem adversas. Esse comportamento é bem desejável para a indústria do petróleo.

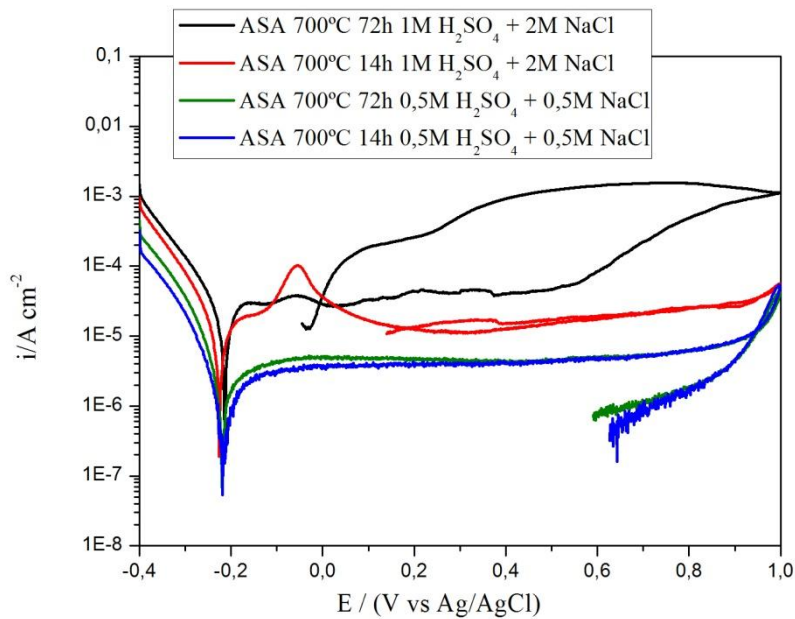


Figura 44 – Curvas de polarização cíclica para o ASA tratado a 700°C combinando fatores de tempo de tratamento térmico e concentração de eletrólito.

A Figura 45 mostra a superfície da amostra do ASA tratada a 700°C durante 72 horas e imersa em um eletrólito de concentração 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl.



Figura 45 - Pites na superfície do ASA tratado a 700°C durante 72 horas (Microscópio ótico com aumento de 100X).

O pite destacado na Figura 45 tem área de 893µm<sup>2</sup> e raio 33,7µm. Mesmo em condições extremas de temperatura e concentração do eletrólito (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl), os pites do ASA são os menores em comparação aos demais aços. É observado na Figura 45 a

revelação de alguns contornos de grão devido ao ataque generalizado do ácido sulfúrico na superfície do metal.

A Figura 46 mostra uma imagem por microscopia de varredura eletrônica (MEV) da superfície da amostra do ASA tratada a 700°C durante 72 horas e imersa em um eletrólito de concentração 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl.

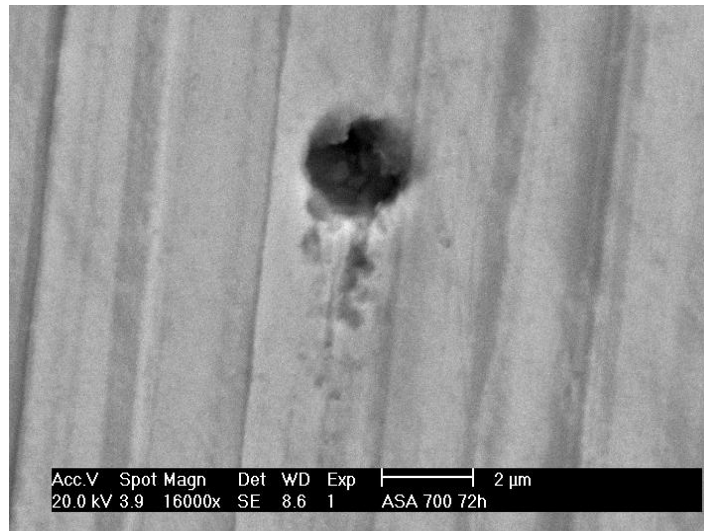


Figura 46 – Pite na superfície do ASA tratado a 700°C durante 72 horas (MEV com aumento de 16000X).

O pite mostrado na Figura 46 tem área de 3,49µm<sup>2</sup> e raio 1,05µm. É tão pequeno que é praticamente imperceptível ao microscópio ótico com aumento de 100X. O MEV confirmou a presença de micro pites na superfície do ASA.

A Figura 47 mostra a corrosão intergranular para a amostra tratada a 700°C durante 72 horas e imersa no ensaio eletroquímico em um eletrólito de concentração 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl. É possível observar os contornos de grão na superfície da amostra.

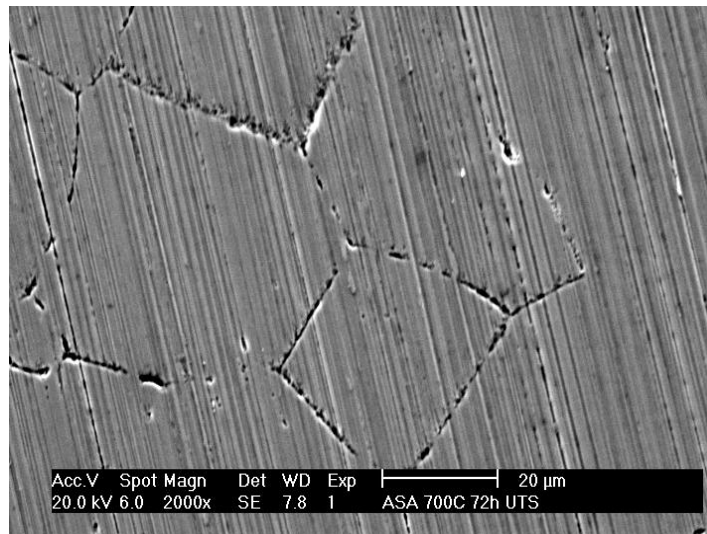


Figura 47 – Corrosão intergranular na superfície do ASA tratado a 700°C durante 72 horas (MEV com aumento de 2000X).

A Tabela 13 mostra a quantificação dos pites e frestas (área e diâmetro) para todas as ligas. Essas dimensões foram medidas através do *software Image-Pro Plus®*. Na Tabela 13 temos uma média aritmética dos valores das áreas e diâmetros para os pites e frestas que mais se aproximaram de uma circunferência.

Tabela 13 – Valores médios dos diâmetros e áreas para os pites e frestas das ligas estudadas.

Quantificação dos pites e frestas			
Ligas	Tipo de corrosão	diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	área média ( $\mu\text{m}^2$ )
304L	por pites	492	236.015
316L	por pites e frestas	218	32.564
317L	por frestas	79	4.552
ASA 700°C 72h	por pites	32	706

Os pites para o aço 304L são, em média, 7 vezes maiores que os pites e frestas formadas na superfície do aço 316L, 51 vezes maiores que as frestas do aço 317L e 334 vezes maiores que os pites formados no ASA. O aço 316L apresentou pites e frestas 7 vezes maiores que as frestas do aço 317L e 46 vezes maiores que os pites formados no ASA. O aço 317L apresentou frestas 6 vezes maiores que os pites formados no ASA. Os resultados da Tabela 13 estão de acordo com as áreas de histerese já apresentadas.

## 5 CONCLUSÃO

O aço 304L apresentou a maior suscetibilidade à corrosão por pites dentre os aços estudados. As amostras desse aço apresentaram as maiores histereses para os ensaios de polarização cíclica assim como os maiores pites em toda a superfície das amostras. Houve precipitação de fases deletérias para as amostras tratadas termicamente o que pode ter ocasionado uma maior suscetibilidade à corrosão localizada.

O aço 316L sofreu corrosão por pites e frestas. Sua resistência à corrosão por pites foi maior em relação ao aço 304L. Suas amostras apresentaram histereses menores indicando que o ataque pelo íon cloreto não foi tão intenso. Os pites não estão distribuídos uniformemente na superfície das amostras desse aço e são menores que os pites encontrados no aço 304L. As frestas estão distribuídas ao longo das bordas das amostras do aço 316L. Houve a precipitação de fases deletérias nas superfícies das amostras tratadas termicamente.

O aço 317L apresentou uma maior resistência à corrosão por pites, porém foi muito suscetível à corrosão por frestas. Suas amostras apresentaram histereses menores que as histereses das amostras dos aços 304L e 316L. As frestas encontradas nas superfícies das amostras do aço 317L são bem menores que as frestas encontradas nas amostras dos aços 316L. A presença de fases deletérias nas amostras tratadas termicamente pode ter facilitado a ação do íon cloreto o que ocasionou pequenas frestas semelhantes a pites nesse aço.

O aço super austenítico AL 6XN PLUS™ foi o mais resistente à corrosão por pites dentre os aços aqui estudados. Quase todas as amostras desse aço resistiram muito bem à polarização. Apenas a amostra tratada a 700°C durante 72 horas e utilizando o eletrólito mais agressivo (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M NaCl) apresentou suscetibilidade à corrosão por pites. Os pites formados na superfície dessa amostra são tão pequenos que praticamente são considerados micro pites.

Os resultados evidenciaram também que o elemento de liga molibdênio (Mo) tem um papel importante na resistência à corrosão por pites. O aço 304L por não conter Mo em sua composição foi o mais corroído por pites. O aço 316L por ser derivado do aço 304L pelo acréscimo de Mo em sua composição exibiu uma maior resistência à corrosão por pites do que o aço 304L. O aço 317L por ser uma modificação do aço 316L através do aumento no teor de Mo exibiu uma maior resistência à corrosão por pites do que seus antecessores. Mesmo sendo

suscetível à corrosão por frestas, esse aço apresentou frestas pequenas em relação às frestas encontradas nas superfícies das amostras do aço 316L. O aço super austenítico AL 6XN PLUS™ tem os maiores teores de Cr , Mo e Ni que todos os aços aqui estudados. Por conter duas vezes mais Mo que o aço 317L, apresentou uma maior resistência à corrosão por pites mostrando ser um ótimo material que pode substituir futuramente os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 na indústria do petróleo.



## 6 ANEXO A - RÉPLICAS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA DOS AÇOS 304L, 316L, 317L E AL 6XN PLUS™.

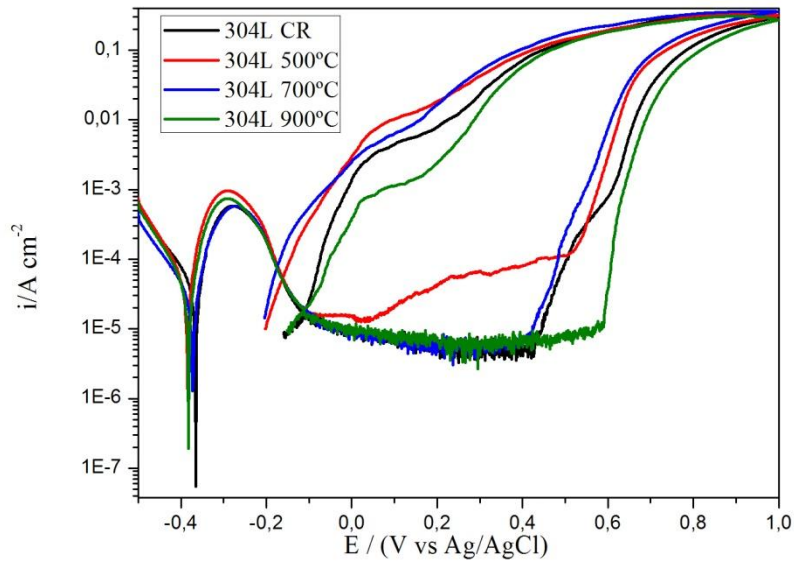


Figura 48 – Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o aço 304L. Eletrólito utilizado 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5M NaCl.

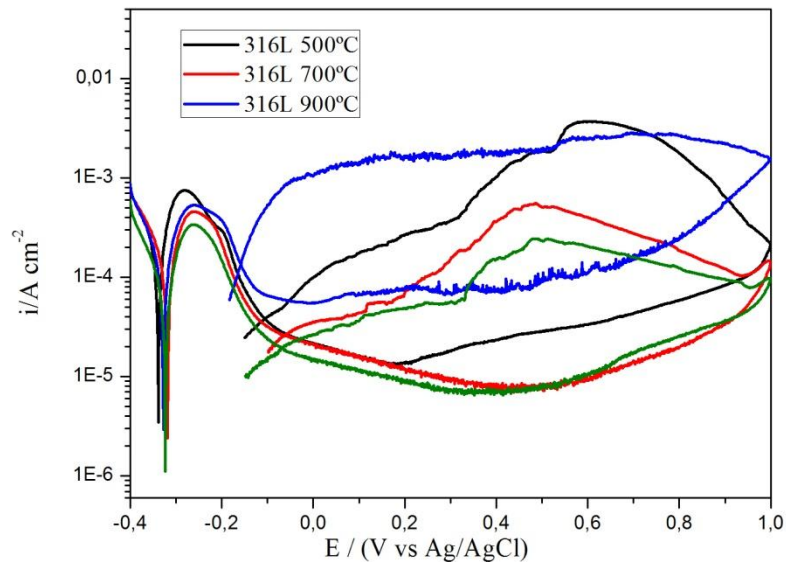


Figura 49 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o aço 316L. Eletrólito utilizado 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5M NaCl.



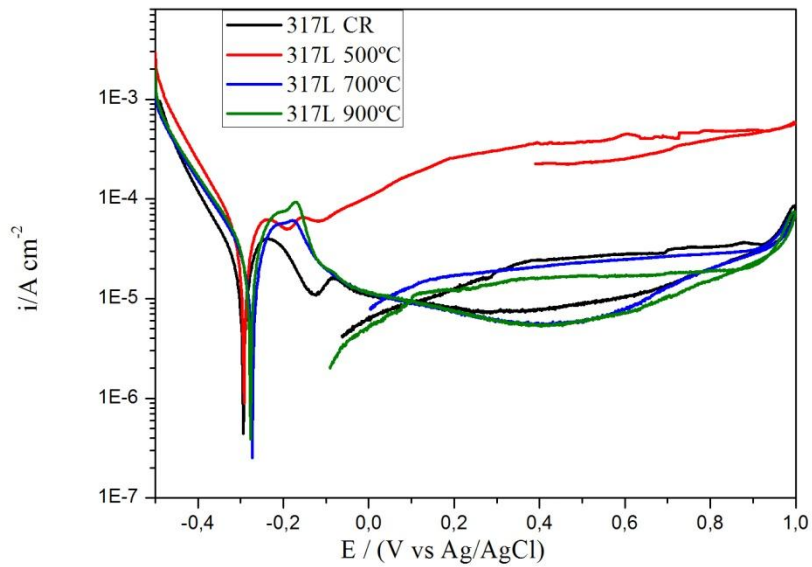


Figura 50 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o aço 317L. Eletrólito utilizado 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5M NaCl.

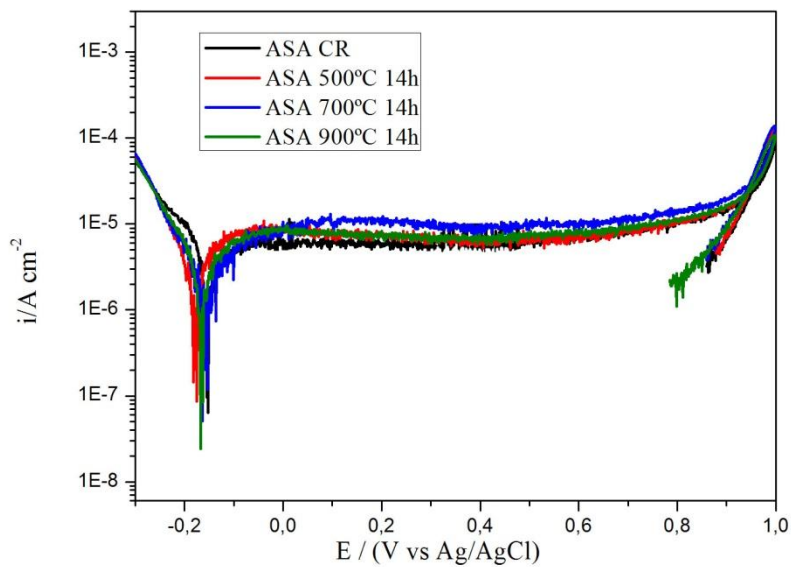


Figura 51 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5M NaCl.

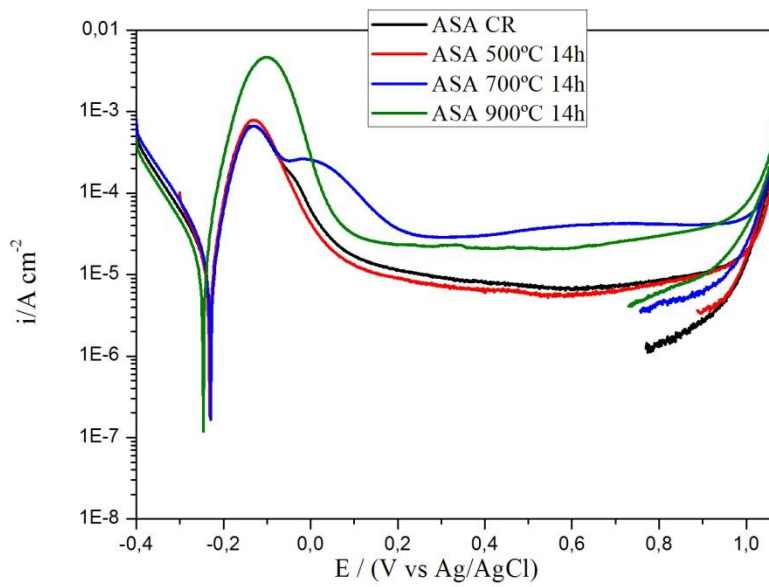


Figura 52 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$ .

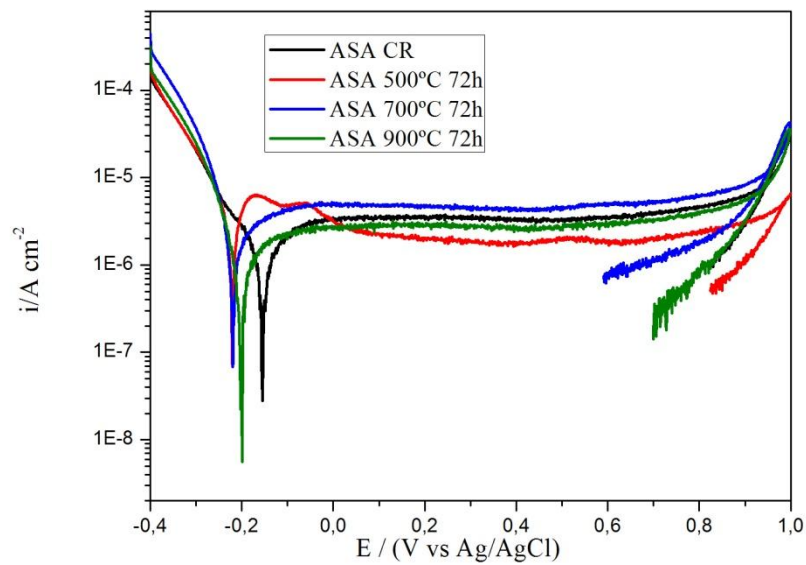


Figura 53 - Réplica dos ensaios de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M NaCl}$ .

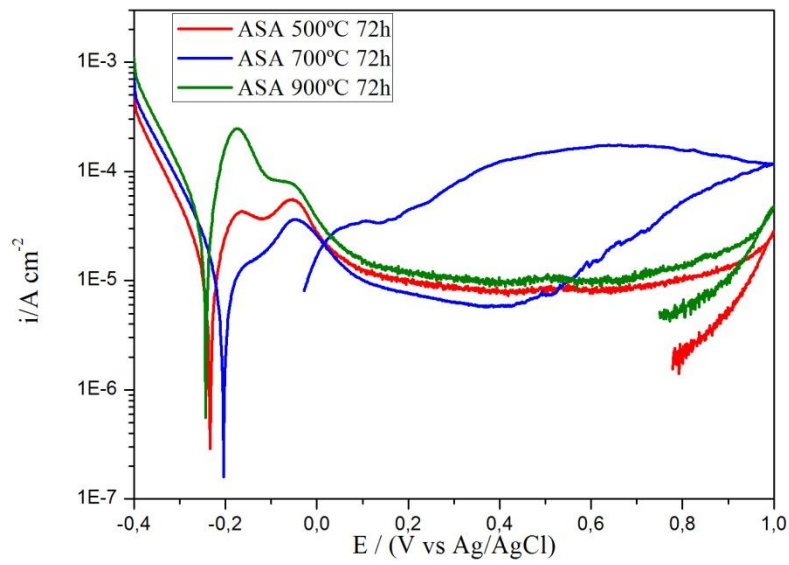


Figura 54 - Réplica do ensaio de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$  (somente para as amostras tratadas termicamente).

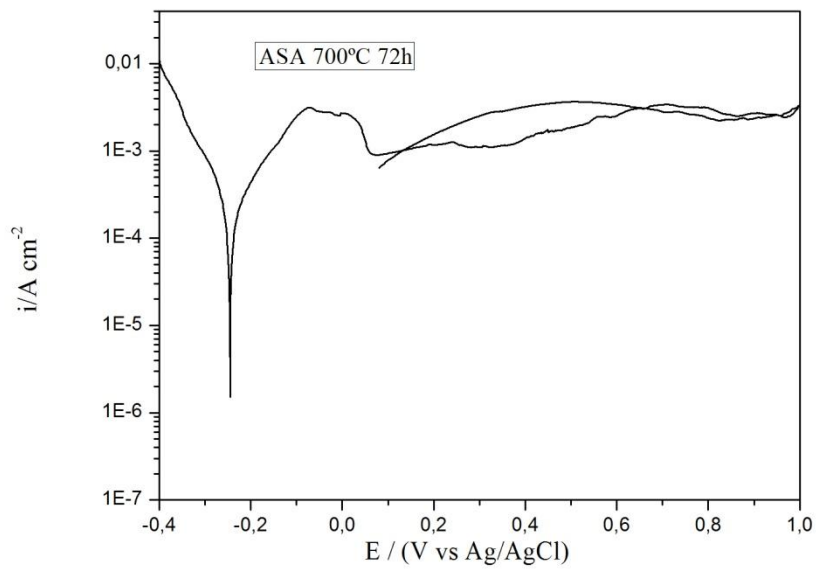


Figura 55 - Segunda réplica do ensaio de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$  (somente para a amostra com pite).

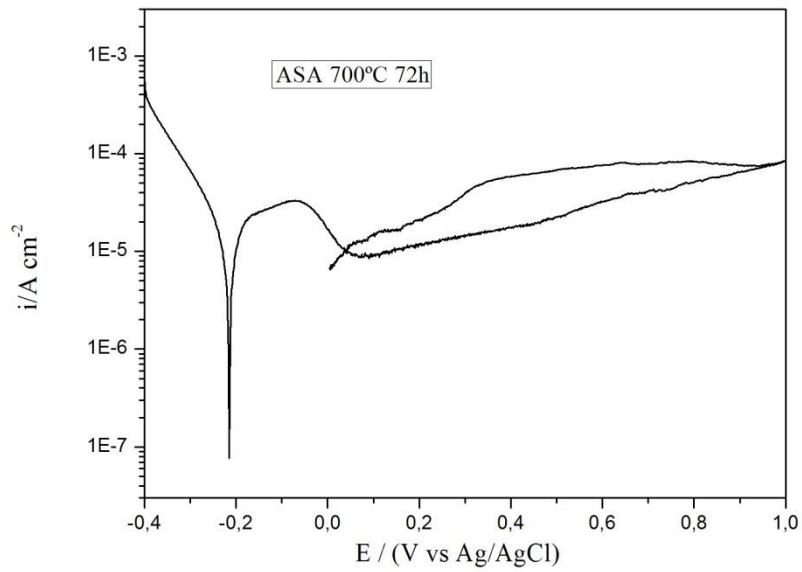


Figura 56 – Terceira réplica do ensaio de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$  (somente para a amostra com pite).

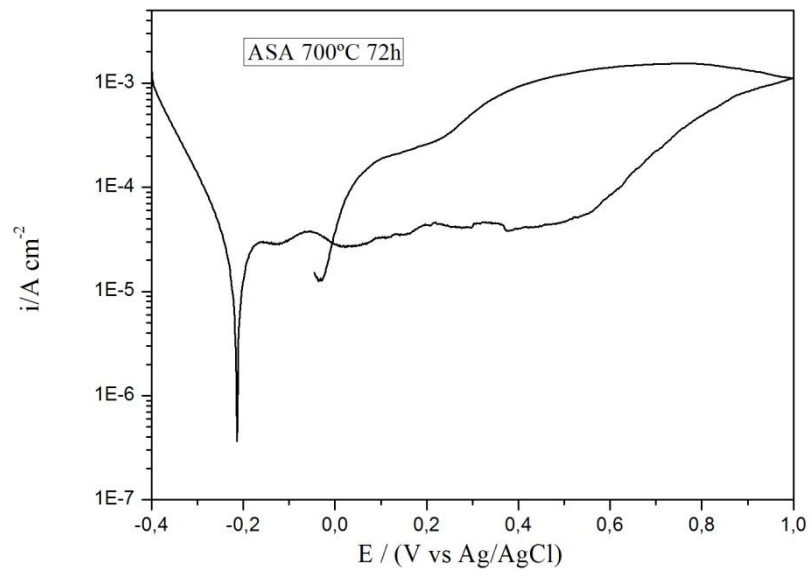


Figura 57 – Quarta réplica do ensaio de polarização cíclica para o ASA imerso no eletrólito de concentração  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{M NaCl}$  (somente para a amostra com pite).

**7 ANEXO B – TABELAS COMPLETAS COM O PERCENTUAL (%) EM MASSA DAS FASES QUANTIFICADAS SEGUNDO SIMULAÇÃO DO THERMO-CALC®.**

Tabela 14 – Percentual (%) em massa das fases simuladas para o aço 304L.

Temperatura (°C)	Fase líquida	CCC_A2	CFC_A1	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fase sigma
903	0	0	100	0	0
893	0	0	100	0	0
883	0	0	100	0	0
873	0	0	100	0	0
863	0	0	100	0	0
853	0	0	100	0	0
853	0	0	100	0	0
844	0	0	100	0,047	0
834	0	0	99,9	0,095	0
824	0	0	99,9	0,14	0
814	0	0	99,8	0,18	0
804	0	0	99,8	0,22	0
794	0	0	99,7	0,25	0
784	0	0	99,7	0,28	0
774	0	0	99,7	0,31	0
774	0	0	99,7	0,31	0
767	0	0	98,9	0,33	0,73
757	0	0	97,9	0,35	1,7
747	0	0	96,9	0,38	2,7
737	0	0	95,9	0,39	3,7
727	0	0	94,9	0,41	4,7
727	0	0	94,9	0,41	4,7
717	0	0	94,0	0,43	5,6
707	0	0	93,0	0,44	6,5
697	0	0	92,1	0,45	7,5
687	0	0	91,2	0,46	8,4
677	0	0	90,3	0,47	9,2
667	0	0	89,4	0,48	10,1
657	0	0	88,6	0,49	11,0
657	0	2,9E-10	88,6	0,49	11,0
647	0	9,6	80,1	0,50	9,8
637	0	18	72,1	0,51	9,0
627	0	26	64,7	0,51	8,4
617	0	33	57,9	0,52	8,1
607	0	40	51,7	0,52	8,0
597	0	45	46,3	0,53	8,0
587	0	49,9	41,4	0,53	8,2
577	0	54,0	37,1	0,53	8,4

Temperatura (°C)	Fase líquida	CCC_A2	CFC_A1	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fase sigma
567	0	57,5	33,3	0,53	8,7
557	0	60,4	30,0	0,53	9,0
547	0	63,0	27,2	0,53	9,4
537	0	65,1	24,7	0,53	9,7
527	0	66,8	22,5	0,53	10,1
517	0	68,3	20,7	0,53	10,5
507	0	69,5	19,1	0,53	10,9

Tabela 15 - Percentual (%) em massa das fases simuladas para o aço 316L.

Temperatura (°C)	Fase líquida	CCC_A2	CFC_A1	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fase sigma
908	0	0	99,8	0,15	0
898	0	0	99,8	0,21	0
888	0	0	99,7	0,27	0
878	0	0	99,7	0,32	0
868	0	0	99,6	0,36	0
858	0	0	99,6	0,40	0
848	0	0	99,6	0,44	0
848	0	0	99,6	0,44	0
847	0	0	99,5	0,44	0,076
837	0	0	98,8	0,47	0,75
827	0	0	98,1	0,50	1,4
817	0	0	97,4	0,53	2,1
807	0	0	96,7	0,55	2,8
797	0	0	95,9	0,57	3,5
787	0	0	95,2	0,59	4,2
777	0	0	94,5	0,60	4,9
767	0	0	93,8	0,61	5,6
757	0	0	93,1	0,63	6,2
747	0	0	92,4	0,64	6,9
737	0	0	91,7	0,65	7,6
727	0	0	91,0	0,65	8,3
727	0	0	91,0	0,65	8,3
717	0	0	90,3	0,66	9,0
707	0	0	89,6	0,67	9,7
697	0	0	89,0	0,67	10,4
687	0	0	88,3	0,68	11,0
677	0	0	87,6	0,68	11,7
667	0	0	86,9	0,68	12,4
657	0	0	86,3	0,69	13,1
647	0	0	85,6	0,69	13,7
637	0	0	84,9	0,69	14,4
627	0	0	84,3	0,69	15,0

Temperatura (°C)	Fase líquida	CCC_A2	CFC_A1	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fase sigma
617	0	0	83,6	0,69	15,7
609	0	0	83,1	0,70	16,2
609	0	0	83,1	0,70	16,2
599	0	8,7	74,9	0,70	15,7
589	0	16,3	67,6	0,70	15,4
579	0	23,0	61,0	0,70	15,3
569	0	28,9	55,2	0,70	15,2
559	0	34,0	50,1	0,70	15,2
549	0	38,4	45,6	0,70	15,2
539	0	42,3	41,7	0,70	15,3
529	0	45,6	38,3	0,70	15,4
529	0	45,6	38,3	0,70	15,4
519	0	48,5	35,3	0,70	15,6
509	0	50,9	32,7	0,70	15,7

Tabela 16 - Percentual (%) em massa das fases simuladas para o aço 317L.

Temperatura (°C)	Fase líquida	CCC_A2	CFC_A1	Fase Chi	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fase sigma
906	0	0	93,8	0	0	6,2
896	0	0	93,2	0	0	6,8
886	0	0	92,6	0	0	7,4
876	0	0	92,0	0	0	8,0
866	0	0	91,4	0	0	8,6
866	0	0	91,4	0	0	8,6
857	0	0	90,8	0	0,027	9,2
847	0	0	90,2	0	0,051	9,8
837	0	0	89,6	0	0,079	10,4
827	0	0	88,9	0	0,10	11,0
817	0	0	88,3	0	0,12	11,6
807	0	0	87,7	0	0,14	12,2
797	0	0	87,1	0	0,15	12,8
787	0	0	86,4	0	0,17	13,4
777	0	0	85,8	0	0,18	14,0
767	0	0	85,2	0	0,19	14,6
757	0	0	84,6	0	0,20	15,2
747	0	0	83,9	0	0,20	15,8
737	0	0	83,3	0	0,21	16,5
727	0	0	82,7	0	0,22	17,1
727	0	0	82,7	0	0,22	17,1
717	0	0	82,1	0	0,22	17,7
707	0	0	81,5	0	0,23	18,3
697	0	0	80,9	0	0,23	18,9
687	0	0	80,3	0	0,23	19,5

Temperatura (C°)	Fase líquida	CCC_A2	CFC_A1	Fase Chi	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fase sigma
677	0	0	79,7	0	0,24	20,1
667	0	0	79,1	0	0,24	20,7
657	0	0	78,5	0	0,24	21,3
647	0	0	77,9	0	0,24	21,9
637	0	0	77,3	0	0,24	22,5
627	0	0	76,7	0	0,24	23,0
617	0	0	76,2	0	0,24	23,6
617	0	0	76,2	8,66E-13	0,24	23,6
607	0	0	75,5	0,34	0,24	23,9
597	0	0	74,9	0,68	0,25	24,2
587	0	0	74,3	1,0	0,25	24,5
577	0	0	73,7	1,3	0,25	24,8
567	0	0	73,0	1,7	0,25	25,0
566	0	0	73,0	1,7	0,25	25,1
566	0	0	73,0	1,7	0,25	25,1
556	0	6,8	66,6	1,4	0,25	24,9
546	0	12,9	60,9	1,0	0,25	25,0
536	0	18,2	56,0	0,4	0,25	25,2
531	0	20,5	53,8	0	0,25	25,4
531	0	20,5	53,8	0	0,25	25,4
521	0	24,8	49,7	0	0,25	25,2
511	0	28,6	46,1	0	0,25	25,1
501	0	31,9	42,9	0	0,25	24,9

Tabela 17 - Percentual (%) em massa das fases simuladas para o aço AL 6XN PLUS™.

Temperatura (°C)	CFC_A1	HC_A3	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fase sigma
901	87,0	2,5	0,11	10,4
891	86,4	2,6	0,14	10,9
881	85,8	2,6	0,16	11,4
871	85,2	2,7	0,19	11,9
861	84,7	2,7	0,21	12,4
851	84,1	2,7	0,23	12,9
841	83,6	2,8	0,25	13,4
831	83,0	2,8	0,27	13,9
821	82,5	2,8	0,28	14,4
811	82,0	2,9	0,30	14,9
811	82,0	2,9	0,30	14,9
809	81,9	2,9	0,30	15,0
799	81,3	2,9	0,31	15,5
789	80,8	2,9	0,32	16,0
779	80,3	2,9	0,33	16,4
769	79,8	2,9	0,34	16,9
759	79,3	2,9	0,35	17,4
749	78,8	2,9	0,36	17,9



Temperatura (°C)	CFC_A1	HC_A3	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fase sigma
739	78,3	3,0	0,37	18,3
729	77,8	3,0	0,38	18,8
729	77,8	3,0	0,38	18,8
727	77,7	3,0	0,38	18,8
727	77,7	3,0	0,38	18,8
717	77,6	3,0	0,38	18,7
707	77,4	3,0	0,39	18,6
697	77,2	3,0	0,40	18,5
687	77,0	3,0	0,40	18,4
677	76,8	3,0	0,41	18,3
667	76,6	3,0	0,41	18,2
657	76,4	3,0	0,41	18,1
647	76,2	3,0	0,42	18,1
637	75,9	3,0	0,42	18,0
627	75,7	3,0	0,42	18,0
617	75,5	3,0	0,43	18,0
607	75,2	3,0	0,43	18,0
597	75,0	3,0	0,43	18,0
587	74,7	3,0	0,43	18,0
577	74,5	3,0	0,44	18,0
567	74,2	3,0	0,44	18,1
557	73,9	3,0	0,44	18,1
547	73,6	2,9	0,44	18,2
537	73,3	2,9	0,44	18,3
527	73,0	2,9	0,44	18,4
517	72,7	2,9	0,44	18,5
507	72,4	2,9	0,45	18,7

## 8 BIBLIOGRAFIA

- [1] W. D. CALLISTER. *Ciência e engenharia de materiais*, 7º ed. Salt Lake City: LTC, 2007.
- [2] C. T. P. TEBECHERANI.  
[http://www.pipesystem.com.br/Artigos\\_Tecnicos/Aco\\_Inox/body\\_aco\\_inox.html#sem manchas](http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/body_aco_inox.html#sem%20manchas)). "*Artigos técnicos sobre aços inoxidáveis*", acesso em 05/11/2011.
- [3] A. F. PADILHA and P. R. RIOS. *Decomposition of austenitic stainless steels*. ISIJ International. 325-337, April 2002.
- [4] [www.petroequimica.com.br/edicoes/ed\\_282/282a.html](http://www.petroequimica.com.br/edicoes/ed_282/282a.html)). *Petróleo & Química*, acesso em 13/02/2011.
- [5] A. L. D. C. SILVA e P. MEI. *Aços e ligas especiais*, 2º ed. Sumaré, SP: Blucher, 1988.
- [6] P. M. D. O. SILVA. *Influência da deformação a frio na microestrutura, propriedades mecânicas e magnéticas, textura e corrosão por pites de aços AISI 301LN e 316L*, dissertação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- [7] L. C. CONTIJO *et al.* *Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L e aisi 316L nitretados a plasma*. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. p145-150.
- [8] J. B. L. A.E. Yaniv, R.W. Staehle, J., *Electrochem. Soc.*, p. 124, 1977.
- [9] K. A. K. Hashimoto, K. Teramoto. *An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl*. *Corrosion. Science*, p. 19, 1979
- [10] 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.
- [11] J. F. GRUBB, *Martensitic stainless steels*. Nova York, pp. 667-677, 2000.
- [12] Allegheny-Lundlum. AL-6XNPLUSTM Alloy Technical Data Blue Sheet, 2002.
- [13] [www.alleghenyludlum.com/ludlum/pages/products/xq/asp/G.15/qx/ProductLine.html](http://www.alleghenyludlum.com/ludlum/pages/products/xq/asp/G.15/qx/ProductLine.html) *Stainless Steel - Superaustenitic*, acesso em 05/01/2011.

- [14] C. 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.
- [15] ASM Handbook. *Metallography And Microstruct* vol. 9, 2004.
- [16] A. J. RAMÍREZ-LONDOÑO. *Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex*. Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- [17] A. C. LEWIS, *et al.* *Two- and three-dimensional microstructural characterization of a super-austenitic stainless steel*. *Materials Science and Engineering* vol. 418, Washington, pp. 11-18, Sept. 2006.
- [18] ASM Metals Handbook. *Alloy Phase Diagrams* vol. v. 3.
- [19] B. WEISS and R. STICKLER. *Phase instabilities during high temperatures exposure of 316 austenitic stainless steel*. Westinghouse Research Laboratories, 1970.
- [20] L. d. P. NUNES. *Fundamentos de resistência à corrosão*. Rio de Janeiro: ABRACO, 2007.
- [21] V. GENTIL, *Corrosão*, 2º ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.
- [22] C. L. BRIANT, RITTER, A.M. *The effects of deformation induced martensite on the sensitization of austenitics stainless steels*. *Met. Trans.* 11A (12), 1980.
- [23] R. A. H. MULFORD, E.L & BRIANT, C.L. *Sensitization of austenitic stainless steels II. Commercial purity alloys*. *Corrosion* p. 39(4), 1983.
- [24] ASTM G46-94. *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*. Reapproved 2005.
- [25] P. W. STEPHEN TAIT. *An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientistis*. ed PairODocs Publications, 1994.
- [26] A. C. BALLEs, *Nitretação a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono*. Mestrado, engenharia e ciências dos materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- [27] A. Alamr, *et al.* *Effects of alloy and solution chemistry on the fracture of passive films on austenitic stainless steel*. *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 925–936, 2006.
- [28] I. OLEFJORD and L. WEGRELIUS. *The influence of nitrogen on the passivation stainless steel*. *Corrosion Science*, vol. 38, pp. 1203-1220, 1996.

- [29] Y. S. Lim, *et al.* *The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316L and 20 wt.% Mn-substituted type 316L stainless steels.* Corrosion Science, vol. 43, pp. 53-68, 2001.
- [30] Ghanem, *et al.* *Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions.* Materials Letters, vol. 59, pp. 3311 – 3314, 2005.
- [31] F. S. SHIEU, *et al.* *Microstructure and corrosion resistance of a type 205l stainless steel.* Corrosion Science, vol. 40, pp. 1267-1279, 1998.
- [32] N. J. LAYCOCK and R. C. NEWMAN. *Temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels above their critical pitting temperature.* Corrosion Science, vol.40, pp.887-902, 1998.
- [33] V. CRUZ and A. NISHIKATA. *Pitting corrosion mechanism os stainless steel under wet-dry exposer in chloride-containing environments.* Corrosion Science, vol. 40, pp. 125-139, 1998.
- [34] M. D. C. BELO, *et al.* *Chemical composition and semiconducting behavivour of stainless steel passive films in contact with artificial seawater.* Corrosion Science, vol. 40, pp. 481-494, 1998.
- [35] Thermo-Calc, *Stockholm, Sweden*, 5 ed: Foundation of Computational Thermodynamics, 1995-2008.
- [36] A. C. TOMASELLI. *Corrosão a altas temperaturas: Sandvik.*
- [37] R. ROMANA. *Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex uns s32750 (saf 2507)*  
Dissertação de Mestrado, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2009.
- [38] Image-Pro plus ed: version 6.0.0.260 for windows 2000/XP professional, 1993-2006.
- [39] ASTM G61-86. *Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarizatio measurements for localized corrosion susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based alloys.* Reapproved 2009.
- [40] GPES. *General Purpose Electrochemical System.* 4.9.007, 1988-2007.
- [41] V. CHIAVERINI, *Aços e Ferros Fundidos.*, 7 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1998.
- [42] D. M. ESCRIBA, *et al.* *Efeito do Molibdênio na Composição Química da Fase Sigma em Três Tipos de Aços Inoxidáveis.* presented at the 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil., 15 a 19 de Novembro de 2006.

- [43] F. Morellato, Decapagem e passivação de aços inoxidáveis. ed: Grupo Humma.
- [44] D. Pulino. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- [45] B. R and C. J.R. *Effect of Composition on the Electrochemical Behaviour of Austenitic Stainless Steel in Ringer's Solution*. Corrosion, vol. 33, pp. 204-208, 1977.
- [46] H. J. Grabke. *The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels*. ISIJ International vol. 36 (7), pp. 777-786, 1996.
- [47] G. O. Ilevbare and G. T. Burstein. *The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels*. Corrosion Science. 485-513, 2001.
- [48] C. R. Clayton and Y. C. Lu. *An XPS study of the passive and transpassive behavior of molybdenum in deaerated 0.1 M HCl*. Electrochem. Soc, vol. 133, p. 2465, 1986.
- [49] B.D. Craig. *Fundamental Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science*. ed: Plenum Press, 1991.
- [50] K. Sugimoto and Y. Sawada. *The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions*. Corrosion. Science., vol. 17, p. 425, 1977.
- [51] A. Schneider and D. Kuron. *AES analysis of pits and passive films formed on Fe-Cr Fe-Mo and Fe-Cr-Mo alloys*. Corrosion. Science, vol. 31, p. 191, 1990.
- [52] A. Pardo and M. C. Merino. *Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Corrosion Science, vol. 50, pp. 780–794, 2008.
- [53] G. Rondelli and B. Vicentini, *Influence of Nitrogen and Manganese on Localized Corrosion Behavior of Stainless Steels in Chloride Environments*. Materials and Corrosion vol. 46, pp. 628-632, 1995.
- [54] A. J. SEDRIKS, *Corrosion of stainless steels*, 2<sup>o</sup> ed. New York: The corrosion monograph series, 1996.

