

# AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES DO AÇO SUPER AUSTENÍTICO AL 6XN PLUS™ E DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 317L<sup>1</sup>

Marcelo José Gomes da Silva<sup>2</sup>

Jorge Luiz Cardoso<sup>3</sup>

Alfredo Leão Silva Nunes Cavalcante<sup>4</sup>

Pedro de Lima-Neto<sup>5</sup>

Hamilton Ferreira Gomes de Abreu<sup>2</sup>

Jardel de Souza Belo<sup>6</sup>

## Resumo

A resistência à corrosão por pites do aço super austenítico (ASA) AL 6XN PLUS™ e do aço inoxidável austenítico 317L foi investigada utilizando a técnica de polarização cíclica seguindo a norma ASTM G61-86. Estes materiais foram avaliados na condição como recebidos e tratados termicamente no intervalo de temperatura de 500°C a 900°C por 72 h. Os aços super austeníticos são derivados do aço austenítico 317L, portanto espera-se uma maior resistência à corrosão localizada por parte dos mesmos. Não foi observada corrosão por pites nas amostras do ASA. Esse resultado está de acordo com as medidas eletroquímicas que mostram ausência de histerese nas curvas de polarização cíclica do ASA. As amostras do aço 317L também apresentaram uma alta resistência à corrosão por pites, porém as curvas de polarização cíclica apresentaram histerese característica de corrosão por frestas. Houve mudança na corrente anódica para as amostras do aço 317L indicando influência da temperatura nos ensaios eletroquímicos. Esse tipo de comportamento pode estar associado à presença de fases deletérias oriunda dos tratamentos térmicos.

**Palavras-chave:** Corrosão por pites; Fases deletérias; Polarização cíclica; Aços inoxidáveis.

## EVALUATION AND COMPARISON OF PITTING CORROSION RESISTANCE OF A SUPERAUSTENITIC AL 6XN PLUS™ STEEL AND AN AISI AUSTENITIC STAINLESS 317L STEEL

### Abstract

The pitting corrosion resistance of a super austenitic AL-6XN PLUS™ stainless steel (ASA) and of an austenitic 317L stainless steel was investigated using the cyclic polarization technique following the standard ASTM G61-86. These materials were evaluated in the as received condition and heat treated ranging from 500°C and 900°C during 72 h. Super austenitic steels are derived from austenitic 317L steel, therefore one can expect a higher corrosion resistance of these steels. No pitting corrosion was observed in the samples of ASA. These results are consistent with electrochemical measurements that show absence of hysteresis in the polarization cyclic curve of ASA. Samples of 317L steel also have a high resistance to pitting corrosion, however, the polarization curves showed hysteresis characteristic of crevice corrosion. There was change in the anodic current to the samples of 317L steel indicating the influence of temperature on the electrochemical tests. Such behavior can be associated with the presence of deleterious phases such as sigma phase coming from the heat treatments.

**Key words:** Pitting corrosion; Deleterious phases; Cyclic polarization; Stainless steel.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Doutor, Engenharia de Materiais, Professor. Universidade Federal do Ceará (UFC), Brasil.

<sup>3</sup> Doutorando, Engenharia de Materiais, UFC, Brasil.

<sup>4</sup> Graduando, Engenharia Metalúrgica, UFC, Brasil.

<sup>5</sup> Doutor, Química, Professor, UFC, Brasil.

<sup>6</sup> Graduando, Engenharia Metalúrgica, UFC, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo sofre corriqueiramente com problemas relacionados à corrosão em suas diversas formas. A corrosão por pites pode danificar tubulações e equipamentos, exigindo assim materiais cada vez mais resistentes a essa forma de corrosão. Um único pite pode causar a perfuração de tubulações paralisando a unidade produtora. 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 na indústria do petróleo. Os aços inoxidáveis austeníticos também são largamente utilizados em componentes que operam em faixas de temperaturas elevadas, tais como caldeiras, super aquecedores, reatores químicos, em sistemas de dessulfurização de gases de combustão (FGD), instalações *onshore* etc.<sup>(1)</sup> Os aços inoxidáveis super austeníticos, devido ao aumento no teor de cromo (Cr) e molibdênio (Mo) se comparado aos aços austeníticos da série 300, apresentam uma excelente resistência à corrosão localizada. A corrosão por pites, que é uma das mais danosas formas de corrosão, 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.<sup>(2)</sup> 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.<sup>(3)</sup> 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.<sup>(4)</sup> A precipitação principalmente da fase sigma ( $\sigma$ ) é um problema severo quando se utiliza aços inoxidáveis austeníticos em altas temperaturas. A quantidade de Cr e Mo impõe a resistência à corrosão do material, mas também provoca uma instabilidade na matriz austenítica devido à formação de carbeto ricos em cromo e fases intermetálica que podem surgir no material em processos que envolvam elevadas temperaturas como em soldagem. Esse trabalho tem como objetivo avaliar e comparar a resistência à corrosão por pites entre o aço inoxidável super austenítico AL-6XN Plus™ e o aço inoxidável austenítico 317L através de medidas eletroquímicas em meio aquoso de  $H_2SO_4 + NaCl$  avaliando também o efeito dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão por pites dos mesmos.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados nessa pesquisa foram o aço inoxidável austenítico 317L e o aço super austenítico AL-6XN PLUS™. A Tabela 1 mostra a composição em porcentagem de massa dessas ligas.

**Tabela 1.** Composição em (%) de massa das ligas estudadas

Ligas	C	Si	Cr	Ni	Mo
317L	0,011	0,39	19	13,3	3,1
AL-6XN Plus™	0,02	0,35	21,8	25,3	6,7

Primeiramente foi feito um estudo termodinâmico utilizando o *software Thermo-Calc®* para prever as possíveis fases deletérias que poderiam formar-se durante os tratamentos térmicos. Com base nessas simulações, a faixa de temperatura

escolhida foi de 500°C a 900°C, faixa essa considerada como sendo de altas temperaturas para aços austeníticos.<sup>(5)</sup> Em seguida, as amostras passaram pelo tratamento térmico de solubilização durante 30 min objetivando a obtenção somente da fase matriz. Após a solubilização, as amostras passaram por tratamentos térmicos nas temperaturas de 500°C, 700°C e 900°C por um período de 72 h. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram embutidas em baquelite e lixadas com papel de carbetto de silício. Logo em seguida foram polidas com pasta de diamante para a aquisição de micrografias de suas superfícies. As dimensões das amostras eram, em média, de 5,8 mm x 5,5 mm x 3,3 mm. 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.<sup>(6)</sup> Foram utilizados um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e um microscópio ótico para a obtenção de imagens das superfícies das amostras após os tratamentos térmicos. Após esse procedimento, as amostras passaram pelo ensaio de monitoramento eletroquímico para a obtenção do potencial de circuito aberto. As amostras foram imersas em um eletrólito de concentração 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 mol/L NaCl durante 2 h e monitoradas a cada 5 min. Para esse monitoramento foi utilizado um multímetro. O eletrodo de referência utilizado nessa etapa foi o eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl). Os ensaios de polarização cíclica seguiram à norma ASTM G61-86.<sup>(7)</sup> Foi utilizado uma célula clássica de 3 eletrodos (de referência, de trabalho e auxiliar) conforme a Figura 1, sendo o eletrodo de trabalho as amostras estudadas, contra eletrodo de platina (de área 93 mm<sup>2</sup>) e o eletrodo de referência utilizado foi o prata cloreto de prata (Ag/AgCl).

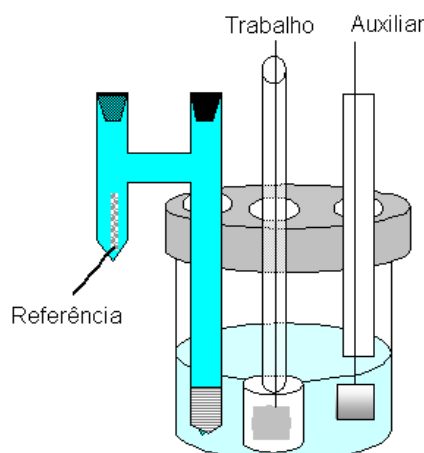


Figura 1. Esquema de uma célula clássica de 3 eletrodos.

Foi utilizado um eletrólito de concentração 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 mol/L NaCl de pH 0,76. O ácido sulfúrico agiria como inibidor de pite. Já o cloreto de sódio agiria na quebra do filme passivo para a formação de pites nas superfícies das amostras devido à presença de cloreto na composição do eletrólito. Com a ação combinada dessas duas substâncias, a região passiva pôde ser avaliada. A área média de exposição das amostras foi de 37 mm<sup>2</sup>. Foi utilizado um potenciostato modelo Autolab conectado a um microcomputador. O *software* utilizado foi o *General Purpose Electrochemical System* (GPES) para a obtenção dos dados para a formação das curvas de polarização cíclica. A varredura das curvas de polarização foi de -0,4 V a 1,0 V para o aço super austenítico e de -0,5 V a 1,0 V para o aço

317L. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s. Após os ensaios de polarização cíclica, as amostras foram lavadas com água e borrifadas a álcool para limpeza da superfície. Foram obtidas por meio de MEV e microscopia ótica micrografias das superfícies das amostras após os ensaios de corrosão para posterior quantificação dos pites formados.

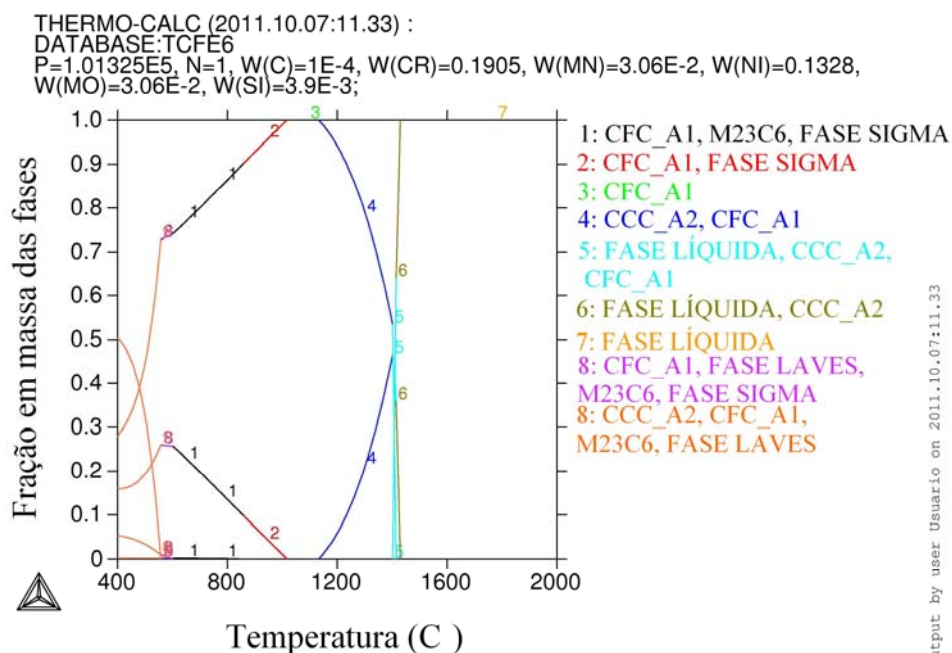
### 3 RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta as temperaturas de solubilização segundo simulação termodinâmica.

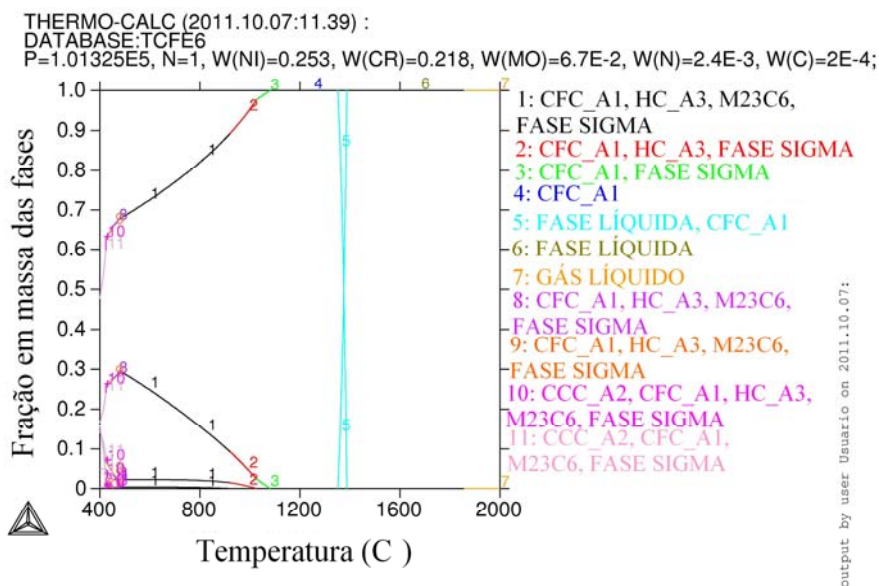
**Tabela 2.** Temperaturas de solubilização das ligas estudadas segundo *Thermo Calc*®

Ligas	Temperatura de solubilização (°C)
317L	1.100
ASA	1.150

A Figura 2 mostra a simulação termodinâmica para o aço 317L e a Figura 3 mostra a simulação termodinâmica para o aço AL-6XN PLUS™ com as possíveis fases deletérias para cada faixa de temperatura. A Tabela 3 mostra a quantificação em porcentagem de massa para o carboneto  $M_{23}C_6$  e para a fase sigma prevista pela simulação do *Thermo-Calc*®.



**Figura 2.** Diagrama de quantificação de fases para o aço 317L obtido pelo *Thermo-Calc*®.

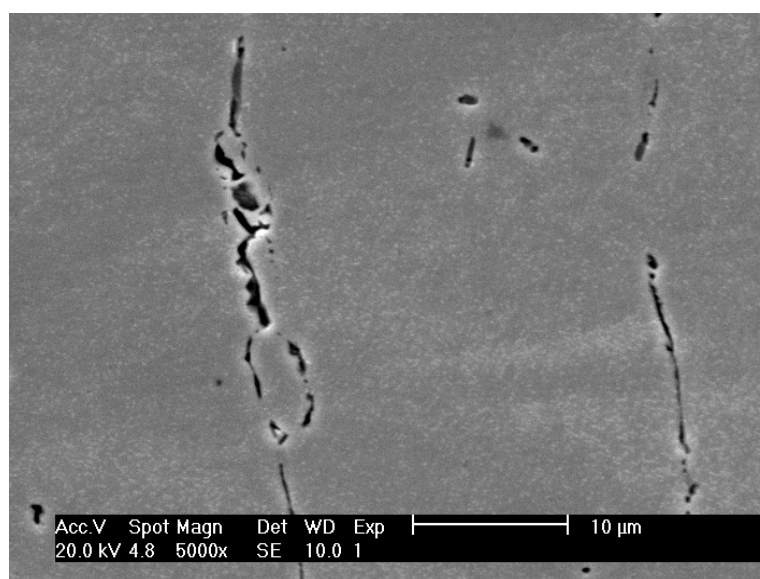


**Figura 3.** Diagrama de quantificação de fases para o aço AL-6XN PLUS™ obtido pelo *Thermo-Calc*®.

**Tabela 3.** Percentual (%) em massa de duas fases secundárias segundo Simulação do *Thermo-Calc*®

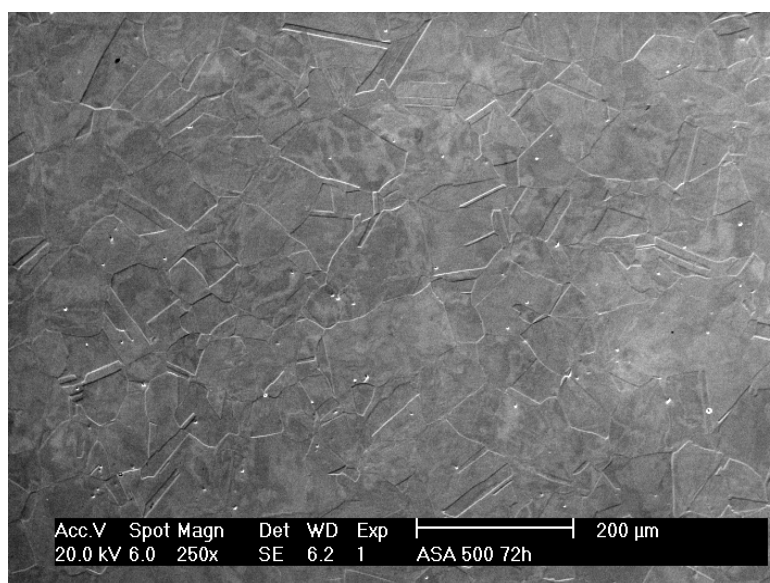
Temperatura	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Fase Sigma
317L 500°C	0,24	24,9
317L 700°C	0,22	18,2
317L 900°C	0	6,1
ASA 500°C	0,44	18,6
ASA 700°C	0,39	18,5
ASA 900°C	0,1	10,4

A Figura 4 mostra fases deletérias na superfície do aço 317L que se formaram após os tratamentos térmicos evidenciando o efeito da temperatura no material. O reagente utilizado foi o K(OH) 20%. A fase revelada pode ser a fase sigma.

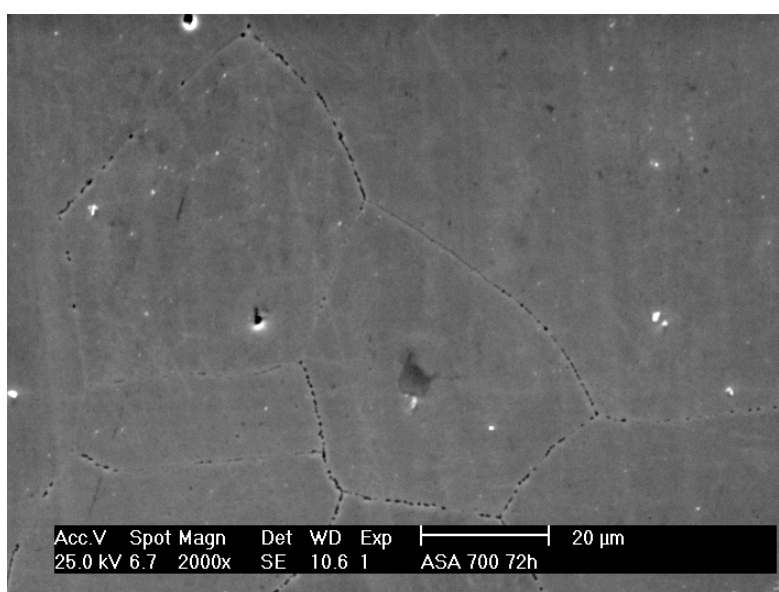


**Figura 4.** Fases deletérias na superfície da amostra do aço 317L tratada a 500°C por 72 h. MEV com aumento de 5.000X.

As Figuras 5 e 6 mostram a microestrutura do aço AL-6XN PLUS™ após os tratamentos térmicos e atacadas com o reagente ácido oxálico 10%. É possível observar as maclas características da fase austenítica.

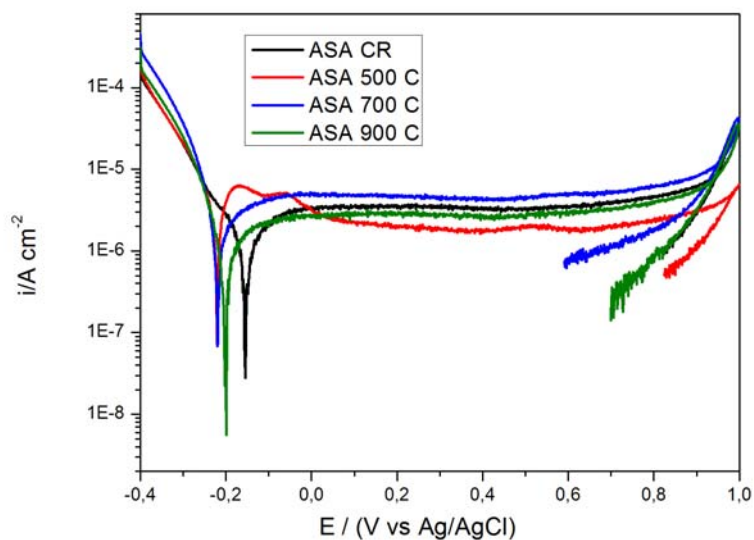


**Figura 5.** Microestrutura do ASA após tratamento térmico de 500°C durante 72 h. MEV com aumento de 250X.

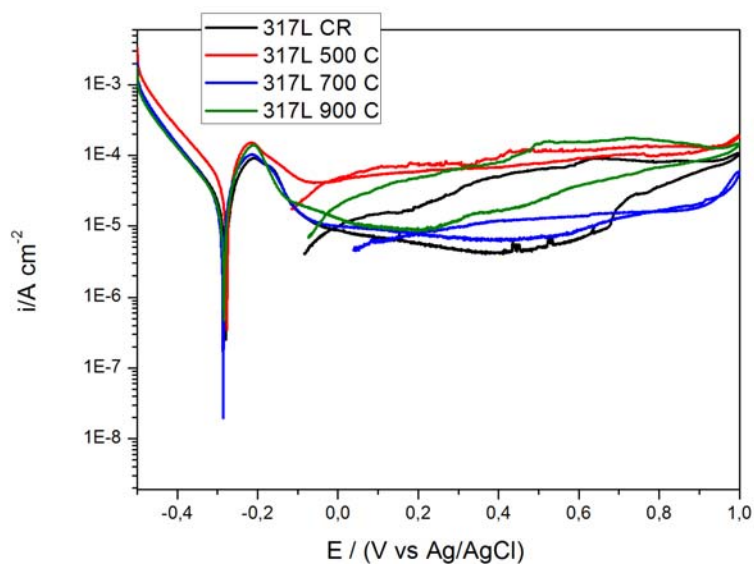


**Figura 6.** Microestrutura do ASA após tratamento térmico de 700°C durante 72 h. MEV com aumento de 2.000X.

A Figura 7 mostra as curvas de polarização cíclica para o ASA tratado em diferentes temperaturas por 72 h. A Figura 8 mostra as curvas de polarização cíclica para o aço 317L tratado a diferentes temperaturas por 72 h.

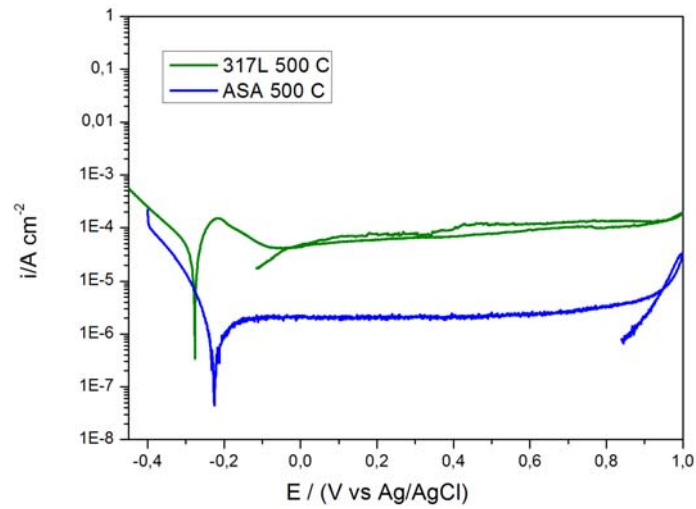


**Figura 7.** Curvas de polarização cíclica para as amostras do ASA tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72 h.

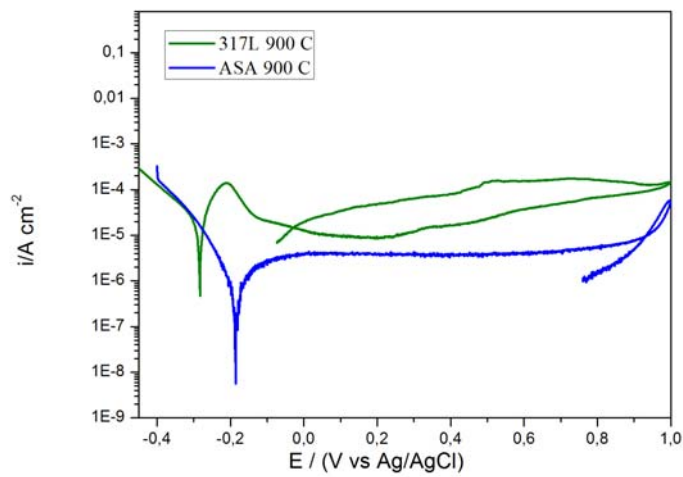


**Figura 8.** Curvas de polarização cíclica para as amostras do aço 317L tratadas a diferentes temperaturas por um período de 72 h.

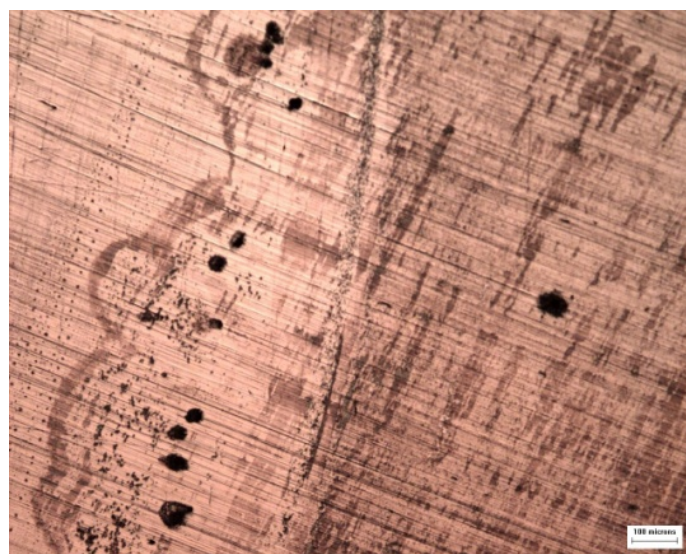
As Figuras 9 e 10 mostram a comparação das curvas de polarização cíclica entre o aço 317L e o ASA. A Figura 11 mostra a superfície do aço 317L tratada a 700°C por 72 h após o ensaio de polarização cíclica. A Figura 12 mostra a superfície do ASA tratada a 700°C por 72 h após ensaio de polarização cíclica.



**Figura 9.** Comparação entre as curvas de polarização dos aços estudados e tratados a 500°C por 72 h.

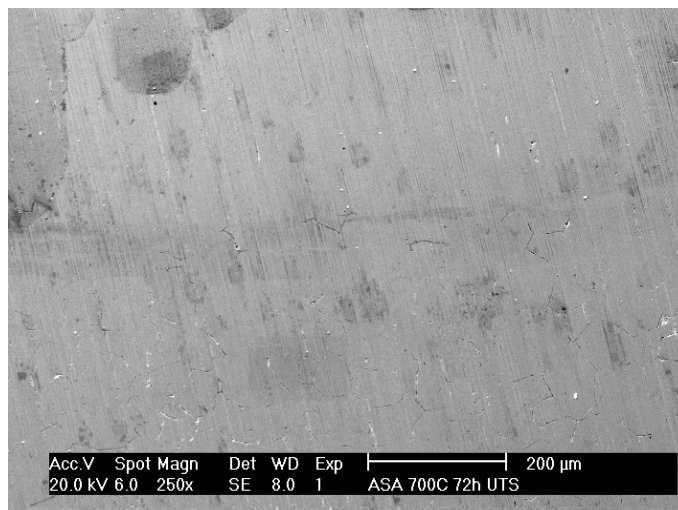


**Figura 10.** Comparação entre as curvas de polarização dos aços estudados e tratados a 900°C por 72 h.



**Figura 11.** Superfície do aço 317L tratada a 700°C por 72 h. Após ensaio de corrosão. Microscopia ótica com aumento de 100X.





**Figura 12.** Superfície do ASA tratado a 700°C por 72 h após ensaio de polarização cíclica. MEV com aumento de 250X.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Precipitação de Fases

Ao se trabalhar com aços inoxidáveis em altas temperaturas, dependendo do tempo de exposição, pode haver a precipitação de 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.<sup>(4)</sup> 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.<sup>(4)</sup> Com o intuito de prever tais fases deletérias, foi realizado um estudo termodinâmico na faixa de temperatura que vai de 500°C a 900°C para os aços estudados. Os resultados dessas simulações são mostrados na Figuras 2 e 3. De acordo com essas simulações, fases deletérias como a fase sigma ( $\sigma$ ) e o carboneto  $M_{23}C_6$  podem formar-se entre 500°C e 900°C, faixa essa de temperatura utilizada nessa pesquisa. A Tabela 3 mostra o percentual em massa de duas fases secundárias segundo a simulação do *Thermo-Calc*® para as amostras tratadas termicamente. As fases secundárias são o carboneto  $M_{23}C_6$  e a fase sigma. Como ambas as ligas são de baixo carbono, o teor de carboneto indicado na Tabela 3 é menor que 0,5%. Já o teor de fase sigma indicado na Tabela 3 é maior para a amostra do aço 317L tratada a 500°C. É observado que, à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, o teor de fase sigma tende a diminuir, pois para temperaturas acima de 900°C essa fase tende a dissolver-se. A fase sigma é um problema em aços inoxidáveis austeníticos, pois a mesma é responsável pela perda de resistência à corrosão por roubar elementos importantes de liga como o Cr e o Mo deixando a matriz austenítica empobrecida dos mesmos.<sup>(4)</sup>

Primeiramente cada liga passou pelo tratamento térmico de solubilização. A Tabela 2 indica os valores das temperaturas de solubilização baseados na simulação termodinâmica e que estão de acordo com a literatura.<sup>(8)</sup> Esse tratamento térmico objetivou a obtenção somente da fase matriz (austenítica) para, logo em seguida, dar continuidade aos tratamentos térmicos.

Após a realização dos tratamentos térmicos de solubilização, amostras dos aços 317L e do ASA passaram por tratamentos térmicos nas temperaturas de 500°C,

700°C e 900°C. Como não há uma simulação para o tempo de exposição das amostras a essas temperaturas, o tempo escolhido nessa pesquisa foi de 72 h, pois a precipitação de fases deletérias em aços inoxidáveis austeníticos é lenta.<sup>(9)</sup> Após os tratamentos térmicos, as amostras dos aços estudados passaram por preparação metalográfica para obtenção de imagens de suas superfícies. Foram realizados ataques eletrolíticos tanto para revelar possíveis fases deletérias como para revelar a microestrutura dos aços estudados. A Figura 4 mostra fases secundárias precipitadas na superfície do aço 317L após os tratamentos térmicos confirmando a simulação termodinâmica. Para revelar as possíveis fases deletérias, foi realizado um ataque eletrolítico de 3 V com o reagente K(OH) 20% em todas as amostras. As fases reveladas podem ser a fase sigma. Lewis et al.<sup>(10)</sup> estudaram a precipitação de fase sigma em um aço super austenítico AL-6XN®. Segundo os autores, a fase sigma forma-se na interface ferrita delta/austenita ( $\delta/\gamma$ ). Essa fase seria a responsável por uma maior suscetibilidade à corrosão em aços inoxidáveis austeníticos. Em relação ao ASA, os tratamentos térmicos não foram suficientes para precipitar fases deletérias em sua superfície. Isso indica que a cinética de precipitação de fases deletérias para amostras desse aço é mais lenta do que para o aço 317L.

As Figuras 5 e 6 mostram somente a microestrutura do ASA tratado a 500°C e a 700°C por 72 h. Na Figura 5 é possível visualizar as maclas características da fase austenítica na amostra do ASA tratada a 500°C por 72 h. Na Figura 6 é possível visualizar os contornos de grão na amostra do ASA tratada a 700°C por 72 h. Para revelar a microestrutura do ASA foi utilizado o reagente ácido oxálico 10%.

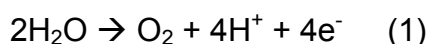
#### 4.2 Ensaio de Polarização Cíclica

A técnica de polarização cíclica tem por finalidade avaliar a corrosão por pites através do surgimento de curvas de histerese que indicam a corrosão localizada (pites ou frestas). O aumento de corrente na curva reversa indica esse tipo de corrosão. Caso a curva reversa retorne por correntes menores, não houve o rompimento do filme passivo ou houve a repassivação do filme protetor.<sup>(2)</sup>

Nos ensaios de polarização cíclica para o aço super austenítico AL-6XN Plus™, as curvas não apresentaram formação de histerese para nenhuma das condições analisadas (Figura 7). Isso pode ser verificado pela estabilidade da curva na região passiva. Esse fato indica que os tratamentos térmicos empregados não foram suficientes para causar a redução das propriedades do aço. Essa resistência pode ser atribuída aos altos teores de elemento de liga como o molibdênio. O principal elemento responsável pela passivação em aços inoxidáveis é o cromo,<sup>(11)</sup> porém a presença de molibdênio reforça a resistência do filme passivo criando uma barreira aos íons cloreto.<sup>(12)</sup> 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.<sup>(13)</sup> O elemento Mo no filme passivo também pode mudar as propriedades eletrônicas invertendo a seletividade iônica na estrutura do filme dificultando a migração dos íons Cl<sup>-</sup> através do mesmo.<sup>(14)</sup> O Mo também reforça o filme passivo aumentando sua espessura.<sup>(15)</sup> O aço super austenítico utilizado nessa pesquisa possui um teor de Mo 2,2 vezes maior do que o teor de Mo do aço 317L também utilizado nessa pesquisa. Logo essa alta resistência do ASA está diretamente relacionado a esse elemento. Schneider e Kuron<sup>(16)</sup> estudaram a suscetibilidade à corrosão por pites de dois aços inoxidáveis austeníticos (304L e 316L) em um meio aquoso de 5% NaCl a temperatura

ambiente. O aço 304L não possui o elemento Mo ao passo que o aço 316L possui um teor de Mo entre 2% e 3%. 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 Cl<sup>-</sup> livres dentro do pite permitindo a repassivação da liga.<sup>(16)</sup>

Pela Figura 7, nas curvas de polarização do ASA, há um aumento na corrente anódica a partir do potencial + 940 mV. Esse aumento de corrente pode ser explicado pela evolução de oxigênio da água presente na solução. Esse oxigênio livre dá continuidade ao processo de oxidação do metal a partir desse potencial. Segundo Bandy e Cahoon<sup>(17)</sup> 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 +1.000 mV). A Equação 1 descreve esse fenômeno.



O eletrólito utilizado nesse ensaio foi uma solução aquosa de concentração 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 mol/L NaCl onde o ácido sulfúrico ajudaria na passivação das amostras e o cloreto de sódio na quebra de passivação.

O potencial crítico de pite não foi atingido em nenhuma das curvas. As curvas reversas que ocorrem a partir do potencial +1.000 mV mostram uma diminuição na corrente anódica, indicando a não formação de histerese e, portanto, a não formação de pites. Segundo Pulino,<sup>(18)</sup> a redução na densidade de corrente anódica está associada à eficiência do filme passivo como barreira de proteção contra corrosão. É observado nos gráficos da Figura 7 que todas as amostras têm praticamente o mesmo comportamento eletroquímico. Os potenciais de corrosão e a corrente anódica possuem valores aproximados.

A Figura 8 mostra o comportamento eletroquímico para as amostras do aço 317L tanto na condição como recebida como para as amostras tratadas termicamente. Todas apresentam aproximadamente o mesmo potencial de corrosão (-277 mV). Todas as amostras do aço 317L mostraram resistência à corrosão por pites, porém apresentaram suscetibilidade à corrosão por frestas devido a um problema de interface com o esmalte utilizado na redução da área anódica. As histereses apresentadas nas curvas de polarização da Figura 8 estão associadas à formação de frestas. A corrosão por frestas ocorre quando há uma diferença de potencial entre a superfície livre do metal e as regiões que se encontram em restrições geométricas devido à diferença de concentração de espécies químicas entre as duas regiões.<sup>(19)</sup>

A amostra do aço 317L tratada a 500°C não passivou no meio considerado. Isso pode ser observado em sua corrente anódica, pois exibe uma ordem de grandeza de 10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>, portanto não caracteriza um estado passivo para aços inoxidáveis.<sup>(20)</sup> Isso pode ser atribuído à precipitação de fases deletérias que deixaram o aço 317L mais suscetível à corrosão nessa condição. Mesmo não passivando, a amostra do aço 317L tratada a 500°C não apresentou pites em sua superfície. A corrosão sofrida por essa amostra foi do tipo generalizada. A Figura 11 mostra a superfície do aço 317L tratada a 700°C por 72 h com algumas frestas formadas nas bordas das amostras (compreendida entre a região corroída pelo eletrólito e a região protegida por esmalte). O eletrólito pode ter acumulado em pontos estratégicos nas bordas da amostra (por baixo do esmalte de proteção) e ter ocasionado o surgimento de

frestas. As curvas de histerese das amostras do aço 317L não correspondem à corrosão por pites. As demais amostras do aço 317L apresentaram o mesmo padrão em suas superfícies (ausência de pites e presença de frestas). Esse resultado mostra a tendência de formação de frestas no aço 317L, pois para o ASA também foi utilizado o mesmo esmalte para a redução da área anódica, porém não foi observada a formação de frestas no mesmo. A Figura 9 compara as curvas de polarização cíclica entre o ASA e o aço 317L ambos tratados a 500°C por 72 h. Pelas curvas de polarização, é possível observar que o potencial de corrosão do ASA é mais nobre que o potencial de corrosão do aço 317L, pois o mesmo está mais deslocado para a direita em relação ao potencial de corrosão do aço 317L. O aço AL-6XN PLUS™ passiva após atingir o potencial de -123 mV não havendo potencial de pite para o mesmo. O aço 317L passiva entre os potenciais de -218 mV e -26 mV. Após essa faixa de potencial, o aço passa a ser corroído de forma generalizada. Isso é indicado através do aumento de corrente que passa para a ordem de grandeza de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. O ASA por ser um material mais nobre, possui altos teores de Cr, Mo e Ni (Tabela 1). A adição de Ni, quando adicionado em quantidades suficiente, estabiliza a austenita. Além disso, o elemento Ni favorece a formação do filme de óxido especialmente em ambientes redutores melhorando a resistência à corrosão em meios ácidos.<sup>(19)</sup>

A Figura 10 mostra a comparação das curvas de polarização entre o ASA e o aço 317L ambos tratados a 900°C por 72 h. É observado ausência de histerese na curva do ASA e presença de histerese na curva do aço 317L associada à corrosão por frestas. Novamente não há potencial de pite para o ASA, porém o aço 317L apresenta um aumento na densidade de corrente após atingir o potencial de +200 mV. Após esse potencial, há um ataque localizado do eletrólito na amostra do aço e formação de frestas, porém total ausência de pites. A Figura 12 mostra a superfície do ASA tratado a 700°C por 72 h após o ensaio de polarização cíclica. Não é observada a presença de pites e frestas em sua superfície. As demais amostras do ASA apresentaram ausência de pites e frestas em suas superfícies. As demais curvas de polarização apresentaram o mesmo padrão das anteriores. Ambos os aços estudados nessa pesquisa apresentaram resistência à corrosão por pites para o meio de concentração 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 mol/L NaCl. Essa resistência é atribuída aos elementos Cr, Ni e principalmente ao elemento Mo em suas composições.

## 5 CONCLUSÃO

Os aços 317L apresentaram resistência à corrosão por pites, porém mostrou suscetibilidade à corrosão por frestas devido a problemas de interface com o esmalte utilizado para a redução da área anódica. A corrosão em frestas foi confirmada pelas curvas de polarização e pelas micrografias tiradas. A amostra tratada a 500°C sofreu corrosão generalizada exibindo a maior densidade de corrente em relação às demais. Esse efeito pode ser atribuído à precipitação de fases deletérias que enfraqueceram a amostra para essa condição, uma vez que foi previsto uma maior porcentagem em massa de fases deletérias para essa condição segundo o *Thermo-Calc*®. O aço super austenítico AL-6XN PLUS™ foi bastante resistente à corrosão por pites no eletrólito 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 mol/L NaCl. Não houve a presença de histerese em nenhuma de suas curvas de polarização. Esse comportamento é atribuído aos elementos cromo e molibdênio que promovem essa característica ao aço.

## Agradecimentos

À Universidade Federal do Ceará, aos laboratórios de Caracterização de Materiais e de Pesquisa em Corrosão, à empresa norte americana Allegheny Ludlum, à Capes e à Petrobras.

## REFERÊNCIAS

- 1 M. T. KIM, *et al.* **Analysis of degradation of a super-austenitic stainless steel for flue gas desulfurization system after a fire accident.** Engineering Failure Analysis. Daejeon. p. 575-581. May. 2008.
- 2 P. W. STEPHEN TAIT. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists.** ed PairODocs Publications, 1994.
- 3 L. d. P. NUNES, **Fundamentos de resistência à corrosão.** Rio de Janeiro: ABRACO, 2007.
- 4 A. F. PADILHA and P. R. RIOS. **Decomposition of austenitic stainless steels.** ISIJ International. 325-337, April 2002.
- 5 A. C. TOMASELLI, **Corrosão a altas temperaturas:** Sandvik.
- 6 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.
- 7 ASTM G61-86. **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys,** Reapproved 2009.
- 8 V. CHIAVERINI, **Aços e Ferros Fundidos.**, 7 ed. São Paulo,: Associação Brasileira de Metais, 1998.
- 9 R.L. PAUT *et al.* **a short review on wrought austenitic stainless steel at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance.** Materials Research, vol. 10, pp. 453-460, Oct. 2007.
- 10 A.C. LEWIS *et al.* **Two-and-Three-dimensional microstructural characterization of a super-austenitic stainless steel.** Material Science and Engineering vol. 418, Washington, pp. 11-18, Sept. 2006.
- 11 F. Morellato, **"Decapagem e passivação de aços inoxidáveis,"** ed: Grupo Humma.
- 12 G. O. Ilevbare and G. T. Burstein. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. *Corrosion Science.* pp. 485-513, 2001.
- 13 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.
- 14 B. D. CRAIG. **Fundamental aspect of corrosion films in Corrosion Science.** Plenum Press, 1991
- 15 K. SUGIMOTO and Y. SAWADA. **The role of molybdenum additions to austenitic stainless steel in the inhibition of pitting in acid chloride solution.** Corrosion Science, vol. 17. pp. 425, 1997.
- 16 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, pp 191, 1990.
- 17 Bandy R & Cahoon J.R, **Effect of Composition on the Electrochemical Behaviour of Austenitic Stainless Steel in Ringer's Solution,** Corrosion, vol. 33, pp. 204-208, 1977.
- 18 D. Pulino, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- 19 American Society of Materials. **Properties and selection: Iron, Steels and High Performance Alloys,** vol. 1. Specialty Steels and Heat-Resistant Alloys, Wrought Stainless Steel, 2002.
- 20 A.J. SEDRIKS, **Corrosion of Stainless Steel,** 2<sup>o</sup> ed. New York: The corrosion monograph series, 1996.