

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX EM MEIO CONTENDO CLORETOS VARIANDO O PH E A TEMPERATURA DE ENSAIO

Larissa A. S. C. Oliveira¹, Diogo L. A. Silva¹, Severino L. Urtiga F.¹, Tiago F.A.
Santos^{1,*}

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia
Mecânica, Av. da Arquitetura, s/n, 50740-550, Cidade Universitária, Recife, PE.

* tiago.felipe@ufpe.br

RESUMO

Foram analisadas juntas soldadas pelo processo soldagem por atrito com pino não-consumível (SAPNC) de aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 e S32760. O metal de base (BM) e a zona misturada (ZM) foram submetidos a ensaios eletroquímicos de polarização cíclica em eletrólito de 3,5% NaCl sob variação de pH e temperatura. O MB apresentou densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) maior que a ZM em pH neutro e em 25°C. Para as ZMs o aumento da temperatura no eletrólito caracterizou um forte aumento em i_{corr} para ambos os aços. A diminuição do pH provocou um aumento em i_{corr} para as ZMs expostas a 25°C. Entretanto quando analisadas em 65°C, foi verificado que o aumento da acidez provocou uma diminuição em i_{corr} . A avaliação microestrutural após ensaio eletroquímico não indicou de forma conclusiva o surgimento de pites.

Palavras Chaves: Corrosão, Aços Inoxidáveis Superduplex, pH, Temperatura, Soldagem por Atrito com Pino Não Consumível.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis superduplex (AISDs) são ligas especiais consideradas para aplicação *offshore* devido à sua alta resistência mecânica associada ao seu alto desempenho à corrosão ⁽¹⁾. As condições de pré-sal exigem materiais de maior resistência mecânica e totalmente seguros de falhas devido às limitações de acesso em altas profundidades encontradas nesses setores. Os AISDs possuem distribuição de fases em quantidades aproximadamente iguais de ferrita (α) e austenita (γ), o que permite a estes aços atingirem suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Entretanto o processo de soldagem desses materiais torna a região de solda um potencial local para o ataque corrosivo devido às consideráveis mudanças metalúrgicas que ocorrem durante este processo ⁽²⁾. Eis que a composição, microestrutura e precipitação de fases deletérias na região de solda e na zona termicamente afetada são cruciais para o seu desempenho à corrosão em serviço. Além dos fatores metalúrgicos, o ambiente no qual o material está exposto influencia na intensidade das reações de corrosão e fatores como pH, temperatura e a composição do eletrólito devem ser observados durante a avaliação da sua resistência à corrosão^(3,4).

O processo de soldagem por atrito com pino não-consumível (SAPNC) consiste em uma técnica de soldagem no qual os materiais são unidos em estado sólido, onde a partir da conversão de energia mecânica em energia térmica ocorre a união dos materiais. Uma ferramenta não consumível e em rotação, com específico *design* de pino e de ombro, é inserida e apoiada entre a junta das placas a serem unidas e subsequentemente atravessada ao longo da linha comum entre as placas. Na SAPNC, convencionalmente se tem quatro típicas regiões: metal de base (MB), zona misturada (ZM), zona termicamente afetada (ZTA) e zona termomecanicamente afetada (ZTMA)⁽⁵⁾.

Neste trabalho, foram analisadas juntas soldadas pelo processo soldagem por atrito com pino não-consumível de aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 e S32760. Este processo tem se tornado uma alternativa viável para a soldagem dos aços inoxidáveis duplex, pois diminuem os problemas

decorrentes da fusão do material, tais como trincamento de solidificação, liquação, trincamento por hidrogênio, dentre outros ⁽⁶⁾.

Os AISDs UNS S32750 e S32760 possuem composição semelhante, diferenciando-se, principalmente, pelos teores de Mo e W. A adição de Mo é mostrada na literatura por melhorar a resistência à corrosão por pites e, adversamente, promover a cinética de precipitação de algumas fases deletérias ^(1,6). O AISD S32760 apresenta uma parte de Mo substituída por W em sua composição. Alguns autores acreditam que a substituição do Mo por W desacelera a formação de fases deletérias e conseqüentemente aumentam a resistência à corrosão ^(7,8). Park et al (2014) ⁽⁹⁾ mostra que a substituição do Mo por W em amostras de AISD que sofreram tratamento de envelhecimento térmico desacelera a formação da fase sigma (σ) e melhora da resistência à corrosão. Por outro lado Nilsson et al. (1992) ⁽¹⁰⁾ e Charles (1994) ⁽¹¹⁾ destacam o W como elemento que promoverá a precipitação de fases intermetálicas. Isto posto, não há consenso sobre o efeito do W na cinética de precipitação de fases intermetálicas, estas irão influenciar diretamente no desempenho a corrosão.

O trabalho permitiu estudar a resistência à corrosão dos AISDs UNS S32750 e S32760 mostrando que as juntas soldadas apresentaram melhor resistência à corrosão que os metais de base. Esse aumento da resistência foi associado ao refinamento de grão promovido pelo processo SAPNC. Além disso, a diminuição do pH aumentou a densidade de corrosão para as ZMs em temperatura ambiente, caracterizando uma diminuição na resistência a corrosão dos AISDs. Porém quando analisado em temperatura mais alta, o aumento da acidez provocou um aumento na resistência a corrosão dos materiais. Não foi constatada apreciável perda de corrosão indicando que a tecnologia de SAPNC é adequada para aplicação a esta classe de aços.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado para estudo foram placas com 6 mm de espessura de aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 e S32760, soldadas pelo processo

de soldagem por atrito e mistura com pino não-consumível (SAPNC). Os parâmetros de soldagem em que as juntas foram obtidas consistem em uma força axial aplicada controlada e mantida a 37KN utilizando uma ferramenta de compósito de nitreto de boro cúbico policristalino com matriz metálica 40% vol. de liga de tungstênio-rênio (25% Re) (PCBN-40%WRe). A ferramenta possui diâmetro do ombro de 25 mm e comprimento do pino de 6 mm. A velocidade de rotação utilizada na soldagem foi de 200 rpm e a velocidade de soldagem de 100 mm/min. A composição química do material é especificada na tabela 1.

Tabela 1. Composição química (% em peso) dos AISDs UNS S32750 e S32760.

| UNS | C | Si | Mn | Cr | Ni | Mo | W | Cu | N | P | S | Cr _{eq} /Ni _{eq} |
|--------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|------------------------------------|
| S32750 | 0,02 | 0,25 | 0,78 | 24,9 | 6,88 | 3,79 | ----- | 0,34 | 0,26 | 0,023 | 0,001 | 2,23 |
| S32760 | 0,02 | 0,35 | 0,64 | 25,2 | 7,0 | 3,7 | 0,62 | 0,62 | 0,23 | 0,024 | 0,002 | 2,21 |

As amostras do material foram preparadas metalograficamente por lixamento; com a utilização de lixas d'água com granulometria de 220, 400, 600, 1200 e 1500 *mesh*; com o objetivo de diminuir a rugosidade do material e se obter um ataque eletroquímico mais uniforme. Durante o ensaio de polarização cíclica as amostras foram imersas em solução aquosa de 3,5% de NaCl, com variações de pH e de temperatura no eletrólito, em que a área em contato com o meio corrosivo permaneceu em 1 cm². A polarização cíclica variou 200 mV abaixo do potencial de corrosão e foi finalizado no potencial de corrosão, com velocidade de varredura de 1 mV/s e corrente de inversão de 1 mA. Os ensaios foram feitos em triplicatas, com o objetivo de garantir a reprodutibilidade dos resultados.

Para a avaliação microestrutural foi necessário o ataque eletrolítico da superfície das amostras para descrição das fases ferrita (α) e austenita (γ). A solução de ataque foi de 60% vol. de ácido nítrico (HNO₃) em água destilada. Os parâmetros utilizados foram tensão de 1,50 V e tempo de ataque de 75 s.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Curvas de polarização cíclica mostraram o comportamento eletroquímico do MB e da ZM dos AISDs UNS S32750 e S32760 em função do pH e da temperatura em solução de 3,5% NaCl. O metal de base foi ensaiado em pH de 6,3 e temperatura de 25°C. Enquanto que as juntas soldadas foram ensaiadas em pH 3,0 e 6,3 e temperatura de 25° e 65°C. Todos os gráficos obtidos apresentaram histerese negativa, o que indica que as amostras foram capazes de repassivar após a quebra do filme passivo e os pites não iniciaram. Além disso, acredita-se que, se formados, os pites não apresentariam crescimento, pois os potenciais de repassivação encontraram-se em valores acima dos potenciais de corrosão ^(13,14). Os gráficos também não evidenciaram a formação de pites a partir do aumento brusco da densidade de corrente para pequenas variações no potencial, o que caracterizaria a formação de pites durante o trecho anódico.

Os metais de base dos dois aços estudados apresentaram densidade de corrente de corrosão maior que as zonas misturadas, caracterizando uma boa resistência à corrosão da junta soldada. A melhoria da resistência à corrosão da ZM se deve ao refinamento e à formação de grãos equiaxiais provocados pelo processo SAPNC nessa região ^(15, 16).

A Figura 1 (a) apresenta as curvas de polarização cíclica do AISD UNS S32750 para diferentes pHs em temperatura de 25°C. As amostras submetidas em eletrólito 3,5% NaCl com pH mais ácido apresentaram um aumento na densidade de corrente de corrosão, em relação ao ensaio realizado na mesma temperatura e pH neutro, caracterizando um desempenho a corrosão inferior em ambientes ácidos. Porém, seu potencial de repassivação (E_{rp}) assumiu maior valor, indicando que houve uma diminuição no trabalho para repassivação do material. A diminuição do pH provocou um aumento da região passiva definida por ΔE . Os valores de E_{corr} , E_{rp} , i_{corr} e ΔE estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2. Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de repassivação (E_{rp}) da ZM do AISD UNS S32750 em eletrólito de 3,5% NaCl sob variação de pH e de temperatura.

| UNS S32750 | | | | |
|----------------------------|-----------------|--|---------------|-----------------|
| Parâmetros | E_{corr} (mV) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | E_{rp} (mV) | ΔE_{rp} |
| Metal de Base | -89 ± 14 | $(2,37 \pm 0,32) \times 10^{-2}$ | -18 ± 2 | 71 |
| pH = 6,3 e T = 25°C | -101 ± 9 | $(1,02 \pm 0,003) \times 10^{-2}$ | 52 ± 55 | 153 |
| pH = 3,0 e T = 25°C | -100 ± 56 | $(1,36 \pm 0,75) \times 10^{-2}$ | 116 ± 122 | 216 |
| pH = 6,3 e T = 65°C | -93 ± 40 | $(5,94 \pm 1,14) \times 10^{-1}$ | -42 ± 29 | 51 |
| pH = 3,0 e T = 65°C | -70 ± 40 | $(2,18 \pm 0,17) \times 10^{-1}$ | -4 ± 26 | 66 |

Os ensaios realizados à temperatura de 65°C para o AISD UNS S32750 são mostrados na Figura 1 (b). O aumento da temperatura indicou um aumento na densidade de corrente de corrosão. Esta tendência ocorre porque as maiorias das reações químicas e eletroquímicas procedem mais rapidamente para altas temperaturas.

Porém a densidade de corrente de corrosão foi maior para a amostra submetida à pH aproximadamente neutro, o que indica que o aumento da acidez no eletrólito favoreceu um efeito competitivo das reações eletroquímicas desse aço. Além do forte efeito na densidade de corrente de corrosão, o aumento da temperatura diminuiu a região passiva, ΔE , aumentou o trabalho para repassivação do material a partir da diminuição do E_{rp} e aumentou o potencial de corrosão (E_{corr}).

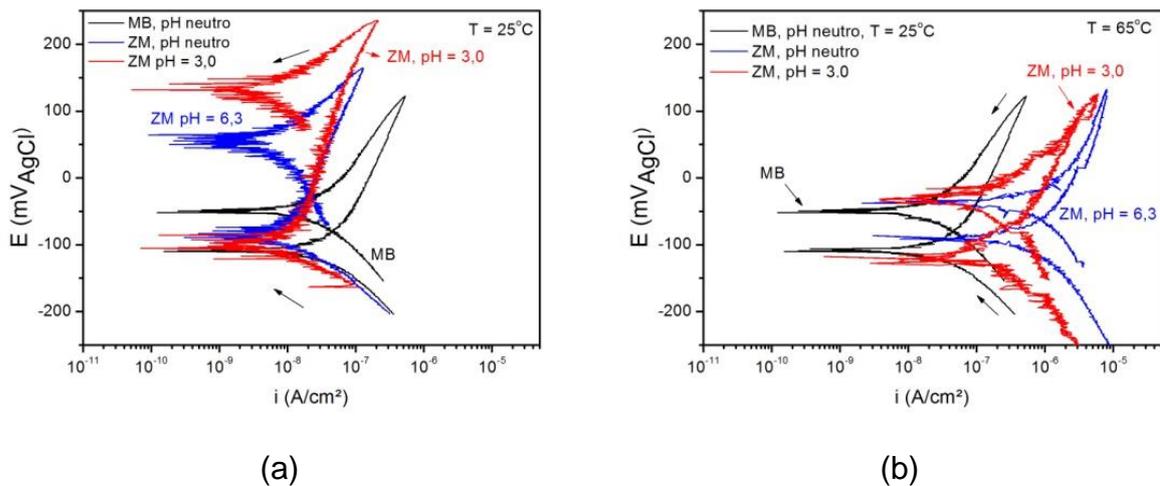


Figura 1. Curvas de polarização cíclica para o AISD UNS S32750 em eletrólito sob variação de pH e temperatura de (a) 25°C e (b) 65°C.

As curvas de polarização cíclica para o AISD S32760 são apresentadas na Figura 2 (a) em função do pH para a temperatura de 25°C. Para este aço foi observado que o aumento da acidez do eletrólito aumentou a densidade de corrente de corrosão. Além disso, houve uma diminuição no trabalho para o início das reações anódicas, com o abaixamento do potencial de corrosão; e um aumento no trabalho para a repassivação do material, com a diminuição do seu potencial de repassivação. Houve um aumento da região passiva. Os valores de E_{corr} , E_{rp} , i_{corr} e ΔE estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3. Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de repassivação (E_{rp}) da ZM do AISD UNS S32760 em eletrólito de 3,5% NaCl sob variação de pH e de temperatura.

| UNS S32760 | | | | |
|---------------------------|-----------------|--|---------------|-----------------|
| Parâmetros | E_{corr} (mV) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | E_{rp} (mV) | ΔE_{rp} |
| Metal de Base | -84 ± 17 | $(2,49 \pm 1,3) \times 10^{-2}$ | 22 ± 40 | 106 |
| pH = 6,3 e T =25°C | -103 ± 43 | $(1,89 \pm 0,9) \times 10^{-2}$ | 13 ± 59 | 116 |
| pH = 3,0 e T =25°C | -162 ± 58 | $(3,69 \pm 0,76) \times 10^{-2}$ | -40 ± 55 | 122 |
| pH = 6,3 e T =65°C | -128 ± 63 | $(8,60 \pm 1,9) \times 10^{-1}$ | -45 ± 20 | 83 |
| pH = 3,0 e T =65°C | -146 ± 34 | $(2,68 \pm 1,4) \times 10^{-1}$ | -100 ± 38 | 46 |

Na Figura 2 (b) são apresentadas as curvas de polarização cíclica para o AISD UNS S32760 em função do pH para a temperatura de 65°C. O aumento da temperatura provocou um considerável aumento na densidade de corrente de corrosão e um abaixamento no potencial de repassivação. De forma semelhante ao aço S32750 foi observado que em pH neutro a densidade de corrente de corrosão apresentou maiores valores, descrevendo uma maior resistência desse aço em ambientes ácidos quando o eletrólito está em 65°C.

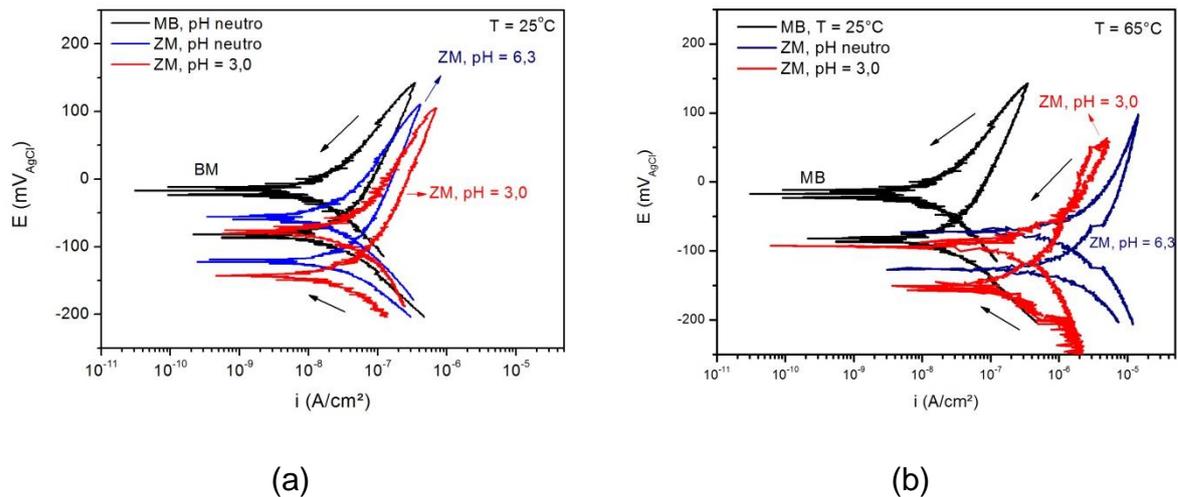


Figura 2. Curvas de polarização cíclica para o AISD UNS S32760 em eletrólito sob variação de pH e temperatura de (a) 25°C e (b) 65°C.

O aumento da temperatura promove um comportamento competitivo dos efeitos positivos e negativos de seu aumento, pois a taxa de corrosão é normalmente ativada termicamente. Se por um lado a cinética de passivação aumenta, por outro a dissolução anódica e as reações catódicas também aumentam. O filme passivo pode ser perturbado por cloretos, fluoretos e sulfetos por um complexo mecanismo ainda não elucidado que pode gerar o dano do filme passivo através da formação de uma intensa corrente de dissolução anódica, levando o material à corrosão ⁽³⁾. Estes efeitos dependem da acidez do meio; em condições ácidas cloretos e sulfetos aumentam a taxa de corrosão uniforme em aços inoxidáveis duplex, enquanto que em ambiente neutro e condições oxidantes promovem a corrosão localizada ⁽³⁾. Com base na literatura ⁽³⁾ é de se esperar que o aumento da acidez no eletrólito provoque um aumento na densidade de corrente de corrosão, já que os sítios de reações anódicas são aumentados com a mudança do mecanismo de corrosão para uma corrosão mais uniforme. Isto é comprovado para os dois AISDs quando avaliados em temperatura de 25°C, pois a densidade de corrente de corrosão foi aumentada com o aumento da acidez do eletrólito. Contudo, é observado que o aumento da acidez, acompanhado do aumento da temperatura, promove um efeito competitivo entre as reações eletroquímicas destes materiais favorecendo as reações catódicas, já que os AISDs apresentaram-se mais resistentes em ambientes ácidos.

O AISD UNS S32760 diferencia-se do S32750 por possuir uma parte do Mo substituída por W em sua composição. Estudos de Park et al (2014) ⁽³⁾ avaliam a influência da substituição de W por Mo no desempenho a corrosão de juntas soldadas de AISD. Segundo suas curvas de polarização, a junta soldada do AISD que teve uma parte de Mo substituída por W obteve menores valores de E_{corr} e maiores valores de i_{corr} , para curvas obtidas em eletrólito 3,5% NaCl e temperatura ambiente, caracterizando uma menor resistência à corrosão. No presente estudo também foi encontrado que o S32760 apresentou-se com menor potencial de corrosão e maior densidade de corrente de corrosão em relação ao S32750, indicando uma menor resistência à corrosão do S32760.

A Figura 3 mostra a superfície dos AISDs após ensaio de polarização cíclica em eletrólito com pH neutro e temperatura de 65°C. Enquanto que a Figura 4 apresentam a superfície dos AISDs em eletrólito com pH ácido e temperatura de 65°C. O potencial de pites na curva potencial-densidade de corrente e a avaliação da superfície dos AISDs UNS S32750 e S32760 após ensaio de polarização não indicaram a formação conclusiva de pites, visto que não foi observado nas curvas de polarização cíclica um abrupto aumento de densidade de corrente em um potencial aproximadamente constante, indicando que mesmo em condições adversas estes aços mantêm boa resistência corrosão, embora suas diferenças foram destacadas previamente.

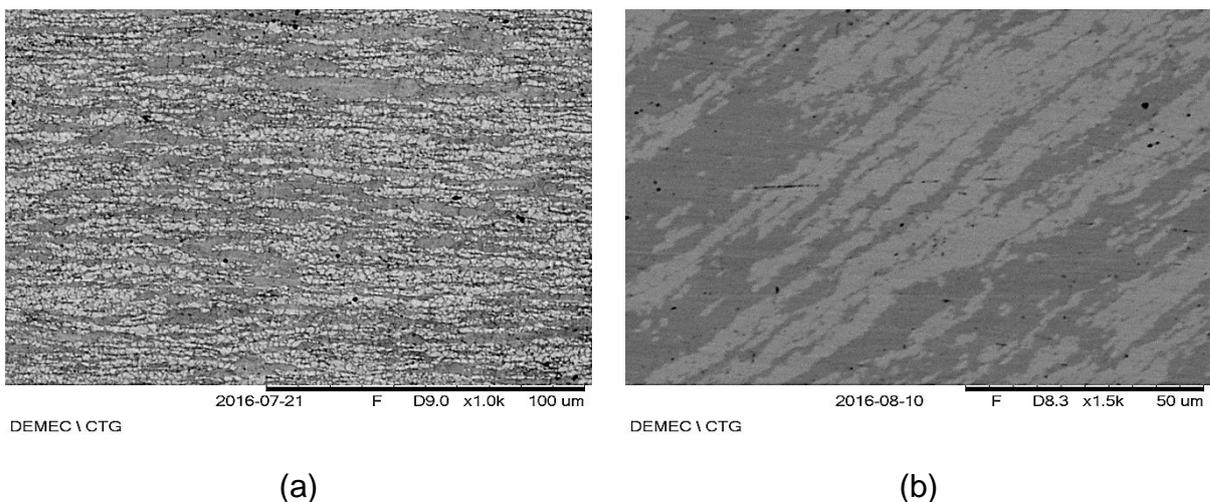


Figura 3. Caracterização por microscopia eletrônica por varredura (MEV) dos AISDs UNS (a) S32750 e (b) S32760 submetidas a ensaio de polarização cíclica em eletrólito com pH neutro e temperatura de 65°C.

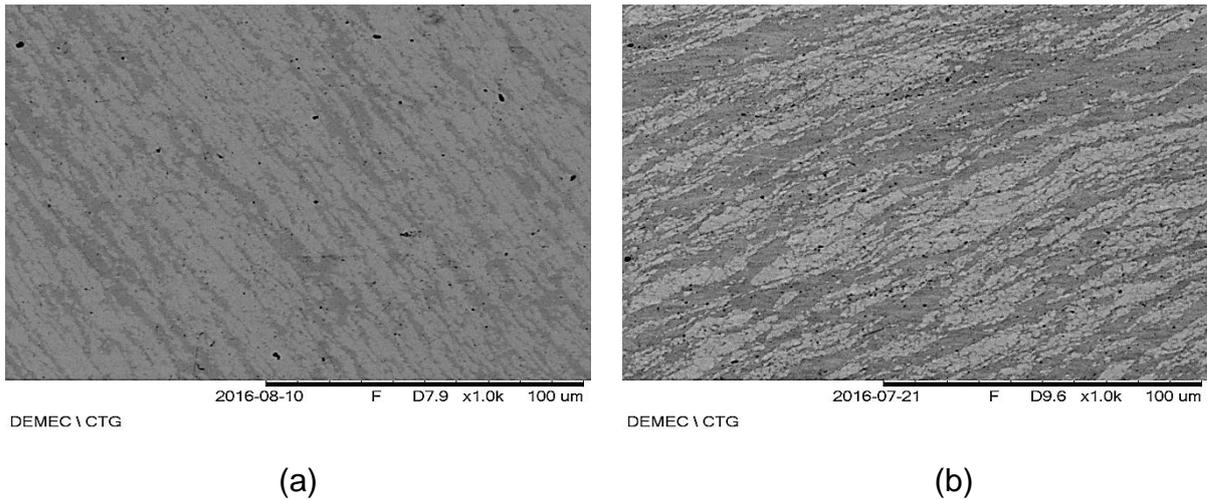


Figura 4. Caracterização por microscopia eletrônica por varredura (MEV) dos AISDs UNS S32750 e (b) S32760 UNS S32760 submetida a ensaio de polarização cíclica em eletrólito com pH = 3,0 e temperatura de 65°C.

4 CONCLUSÃO

O comportamento eletroquímicos dos aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 e S32760 foi estudado a partir de curvas de polarização cíclica variando-se o pH e a temperatura do eletrólito 3,5% NaCl.

- Os AISDs UNS S32750 e S32760 tornaram-se mais susceptíveis à corrosão em ambientes ácidos e temperatura de 25°C;
- O aumento da acidez no eletrólito, aliado ao seu aumento de temperatura para 65°C, promoveu um efeito competitivo entre as reações eletroquímicas dos materiais e aumentou a resistência à corrosão dos AISDs S32750 e S32760;
- O aumento da temperatura provocou um aumento na densidade de corrente de corrosão dos AISDs, caracterizando uma diminuição na resistência à corrosão;
- Em todas as situações estudadas O AISD UNS S32760 apresentou uma maior propensão a corrosão que o S32750, pois apresentou maiores valores de densidade de corrente de corrosão e menores valores de potencial de corrosão e de repassivação.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão de bolsa, à UFPE e FACEPE, ANP/PETROBRAS e FINEP pelo suporte financeiro, à Outokumpu pela doação do material.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] OUTOKUMPU BRASIL. Aços Inoxidáveis Duplex – Uma opção que deve ser considerada. Nucleo Inox, número 32, P.15, Maio/Agosto, 2009.
- [2] GUNN, R.N. Duplex Stainless Steel. Abinton: Woodhead Publishing Ltda, 1997.
- [3] ARMAS, I.A., MOREUIL, S.D. Duplex Stainless Steel. London: ISTE Ltda, 2009.
- [4] GENTIL, V. Corrosão. – 6ª edição – [Reimpr.]. – Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- [5] Mishra RS, Mahoney MW. Friction stir welding and processing. Ohio: ASM International; 2007. 360 p.
- [6] LIPPOLD, J.C.; KOTECHI, D.J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [7] J.-S. Kim, H.-S. Kwon, *Effects of Tungsten on Corrosion and Kinetics of Sigma Phase Formation of 25% Chromium Duplex Stainless Steels*, CORROSION. 1999;55(5):512-521.
- [8] PARK, S.H.C.; SATO, Y.S.; KOKAWA, H.; OKAMOTO, K.; HIRANO, S.; INAGAKI, M. *Rapid formation of the sigma phase in 304 stainless steel during friction stir welding*. Scripta Materialia, v. 49, p. 1175-1180, 2003.
- [9] PARK, H. J. LEE, H. W. *Effect of Alloyed Mo and W on the Corrosion Characteristics of Super Duplex Stainless Steel Weld*. Int. J. Electrochem. Sci.,9 (2014) 6687-6698.
- [10] Nilsson JO. *Super duplex stainless steels*. Materials Science and Technology. 1992; 8(8):685-700.
- [11] Charles J., *Structure and mechanical properties of duplex stainless steels*, Duplex Stainless steels '94, Glasgow, Scotland, 1994.
- [12] WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: EdUSP, 2003.
- [13] TAIT, W.S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. PairODocs Publications, 1994.
- [14] KELLY, R. G., SCULLY, J. R., SHOESMITH, D. W., BUCHHEIT, R. G. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.

[15] ATAPOUR, M. SARLAK, H. ESMAILZADEH, M. *Pitting corrosion susceptibility of friction stir welded lean duplex stainless steel joints*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, July 2015, 1-8.

[16] SANTOS, T.F.A.; RAMIREZ, A.J. *Correlating Microstructure and Performance of UNS S32750 and S32760 Superduplex Steels Friction Stir Welds*. In: PROCEEDINGS OF THE TWENTY-FIRST (2011) INTERNATIONAL OFFSHORE AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE, 2011, Maui-Hawaii. Anais...: International Society of Offshore and Polar Engineers (ISOPE), 2011, p.534-540.

CORROSION RESISTENCE EVALUATION OF SUPERDUPLEX STAINLESS STEELS WELDED JOINTS IN CHLORIDE ENVIRONMENTS VARYING PH AND TEMPERATURE OF THE ELECTROLYTE

ABSTRACT

Corrosion resistance of superduplex stainless steel, UNS S32750 and S32760, welded joints obtained by Friction Stir Welding (FSW) process was analyzed by cyclic potentiodynamic polarization tests. The base metal (BM) and stir zone (SZ) were investigated in 3,5% NaCl electrolytes under pH and temperature variation. The BM showed higher corrosion current density (i_{corr}) than SZ in neutral pH and 25°C. In SZ, the increase of electrolyte temperature exhibited rising i_{corr} for both alloys. The pH decrease resulted in higher i_{corr} for SZ exposed at 25°C. However, when analyzed at 65°C it was verified that the increasing of acidity decreased i_{corr} . The microstructural evaluation after electrochemical test did not present a conclusive pit formation.

Key Words: Corrosion, Superduplex Stainless Steel, pH, Temperature, Friction Stir Welding.