

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

EFEITO DO PH E DA TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX

LARISSA AGOSTINHO DE SANTA CRUZ OLIVEIRA

Recife – PE 2017

EFEITO DO PH E DA TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX

Trabalho de Conclusão de Curso realizado pela aluna Larissa Agostinho de Santa Cruz Oliveira como requisito para a obtenção do grau de Bacharela em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos

Recife – PE 2017

Dedico à minha mãe, Sheila Patricia, que sempre sonhou em ter uma filha graduada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me presenteia com todas as oportunidades para ser uma boa profissional. Agradeço à minha mãe, Sheila, que sempre esteve presente na minha vida. Ao meu pai, Waldemar, que me ensinou o significado do estudo e da disciplina. Ao meu padrasto, Marcos, que sempre me apoiou e deu forças para não desistir nos momentos difíceis. Às minhas avós, Izabel e Sônia, que são dois anjos na minha vida. Aos meus melhores amigos, Mayara e José, por todos os bons conselhos. Ao professor Dr. Tiago Felipe que, além de orientador, foi um grande amigo durante a minha formação, me mostrando sempre o caminho do trabalho e da honestidade. À Dra. Giovanna Machado, à Rhauane Galvão e ao Thiago Soares que tornaram possível a realização dos ensaios eletroquímicos.

Agradeço especialmente à minha namorada, Ana Camila, por todo amor, dedicação, paciência e companheirismo durante esse trajeto tão difícil que foi a graduação. Obrigada por todas as vezes que você lutou do meu lado para que eu alcançasse cada vez mais meu empoderamento.

RESUMO

Aços inoxidáveis superduplex (AISD) são usados em aplicações que exigem alta resistência mecânica e à corrosão. Estas propriedades são resultado da sua microestrutura bisáfisca de ferrita e austenita, distribuídas em quantidades aproximadamente iguais, associado à ausência de fases deletérias. Devido a complexa composição química dos AISDs, a soldagem destes materiais pode promover mudanças na microestrutura, tornando a região de solda uma região em potencial para o ataque corrosivo local. Assim, o processo de soldagem por atrito com pino não-consumível (SAPNC) tem se tornado uma alternativa na soldagem destes materiais, pois possuem a capacidade de reduzir problemas causados pela fusão do material, como a diminuição da precipitação de fases intermetálicas, trincas de solidificação, trincas de liguação, dentre outros. Este trabalho avaliou o comportamento a corrosão de juntas soldadas de AISDs UNS S32750 e S32760 soldadas por SAPNC. Medidas eletroquímicas foram obtidas por ensaios de polarização cíclica. Em seguida, as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica por varredura (MEV). Mudanças no pH e na temperatura do eletrólito foram aplicadas. Para ambos os materiais, o aumento da acidez do eletrólito causou um grande aumento na densidade de corrente de corrosão, corroborando com o processo de corrosão. Mudanças na temperatura promoveram uma combinação de efeitos positivos e negativos, uma vez que a taxa de corrosão e a passivação são termicamente ativadas. Após os testes eletroquímicos, o S32760 mostrou uma maior região corroída, em relação ao S32750. Esta perda de resistência a corrosão foi relacionada à precipitação de fase chi durante o processo de soldagem.

Palavras-chave: Resistência à corrosão, aços inoxidáveis superduplex, polarização cíclica, efeito do pH e da temperatura.

ABSTRACT

Superduplex stainless steels (SDSS) are used in such applications which demand high corrosion and mechanical resistance. These properties are related to two-phase microstructure, in almost equal amounts, of ferrite and austenite associated with the absence of detrimental intermetallic phases. As SDSSs have a complex composition, deleterious precipitation of intermetallic phases can be promoted by hot manufacture processes. The welding of these materials can change their microstructure, allowing local corrosion happen in the welded joints. Furthermore, the increase of the temperature can accelerate the precipitation of intermetallic phases and, then, damages the beneficial properties of these materials. Alternatively, Friction Stir Welding (FSW) process has shown the capability to reduce some problems caused by the fusion of the material, such as the decrease of intermetallic phase precipitation, hot cracking, liquation cracking, among others. This work evaluated the corrosion behavior of welded joints of SDSSs UNS S32750 and S32760 joined by FSW process. Electrochemical measurements were obtained by Cyclic Polarization After, the samples were characterized by scanning electron microscopy. Difference in pH and temperature were applied in the environment during the Cyclic Polarization. For both materials, the increase in electrolyte acidity caused an increase of 10fold in the corrosion current density, corroborating with the corrosion process. The temperature effect is a combine of positive and negative results, once the corrosion rate and the passivation are thermally activated. After the polarizations, the S32760 showed a large size of the corroded area than S32750, suggested by the presence of chi phase.

Keywords: Corrosion Resistance, superduplex stainless steels, Friction Stir Welding, Cyclic polarization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo de soldagem por atrito e mistura com pino não
consumível6
Figura 2. O processo de soldagem SAPNC e as quatro regiões típicas
formadas após soldagem7
Figura 3. Mecanismo de formação de pites em aços inoxidáveis
Figura 4. Processo de corrosão de material metálico
Figura 5. Diagrama de Poubaix (E-pH) para a água
Figura 6. Diagrama de Poubaix para o (a) Cr, (b) Mo, (c) W e (d) Fe 13
Figura 7. (a) Curva de PC com histerese negativa. (b) Método da extrapolação
de Tafel
Figura 8. Potenciais e regiões identificadas em Curva de Polarização Cíclica. 16
Figura 9. Célula de três eletrodos: eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e
contra eletrodo
Figura 10. Ataque eletrolítico em AISD com solução 40% H ₂ NO ₃ 20
Figura 11. Caracterização microestrutural do MB dos AISD UNS S32750 21
Figura 12. Caracterização microestrutural do MB dos AISD UNS S32760 22
Figura 13. Caracterização microestrutural da ZM do AISD UNS S32750 23
Figura 14. Caracterização microestrutural da ZM do AISD UNS S32760 23
Figura 15. Sobreposição dos Diagramas de Poubaix do Cr, Mo e W para
temperatura de 25°C25
Figura 16. Curvas de polarização cíclica do MB e da ZM em eletrólito com pH
5,9 e pH 3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32750
Figura 17. Curvas de polarização cíclica do MB (temperatura de 25°C) e da ZM
em eletrólito com pH 5,9 e pH 3,0 e temperatura de 65°C para o AISD UNS
S32750
Figura 18.Curvas de polarização cíclica do MB e da ZM em eletrólito com pH
5,9 e pH 3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32760
Figura 19.Curvas de polarização cíclica do MB (temperatura de 25°C) e da ZM
em eletrólito com pH 5,9 e pH 3,0 e temperatura de 65°C para o AISD UNS
S32760

Figura 20. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH
5,9 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32750
Figura 21.Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH
3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32750
Figura 22. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH
5,9 e temperatura de 65°C para o AISD UNS S32750
Figura 23. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH
3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32750
Figura 24. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH
5,9 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32760
Figura 25. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH
3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32760
Figura 26. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH
5,9 e temperatura de 65°C para o AISD UNS S32760
Figura 27. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH
3,0 e temperatura de 65°C para o AISD UNS S32760
Figura 28. Superfície do UNS S32760 após ensaio de polarização cíclica em pH
3 e temperatura de 25°C
Figura 29. Superfície do UNS S32750 após ensaio de polarização cíclica em
pH 3 e temperatura de 25°C 38
Figura 30. Superfície do UNS S32750 após ensaio de polarização cíclica em
pH 3 e temperatura de 25°C em maior aumento indicando as regiões de óxidos.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de PRE para os aços inoxidáveis superduples UNS S32750e S32760.9Tabela 2. Composição química (% em peso) dos AISDs UNS S32750 eS32760.18Tabela 3. Potencial de corrosão (Ecorr), densidade de corrente de corrosão(icorr), potencial de repassivação (Erp) e o potencial breakdown (Eb) da ZM doAISD UNS S32750 em eletrólito de 3,5% NaCl sob variação de pH e detemperatura.28Tabela 4. Potencial de corrosão (Ecorr), densidade de corrente de corrosão(icorr), potencial de repassivação (Erp) e o potencial breakdown (Eb) da ZM doAISD UNS S32750 em eletrólito de 3,5% NaCl sob variação de pH e detemperatura.28Tabela 4. Potencial de corrosão (Ecorr), densidade de corrente de corrosão(icorr), potencial de repassivação (Erp) e o potencial breakdown (Eb) da ZM doAISD UNS S32760 em eletrólito de 3,5% NaCl sob variação de pH e detemperatura.31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Letras Latinas

Eb – Potencial Breakdown
Ecorr – Potencial de corrosão
Erp – Potencial de repassivação
icorr – Densidade de corrente de corrosão
VAg/AgCI – Diferença de potencial em relação ao eletrodo de pratacloreto de prata em solução de KCI saturado

V_{Eh} – Diferença de potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio

Letras Gregas

- α Fase ferrita
- γ Fase austenita
- χ Fase chi
- σ– Fase sigma

Abreviações

- AID Aço inoxidável duplelx
- AISD Aço inoxidável superduplex
- CCC Estrutura cúbica de corpo centrado
- CFC Estrutura cúbica de face centrada
- FSW Friction Stir Welding
- LA Lado de avanço
- LR Lado de retrocesso
- MB Metal de base
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- PC Polarização cíclica
- PCA Potencial de circuito aberto
- PPD Polarização potenciodinâmica
- PRE Equivalente de resistência a pites (Pitting resistance equivalent)
- PV Plano de cisalhamento

SAPNC - Soldagem por atrito com pino não consumível (Friction stir

welding - FSW)

SAPNC – Soldagem por atrito com pino não-consumível

ZM - Zona misturada

- ZTA Zona termicamente afetada
- ZTMA Zona termomecanicamente afetada

Siglas

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

SUMÁRIO

1.1. Considerações Iniciais 1 1.1.1. Justificativa 2 2. OBJETIVOS 3 2.1. Objetivos Gerais 3 2.1. Objetivos Específicos 3 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4 3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex 4 3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex 4 3.2. Soldagem por atrito e mistura com pino não consumível (SAPNC) 5 3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex 8 3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão 10 3.4.1. Diagrama de Poubaix 12 3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA) 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. A	1. INTRODUÇÃO	1
1.1.1. Justificativa	1.1. Considerações Iniciais	1
2. OBJETIVOS 3 2.1. Objetivos Gerais 3 2.2. Objetivos Específicos 3 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4 3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex 4 3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex 4 3.2. Soldagem por atrito e mistura com pino não consumível (SAPNC) 5 3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex 8 3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão 10 3.4.1. Diagrama de Poubaix 12 3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 24 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40 BEEEDÊNCIAS 41	1.1.1. Justificativa	2
2.1. Objetivos Gerais 3 2.2. Objetivos Específicos 3 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4 3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex 4 3.2. Soldagem por atrito e mistura com pino não consumível (SAPNC) 5 3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex 8 3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão 10 3.4.1. Diagrama de Poubaix 12 3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 24 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	2. OBJETIVOS	3
2.2. Objetivos Específicos 3 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4 3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex 4 3.2. Soldagem por atrito e mistura com pino não consumível (SAPNC) 5 3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex 8 3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão 10 3.4.1. Diagrama de Poubaix 12 3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA) 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 24 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40 BEEEDÊNCIAS 41	2.1. Objetivos Gerais	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4 3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex 4 3.2. Soldagem por atrito e mistura com pino não consumível (SAPNC) 5 3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex 8 3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão 10 3.4.1. Diagrama de Poubaix 12 3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA) 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	2.2. Objetivos Específicos	3
3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex 4 3.2. Soldagem por atrito e mistura com pino não consumível (SAPNC) 5 3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex 8 3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão 10 3.4.1. Diagrama de Poubaix 12 3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA) 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.2. Soldagem por atrito e mistura com pino não consumível (SAPNC) 5 3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex 8 3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão 10 3.4.1. Diagrama de Poubaix 12 3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA) 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex	4
3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex 8 3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão 10 3.4.1. Diagrama de Poubaix 12 3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA) 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	3.2. Soldagem por atrito e mistura com pino não consumível (SAPNC)	5
3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão 10 3.4.1. Diagrama de Poubaix 12 3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA) 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex	8
3.4.1. Diagrama de Poubaix	3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão	.10
3.5. Técnicas eletroquímicas 14 3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA) 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40 8 40	3.4.1. Diagrama de Poubaix	.12
3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA) 14 3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica. 15 4. METODOLOGIA. 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica. 18 4.3. Análise Microestrutural. 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização. 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO. 40	3.5. Técnicas eletroquímicas	.14
3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica 15 4. METODOLOGIA 18 4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA)	.14
4. METODOLOGIA	3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica	.15
4.1. Material de Estudo 18 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	4. METODOLOGIA	.18
4.2. Ensaios de Polarização Cíclica 18 4.3. Análise Microestrutural 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	4.1. Material de Estudo	.18
4.3. Análise Microestrutural. 20 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	4.2. Ensaios de Polarização Cíclica	.18
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 21 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização 21 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas 24 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica 25 5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica 31 6. CONCLUSÃO 40	4.3. Análise Microestrutural	.20
 5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização	5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	.21
 5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas	5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização	.21
 5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica	5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas	.24
5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica	5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica	.25
6. CONCLUSÃO	5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica	.31
	6. CONCLUSÃO	.40
REFERENCIAS	REFERÊNCIAS	.41

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Os aços inoxidáveis superduplex (AISDs) são ligas especiais que concatenam boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (INOX, 2010). Por estas razões são consideradas para diversas aplicações, como na indústria petroquímica, alimentícias, de transporte, entre outras (OUTOKUMPU, 2009). Os AISDs possuem uma distribuição de fases em quantidades aproximadamente iguais de ferrita (α) e austenita (γ) – esta microestrutura bifásica é o que promove a boa resistência mecânica (proveniente da ferrita) e boa tenacidade (proveniente da austenita), combinadas ao seu alto desempenho à corrosão (GUNN, 1997). Entretanto, trabalhos a quente, como processos de soldagem e operações de conformação a quente, podem promover a precipitação de fases intermetálicas que prejudicam sua resistência à corrosão e o desempenho mecânico (LIPPOLD e KOTECHI, 2005).

O processo de soldagem dos AISDs torna a região de solda um potencial local para o ataque corrosivo devido às consideráveis mudanças metalúrgicas que ocorrem (GUNN, 1997). Eis que a composição química, microestrutura e precipitação de fases deletérias na região de solda e na zona termicamente afetada são cruciais por impactarem primordialmente no desempenho à corrosão em serviço (LIPPOLD e KOTECHI, 2005). Assim, o processo de soldagem por atrito com pino não consumível (SAPNC) tem se tornado uma alternativa viável na soldagem de AISDs por diminuírem os problemas decorrentes da fusão do material, tais como trincas de solidificação, liquação, fragilização por hidrogênio, dentre outros (MISHRA e MAHONEY, 2007).

Os aços inoxidáveis possuem a capacidade de formação de uma camada fina, compacta e aderente na superfície do material que é capaz de protegê-lo contra processos corrosivos (GUNN, 1997). A quebra da camada passiva pode promover um tipo de corrosão localizada que gera a formação pites (ARMAS e MOREUIL, 2009). Este tipo de corrosão é altamente perigosa por não poder ser identificada visualmente com facilidade, como no caso da

corrosão generalizada, e pode suscitar perfurações profundas no material (GENTIL, 2014).

Além dos fatores metalúrgicos, o ambiente no qual o material está exposto influencia na intensidade das reações de corrosão e fatores como pH e temperatura devem ser investigados durante a avaliação de processos corrosivos (GENTIL, 2014). Estes fatores atuam na termodinâmica das reações corrosivas, indicando a tendência das reações eletroquímicas de corrosão (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003).

Portanto, o trabalho propõe a análise de desempenho à corrosão das juntas soldadas dos AISDs UNS S32750 e S32760 em condições especiais de pH e temperatura, em que a potencial precipitação de fases deletérias vai diminuir drasticamente a resistência à corrosão destes materiais. O meio em que o material é exposto influencia diretamente na cinética de reações de corrosão. Dessa forma é criado um ambiente altamente agressivo, através de variações no pH e na temperatura do eletrólito, para identificação dos limites de aplicação destes materiais e uma comparação entre eles quando submetidos ao processo de SAPNC.

1.1.1. Justificativa

O estudo da resistência a corrosão das juntas soldadas por SPANC de AISDs é estratégico devido à propensão de formação de fases deletérias quando estes materiais são submetidos a trabalho a quente, como processos de soldagem. As condições mais adversas são importantes, pois possibilitam um aumento na taxa de corrosão, tornando possível uma distinção maior entre o comportamento dos dois materiais.

A aplicação prática destes materiais depende fundamentalmente do desempenho mecânico e da resistência a corrosão. Estudos anteriores de (SANTOS, IDAGAWA e RAMIREZ, 2014) têm indicado a obtenção de juntas consolidadas de alto desempenho mecânico, todavia a avaliação da resistência à corrosão levando em consideração a variação do pH e a temperatura do eletrólito não foram realizados e não estão disponíveis em literatura aberta, abrindo um precedente importante para esse estudo proposto.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Estudar a resistência à corrosão de juntas soldadas pelo processo de SAPNC, levando em considerações condições adversas como a acidificação do meio e o aumento da temperatura na resistência à corrosão e correlacionar com a microestrutura.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterização metalográfica do metal de base e da junta soldada dos aços inoxidáveis superduplex;
- Realização de curvas de polarização cíclica no metal de base e nas juntas soldadas;
- Determinação dos parâmetros eletroquímicos em ambiente de pH neutro e ácido e para as temperaturas de 25° e 65°C;
- Determinação dos valores das densidades de corrente de corrosão em pH 6,3 e 3,0 para as temperaturas de 25° e 65°C;
- Avaliação da superfície após ensaios de polarização por microscopia eletrônica por varredura (MEV).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Aços Inoxidáveis Superduplex

A conciliação de resistência mecânica e resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex é resultado da sua microestrutura bifásica, composta pelas fases ferrita (α) e austenita (γ) distribuídas aproximadamente em iguais quantidades (GUNN, 1997). Esta microestrutura é alcançada a partir do ajuste da sua complexa composição química, composta essencialmente por elementos de liga de potenciais nobres (HA, JANG, *et al.*, 2015).

No geral, sob condições de equilíbrio os elementos de liga estabilizantes da ferrita (α), como Cr, Mo e W, irão se concentrar por difusão na fase ferrita (α), tendendo a se arranjar espacialmente em uma estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) (LIPPOLD e KOTECHI, 2005). Enquanto que os elementos estabilizantes da fase austenita (γ), como Ni, Mn e N irão se concentrar por difusão na fase austenita (γ), se arranjando espacialmente em uma estrutura CFC (cúbica de face centrada) (LIPPOLD e KOTECHI, 2005). Assim, a partir da introdução de elementos de liga é possível a estabilização das fases CCC e CFC à temperatura ambiente simultaneamente (GUNN, 1997).

Entretanto, a complexidade da composição química dos AISDs torna estes materiais propensos à precipitação de fases deletérias, termicamente ativadas, quando submetido a temperaturas a partir de 280 °C (LIPPOLD e KOTECHI, 2005). O aparecimento destas fases intermetálicas causa a depleção de elementos de liga e a extensão que este dano se desenvolve e propaga irá depender do tamanho do empobrecimento e da densidade de zonas empobrecidas em elementos de liga. Dentre as fases deletérias presentes nos AISDs estão a fase sigma (σ), chi (χ), alfa linha (α '), os nitretos de cromo, entre outras (LO, SHEK e LAI, 2009).

A fase sigma (σ) e a chi (χ) são primordiais neste trabalho por alterarem drasticamente o comportamento à corrosão dos AISDs (CHEN, WENG e YANG, 2002). A fase σ é rica em elementos estabilizantes da ferrita (α), como Cr e Mo (DOBRANSZKY, SZABO, *et al.*, 2004). Uma vez que a σ é rica em cromo, a difusão do Cr é um dos fatores de controle para a sua precipitação, entretanto a difusão de outros elementos como o Mo pode desempenhar papel importante na precipitação da fase σ (SASIKALA, RAY e MANNAN, 2003). O empobrecimento local de Cr e Mo na matriz pela formação da fase sigma diminui a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

A fase χ possui maiores quantidade de Mo que a σ , portanto, adições destes elementos tendem a estimular a sua precipitação (LO, SHEK e LAI, 2009). Atualmente quantidades de Mo têm sido substituídas por adições de W, com o objetivo de melhora da resistência à corrosão por pites em soluções ácidas e neutras contendo Cl⁻ (KIM, ZHANG, *et al.*, 1998).

3.2. Soldagem por atrito e mistura com pino não consumível (SAPNC)

O processo de soldagem por atrito com pino não-consumível (SAPNC) é uma técnica de soldagem em que os materiais são unidos em estado sólido, no qual a união dos materiais é promovida pelo atrito e pela deformação plástica (MISHRA e MAHONEY, 2007). A dependência da união dos materiais do trabalho por atrito e da deformação plástica para fonte de calor impede a fusão da junta, atribuindo benefícios à solda como boa estabilidade dimensional, diminuição da segregação de elementos de liga, refinamento microestrutural, ausência de trincas, aumento da resistência mecânica e da ductilidade, entre outros (KUMAR, MISHRA e BAUMANN, 2014). Além disso, as menores temperaturas de processo diminuem as tensões residuais, melhorando desempenho à fadiga e de resistência à corrosão e corrosão sob tensão (LOHWASSER e CHEN, 2010).

Durante o SAPNC uma ferramenta não consumível e em rotação, com projeto específico de pino e de ombro, é inserida e apoiada entre a junção das placas a serem unidas (JANA, MISHRA e GRANT, 2015). Uma vez alcançada a profundidade desejada, a ferramenta atravessa ao longo da linha comum entre as placas até que seja alcançada a completa soldagem (JANA, MISHRA e GRANT, 2015). O intenso aquecimento local na interface entre a ferramenta e a peça leva ao amaciamento do material ao redor do pino, enquanto que o material fora da região do pino/ombro da ferramenta permanece em uma temperatura mais baixa e restringe a plasticidade do material (JANA, MISHRA e GRANT, 2015).

A rotação da ferramenta faz com que o material flua ao redor do pino, por baixo do ombro, da borda dianteira da ferramenta para a borda de fuga da ferramenta, preenchendo o furo promovido pela ferramenta. A Figura 1 mostra esquematicamente o processo SAPNC. O lado em que o deslocamento da ferramenta e o fluxo de material possuem mesmo sentido é denominado lado de avanço (LA) e o lado onde o deslocamento da ferramenta é contrário ao fluxo de material é denominado lado de retrocesso (LR).



Figura 1. Esquema do processo de soldagem por atrito e mistura com pino não consumível.

Fonte: Adaptado de JANA, MISHRA e GRANT, 2015.

A região de solda por SAPNC, convencionalmente apresenta quatro regiões típicas: metal de base (MB), zona misturada (ZM), zona de mistura - lado de retrocesso (ZM – LR), zona misturada - lado de avanço (ZM – LA), zona termicamente afetada (ZTA) e zona termomecanicamente afetada (ZTMA) (MISHRA e MAHONEY, 2007). Estas regiões são geradas devido aos fatores geométricos da ferramenta e ao complexo movimento do material, o que provoca os gradientes de deformação, de temperatura e de taxa de deformação diferentes ao longo do pino (MISHRA e MAHONEY, 2007).



Figura 2. O processo de soldagem SAPNC e as quatro regiões típicas formadas após soldagem.

Fonte: Adaptado de SANTOS, 2012.

O MB corresponde à região longe o suficiente da solda para que mudanças mecânicas ou microestruturais não tenham ocorrido (MISHRA e MAHONEY, 2007). A ZTA recebe as contribuições do calor, que podem provocar o crescimento do grão (JANA, MISHRA e GRANT, 2015). A ZTMA experimenta tanto as contribuições do calor como as de deformação em menor intensidade, manifestando seus grãos alongados (MISHRA e MAHONEY, 2007). Por fim a ZM, que é caracterizada por um significante refinamento de grão, devido ao alto grau de deformação em elevadas temperaturas (JANA, MISHRA e GRANT, 2015). A Figura 2 mostra esquematicamente as quatro regiões típicas formadas após SAPNC.

3.3. Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Superduplex

A performance dos aços inoxidáveis superduplex na resistência à corrosão é proporcionada pelos elementos de ligas presentes em sua composição química (ARMAS e MOREUIL, 2009). Alguns destes elementos são adicionados com o intuito de se óxido-reduzirem e formarem um filme de óxido estável, compacto, fino e aderente à sua superfície, chamado de camada passiva (GUNN, 1997). Destes elementos formadores de óxidos estáveis, destaca-se principalmente o Cr. Quantidades superiores a 12% de Cr na composição química de um metal são suficientes para a formação da camada passiva (LIPPOLD e KOTECHI, 2005).

A presença de cloretos no eletrólito pode ser altamente prejudicial ao filme passivo e conduzir a iniciação da corrosão por pite. Os processos de corrosão são reações eletroquímicas que ocorrem geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo (GENTIL, 2014). A corrosão por pite é um tipo de corrosão altamente localizada que produz cavidades com o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro (WOLYNEC, 2003).

Um modelo que explica o efeito dos cloretos na corrosão por pite diz que a adsorção do íon cloreto (CI-) na superfície do metal conduz a dissolução do filme passivo a partir de reações anódicas (FRANKEL, 1998). Os cloretos competem com as moléculas de água adsorvidas na película passiva e levam à formação de íons metálicos complexos de alta solubilidade, destruindo o filme passivo (OLSSON e LANDOLT, 2003). Durante as reações anódicas o metal é oxidado e transformado em cátion, deixando seus elétrons no metal. Os cátions metálicos abandonam a superfície do metal e promovem um aumento de carga positiva na região do pite, atraindo localmente íons de carga negativa para que o balanceamento de cargas seja efetuado. Assim, devido ao menor tamanho dos cloretos em relação aos íons OH-, originados de reações catódicas, estes ânions são atraídos localmente. O aumento da concentração de cloretos leva ao processo de hidrólise da água e consequente produção de ácido clorídrico dentro do pite causando uma diminuição do pH. O aumento da acidez provoca um aumento na taxa de dissolução do metal (ARMAS e MOREUIL, 2009) e esta oxidação de metal atrai mais cloretos localmente, fazendo do processo de corrosão por pite um processo autocatalítico (FRANKEL, 1998). A Figura 3 ilustra o mecanismo de formação de pites nos AISDs.



Figura 3. Mecanismo de formação de pites em aços inoxidáveis. Corrosão por Pite

Como a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis superduplex é fortemente influenciada pela composição guímica do material, ela pode ser avaliada de forma rápida a partir de um equivalente de resistência à pites PRE (pitting resistance equivalente). O cálculo do PRE leva em consideração a presença dos principais elementos de liga e geralmente é usado para uma comparação geral da resistência à pites, este é mostrado na Equação 1 (CHEN, WENG e YANG, 2002). Quanto maior o valor do PRE, maior é a resistência à corrosão por pite do material. A Tabela 1 mostra os valores de PRE calculados a partir da equação 1 para os AISDs UNS S32750 e S32760.

$$PRE = \%Cr + 3,3x(\%Mo + 0,5\%W) + 16(\%N)$$
(1)

Tabela 1. Valores de PRE para os aços inoxidáveis superduples UNS S32750 e S32760.

AISD	PRE
S32750	42
S32760	44

Fonte: Adaptado de KOPELIOVICH, 2015.

3.4. Aspectos Químicos e Termodinâmicos da Corrosão

Durante o processo de corrosão eletroquímica dos metais, os átomos do material sofrem oxidação e deixam a estrutura cristalina do metal como íons (TAIT, 1994). Eles abandonam seus elétrons da camada de valência e um excesso de elétrons é criado na superfície metálica (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003). Estes elétrons são transferidos para espécies eletroquimicamente ativas presentes no eletrólito (TAIT, 1994). Como estas reações químicas envolvem a geração e transferência de elétrons, elas são denominadas de reações eletroquímicas e são compostas por duas partes: uma reação anódica (oxidação) e uma reação catódica (redução).

Durante a reação anódica, representada pela reação 2, o metal sofre oxidação e este é chamado de anodo, enquanto que durante as reações catódicas as espécies eletroquimicamente ativas no eletrólito sofrem redução e estas são chamadas de catodos. Existe uma grande quantidade de espécies que podem ser ditas ativas eletroquimicamente no eletrólito, ou seja, que podem ser reduzidas por elétrons.

Em soluções aquosas as reações catódicas mais comuns são as reações de redução do oxigênio e as reações de redução do hidrogênio, representadas pelas reações 3 e 4, respectivamente (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003). Para o início e a continuação do processo corrosivo, ambas as reações catódicas e anódicas precisam estar presentes (GENTIL, 2014).

$Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^{-}$	(2)
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	(3)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	(4)

O processo de oxidação do metal é ilustrado na Figura 4. Os íons metálicos, originados da oxidação do metal, abandonam a superfície metálica e são solvatados por moléculas de água presentes no eletrólito, formando a bainha de solvatação primária (WOLYNEC, 2003). O íon metálico na solução promove um intenso campo elétrico e a bainha de solvatação primária além de proteger as moléculas de água e os íons vizinhos deste campo elétrico,

promove uma acomodação eletrônica para o cátion o mais semelhante possível ao entorno eletrônico existente na superfície metálica (WOLYNEC, 2003).



O princípio da termodinâmica na eletroquímica permite a determinação da espontaneidade de uma reação e o entendimento de alguns efeitos de variáveis na tendência à corrosão (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003). Todos os processos que ocorrem espontaneamente na natureza possuem uma variação de energia livre de Gibbs (Δ G) negativa (TAIT, 1994). Na eletroquímica a variação da energia livre de Gibbs está relacionada à mudança de carga que passa através da diferença de potencial entre a interface metal/eletrólito (E_{m/el}) e é dada pela Equação 5 (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003). A equação indica a quantidade de energia necessária para mover a carga nF através da diferença de potencial for negativa, a reação procede espontaneamente. Para cada reação eletroquímica, em condições de equilíbrio, existe um potencial padrão que corresponde ao potencial necessário para que a reação ocorra (GENTIL, 2014).

$$\Delta G = -nFE_{m/el} \tag{5}$$

A termodinâmica das reações eletroquímicas também é dependente da concentração das espécies envolvidas e da temperatura do eletrólito (GENTIL, 2014). A equação de Nerst expõe esta dependência e está representada na Equação 6. Onde E é o potencial observado, E_o é o potencial padrão, R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura em Kelvin, n é o número de elétrons envolvidos, F é a constante de Faraday, a_{Est.Red.} é a atividade do estado reduzido do eletrodo e a_{Est.Oxi.} é a atividade do estado oxidado do eletrodo (GENTIL, 2014).

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{Est.Red.}}{a_{Est.Oxi.}}$$

3.4.1. Diagrama de Poubaix

O diagrama de Poubaix é uma representação gráfica da termodinâmica eletroquímica, no qual há uma relação entre pH e potencial para a estabilidade das reações de cada elemento em solução aquosa (BOCKRIS, CONWAY, *et al.*, 1981). As curvas deste diagrama permitem a identificação da espontaneidade das reações eletroquímicas. Ele consiste de regiões de estabilidade de certas fases, definida por linhas, das quais são categorizadas em três tipos de linhas: vertical, que descreve as reações dependentes apenas do potencial; horizontal, que descreve reações dependentes apenas do pH; e linhas inclinadas, que dependem tanto do potencial quanto do pH (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003).



Figura 5. Diagrama de Poubaix (E-pH) para a água.

Fonte: KELLY, SCULLY, et al., 2003.

(6)

O Diagrama de Poubaix para água é mostrado na Figura 5. Duas linhas, *a* e *b*, são presentes e correspondem as reações catódicas de evolução do hidrogênio e de evolução do oxigênio, respectivamente (GENTIL, 2014). Elas definem as regiões de pH e potencial em que as duas reações catódicas podem ocorrer. A redução do oxigênio pode ocorrer em potenciais abaixo da linha *b*, de forma similar as reações de evolução de hidrogênio ocorrem para potenciais abaixo da linha *a* (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003).



Figura 6. Diagrama de Poubaix para o (a) Cr, (b) Mo, (c) W e (d) Fe.

Fonte: TAKENO, 2005.

No diagrama são definidos aspectos teóricos de corrosão (definida pela região de estabilidade de íons dissolvidos), de imunidade (região de estabilidade do metal) e passivação (região de estabilidade de óxidos, hidróxidos e/ou sais insolúveis) (BOCKRIS, CONWAY, *et al.*, 1981). A Figura 6 mostra os Diagramas de Poubaix para o cromo, molibdênio e o ferro, separadamente, indicando suas regiões de imunidade, estabilidade de espécies dissolvidas – ou transpassividade, e passividade (TAKENO, 2005).

3.5. Técnicas eletroquímicas

O metal em contato com o eletrólito é chamado de eletrodo de trabalho, ele possui milhares de sítios catódicos e anódicos em sua superfície, em números aproximadamente iguais (GENTIL, 2014). O conjunto metal e eletrólito são eletricamente neutros e por isso não há identificação de fluxo de corrente na ausência da aplicação de uma voltagem externa (WOLYNEC, 2003). Os testes eletroquímicos forçam o desbalanceamento entre o número de reações catódicas e anódicas, assim é observado o fluxo de elétrons, pois inicia-se uma tentativa do sistema de reestabelecimento na neutralidade elétrica (TAIT, 1994).

3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Quando um metal está submerso em um eletrólito, há uma tendência à distribuição de cargas em sua superfície, causando uma diferença de potencial entre as fases sólida e líquida, chamada diferença de potencial eletroquímico (TAIT, 1994). Essa diferença de potencial é proporcionada pela acomodação das moléculas do eletrólito, que apresentam dipolos, na interface metal-solução (GENTIL, 2014). Eles se orientam na interface de acordo com a carga presente na superfície do metal e nelas ficam adsorvidos, também ficam adsorvidos nessa superfície íons existentes na solução, seja do metal ou do solvente. Esse arranjo ordenado de cargas é o que constitui a dupla camada elétrica, ilustrado na Figura 4.

Quando o metal é submerso no eletrólito, o potencial inicial identificado corresponde ao valor conhecido como potencial de corrosão e também designado como potencial de circuito aberto (PCA) (GENTIL, 2014). Para a medida do potencial de circuito aberto é necessário a utilização de um eletrodo de referência, pois a diferença de potencial entre o metal e a solução não pode ser medida diretamente (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003). A alteração deste potencial de corrosão por um processo qualquer, como a circulação de corrente ou aplicação de um potencial externo, é definida como polarização (GENTIL, 2014).

3.5.2. Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Os métodos de resistência à polarização são baseados em conceitos eletroquímicos que tornam possível a análise de reações eletroquímicas presentes na superfície do material (KELLY, SCULLY, et al., 2003). A Polarização Cíclica (PC) consiste em curvas de potencial versus logaritmo da densidade de corrente, utilizadas, em geral, para avaliações da susceptibilidade a corrosão localizada de materiais passiváveis (KELLY, SCULLY, et al., 2003). Este método promove a polarização do material em potenciais ligeiramente abaixo do seu PCA, envolvendo desde reações catódicas, até o início das reações anódicas, após ultrapassar o PCA (GENTIL, 2014). A varredura de potencial é corrida até uma densidade de corrente e/ou potencial pré-determinados, seguida de uma inversão de varredura de potencial até que a corrente inverta sua polaridade. A curva PC é ilustrada na Figura 7, nela é possível visualizar três regiões bem definidas: uma região ativa, uma passiva e uma transpassiva.



Dentre os possíveis dados extraídos das curvas PC estão o potencial (E_{corr}) e densidade de corrente (i_{corr}) de corrosão, potencial de repassivação (E_{rp}) e potencial breakdown (E_b) (TAIT, 1994). É comum que pites metaestáveis possam surgir na camada passiva, estes são indicados por uma perturbação e brusco aumento da densidade de corrente para pequenas variações no potencial, a este potencial de início de perturbação na curva nomeia-se

potencial de pite (Ep), onde muitas vezes coincide ao E_b (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003).

O potencial de corrosão corresponde ao trabalho necessário para início das reações anódicas, enquanto a corrente de corrosão é a corrente medida após esta iniciação. E_{corr} e i_{corr} são obtidos a partir da extrapolação de Tafel (TAIT, 1994), que corresponde a extrapolação do trecho catódico e anódico da curva, como indica a Figura 7 (b). O potencial breakdown indica o início da região transpassiva, ou seja, a região no qual o filme passivo torna-se instável e seus elementos constituintes estão propícios a deixar a estrutura atômica da camada passiva e transferir-se para a solução em forma de íons (KELLY, SCULLY, *et al.*, 2003). No que concerne ao potencial de repassivação este é observado durante a inversão da curva e corresponde ao potencial necessário para a repassivação do material (TAIT, 1994). A Figura 8 indica os potenciais e as regiões encontradas nas curvas PC.



Fonte: KELLY, SCULLY, et al., 2003.

Análises sobre a histerese das curvas PC também são informações importantes sobre o comportamento eletroquímico do material. Elas podem ser

positivas ou negativas. A histerese negativa é observada quando a corrente reversa tem menor valor que a corrente de ida, ela ocorre quando o filme passivo é danificado, mas ele consegue ser reparado e os pites não iniciam (TAIT, 1994). Já a histerese positiva ocorre quando os valores da densidade de corrente reversa são maiores que os valores da densidade de corrente de ida, nesse caso o filme é danificado e não é reparado, assim os pites iniciam-se (TAIT, 1994).

4. METODOLOGIA

4.1. Material de Estudo

Para o desenvolvimento do estudo os materiais utilizados 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). A composição química do material que foi fornecida pelos fabricantes Outukumpu e Weir Materials está especificada na Tabela 2. As análises eletroquímicas consistiram na avaliação do metal de base e da zona misturada.

Tabela 2. Composição química (% em peso) dos AISDs UNS S32750 e S32760.

UNS	С	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	W	Cu	Ν	Р	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

4.2. Ensaios de Polarização Cíclica

Os ataques eletroquímicos de polarização cíclica foram realizados no equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB 100N. Antes dos ensaios as amostras do material foram preparadas metalograficamente por lixamento, com lixas d'agua de #240 até #1200, e polimento com o objetivo de diminuir sua rugosidade e se obter um ataque eletroquímico mais uniforme. Em seguida foram limpas com detergente e água, seguidas de imersão em álcool etílico em ultrassom. Após a limpeza, as amostras foram secas com secador e imersas em solução aquosa de 3,5% wt de NaCI. Estas soluções sofreram variações de pH e de temperatura. Os pHs escolhidos para a avaliação do desempenho à corrosão deste material foram de 5,9, 3,0 e 1,0, enquanto as temperaturas escolhidas de 25° e 65°C.

A montagem da célula no qual os ensaios foram realizados consistiu na utilização de três eletrodos: um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCI (prata/cloreto de prata) e um contra eletrodo de platina (CE). A área de contato com o meio corrosivo, pré-determinada, foi de 1 cm². A célula eletroquímica utilizada é ilustrada na Figura 9.



Figura 9. Célula de três eletrodos: eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e contra eletrodo.

Os eletrodos foram ligados ao potenciostato/galvanostato e este a um computador, para que assim fosse controlado o ensaio pelo software NOVA 1.11. A programação do ensaio consistiu na escolha de uma base, no qual nesta análise consistiu na opção Cyclic Voltametry. No software foram colocados os parâmetros de controle, como a velocidade de varredura, corrente de inversão, área de contato com o eletrólito, potencial de início, potencial de reversão e potencial de finalização do ensaio. Os ensaios de polarização cíclica foram feitos imediatamente após o ensaio de potencial de circuito aberto e variou de 700 mV abaixo do potencial de corrosão, finalizandose no potencial de corrosão. A velocidade de varredura aplicada foi de 1 mV/s

e a corrente de inversão de 1 mA. O potencial de reversão foi em 2200 mV. Os ensaios foram repetidos em triplicata para cada amostra, com o objetivo de garantir a sua reprodutibilidade.

4.3. Análise Microestrutural

As amostras foram analisadas microestruturalmente a partir de microscopia eletrônica por varredura (MEV). Para revelação das fases ferrita e austenia e de seus contornos de grão, foi realizado um ataque eletrolítico, em que as amostras foram imersas em solução aquosa 60% vol. de ácido nítrico (H₂NO₃) em água destilada. Para o ataque foi necessário a utilização de uma fonte de tensão, onde o catodo foi ligado a uma amostra de platina e o anodo foi encostado na amostra. A tensão aplicada consistiu em 2,5 V por tempo de 30 s, seguidos de ataque posterior sob aplicação de uma tensão 1,0 V por 75 s. A Figura 10 ilustra o ataque eletrolítico. A avaliação microestrutural foi realizada antes e após ensaios de polarização cíclica para verificação de possíveis regiões de corrosão.



Figura 10. Ataque eletrolítico em AISD com solução 40% H₂NO₃.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise Microestrutural do Material Antes dos Ensaios de Polarização

Análises microestruturais realizadas, por meio de microscopia eletrônica por varredura (MEV), nas regiões do MB para os AISDs UNS S32750 e S32760 são indicadas nas Figuras 11 e 12, respectivamente. A microestrutura consiste em ilhas de austenitas (γ) alongadas, fase clara, dispersas em uma matriz ferrítica (α), fase escura, e distribuídas em frações volumétricas aproximadamente iguais (ATAPOUR, SARLAK e ESMAILZADEH, 2016). Esta microestrutura alongada é típica de um material laminado.



As Figuras 13 e 14 indicam a micrografia da ZM dos AISDs S32750 e S32760, respectivamente. A ZM é caracterizada pela recristalização dos grãos e um significante refinamento de grão das duas fases presentes na estrutura do AISD é observado (MISHRA e MAHONEY, 2007). Este processo de refino acontece em

razão ao alto grau de deformação em elevadas temperaturas (SANTOS, TORRES, *et al.*, 2016).



Figura 12.Caracterização microestrutural do MB dos AISD UNS S32760.

Estudos feitos por Mishra e Ma (2005) a partir da utilização de marcadores têm indicado que o material plastificado é rotacionado a partir do LA e avança junto a ferramenta em direção ao LR. Assim, o LA é submetido a maiores deformações que o LR, pois nesta região há uma maior solicitação do pino e do ombro da ferramenta para vencer a resistência mecânica do material. No LA formam-se linhas de fluxo que estão relacionadas aos diferentes níveis de refinamento de grão e de fração volumétrica das fases presentes, é acreditado que nesta região as ilhas de austenita tendem a quebrar em razão dos altos níveis de deformação, o que formaria um menor tamanho de grão (SATO, NELSON, *et al.*, 2005).

A microestrutura da ZM permite a avaliação da relação entre os tamanhos dos grãos ferríticos e austeníticos. Assim, os grãos ferríticos possuem maior tamanho em relação aos grãos austeníticos e isto é atribuído aos mecanismos de restauração microestrutural do material na zona misturada. A ferrita passa por um processo de recuperação dinâmica e recristalização dinâmica contínua, enquanto a austenita passa pelo processo de recristalização dinâmica descontínua.



Figura 14. Caracterização microestrutural da ZM do AISD UNS S32760.



5.2. Análise Termodinâmica das Reações Eletroquímicas

Para realização de ensaios eletroquímicos é necessária uma avaliação da estabilidade termodinâmica das reações eletroquímicas para os elementos constituintes do material em de estudo. A avaliação termodinâmica eficaz para reações eletroquímicas é feita a partir de análises do Diagrama de Poubaix, um gráfico que relaciona potencial aplicado e o pH do eletrólito, indicando diferentes estados: imunidade, passividade e transpassividade. O Diagrama Poubaix é construído a partir de diversos métodos, dos quais utilizamos os diagramas gerados pelo mesmo método FACT/FACTSAGE para que seja possível uma comparação entre diagramas (TAKENO, 2005).

Sob tal perspectiva foram escolhidos os principais elementos formadores dos óxidos presentes na camada passiva dos AISDs UNS S32750 e S32760: o cromo, molibdênio e/ou de tungstênio (OLSSON e LANDOLT, 2003). Além do seu majoritário constituinte, o ferro, uma vez que os AISDs são materiais ferrosos. Assim, na Figura 6 é mostrado a sobreposição dos diagramas de Poubaix do Cr (verde), Mo (azul), W (vermelho) e Fe (amarelo) para a temperatura ambiente. A sobreposição foi feita manualmente tendo em vista a ausência de software adequado para realização desta atividade, utilizando-se de um editor de imagem. Vale destacar, entretanto, que essa sobreposição concatena informações importantes e fornecem subsídios para a realização dos ensaios eletroquímicos.

A sobreposição dos diagramas apresenta a clara influência dos elementos de liga na proteção do ferro, já que este possui uma região de imunidade muito pequena e região de passividade limitada aos pHs básicos. O ferro encontra-se no estado passivo apenas em regiões de pH básico (aproximadamente 12) e potenciais acima de -0,6 V_{Eh} (-0,888 V_{Ag/Ag/cl}), sendo necessário um aumento do potencial aplicado para que esta região de estabilidade se estenda para potenciais mais ácidos (no máximo, pH 3). Em estado de passividade, o ferro se encontra sob a forma de Fe₂O₃ e Fe₃O₄.

O cromo possui uma considerável região de imunidade, ultrapassando a imunidade do ferro. Esta imunidade chega a atingir valores de potencial de -0,4 V_{Eh} (-0,599 $V_{Ag/Ag/cl}$) em pH ácido. Além da maior região de imunidade, o cromo protege o ferro sob estado passivo como Cr₂O, impedindo que o ferro alcance o estado

transpassivo, se apresentando como FeOH⁺, na região que vai até aproximadamente pH 7,5.



Figura 15. Sobreposição dos Diagramas de Poubaix do Cr, Mo e W para temperatura de 25°C.

Tanto o molibdênio como o tungstênio apresentam proteção para o ferro em ambientes de alta acidez. O molibdênio acrescenta uma proteção ao filme passivo de cromo, em estado passivo de MoO₂, entre pH 1 e aproximadamente 7,5. Entretanto, em potenciais acima de 0,5 V_{Eh} (0,301 V_{Ag/Ag/cl}), o molibdênio se limita a proteção passiva até o pH 1. O tungstênio, então, estende esta proteção, sob tal potencial, até o pH aproximadamente 3. Nesta região de proteção adicional, o tungstênio está sob forma passiva de O₂W(OH)₂. Portanto, o acréscimo de molibdênio e tungstênio em AISDs possui o objetivo de promover a sua resistência à corrosão em ambientes ácidos.

5.3. Ensaios de Polalarização Cíclica

Os ensaios de polarização foram realizados em eletrólito 3,5% NaCl, variando-se o pH, a temperatura de ensaio e a combinação destes parâmetros. Para a faixa de varredura de potencial aplicada, todos os gráficos obtidos apresentaram uma região

passiva e uma região transpassiva bem definidas. A região transpassiva é iniciada a partir do potencial breakdown (E_b), onde a densidade de corrente aumenta com o aumento do potencial. Além deste comportamento, os gráficos apresentaram histerese positiva, o que indica que as amostras não foram capazes de repassivar após a quebra do filme passivo (TAIT, 1994). Não foi observado potencial de pite (pitting potential) nos gráficos a partir do aumento brusco da densidade de corrente de corrosão e pequenas variações de potencial.

Figura 16. Curvas de polarização cíclica do MB e da ZM em eletrólito com pH 5,9 e pH 3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32750.





Figura 17. Curvas de polarização cíclica do MB (temperatura de 25°C) e da ZM em eletrólito com pH 5,9 e pH 3,0 e temperatura de 65°C para o AISD UNS S32750.

As curvas de polarização cíclica para o AISD UNS S32750 são apresentadas nas Figuras 16 e 17. O seu MB diferenciou-se da ZM principalmente por apresentar uma maior facilidade para início das reações anódicas (menor potencial de corrosão) e uma ligeira maior densidade de corrente de corrosão (icorr). O aumento da acidez provocou um considerável aumento na densidade de corrente de corrosão (icorr) de quase vinte vezes, tanto para as amostras submetidas ao eletrólito com 25°C como para as amostras submetidas a 65°C. Houve um aumento no valor de ΔE , que define a região passiva. O aumento da acidez no eletrólito diminuiu o trabalho necessário para o início das reações anódicas no material e os potenciais de corrosão (E_{corr}) apresentaram menores valores. O aumento da temperatura no eletrólito também diminuiu o trabalho necessário para o início das reações anódicas, indicados pelos menores valores de Ecorr, e aumentou a cinética destas reações, observado pelo aumento de icorr. A repassivação do material foi facilitada, pois o potencial de repassivação (E_{rp}) apresentou maiores valores de potencial. A região transpassiva é iniciada mais rapidamente com o aumento da temperatura. Os valores de E_{corr}, E_{rp}, i_{corr}, E_b e ΔE para o MB e a ZM estão apresentados na Tabela 3.

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

Parâmotros	E _{corr} I _{corr}		E _{rp}	E _b	ΔE
Falametros	(mV _{AgCl})	(µA/cm²)	(mV _{AgCl})	(mV _{AgCl})	(mV _{AgCl})
MB – pH =5,9, T= 25°C	-274±74	(2,9±0,4) ×10 ⁻³	829±14	1295±61	1103
ZM – pH = 5.9, T =25°C	-238±19	(2,2±0,4)×10 ⁻³	830±12	1302±67	1068
ZM – pH = 3.0, T =25°C	-289±41	(44±30)×10 ⁻³	829±16	1272±114	1118
ZM – pH = 5.9, T =65°C	-249±12	(3,8±0,7)×10 ⁻³	835±6	1168±70	1084
ZM – pH = 3.0, T =65°C	-372±24	(68±9)×10 ⁻³	838±8	1203±25	1210

Nos ensaios realizados sob pH de 5,9, as curvas de polarização cíclica do S32750 apresentaram, na região passiva, um pequeno aumento na densidade de corrente para pequenas variações no potencial, por volta de 250 mV_{Ag/AgCl} para o MB e 100 mV_{Ag/AgCl} para a ZM. Enquanto que o comportamento passivo se apresentou bem definido para o pH 3,0.

Adições de elementos de liga, como Mo e W, acarretam no aparecimento de óxidos destes elementos na camada passiva do material, misturados aos óxidos de cromo, alterando as propriedades anticorrosivas dos AISDs. Portanto, este pequeno aumento da densidade de corrente de corrosão é atribuído à instabilidade termodinâmica do óxido de cromo nesta região, que de acordo com o diagrama de Poubaix encontra-se na forma transpassiva (CrOH²⁺) no pH 5,9 e nos potenciais indicados. Assim, o aumento da densidade de corrente é observado pela pequena dissolução deste óxido na camada passiva. Enquanto que em pH 3,0 o material encontra-se protegido pelos óxidos de molibdênio.

Os resultados obtidos para o AISD UNS S32760 são apresentados nas Figuras 18 e 19 para os ensaios em temperatura de 25°C e 65°C, respectivamente. O seu MB apresentou ligeira maior dificuldade para início das reações anódicas (menor E_{corr}) em relação à ZM, bem como uma maior facilidade de repassivação (maior E_{rp}). Portanto, a ZM do S32760 apresentou menor resistência à corrosão que seu MB.

De forma similar ao S32750, o aumento da acidez aumentou consideravelmente a densidade de corrosão e diminuiu o trabalho para início das reações anódicas. O aumento da temperatura diminuiu o trabalho para repassivação do material (maior E_{rp}). Os valores de E_{corr} , E_{rp} , i_{corr} , $E_b e \Delta E$ para o MB e a ZM do S32760 estão presentes na Tabela 4.



Figura 18.Curvas de polarização cíclica do MB e da ZM em eletrólito com pH 5,9 e pH 3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32760.

O UNS S32760 apresentou menor potencial de corrosão, breakdown e de repassivação em relação ao S32750. Por apresentar menor potencial breakdown e de repassivação este material iniciou a região transpassiva mais rapidamente e sua repassivação foi mais difícil. A sua densidade de corrente de corrosão também apresentou valores ligeiramente maiores que os valores obtidos para o S32750, exceto nas situações em que este material foi submetido ao eletrólito com 65°C.

Em temperatura de 25°C, o S32760 apresentou o mesmo comportamento de uma pequena instabilidade do filme passivo, que novamente é atribuída à instabilidade termodinâmica do Cr₂O₃. Porém, quando avaliado em temperatura de 65°C, é observado um comportamento de passivação intensificado para a ZM em pH 5,9, por volta de 400 mV_{Ag/AgCl}. Esta passivação não pode ser avaliada pelo Diagrama de Poubaix exposto no estudo em razão das temperaturas de ensaios. Entretanto, como os dois aços avaliados se diferenciam principalmente pelos teores de tungstênio apresentados pelo S32760 em substituição parcial à quantidades de molibdênio, este comportamento pode ser atribuído ao fator protetivo do tungstênio nesta temperatura.



Figura 19.Curvas de polarização cíclica do MB (temperatura de 25°C) e da ZM em eletrólito com pH 5,9 e pH 3,0 e temperatura de 65°C para o AISD UNS S32760.

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. Estes efeitos dependem da acidez do meio; em ambientes ácidos cloretos e sulfetos aumentam a taxa de corrosão uniforme, enquanto que em ambiente neutro e condições oxidantes promovem a corrosão localizada (ARMAS e MOREUIL, 2009). O aumento da acidez vai resultar em um aumento do potencial em trazer o material para o estado ativo (diminuição do Ecorr) favorecendo, assim, a corrosão do mesmo (ARMAS e MOREUIL, 2009).

Em relação ao acréscimo da temperatura, esta promove um efeito 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 (ARMAS e MOREUIL, 2009). Estudos compararam a formação do filme de óxido em ligas Fe-Cr-Mo para 65°C e temperatura ambiente, nos casos estudados houve um aumento na espessura do filme de óxido formado com o aumento da temperatura (MISCHLER, VOGEL, *et al.*, 1991). Portanto, a diminuição do trabalho para

repassivação dos dois AISDs avaliados, quando expostos à temperatura mais alta, é explicado pela maior cinética de formação do filme passivo.

Tabela 4. Potencial de corrosão (Ecorr), densidade de corrente de corrosão (icorr), potencial de
repassivação (E _{rp}) e o potencial breakdown (E _b) da ZM do AISD UNS S32760 em eletrólito de 3,5%
NaCl sob variação de pH e de temperatura.

Parâmotros	E _{corr} I _{corr}		E _{rp}	E _b	ΔE
Farametros	(mV _{AgCl})	(µA/cm²)	(mV _{AgCl})	(mV _{AgCl})	(mV _{AgCl})
MB – pH =5,9, T= 25°C	-255	2,7×10 ⁻³	829	1215	1084
ZM – pH = 5.9, T =25°C	-261±22	(2,5±0,7)×10 ⁻³	810±15	1255±85	1071
ZM – pH = 3.0, T =25°C	-327±30	(50 ±20)×10 ⁻³	812±15	1219±13	1139
ZM – pH = 5.9, T =65°C	-256±12	(3,5±0,9)×10 ⁻³	816±13	1153±50	1072
ZM – pH = 3.0, T =65°C	-375±75	(47±9)×10 ⁻³	816±21	1127±59	1191

É observado um aumento da resistência à corrosão da ZM do AISD UNS 32750 em relação ao MB. Este aumento de resistência é atribuído ao refinamento de grão apresentado na ZM (ATAPOUR, SARLAK e ESMAILZADEH, 2016). O tamanho do grão desenvolve um importante papel no desenvolvimento dos filmes passivos na superfície dos aços inoxidáveis. Pois, menor tamanho de grão promove uma distribuição de elementos mais uniforme, dessa forma facilita a rápida formação do filme passivo na superfície do material (YANG, YAN, *et al.*, 2011). Já a ZM do S32760 apresentou menor resistência à corrosão que o seu MB, fato atribuído à precipitação de fases intermetálicas neste material (OLIVEIRA, SILVA, *et al.*, 2016).

Após verificação da perda de resistência do S32760 associada à precipitação de fase deletéria, foi feito ensaio de polarização cíclica em pH 1,0 e temperatura ambiente. Em pH 1 e temperatura ambiente, apenas os óxidos de Mo e W estão estábeis, segundo Diagrama de Poubaix.

5.4. Avaliação Microestrutural Após Ensaio de Polarização Cíclica

Da Figura 20 à Figura 27 são apresentadas as superfícies dos AISDs UNS S32750 e S32760 posteriormente ao ensaio de polarização cíclica para os diferentes ambientes estudados. Notoriamente o S32760 apresentou uma área corroída muito maior que o S32750 para todas as condições avaliadas.

 SO CIPARIO PRISO DINS 352750.

Figura 20. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH 5,9 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32750.

Os AISDs investigados possuem composições químicas semelhantes, diferenciando-se, principalmente, pelos teores de Mo e W. A adição de Mo é apontada na literatura por promover aumento na resistência à corrosão por pites e, adversamente, favorecer a cinética de precipitação de fases deletérias sigma (KIM e KWON, 1999).

O AISD S32760 apresenta uma parte de Mo substituída por W em sua composição química. Todavia, grande parte da literatura indica que o W retarda a formação da fase sigma e, adversamente, estimula a cinética da fase chi. Ambas são fases deletérias, sendo atribuído à fase sigma maior impacto sobre as propriedades mecânicas e a resistências a corrosão do material (NILSSON, 1992).

Colacionando-se os ciclos térmicos de processos de soldagem em AIDs, a soldagem por fusão demonstra baixa taxa de resfriamento, desencadeando em longo tempo de exposição em elevada temperatura para os materiais soldados (SANTOS, IDAGAWA e RAMIREZ, 2014). Diversamente o processo SAPNC possui maior taxa de resfriamento (SANTOS, IDAGAWA e RAMIREZ, 2014). A exposição por longos tempos em alta temperatura favorece a precipitação da fase σ , enquanto que baixos tempos de exposição são necessários para a precipitação da fase χ .



Figura 21. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH 3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32750.

A avaliação microestrutural para o S32760 possibilitou a constatação de que a iniciação dos pites ocorreu preferencialmente nos contornos de grãos ferritaaustenita. A fase χ precipita principalmente nas interfaces dos contornos de grãos ferreita/austenita, mas também nos contornos de grãos ferrita/ferrita (ARMAS e MOREUIL, 2009).

Estudos anteriores mostraram a presença de fase intermetálica para a ZM do investigado S32760. Seguindo a norma ASTM A923, utilizada para ensaios de imersão em cloreto férrico, o valor aceitável em que se considera a ausência de fases intermetálicas é de 10 mmd. A ZM do S32760 exibiu uma maior perda de massa (aproximadamente 32 mdd - mg/dm2×dia) em relação ao seu metal de base (aproximadamente 0,6 mdd - mg/dm2×dia) (OLIVEIRA, SILVA, *et al.*, 2016). Já o S32750 apresentou valores de taxa de corrosão para o MB e ZM em torno de 0,5 e 0,3 mmd, respectivamente (OLIVEIRA, SILVA, *et al.*, 2016).



Figura 22. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH 5,9 e temperatura de 65°C para o AISD UNS S32750.

Figura 23. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH 3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32750.



50 um



Figura 24. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH 5,9 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32760.

50 um

Figura 25. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH 3,0 e temperatura de 25°C para o AISD UNS S32760.



50 um

<image><image>

Figura 26. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH 5,9 e temperatura de 65°C para o AISD UNS S32760.

Precipitados em AISDs promovem áreas empobrecidas de Cr em seu redor, ocorrendo principalmente nos contornos de grão, mas também em regiões de alta quantidade de ferrita em zonas termicamente afetada de juntas soldadas (ATAPOUR, SARLAK e ESMAILZADEH, 2016). Trabalhos prévios em juntas soldadas por SAPNC do aço S32760 apresentaram alta fração de ferrita na zona misturada, tornando o mesmo mais propício a ocorrência de precipitação deletéria (SANTOS, TORRES, *et al.*, 2016).

Portanto, baseando-se nos ciclos térmicos do processo SAPNC, na corrosão preferencial dos contornos de grãos ferrita-austenita e pela presença de fases intermetálicas neste material no S32760. O presente estudo atribui a perda de resistência à corrosão do S32760 à precipitação de fase χ .



Figura 27. Avaliação microestrural após ensaios de polarização cíclica em pH 3,0 e temperatura de 65°C para o AISD UNS S32760.

O aumento da acidez e da temperatura do eletrólito promoveu um acréscimo no dano da superfície dos materiais, principalmente ao S32760 em razão da precipitação da presença de fase chi durante o processo de soldagem. O aumento da acidez proporcionou um amento na geração de íons H⁺ e consequentemente uma maior retirada de elétrons da superfície do material, dando continuidade as reações anódicas e catódicas necessárias para a continuação da corrosão. Assim, a taxa de corrosão é aumentada pelo aumento dos sítios de reações eletroquímicas.

A Figura 28 indica a superfície AISD UNS S32760 posteriormente ao ensaio de polarização cíclica em pH 1, enquanto as Figuras 29 e 30 demonstram a superfície do AISD UNS S32750 em diferentes aumentos após ensaio similar. O S32760 mostrou uma considerável quantidade de sítios de dissolução superficial, além de grandes crateras de corrosão. O S32750 apresentou uma região com poucos sinais de corrosão, sendo possível visualizar uma tentativa do material em repassivar pela formação de pequenos sítios de óxidos, indicados por setas vermelhas na Figura 30. Provavelmente o óxido formado é o MoO₃, pois o Diagrama de Poubaix indica a estabilidade deste óxido em pH 1. Além disto, segundo os gráficos de polarização mostrados na Figura , o S32760 apresenta um maior comportamentoA presença de diferentes estruturas na superfície possibilitou a

atribuição de formação de óxidos neste local, pois a textura do material de base assemelha-se mais à textura superficial encontrada na Figura 28 do S32760, também indicadas por setas vermelhas.

Figura 28.Superfície do UNS S32760 após ensaio de polarização cíclica em pH 1 e temperatura de 25°C.



Figura 29. Superfície do UNS S32750 após ensaio de polarização cíclica em pH 1 e temperatura de 25°C.



Figura 30. Superfície do UNS S32750 após ensaio de polarização cíclica em pH 1 e temperatura de 25°C em maior aumento indicando as regiões de óxidos.



6. CONCLUSÃO

A avaliação do desempenho à corrosão de aços inoxidáveis UNS S32750 e S32760 que sofreram processo de soldagem por atrito com pino não-consumível concluíram que:

- O AISD UNS S32750 apresentou comportamento similar entre o MB e ZM, indicando uma boa resistência à corrosão da solda;
- Para o S32760, a ZM apresentou potencial de corrosão menos nobre que o MB, indicando uma maior susceptibilidade da ZM aos processos corrosivos;
- O aumento da acidez do eletrólito aumentou a densidade de corrosão em quase 20 vezes para os dois AISDs, aumentando a susceptibilidade à corrosão dos materiais avaliados;
- Em pH 5,9 houve uma instabilidade do filme passivo na região passiva do gráfico de polarização cíclica, atribuída à entrada dos elementos de liga em estado transpassivo na região de potencial e pH;
- O aumento da acidez possibilitou um comportamento passivo mais acentuado aos materiais em temperatura de 25°C, o que foi atribuído à proteção do Mo em ambientes ácidos;
- A temperatura desempenhou efeitos opostos no processo de corrosão dos AISDs.
 Se por um lado aumentou a taxa de dissolução do metal, por outro diminuiu o trabalho necessário para o processo de repassivação;
- O S32760 apresentou uma área corroída muito maior que o S32750, o que foi atribuído a precipitação de fase deletéria chi durante seu processo de soldagem.

REFERÊNCIAS

ARMAS, I. A.; MOREUIL, S. D. Duplex Stainless Steel. London: ISTE Ltda, 2009.

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**, v. 83, p. 721-728, 2016.

BOCKRIS, J. O. et al. **Electrochemical Materials Science**. [S.I.]: Cotnprehensive Treatise of Electrochetnistry, v. 4, 1981.

CHARLES, J. Structure and mechanical properties of duplex stainless steels. **Duplex Stainless steels '94**, 1994.

CHEN, T. H.; WENG, K. L.; YANG, J. R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 338, p. 259-270, 2002.

DOBRANSZKY, J. et al. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 59, p. 1781-1788, 2004.

FRANKEL, G. S. Pitting Corrosion of Metals, v. 145, p. 2186, 1998.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

GUNN, R. N. Duplex Stainless Steel. Abinton: Woodhead Publishing Ltda, 1997.

HA, H.-Y. et al. Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion resistance of UNS S32750 stainless steel. **Materials Characterization**, 106, 2015. 338–345.

INOX, N. O fórum científico do aço inox Seminário Inox 2010. **Nucleo Inox**, v. 35, p. 24, Outubro/Dezembro 2010.

JANA, S.; MISHRA, R. S.; GRANT, G. J. **Friction Stir Casting Modification for Enhanced Structural Efficiency:** A Volume in the Friction Stir Welding and Processing Book Series. Oxford: Elsevier, 2015. 1-89 p. KELLY, R. G., SCULLY, J. R. et al. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. Ohio: World Wide Web Internet And Web Information Systems, v. 18, 2003.

KIM, J. S.; KWON, H. S. Effects of Tungsten on Corrosion and Kinetics of Sigma Phase Formation of 25% Chromium Duplex Stainless Steels, 1999, 5 512-521, 1999.

KIM, K. Y. et al. Electrochemical and Stress Corrosion Properties of Duplex Stainless Steels Modified with Tungsten Addition. **Corrosion**, v. 54, p. 910-921, 1998.

KUMAR, N.; MISHRA, R. S.; BAUMANN, J. A. Residual Stresses in Friction Stir Welding. **Elsevier**, Waltham, 2014.

LIPPOLD, J. C.; KOTECHI, D. J. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

LO, K. H.; SHEK, C. H., LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. Materials Science and Engineering R: Reports, v. 65, p. 39-104, 2009.

LOHWASSER, D.; CHEN, Z. Friction stir welding: From basics to applications. **Woodhead publishing limited**, Oxford, 2010.

MISCHLER, S. et al. The chemical composition of the passive film on Fe24Cr and Fe24Cr11Mo studied by AES, XPS and SIMS. **Corrosion Science**, v. 32, p. 925-944, 1991.

MISHRA, R. S.; MA, Z. Y. Friction stir welding and processing. Material Science and Material Science and, v. 50, p. 1-78, 2005.

MISHRA, R. S.; MAHONEY, M. W. Friction stir welding and processing. Ohio: ASM International, 2007.

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technolog**, 8, 1992. 685-700.

OLIVEIRA, L. A. S. C. et al. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX EM MEIO CONTENDO CLORETOS VARIANDO O PH E A TEMPERATURA DE ENSAIO. 22° CBECiMat. Natal: [s.n.]. 2016.

OLSSON, C.-O. A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, 48, 2003. 1093–1104.

OUTOKUMPU. Aços Inoxidáveis Duplex – Uma opção que deve ser considerada. **Nucleo Inox**, v. 32, p. 15, Maio/Agosto 2009.

PARK, H. J.; LEE, H. W. Effect of Alloyed Mo and W on the Corrosion Characteristics of Super Duplex Stainless Steel Weld. **Int. J. Eletrochem. Sci.**, 9, 2014. 6687-6698.

PARK, S. H. C. et al. Rapid formation of the sigma phase in 304 stainless steel during friction stir welding. **Scripta Materialia**, 49, 2003.

RALSTON, K. D.; N., B.; DAVIES, C. H. J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals, ScriptaMaterialia, v. 63, n. 12, p. 1201–1204, 2010.

SANTOS, T. F. A. Avaliação microestrutural e de desempenho de juntas soldadas de aços inoxidáveis duplex por atrito com pino não consumível. UNICAMP. Campinas, p. 189. 2012.

SANTOS, T. F. A. et al. Detailed Microstructural Characterization and Restoration Mechanisms of Duplex and Superduplex Stainless Steel Friction-Stir-Welded Joints. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 25, p. 5173-5188, 2016.

SANTOS, T. F. A.; IDAGAWA, H. S.; RAMIREZ, A. J. Thermal history in UNS S32205 duplex stainless steel friction stir welds, v. 19, 2014.

SASIKALA, G.; RAY, S. K.; MANNAN, S. L. Kinetics of transformation of delta ferrite during creep in a type 316(N) stainless steel weld metal. **Materials Science and Engineering A**, v. 359, p. 86-90, 2003.

SATO, Y. S. et al. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 397, p. 376-384, 2005.

SIOW K, S. T. Q. J. Pitting corrosion of duplex stainless steel. **Anti-Corrosion Methods Materials**, v. 48, n. 1, p. 31–37, 2001.

TAIT, W. S. An introduction to eletrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. [S.I.]: PairODocsPublications, 1994.

TAKENO, N. Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tokyo**, Tokyo, p. 285, 2005.

VORONENKO, B. I. Austenitic-ferritic stainless steels: a state-of-the-art review. **Metal Science and HeatTreatment**, 39, 1997.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: EdUSP, 2003.

YANG, Y. et al. The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, p. 3756-3763, 2011.