

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da resistência à corrosão de juntas de aço lean duplex soldadas por diferentes processos (SMAW, GMAW E FCAW), em meio corrosivo de glicerina ácida, utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica.

Dalila C. Sicupira^a, Gabriela R. Niquini^b, Cintia G. F. Costa^c, Vanessa de F. C^d. Lins

Abstract

The duplex stainless steels (DSS) have been presented as an excellent alternative for applications where high corrosion resistance and high mechanical strength are required. In parallel, there is a constant search to reduce the cost of duplex steels. In this context, lean duplex stainless steels (LDSS) were developed, which have lower levels of alloying elements of high cost, such as nickel and molybdenum. The study of the corrosion resistance of this material can minimize costs related to corrosion in different types of industry in which it may be used, for example, in the biodiesel industry. The objective of this study is to evaluate the corrosion resistance of joints of lean duplex steel UNS S32304 welded by different processes (SMAW, GMAW and FCAW) in acidic glycerin, a byproduct of the biodiesel industry, using the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Based on the results obtained, is possible to conclude that for the welding processes evaluated in this work, in general, the values of corrosion potential and polarization resistance was higher for the top region of the weld with respect to the root region of the samples, indicating a lower tendency to corrosion of the top region.

Keywords: corrosion, duplex stainless steel, welding process, acidic glycerine.

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex (AID) vêm se apresentando como uma excelente alternativa para aplicações nas quais elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica são requeridas. Em paralelo, há uma constante busca pela redução do custo dos aços duplex. Nesse contexto, surgem os aços inoxidáveis lean duplex (AILD), os quais apresentam menores teores de elementos de liga de elevado custo, como níquel e molibdênio. O estudo da corrosão deste material pode minimizar os custos associados à corrosão nos diversos tipos de indústria nas quais pode ser utilizado, como por exemplo, na indústria de biodiesel. O objetivo desse trabalho é avaliar a resistência à corrosão de juntas de aço lean duplex UNS S32304 soldadas por diferentes processos (SMAW, GMAW e FCAW), em meio corrosivo de glicerina ácida, subproduto da indústria de Biodiesel, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que para os processos de soldagem avaliados neste trabalho, de forma geral, os

^a Estudante de doutorado, Engenharia Química- UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

^b Estudante, Engenharia Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

^c PhD, Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

^d Professora PhD, Engenharia Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

valores do potencial de corrosão e resistência à polarização foram maiores para a região do topo da solda em relação à raiz das amostras, indicando a menor tendência à corrosão da região de topo.

Palavras-chave: corrosão, aço inoxidável duplex, processos de soldagem, glicerina ácida.

Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) vêm se apresentando como uma excelente alternativa para aplicações nas quais elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica são requeridas. Em paralelo, há uma constante busca pela redução do custo dos aços duplex.

No entanto, devido ao teor de níquel (5% - 7%) e molibdênio (cerca de 3%) requerido em sua composição, o aço inoxidável duplex tem um alto custo de produção e por apresentar uma solidificação iniciada como ferrita, a soldabilidade dos aços duplex é inferior à dos aços austeníticos, sendo necessário um controle rigoroso de composição química e ciclo térmico de soldagem.

Assim, em pesquisas mais recentes foi desenvolvido o aço inoxidável lean duplex (AILD). Este aço apesar de ainda apresentar dificuldade na soldagem por causa da composição química, apresenta o atrativo de ser mais barato que o duplex devido à substituição parcial do níquel por manganês e nitrogênio. Os AILD apresentam como composição química típica 20-24% de cromo, 1-5% de níquel, 0,1-0,3% de molibdênio e 0,10-0,22% de nitrogênio (1). O aço lean duplex mais comum é a liga UNS S32304 que apresenta composição nominal de 23% de cromo, 4% de níquel, adições de molibdênio de até 0,6%, nitrogênio e manganês.

Em comparação com os aços austeníticos como o AISI 304L e 316L, os aços lean duplex apresentam a vantagem de ter limites de escoamento entre 430 e 450 MPa, o que é quase o dobro dos valores dos limites dos austeníticos, e com isso possibilitam grandes economias na espessura de paredes de tubos.

O estudo da corrosão deste material propicia o direcionamento de sua aplicação e minimiza os custos associados à corrosão nos diversos equipamentos em que vem sendo aplicado. A literatura acerca da corrosão de aços lean duplex ainda é escassa e aborda temas como o efeito do envelhecimento na resistência à corrosão de aços lean duplex 2101 (2), o papel do molibdênio na corrosão por pite de armadura de aço lean duplex em concreto (3) e análise da corrosão de aços lean duplex 2101 em meio salino usando a técnica de ruído eletroquímico (4). Estudos da camada passiva de aços lean duplex são relatados na literatura (5,6).

O objetivo desse trabalho é avaliar a resistência à corrosão de juntas de aço lean duplex UNS S32304 soldadas por diferentes processos SMAW (Shielded metal arc welding), GMAW (Gas metal arc welding) e FCAW (Flux cored arc welding), em meio corrosivo de glicerina ácida, subproduto da indústria de Biodiesel, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Metodologia

Esta pesquisa é uma continuação do trabalho realizado por Cardoso Junior (7), que avaliou o comportamento mecânico e metalúrgico de chapas espessas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304, soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW. Neste trabalho foi avaliada a resistência à corrosão dessas juntas soldadas do aço UNS S32304, sendo que para cada processo foram avaliados dois metais de adição com diferentes composições químicas: (23%Cr7%Ni) e (22%Cr9%Ni3%Mo) e analisadas duas diferentes regiões da solda (Raiz e Topo).

Cada condição de análise foi avaliada em triplicata. Os conjuntos soldados foram cortados transversalmente à direção de soldagem, para tornar possível a avaliação do metal de solda, da ZTA e do metal de base. A partir destes cortes, foram retirados corpos de prova de aproximadamente 5mm x 30mm x 10 mm, nas regiões de raiz (R) e topo (T) do conjunto soldado, como mostrado na Figura 1.

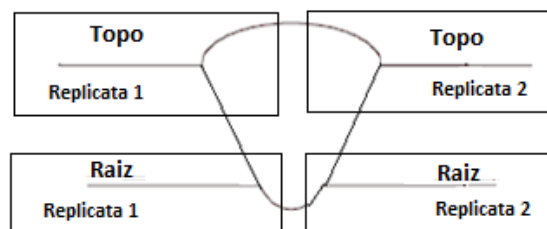


Figura 1: Representação do corte das amostras para os ensaios de corrosão localizada.

O aço inoxidável lean duplex UNS S32304 foi cedido pela Aperam South América na forma de chapas de 22 mm de espessura nominal, 350 mm de comprimento e 180 mm de largura. A composição química do aço utilizado nesse trabalho é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do metal de base utilizado (8).

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	O
Teor (% m/m)	0,019	1,35	0,39	0,0282	0,0004	22,45	3,63	0,44	0,5	0,1128	0,0033

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, os corpos de prova foram embutidos em resina epoxi. O contato elétrico necessário para os ensaios foi feito soldando-se um fio de cobre na superfície da amostra. As amostras foram lixadas utilizando-se lixas de carbetto de silício (SiC) com granulometria de 100, 240, 400 e 600 mesh e água como solução refrigerante. A região de contato entre a amostra e a resina foi selada usando cera preta e as amostras foram armazenadas no dessecador.

3.2. Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada utilizando um potenciostato Gamry Reference 600 e uma célula eletroquímica composta de um eletrodo de trabalho (material a

ser estudado), um eletrodo saturado de calomelano (ESC) como eletrodo de referência e um contra eletrodo de platina. A amplitude do potencial aplicado foi de 10 mV durante um intervalo de frequência nominal de 100 kHz a 5 mHz. Foram feitas 10 leituras por década de frequência. Os testes foram realizados a temperatura de 65°C e sob agitação constante. O potencial de circuito aberto (OCP) foi determinado após 1 hora de imersão.

O comportamento da interface nesse ambiente foi modelado com um circuito elétrico equivalente. A resistência à polarização (R_p) foi usada para caracterizar o desempenho da amostra no ambiente corrosivo. Todos os testes foram realizados em triplicata e os resultados representam a média dos valores obtidos.

Resultados e discussão

Os dados de impedância foram analisados com base em circuitos elétricos equivalentes e utilizando o programa Zview versão 3.3d para ajuste dos dados experimentais. Foi utilizado o circuito equivalente constituído pelo arranjo de $[R1 (CPE1 || R2)]$, em que os elementos $R1$ é a resistência da solução, $CPE1$ é o elemento de constante de fase em relação a interface, paralela com $R2$, que é a resistência de polarização na interface como mostrado na Figura 2 abaixo.

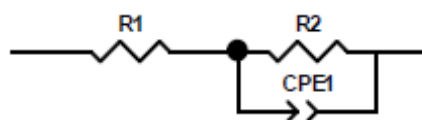
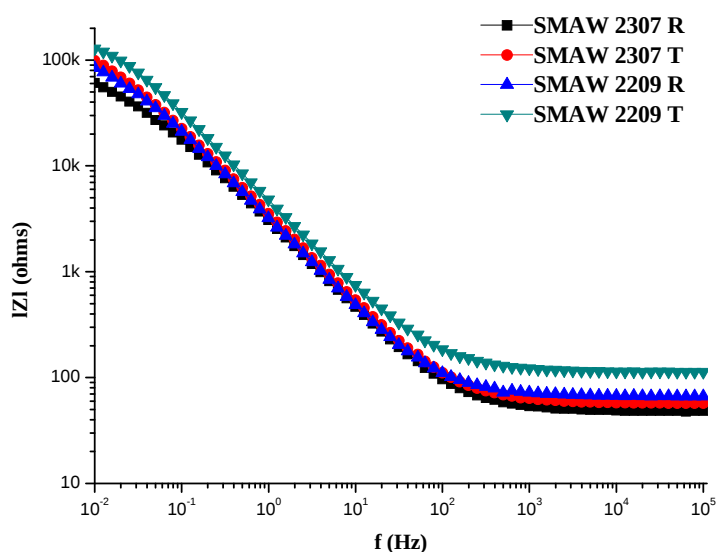


Figura 2: Circuito elétrico equivalente

A Figura 3 mostra o diagrama de Bode das amostras soldadas pelo processo SMAW. Pode-se perceber a presença de um único semicírculo para as amostras soldadas pelo SMAW.



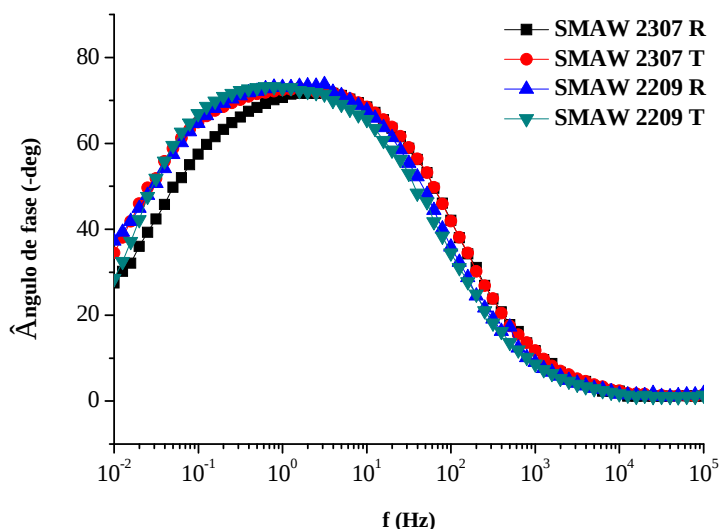


Figura 3: Diagrama de Bode para amostras soldadas pelo processo SMAW.

No diagrama do ângulo de fase versus a frequência, as amostras soldadas com o consumível 2307 e 2209 em todos os processos avaliados neste trabalho apresentaram um único máximo, em ângulo entre 70° e 80° , indicando a presença de um único arco capacitivo.

A presença de um arco capacitivo, para as juntas soldadas pelo processo SMAW (Figura 3) com o consumível 2307 e 2209, descreve o comportamento característico do processo no qual a taxa de reação é controlada pela transferência de carga (elétron) na interface metal/solução eletrolítica, representando os fenômenos associados à dupla camada elétrica (8).

Pode-se observar que os valores da resistência à polarização (R_p) do topo da solda são superiores às resistências referentes à raiz da solda para os dois consumíveis utilizados 2307 e 2209 (Tabela 2). Isso implica em dizer que as amostras de topo são mais resistentes à corrosão em meio de glicerina ácida, ou seja, o filme passivo se torna mais protetor para as amostras de topo de solda. De acordo com Cardoso Junior (7) os consumíveis do tipo 2307 apresentaram PREN inferiores aos 2209, principalmente devido à contribuição do molibdênio presente nos últimos. Entretanto, todos os consumíveis de soldagem apresentaram PREN superiores ao do metal de base, indicando maior resistência à corrosão localizada do metal de solda com relação ao MB. Como no topo da solda tem-se uma menor diluição do consumível, ou seja, predomina a composição dos consumíveis, espera-se realmente uma maior resistência a corrosão nesta região, como foi observado.

A Figura 4 mostra o diagrama de Bode das amostras soldadas pelo processo GMAW. Pode-se perceber também a presença de um único semicírculo para as amostras soldadas pelo GMAW, assim como para as amostras soldadas pelo processo FCAW (Figura 5).

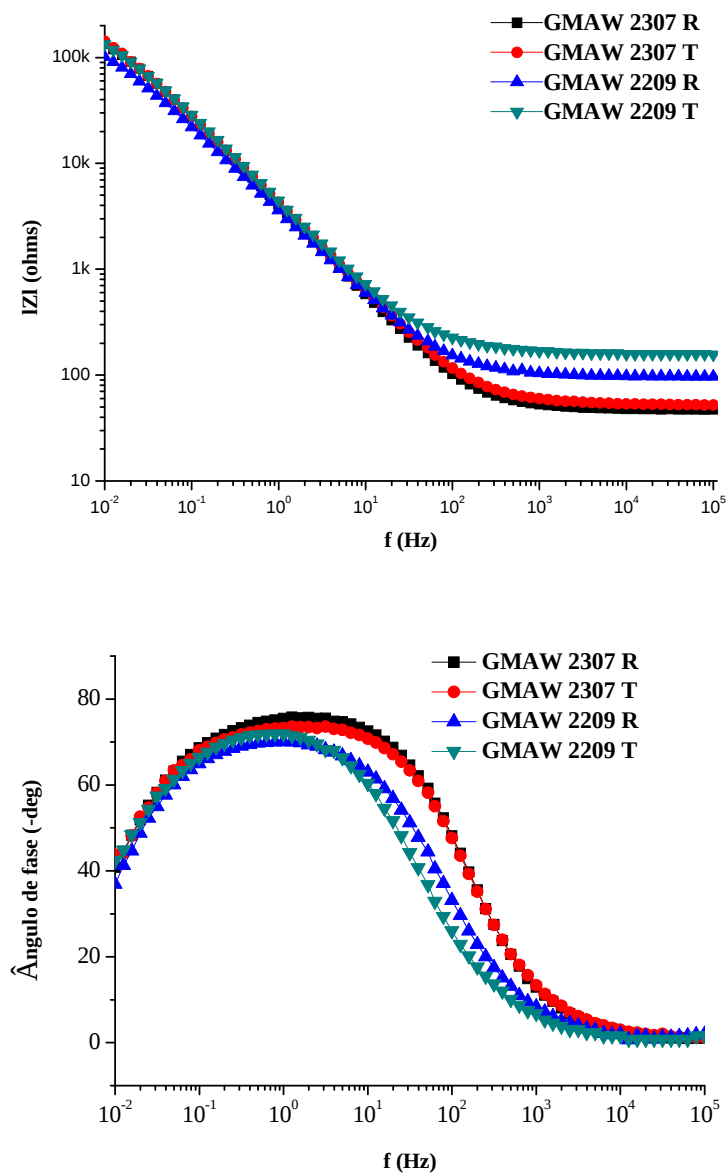


Figura 4: Diagrama de Bode para amostras soldadas pelo processo GMAW.

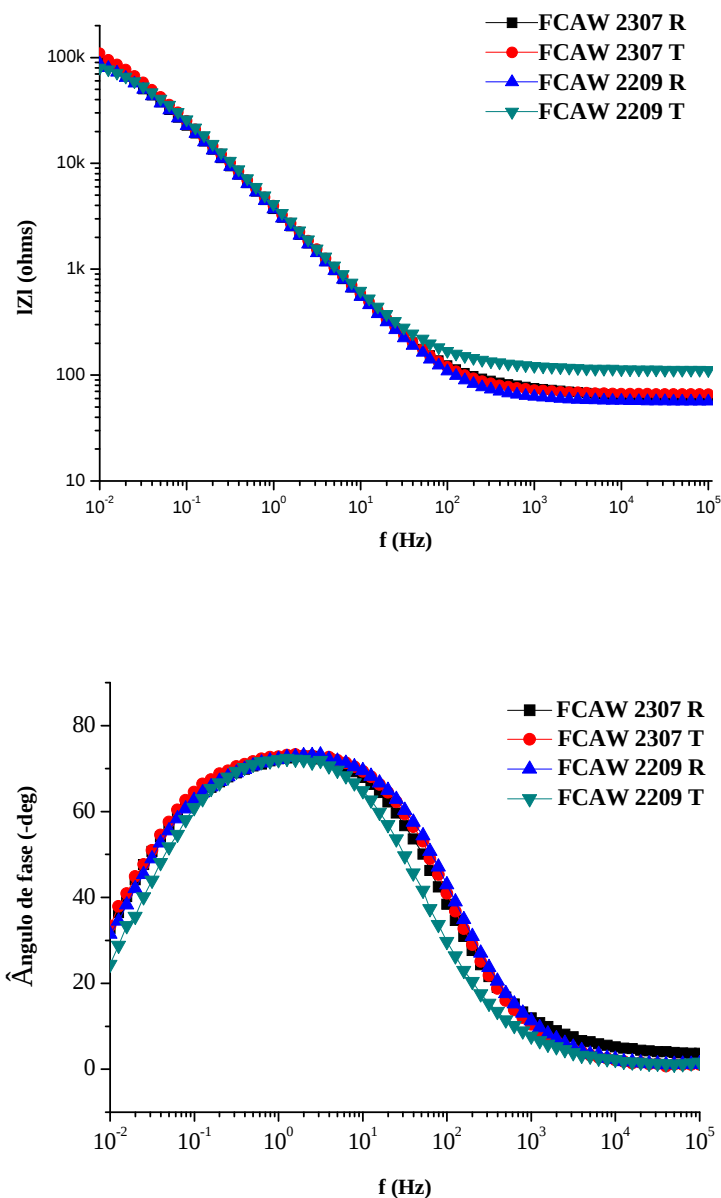


Figura 5: Diagrama de Bode para amostras soldadas pelo processo FCAW.

Na Figura 6, considerando a região de topo e raiz da solda e o consumível 2307, pode-se observar que a resistência à polarização foi maior para o aço soldado pelo processo GMAW seguido dos processos SMAW e FCAW. A mesma tendência foi observada para o consumível 2209 (Figura 7). Este fato pode estar relacionado com os maiores valores médios de inclusões na zona fundida das amostras soldadas pelos processos SMAW e FCAW, quando comparado ao processo GMAW (7).

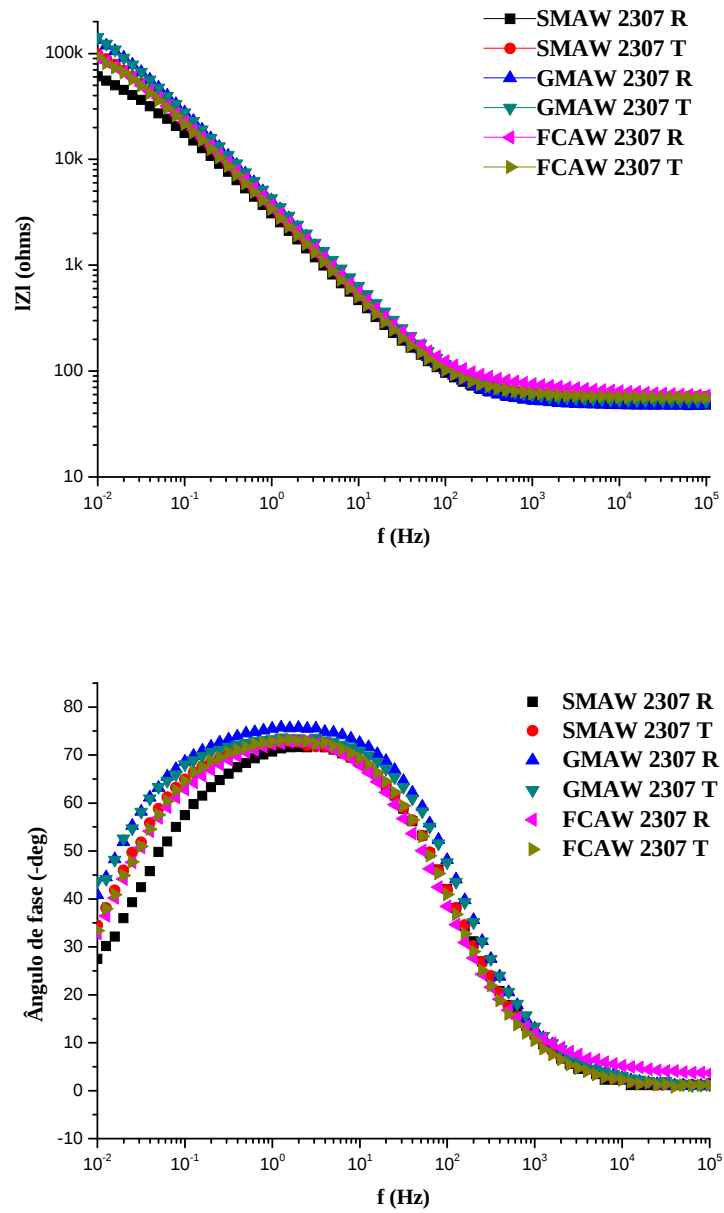


Figura 6: Diagrama de Bode para amostras soldadas com consumível 2307.

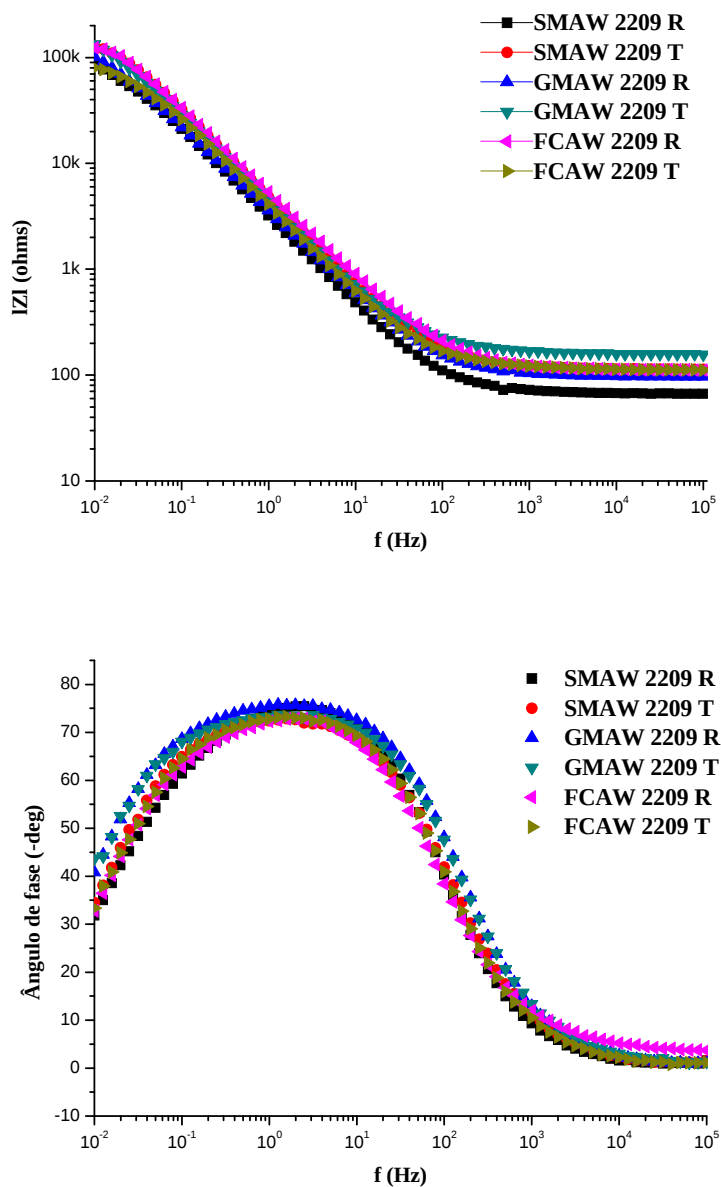


Figura 7: Diagrama de Bode para amostras soldadas com consumível 2209.

Tabela 2: Parâmetros da simulação dos dados de EIE para as juntas soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW.

Amostra	OCP (mV)	Rp (ohm.cm ²)	Desvio padrão (ohm.cm ²)
SMAW 2307 R	-237	1,25E+05	2,22E+04
SMAW 2307 T	-231	1,71E+05	2,89E+04
SMAW 2209 R	-218	1,42E+05	4,07E+04
SMAW 2209 T	-205	1,97E+05	3,47E+04
GMAW 2307 R	-194	2,27E+05	2,38E+04
GMAW 2307 T	-186	2,74E+05	3,95E+04
GMAW 2209 R	-187	1,48E+05	2,74E+04
GMAW 2209 T	-195	2,03E+05	2,15E+04
FCAW 2307 R	-196	1,22E+05	1,39E+04
FCAW 2307 T	-197	1,45E+05	1,75E+04
FCAW 2209 R	-195	1,49E+05	2,04E+04
FCAW 2209 T	-197	1,20E+05	3,17E+04

A raiz da solda, de uma forma geral considerando o desvio padrão experimental, apresentou menores valores de resistência de polarização (Rp) que a região de topo. Este fato pode ser atribuído a fatores observados por Cardoso Junior (7) como: maior diluição do consumível na raiz do que no topo da solda, maior proporção de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos na ZTA na região de raiz da solda e a utilização de backing cerâmico na raiz das juntas soldadas, permitindo a reação do material fundido com o oxigênio, durante o resfriamento, propiciando possíveis reações com Cr e Ni, fragilizando a estrutura da raiz.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- Com relação ao potencial de circuito aberto (OCP), as juntas soldadas pelo processo GMAW, tanto na região de raiz como na região do topo da solda, apresentaram os valores mais elevados, indicando a menor tendência à corrosão destas amostras.
- Para os processos de forma geral, os valores do potencial de corrosão foram maiores ou muito próximos para a região do topo da solda em relação à raiz, indicando a menor tendência à corrosão da região do topo. Este resultado foi confirmado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde as amostras de topo apresentaram maior resistência à polarização quando comparadas com as amostras de raiz da solda devido a menor diluição das amostras de topo.

- As amostras soldadas com o consumível 2209 apresentaram maior resistência à polarização indicando que a maior proporção de níquel e molibidênio do consumível conferem maior resistência à corrosão às juntas soldadas do aço lean duplex UNS S32304.
- As amostras soldadas pelo processo GMAW quando comparadas aos outros processos para o mesmo consumível apresentaram maior resistência à corrosão, provavelmente devido ao menor número de inclusões de escória do processo GMAW.
- Todas as amostras soldadas apresentaram um arco capacitivo e um máximo na curva do ângulo de fase em função da frequência.

Referências bibliográficas

- (1) WESTIN, E.M. Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101®: 2010. Doctoral Thesis in Materials Science. Stockholm, Sweden.
- (2) ZHANG, L. et al., Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel, *Materials Characterization*, v. 60, n. 12, p. 1522—1528, Dez. 2009.
- (3) T.J. MESQUITA, T.J. et al., Lean duplex stainless steels—The role of molybdenum in pitting corrosion of concrete reinforcement studied with industrial and laboratory castings *Materials Chemistry and Physics*, v. 132, In. 2–3, p. 967-972, Fev. 2012.
- (4) XU, J. et al., Potentiostatic Electrochemical Noise Analysis of 2101 Lean Duplex Stainless Steel in 1 mol/L NaCl, *Journal of Materials Science & Technology*, v. 28, n. 5, p. 474-480, Maio 2012.
- (5) FREDRIKSSON, W.; EDSTRÖM, K.; OLSSON, C.-O.A., XPS analysis of manganese in stainless steel passive films on 1.4432 and the lean duplex 1.4162, *Corrosion Science*, v. 52, n. 7, p. 2505-2510, Jul. 2010.
- (6) VIGNAL, V. et al., Passive properties of lean duplex stainless steels after long-term ageing in air studied using EBSD, AES, XPS and local electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Science*, v. 67, p.109-117, Fev. 2013.
- (7) CARDOSO JUNIOR, R. et al., Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas de aços inoxidáveis lean duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW: parte 1: propriedades mecânicas. *Soldagem e Inspeção (Impresso)*, v. 17, p. 306-316, 2012.
- (8) MOHAMMADI F.; ELIYAN, F. F.; ALFANTAZI, A. Corrosion of simulated weld HAZ of API X-80 pipeline steel. *Corrosion Science*, v. 63, p. 323–333, 2012.