

Avaliação das propriedades de passivação de juntas soldadas do aço inoxidável *lean duplex* grau 2101 usando microcélula eletroquímica e SKPFM

Luís Henrique Guilherme^{1,2}, José Guilherme Cossetti³, Fernando Santos da Silva², Cecílio Sadao Fugivara², Assis Vicente Benedetti², Dirk Engelberg⁴

Resumo: O objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à corrosão de juntas de aço inoxidável duplex Lean 2101 (UNS S32101) soldadas pela técnica TIG (Tungsten Inert Gas) em duas condições: 2,4 kJ/mm (2,4T) e 1,5 kJ/mm (1,5 T). A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica e eletrônica de varredura, e o desempenho em corrosão foi avaliado por ensaios eletroquímicos de corrosão usando uma microcélula eletroquímica. Mapas de potencial de superfície foram obtidas por microscopia de força atômica no modo Kelvin Probe. Os resultados indicaram que o aporte térmico de 1,5 kJ/mm obteve maior resistência à corrosão, uma vez que a microestrutura obteve melhor balanço entre fases austenita e ferrita, e reduzida ocorrência de precipitação de nitretos de cromo. Os resultados eletroquímicos, mapas de Potencial-Volta e a morfologia da microestrutura demonstraram-se correlacionados.

Palavras-chave: aço inoxidável lean duplex 2101, microcélula, SKPFM, soldagem TIG, aporte térmico.

Passivation properties assessment of lean duplex stainless steel 2101 welded joints using an electrochemical microcell and SKPFM

Abstract: The objective of this work was to evaluate the corrosion resistance of Lean 2101 (UNS S32101) duplex stainless steel gaskets welded by TIG (Tungsten Inert Gas) technique under two conditions: 2.4 kJ / mm (2.4T) and 1.5 kJ / mm (1.5T). Microstructural characterization was performed by optical and scanning electron microscopy, and corrosion performance was assessed by electrochemical corrosion assays using an electrochemical microcell. Surface potential maps were obtained by atomic force microscopy in Kelvin Probe mode. The results indicated that the thermal input of 1.5 kJ / mm obtained higher corrosion resistance, since the microstructure obtained better balance between austenite and ferrite phases, and reduced precipitation of chromium nitrides. The electrochemical results, Potential-Turn maps and microstructure morphology were correlated.

Key-words: 2101 LDSS, microcell, SKPFM, TIG welding, heat input.

1. Introdução

Os aços inoxidável duplex são de grande importância tecnológica devido a combinação de elevada resistência mecânica e de corrosão, fácil trabalhabilidade e soldabilidade e operação em temperaturas elevadas e criogênicas. Recentemente um elevado número de aços inoxidáveis foram inseridos no mercado como opção ao aço inoxidável duplex 2205. Esses aços são classificados em função do Pitting Resistance Equivalent Number (PREN), que estima a resistência à corrosão por pite com base na composição química da liga. O aço lean duplex grau 2101 é uma opção econômica na classe dos duplex. Estes aços são considerados de estrutura complexa para a soldagem, e inúmeros fatores devem ser considerados para que suas propriedades não sejam degradadas devido a soldagem inadequada.¹⁻⁵

Tanques de processo e estocagem com requisitos de resistência à corrosão e assepsia tem substituído as ligas dos aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L pelo *lean duplex* 2101, com ganho na redução da espessura das partes do tanque, uma vez que a liga 2101 é mais

resistente mecanicamente, e pela perspectiva de maior disponibilidade do equipamento ao reduzir paradas de manutenção devido a degradação causada por corrosão, típicas para as ligas 304L e 316L.

No entanto, as referências sobre a soldagem da liga 2101 ainda são limitadas na literatura, e recomendações para a soldagem dos aços inoxidáveis duplex permitem uma ampla faixa para o aporte térmico, na ordem de 0,5-2,5 kJ/mm.⁶⁻⁹

O objetivo do presente trabalho foi avaliar as propriedades de passivação de microrregiões de juntas soldadas do aço inoxidável *lean* duplex grau 2101 soldados por dois procedimentos de soldagem qualificados de acordo com o código ASME seção IX. Para tanto, um corpo de prova soldado para cada procedimentos de soldagem qualificado ASME foi preparado e a caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades de passivação de distintas microrregiões das juntas soldadas foram caracterizadas através de ensaios eletroquímicos usando uma microcélula eletroquímica e a quantificação do parâmetro Potencial-Volta através da microscopia de potencial de superfície (SKPFM – Scanning Kelvin Probe Force Microscopy).

2. Materiais e Métodos

Como metal base foi utilizado o aço inoxidável UNS S32101 da Outokumpu com espessura de 6,0 milímetros e o metal de adição utilizou-se a vareta AWS ER 2209 com diâmetro de 2,4 mm, sendo que na Tabela 1 apresenta-se a composição química de ambos.

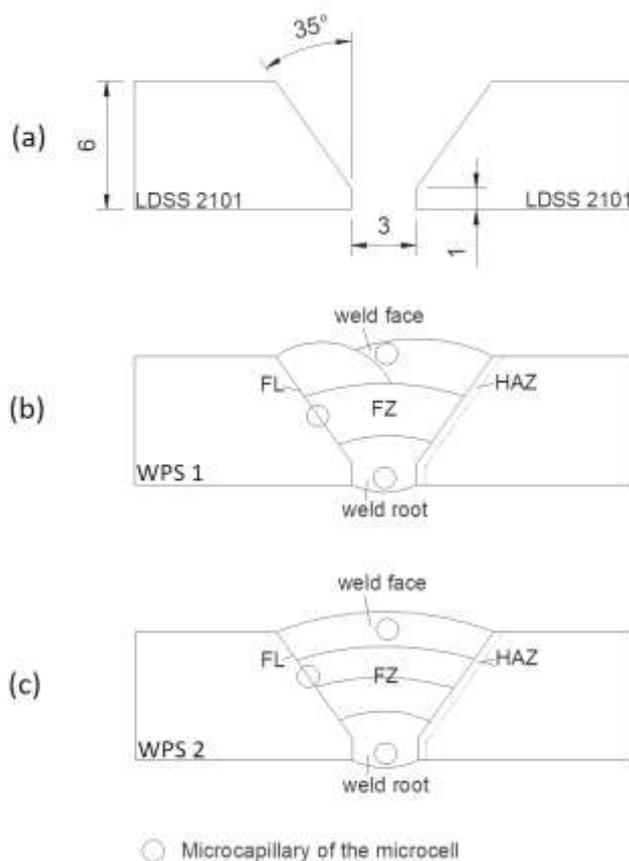
Amostra	Concentração do elementos em peso (%)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si	N	Cu
LDX 2101	0.019	21.32	1.15	0.19	4.87	0.024	0.001	0.73	0.22	0.53
ER 2209	0.020	22.90	8.6	3.20	1.6	0.017	0.001	0.4	0.16	0.10

Fonte: Próprios autores (2019)

Tabela 1- Composição química do metal base e de adição

A soldagem foi realizada pelo processo TIG manual usando a máquina EWM Tetrix 351 Confort FW na posição plana e em uma junta em V com *backing gás* no passe de raiz, sendo portanto desnecessário a contra-solda na face da raiz (soldagem por um único lado). A Figura 1 esquematiza a junta soldada e os parâmetros de soldagem de cada procedimento são apresentados nas Tabela 2 e 3. Destaca-se que ambos procedimentos foram qualificados sob critérios do código ASME IX¹⁰ para a construção de tanques expostos a meio corrosivo e com propriedades assépticas. A comparação entre os procedimentos está relacionado ao aporte térmico aplicado: (i) o procedimentos 1 (EPS 1) com aporte térmico médio de 1,1 kJ/mm, e (ii) o procedimento 2 (EPS 2) com aporte térmico médio de 2,5 kJ/mm. Além do aporte térmico, destaca-se a diferença entre o pico de temperatura relacionado a máxima densidade de corrente e a velocidade de deslocamento, sendo que todos essas condições geram diferentes histórias térmicas para a junta soldada (ciclo térmico e repartição térmica), que implicam no modo de solidificação do metal de solda. Isto significa que a velocidade de resfriamento e solidificação, crescimento de fases e equalização entre a fração de austenita e ferrita, a precipitação de fases intermetálicas/deletérias entre outros aspectos serão distintos entre os

procedimentos de soldagem.



Fonte: Próprios autores (2019)

Figura 1- (a) esquema da preparação do chanfro para soldagem, (b) passes de soldagem da EPS 1 e (c) passes de soldagem da EPS 2. É mostrado também em 1.a e 1.b a posição do microcapilar da microcélula para ensaios eletroquímicos de corrosão em microrregiões específicas da junta soldada.

Weld pass	Current (A)	Voltage (V)	Welding speed (mm/s)	Heat input (KJ.mm ⁻¹)
1	120±1	15.9±0.1	1.19±0.2	1.60±0.2
2	140±1	14.8±0.1	0.76±0.1	2.74±0.1
3	142±1	15.3±0.1	1.22±0.2	1.78±0.1
4	142±1	15.8±0.1	1.14±0.1	1.97±0.1

Fonte: Próprios autores (2019)

Tabela 2 - Parâmetros de soldagem da EPS 1

Weld pass	Current (A)	Voltage (V)	Welding speed (mm/s)	Heat input (KJ.mm ⁻¹)
1	185±1	16.0±0.1	2.5±0.1	1.18±0.2
2	250±1	17.1±0.1	3.70±0.2	1.16±0.1
3	275±1	20.5±0.2	4.77±0.2	1.18±0.2
4	276±1	19.7±0.1	5.55±0.2	0.98±0.1

Fonte: Próprios autores (2019)

Tabela 3 - Parâmetros de soldagem da EPS 2

*Distância bico de contato-peça (DBCP): ± 10 mm.

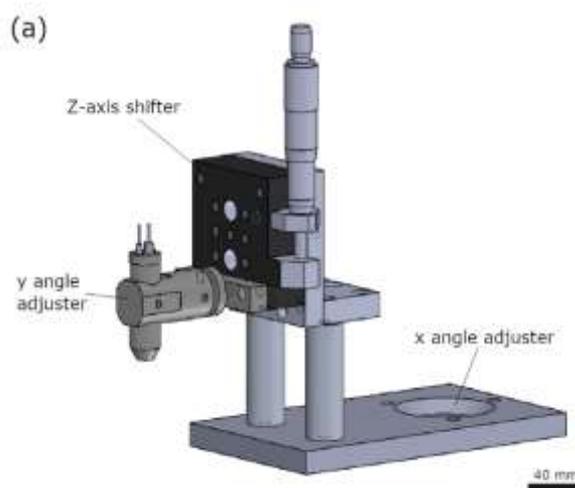
*Gás de proteção / Vazão / Polaridade: 100% Ar / 15 L min⁻¹ / DCEN (-).

A caracterização das juntas soldadas foram realizadas pelas técnicas de MO e MEV observando-se a secção transversal da junta soldada. Para obter as imagens em secção transversal as amostras de juntas soldadas foram inicialmente cortadas em uma cortadora Struers Labotom com disco de diamante e a secção transversal embutida em resina acrílica. Em seguida as amostras foram desbastadas com lixas de Carbetto de Silício (SiC) de granulometria de 240, 600, 1200 e 4000; e polidas com pastas de diamante com partículas de 6 e 1 μm .

A secção transversal das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), acoplado a um sistema de microanálise (EDS- espectroscopia de dispersão de energia de raios X) modelo JEOL 7500F. Também foram feitas imagens de microscopia ótica em um microscópio ótico KOZO modelo DCMC310. Para a revelação da microestrutura foi realizado um ataque químico utilizando solução de Beraha modificado, cuja composição química é de 80 mL de água destilada e deionizada, 20 mL de ácido clorídrico (HCl) e 1 g de metabissulfito de potássio. A amostra foi imersa por cerca de 2 min na solução, sendo em seguida lavada com água e seca sob ar. A caracterização das fases na microestrutura das amostras foi realizada por difração de raios-X utilizando o equipamento SIEMENS D500 com energia Cu $K\alpha$ de 45 kV e uma corrente de 40 mA. A variação de 2θ foi de 4 até 100° com passo de $0,017^\circ$ e medidas de 50 segundos por passo.

Adicionalmente, o teor de ferrita foi mensurado para as diferentes microrregiões de cada junta soldada, conforme indicado na Figura 1, utilizando-se de um ferritosópio Fisher MP30, de modo a obter uma estimativa da fração volumétrica da fase ferrita para cada microrregiões específica.

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizada uma minicélula descrita em publicações anteriores¹¹, e conforme ilustra a Figura 1, com diâmetro de 1,0 milímetro no capilar. Utilizou-se como eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl3 mol/l, fio de platina como eletrodo auxiliar e as amostras soldadas e metal base como eletrodo de trabalho. As microrregiões de interesse analisadas são apresentadas na Figura 1, sendo: metal base (MB), face da solda (FC), linha de fusão (LF) e a raiz da solda (RS).



Fonte: Próprios autores (2019)

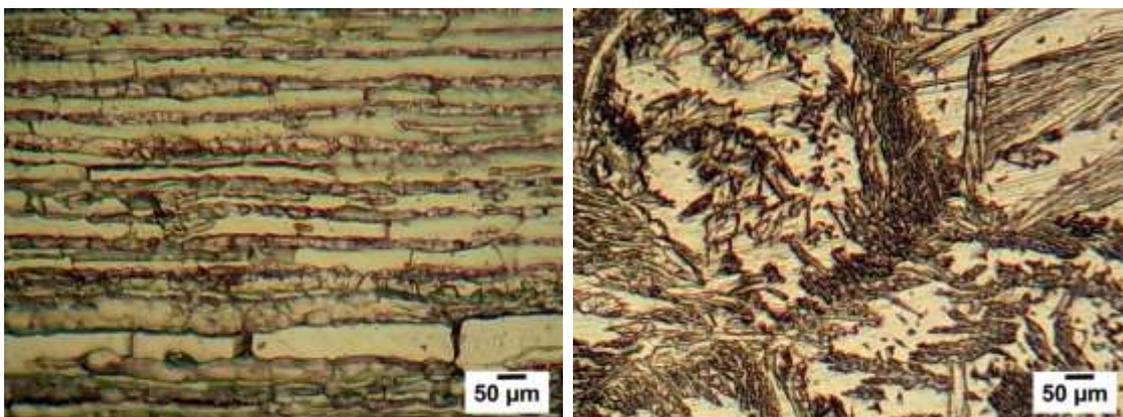
Figura 2 - Microcélula eletroquímica com diâmetro de 1,0 milímetro

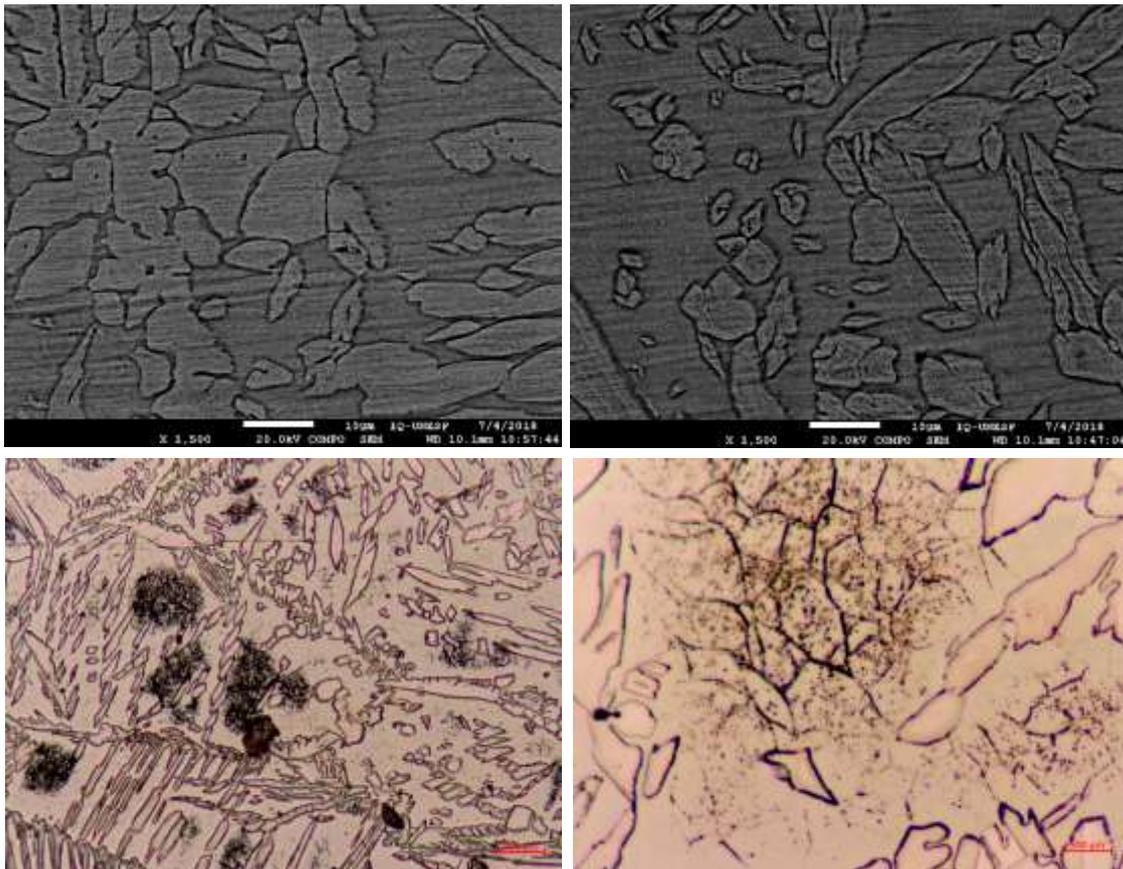
As seguintes técnicas foram utilizadas para avaliar a resistência a corrosão das amostras: (i) polarização potenciodinâmica; e (ii) reativação potenciocinética de duplo ciclo (DL-EPR). As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas em 3,5% NaCl a 25 °C. As medidas foram realizadas a partir de -50 mV vs. E_{CA} até +1000 mV ou até obter o potencial de pite (E_{pit}), com velocidade de varredura de 1 mV/s. Os valores de potencial de pite (E_{pit}) e corrente de corrosão (i_{corr}) foram obtidos a partir da extrapolação das curvas. Foram realizados testes de DL-EPR em solução de 0,5 mol/L H_2SO_4 + 0,01mol/L KSCN a 25 °C para obter o grau de sintetização dos materiais (*DOS – degree of sensitization*). Os testes foram realizados varrendo a faixa de potencial de -0,5 V até +0,2 V/ E_{CA} , revertendo ao potencial de -0,5 V (E_{final}) com velocidade de varredura de 1,67 mV/s. Após as medidas foi feita a inspeção por MO da superfície das amostras.

A microscopia de potencial de superfície foi conduzida para as mesmas microrregiões citadas para os ensaios eletroquímicos na Figura 1, obtendo-se uma mapa de superfície de 80 μ m x 80 μ m. As medidas foram realizadas com o microscópio de força atômica (AFM) Dimension D3100 usando ponteiros revestidos em platina com radio na ponta de 25nm. O parâmetro Potencial-Volta ($\Delta\Psi$) foi mensurado a temperatura ambiente. O software de apoio a aquisição de imagens Nanoscope Analysis V1.5 foi usado para gerar os mapas de superfície.

3. Resultados e Discussão

A caracterização microestrutural em Behara modificado mostrou uma microestrutura balanceada entre a fase ferrita e austenita (43:57) para o metal de base. A soldagem acarretou na formação de uma estrutura bruta de solidificação com o aumento da fração volumétrica da fase ferrita, principalmente para a EPS 2, em função do mais alto pico de temperatura do processo de soldagem e velocidade de solidificação do metal de solda. Estas variáveis foram funções da densidade de corrente e velocidade de deslocamento, respectivamente. Observou-se na Figura 3.e morfologia com presença de precipitados de nitreto de cromo enquanto que a Figura 3.f mostra contornos de grãos sensibilizados devido à presença destes precipitados. A Figura 3 mostra a caracterização microestrutural das amostras soldadas.

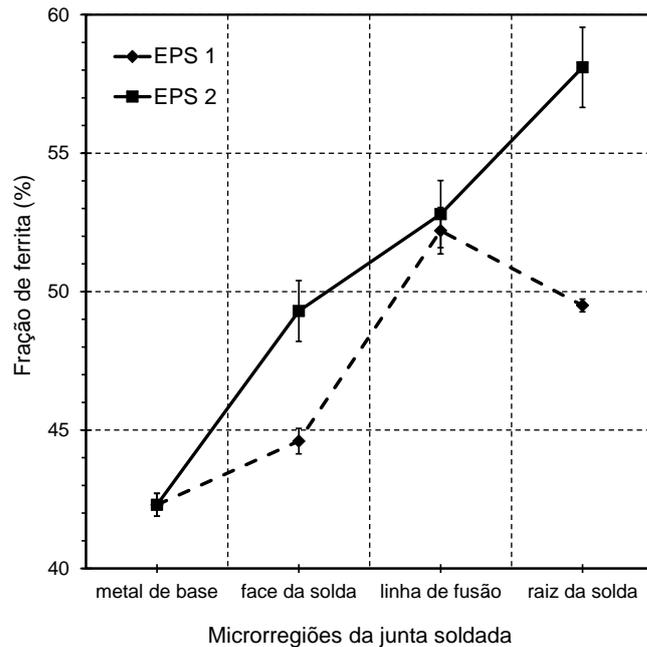




Fonte: Próprios autores (2019)

Figura 3 - Microscopia ótica (a) do metal de base e (b) da face da solda; microscopia eletrônica de varredura da (c) face da solda e (d) da raiz da solda

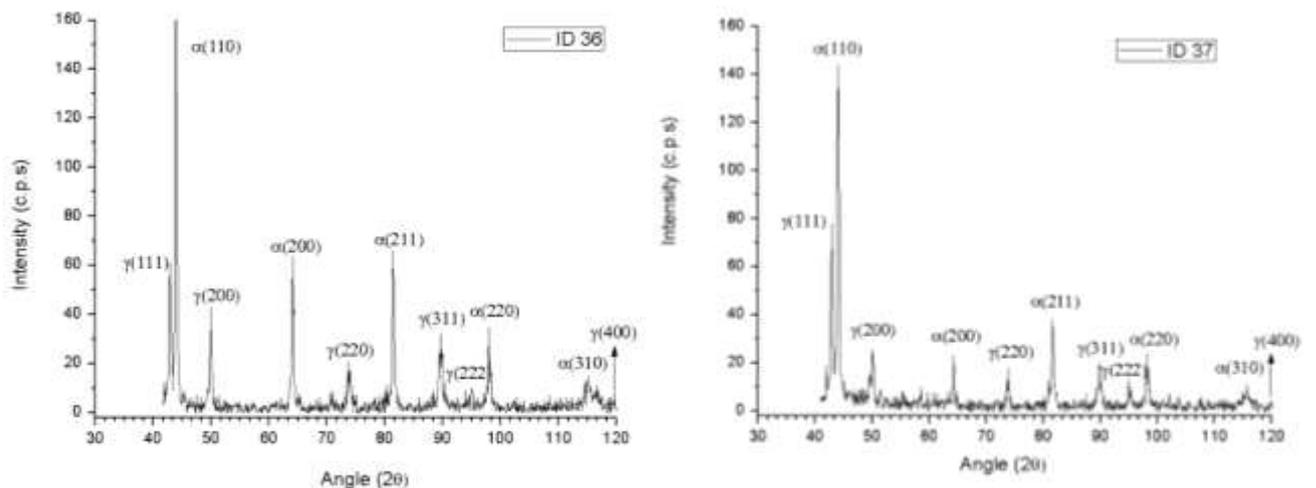
A determinação do teor de ferrita foi realizado para as microrregiões da solda: face, raiz e linha de fusão. A EPS 2 demonstrou de um modo geral um maior teor de ferrita, função da mais alta velocidade de soldagem e consequente mais acelerada solidificação, limitando a formação da fase secundária, a austenita, acarretando assim em um maior teor de ferrita. Regiões da solda exposta a ciclos térmicos multipasse também obtiveram aumento no teor de ferrita decorrente da precipitação de fases intermetálicas, que são magnéticas. Na linha de fusão o aumento do teor e ferrita se deu pela elevada precipitação de nitretos de cromo na região. A Figura 4 mostra o teor de ferrita para cada microrregião da solda.



Fonte: Próprios autores (2019)

Figura 4 - Fração volumétrica da fase ferrita mensurado por ferritoscópio

A difração de raio-X realizada no centro do cordão de solda foi capaz de determinar uma estrutura bifásica composta pelos microconstituintes ferrita e austenita. A técnica não foi capaz de identificar os precipitados intermetálicos observados na análise por microscopia ótica. A Figura 5 mostra os espectros de difração de raio-x para cada EPS.

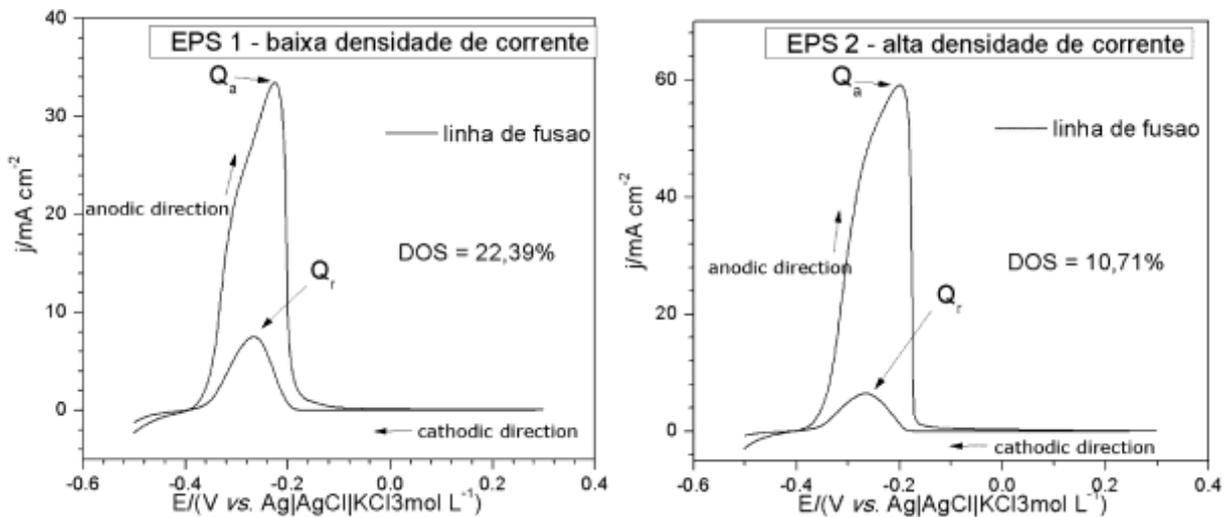


Fonte: Próprios autores (2019)

Figura 5 - Difração de raio-X das juntas soldadas da (a) EPS 1 e (b) EPS 2. A difração de raio-X concentrou o feixe no centro do cordão de solda

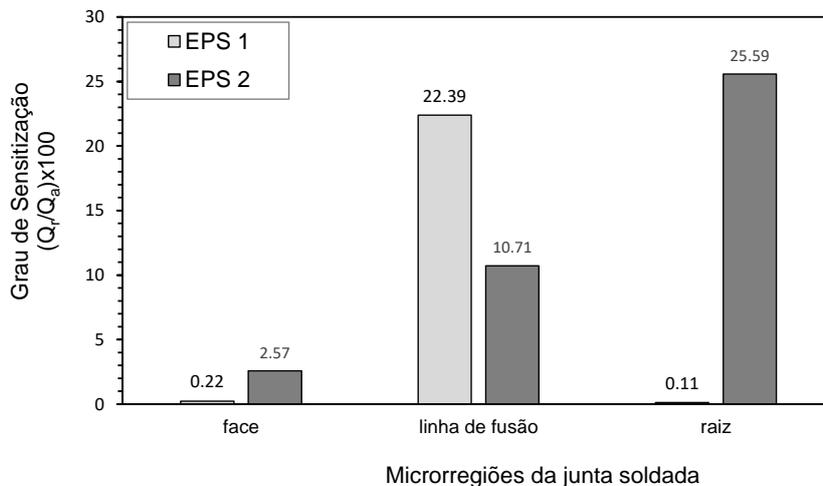
Os ensaios eletroquímicos DL-EPR foram realizados com o objetivo de determinar o grau de sensitização (DOS) em cada microrregião de interesse das juntas soldadas. Observou-se que a EPS 1 obteve resultados superiores para a face e raiz da solda quando comparado com a EPS 2, contudo, um alto grau de sensitização na linha de fusão foi observado para a EPS 1. A Figura

6 mostra curvas DL-EPR para a linha de fusão da EPS 1 e EPS 2, enquanto que a Figura 7 apresenta os valores do DOS para as microrregiões de ambos os procedimentos de soldagem.



Fonte: Próprios autores (2019)

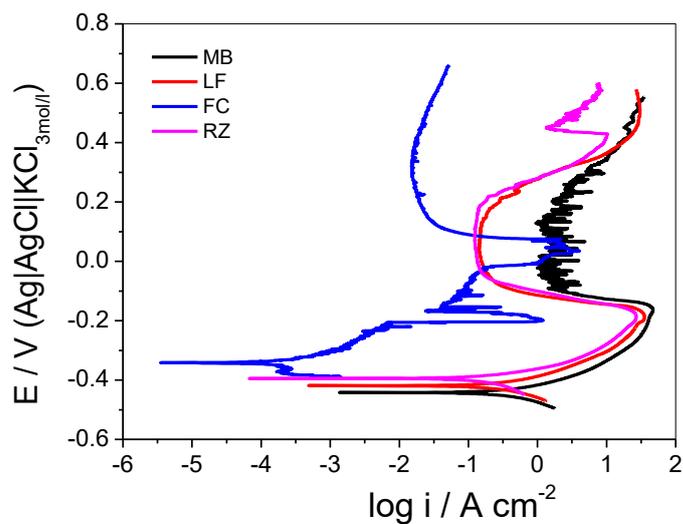
Figura 6 - Curvas DL-EPR obtidas para as microrregiões da (a) EPS 1 e (b) EPS 2



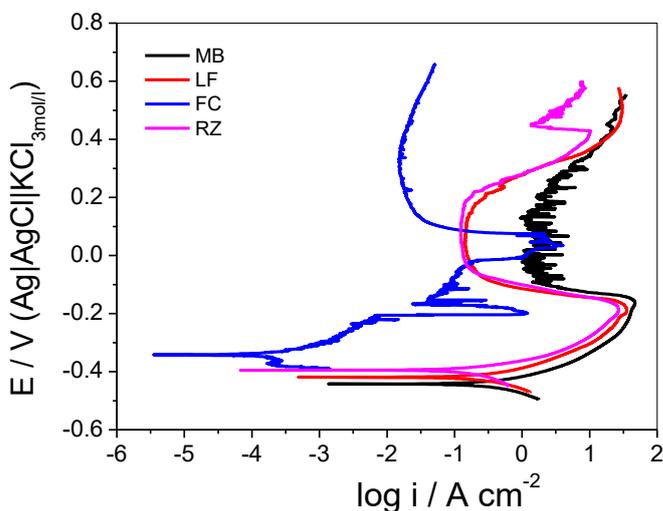
Fonte: Próprios autores (2019)

Figura 7 - Determinação do grau de sensitização para cada microrregião das juntas soldadas pela EPS 1 e 2

Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foram conduzidos em solução H_2SO_4 2 mol/l + 0,5 NaCl mol/l com a finalidade de determinar a resistência à corrosão das regiões da solda em meio contendo cloreto. A Figura 8 apresenta as curvas de polarização para cada EPS e a Tabela 4 quantifica o potencial de corrosão e a corrente de corrosão. Com base nos parâmetros eletroquímicos é evidente que o potencial de passivação das regiões de solda é relativamente semelhante, contudo, vale ressaltar que a corrente de corrosão é expressivamente superior para a EPS 2, indicando maior taxa de corrosão. Isto se deve pelo maior grau de sensitização da microestrutura, o que acarreta na corrosão localizada na região de formação de nitreto de cromo.



(a)



(b)

Fonte: Próprios autores (2019)

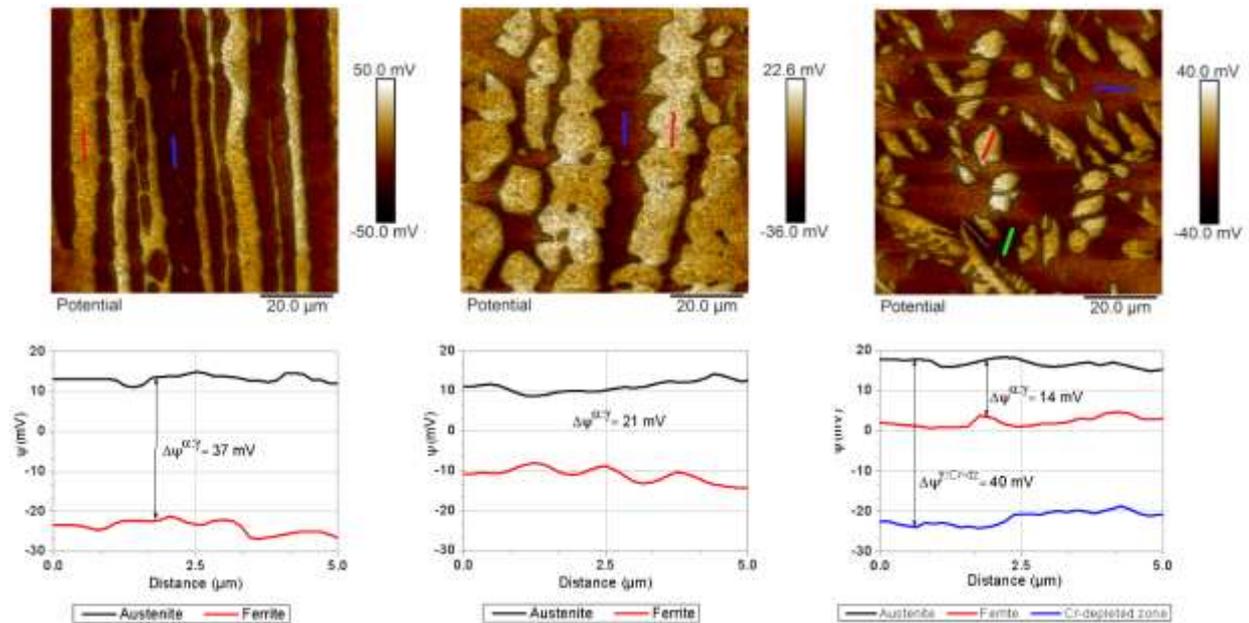
Figura 8 - Curvas de polarização potenciodinâmica das microrregiões de solda em solução H₂SO₄ 2 mol/l + 0,5 NaCl mol/l da (a) EPS 1 e (b) EPS 2

	36				37			
	MB	LF	RT	FC	MB	LF	RT	FC
E_{corr} (V)	-0,44	-0,41	-0,39	-0,34	-0,41	-0,41	-0,41	-0,38
i_{corr} (μA/cm ²)	20	10	15	0,1	95	55	142	165

Fonte: Próprios autores (2019)

Tabela 4 - Valores de E_{corr} e i_{corr} obtidos a partir da extrapolação das curvas de Tafel

Os mapas obtidos pela microscopia de potencial de superfície SKPFM demonstraram que regiões da solda com solidificação controlada resultam em um parâmetro de Potencial-Volta semelhante ao metal de base (na ordem de 20-30 mV), um indicativo de que é reduzida a ocorrência de corrosão localizada na região. Contudo, regiões empobrecidas em Cr e Mo, tipicamente localizadas em regiões da solda com elevado teor da fase ferrita, austenita secundária e precipitação de nitreto de cromo foram caracterizados por um elevado Potencial-Volta (na ordem de 45-60 mV), indicando a susceptibilidade a corrosão galvânica localizada. A Figura 9 mostra os mapas de superfície do SKPFM.



Fonte: Próprios autores (2019)

Figura 9 - Mapa de potencial de superfície obtida por microscopia SKPFM e Potencial-Volta para (a) metal de base, (b) face da solda e (c) raiz da solda em região empobrecida em Cr e Mo

A caracterização microestrutural e eletroquímica demonstraram forte correlação entre os parâmetros de soldagem e a resistência à corrosão da junta soldada. Destaca-se que o procedimento de soldagem com elevado aporte térmico, alta densidade de corrente e alta velocidade de deslocamento favoreceu uma estrutura com teor mais elevado da fase ferrita e ciclos térmicos que geraram precipitados de nitretos de cromo, principalmente em regiões expostas a ciclos de soldagem multipasse.

4. Conclusão

Com base nos resultados pode-se concluir que:

- O procedimento de soldagem EPS 1 resultou em maior resistência à corrosão em função dos parâmetros de soldagem com menor aporte térmico e média velocidade de deslocamento.
- As técnicas eletroquímicas de corrosão usando microcélula associada ao uso da microscopia de potencial de superfície SKPFM mostraram-se eficazes no estudo da resistência à corrosão de juntas soldadas, corroborando os resultados de cada técnica.

- A região da solda linha de fusão configurou como de menor resistência à corrosão uma vez que a transição microestrutural característico da região (metal de solda para o metal de base) favoreceu a precipitação de nitretos de cromo.
- A face da solda configurou a região de maior resistência à corrosão devido a exposição a um único ciclo térmico de soldagem e a diluição de metal de solda com metal de solda, resultando em composição química mais nobre para a região da face da solda.

Referências

1. GUILHERME, L.H.; RECCAGNI, P.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C.S.; ENGELBERG, D.L., **Corrosion** (2019): p. accepted.
2. A HOSSEINI, V.; K. HURTIG; D. EYZOP, A. ÖSTBERG, P. JANIÁK, and L. KARLSSON, **Weld. World** **63** (2019): pp. 551–563.
3. A HOSSEINI, V.; L. KARLSSON, D. ENGELBERG, and S. WESSMAN, **Weld. World** **62** (2018): pp. 517–533.
4. ENGELBERG, D.L.; F. LÉONARD, S.A. MCDONALD, P.J. WITHERS, A. PRAJAPATI, and C. ÖRNEK, **Npj Mater. Degrad.** **2** (2018): pp. 1–15.
5. MAGNABOSCO, R.; and N. ALONSO-FALLEIROS, **Corrosion** **61** (2005): pp. 130–136.
6. SICUPIRA, D.C.; R.C. JUNIOR, A.Q. BRACARENSE, G.S. FRANKEL, and V. de F. CUNHA LINS, **Mater. Res. J. Mater.** **20** (2017): pp. 161–167.
7. SILVA, R.; L.F.S. BARONI, M.B.R. SILVA, C.R.M. AFONSO, S.E. KURI, and C.A.D. ROVERE, **Mater. Charact.** **114** (2016): pp. 211–217.
8. ÖRNEK, C.; and D.L. ENGELBERG, **Corros. Sci.** **99** (2015): pp. 164–171.
9. RECCAGNI, P.; GUILHERME, L.H.; LU, Q.; GITTOS, M.; ENGELBERG, D.L., **Corros. Sci.** (2019): p. (accepted).
10. ASME IX, “**Qualification Standard for Welding, Brazing and Fusing Procedures,**” in ASME Boil. Press. Vessel Code (2015).
11. GUILHERME, L.H.; A. BENEDETTI, and C. FUGIVARA, **Corrosion** **75** (2018): pp. 340–348.