

ESTUDO DA ZONA FUNDIDA NA SOLDAGEM DISSIMILAR DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 444 COM CONSUMÍVEL AWS E309MOL PARA APLICAÇÕES DE REVESTIMENTO¹

Cleiton Carvalho Silva²
Hosiberto Batista de Sant'Ana³
Jesuvaldo Pereira Farias⁴

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a microestrutura e a resistência à corrosão da zona fundida na soldagem dissimilar do aço inoxidável AISI 444 usando o eletrodo revestido AWS E309MoL. Chapas foram soldadas empregando três níveis de energia (6, 9 e 12 kJ/cm). Foram realizadas análises metalográficas e ensaios de corrosão a 300°C, imersos em petróleo por um período de 60 horas. Concluiu-se que a microestrutura da zona fundida foi constituída por austenita e ferrita δ com morfologia do tipo austenita de Widmanstätten, característica de metais de solda que solidificam no modo ferrita primária (F). O teor de ferrita δ da zona fundida aumentou com o acréscimo da energia de soldagem, devido ao aumento da diluição, que ocasiona uma maior participação do metal de base na composição química da zona fundida. A taxa de corrosão da zona fundida foi considerada bastante satisfatória, apresentando uma singela tendência de crescimento com o aumento da energia de soldagem.

Palavras-chave: Soldagem dissimilar; Zona fundida; Microestrutura; Corrosão.

STUDY OF AISI 444 STAINLESS STEEL AND AWS E309MOL STAINLESS STEEL DISSIMILAR WELD METAL FOR APPLICATIONS AS COATING.

Abstract

The aim of this work was to study the microstructure and corrosion resistance of the fusion zone in the dissimilar welding of the AISI 444 stainless steel using the AWS E309MoL covered electrode. Three levels of welding heat input were used (6, 9 e 12 kJ/cm). Metallographic analysis and corrosion test at 300°C, immersed in petroleum for a period of 60 hours, were carried out. The results indicated that the microstructure were constituted by δ -ferrite and austenite with Widmanstätten morphology, characteristic of weld metals that solidified on primary ferrite mode (F). The δ -ferrite content increased with the increment of weld heat input due to the increase of dilution, causing a large influence of the base metal chemical composition on the formation of fusion zone. The corrosion rate was considered quite satisfactory, showing a simple tendency of increasing with increment of welding heat input.

Key words: Dissimilar welding melted zone; Microstructure; Corrosion.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Engº, M.Sc., Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC.*

³ *Dr., Professor do Departamento de Engenharia Química – UFC.*

⁴ *Dr., Professor Titular, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC.*

1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável ferrítico AISI 444 tem sido estudado para aplicações nas quais são requeridas boa resistência à corrosão e corrosão sob-tensão, possuindo uma potencial aplicação nas indústrias do petróleo e sucroalcoeira. Devido à sua crescente demanda, tem se tornado fundamental o estudo deste material, inclusive a respeito de suas condições de soldagem.⁽¹⁻³⁾

Na soldagem de aços inoxidáveis os mecanismos de solidificação e transformação de fase no estado sólido, os quais caracterizam a microestrutura resultante a temperatura ambiente, são dependentes de vários fatores, mas principalmente da composição química e velocidade de resfriamento. Quatro modos de solidificação são apresentados pela literatura para metais de solda de aços inoxidáveis: completamente austenítico (A); austenita primária e ferrita secundária (AF); ferrita primária e austenita secundária (FA) e completamente ferrítico (F). Cada um destes modos de solidificação pode apresentar microestruturas finais características.

Inúmeros trabalhos têm se concentrado no estudo de metais de solda que solidificam no modo FA, cuja microestrutura final é constituída por austenita e ferrita δ com morfologias que podem variar entre vermicular ou placas.⁽⁴⁻⁷⁾ Contudo, na soldagem dissimilar entre aços inoxidáveis ferríticos e consumíveis austeníticos, a diluição na zona fundida faz com que estes metais de solda inoxidáveis solidifiquem no modo completamente ferrítico e gerem uma microestrutura completamente diferente das comumente observadas para metais de solda austeníticos.

A carência de informações sobre a microestrutura da zona fundida de metais de solda cuja solidificação ocorre no modo completamente ferrítico tem motivado trabalhos de caracterização destes materiais. No presente trabalho são apresentados resultados sobre a caracterização microestrutural e resistência à corrosão em meio contendo petróleo pesado da zona fundida constituída pelo metal de solda depositado pelo eletrodo revestido AWS E309MoL diluído com o aço inoxidável ferrítico AISI 444.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O metal de base empregado foi o aço inoxidável ferrítico AISI 444, cuja composição química é apresentada na Tabela 1. O metal de adição utilizado foi o eletrodo inoxidável austenítico AWS E 309MoL-16 com diâmetro de 2,5 mm, cuja composição química, segundo o fabricante, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 1. Composição química do aço AISI 444 (% em massa).

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti
0,015	0,12	0,54	17,55	0,20	1,85	0,16	0,13

Tabela 2. Composição química do metal de solda do eletrodo AWS E309MoL-16, segundo o fabricante (% em massa).

C	Cr	Ni	Mo
0,03	23	13	2,5

O óleo cru utilizado neste trabalho foi fornecido pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello - CENPES/Petrobras. Trata-se de um petróleo pesado oriundo da região da Bacia de Campos no Rio de Janeiro, sem

qualquer pré-processamento. As propriedades físico-químicas do petróleo utilizado são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Análise físico-química do petróleo.

Densidade (20/40)	API ^{o*}	Viscosidade 50°C (mm ² /s)	Enxofre (%m/m)*
0,91042	16,8	240	0,56

As soldagens foram realizadas na posição plana sobre as chapas de aço inoxidável AISI 444, com dimensões de 50 x 150 mm e espessura de 3,0 mm. Em cada chapa foram depositados três cordões, um ao lado do outro para a formação de uma camada. O procedimento foi realizado manualmente, com controle da velocidade de soldagem. Utilizou-se uma fonte de soldagem multiprocesso INVERSAL 450, e sistema de aquisição de dados. Foram empregados neste trabalho três níveis de energia de soldagem (6, 9 e 12 kJ/cm), cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 4. A temperatura de interpasso foi mantida em 150°C para evitar variações na velocidade de resfriamento entre os passes.

Tabela 4. Parâmetros de soldagem utilizados em CC ⁺.

Corrente eficaz (A)	Tensão eficaz (V)	Velocidade de soldagem (cm/min)	Energia de soldagem (kJ/cm)
80	25	20,0	6,0
	25	12,5	9,6
	26	10,0	12,5

Amostras metalográficas foram convencionalmente preparadas através de lixamento e polimento usando pasta de diamante. O ataque químico foi realizado com reagente Vilela. Empregaram-se as técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raio-X (EDX). O teor de ferrita δ foi determinado por microscopia ótica utilizando analisador de imagem *Image Pro Plus* e por análise magnética utilizando um ferritoscópio. Também foram realizadas medidas de microdureza Vickers das amostras soldadas. Amostras com dimensões de 12 x 25 x 3,0 mm, compreendendo somente o metal de solda foram preparadas para ensaio de corrosão por perda de massa. Os ensaios de corrosão foram realizados à temperatura de 300°C durante 60 horas, imerso em petróleo pesado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da Diluição

O metal de solda inoxidável austenítico AWS E309MoL aplicado ao aço inoxidável ferrítico AISI 444 apresentou níveis de diluição variando entre 25 e 40%, aproximadamente, em função da energia de soldagem aplicada. Pela Figura 1 é possível observar o aumento da diluição com o aumento da energia de soldagem.

Com base nos resultados da diluição foram obtidos os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} para cada energia de soldagem empregada, conforme apresentado na Tabela 5. Os valores do Cr_{eq} sofreram uma pequena redução com o aumento da diluição, em função dos menores teores de elementos como o cromo e molibdênio no aço inoxidável ferrítico AISI 444. O valor do Ni_{eq} sofreu uma significativa queda com o aumento da diluição. Esta queda é devido aos baixos teores de elementos

austenitizantes como o níquel e o carbono presentes no metal de base. Essa significativa variação no valor do Ni_{eq} resultou em significativas diferenças quanto ao modo de solidificação e microestrutura apresentada pelo metal de solda diluído em relação ao metal de solda puro.

Com o aumento da energia de soldagem, e conseqüentemente da diluição, verificou-se um aumento na relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , que ficou acima de 2,0 em todos os três níveis de energia empregados. O valor da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} acima de 2,0 indica que a solidificação ocorreu no modo completamente ferrítico (F). Outra observação importante é que metais de solda que apresentam relação Cr_{eq}/Ni_{eq} acima de 2,0 possuem elevados teores de ferrita δ .^(8,9)

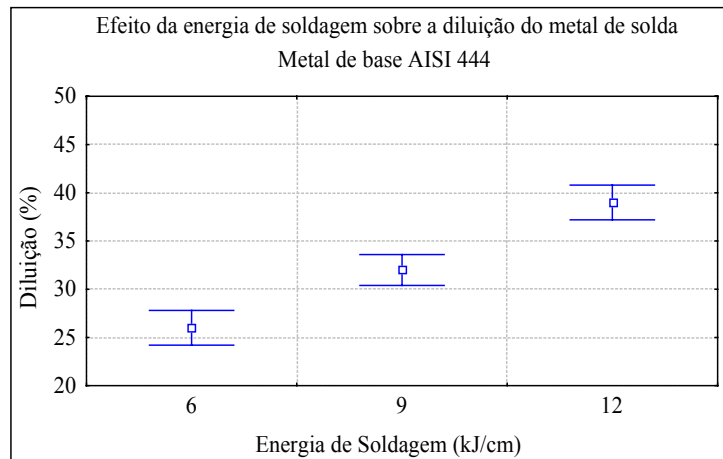


Figura 1. Efeito da energia de soldagem sobre a diluição do metal de solda.

3.2 Avaliação do Teor de Ferrita δ .

Os resultados da avaliação dos teores de ferrita δ (Tabela 5), realizados por microscopia ótica e por análise magnética mostraram um aumento considerável deste constituinte (Figura 2). Nesta figura verifica-se que o percentual de ferrita δ aumenta com o aumento da energia de soldagem. Esse aumento no teor de ferrita δ é atribuído à maior diluição do metal de solda com o aço inoxidável ferrítico AISI 444, que resultou numa diminuição da quantidade de elementos austenitizantes, principalmente do níquel (Tabela 5).

Tabela 5. Resultados da avaliação da diluição e medição de ferrita δ .

Energia (kJ/cm)	Diluição (%)	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq}/Ni_{eq}	Ferrita δ (%)	
					Ferritoscópio	Microscopia
6	26	23,8	10,6	2,25	31,7	39,9
9	34	23,2	9,5	2,44	37,2	46,9
12	39	23,0	8,9	2,59	38,9	50,4

Outro parâmetro que pode afetar a quantidade de ferrita δ no metal de solda é a condição de resfriamento. Em outro trabalho Silva et al.⁽¹⁰⁾ avaliaram a microestrutura do mesmo metal de adição (309MoL) diluído com o metal de base austenítico (AISI 316L) e verificaram que o percentual de ferrita sofreu uma redução com o aumento da energia de soldagem, sendo tal comportamento atribuído à menor velocidade de resfriamento que proporciona uma maior transformação $\delta \rightarrow \gamma$. No presente caso, a diluição, por ter sido mais efetiva, teve maior participação na estabilização da ferrita δ à temperatura ambiente. Embora a redução da energia de

soldagem, e conseqüentemente, o aumento da velocidade de resfriamento, atuam no sentido de aumentar os teores de ferrita δ , sua participação neste caso não foi tão significativa, podendo o seu efeito ter sido sobreposto pela atuação marcante da diluição.

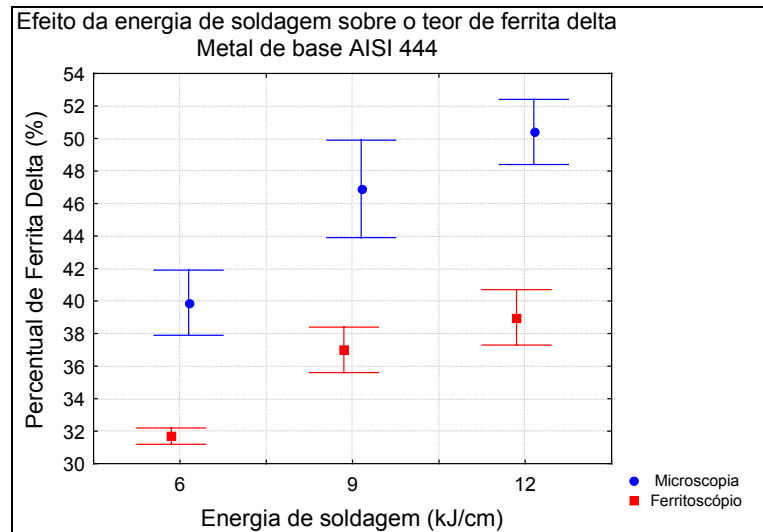


Figura 2. Efeito da energia de soldagem sobre o teor de ferrita δ .

3.3 Avaliação da Morfologia da Ferrita δ

A microestrutura do metal de solda para as três condições de soldagem foi bastante semelhante, como pode ser verificado na Figura 3. Verifica-se o elevado percentual de ferrita δ presente e sua morfologia bastante diferente das normalmente observadas para metais de solda inoxidáveis depositados por eletrodos austeníticos. Tal morfologia é classificada pela literatura como austenita Widmanstätten e é uma morfologia formada em metais de solda que solidificam no modo completamente ferrítico (F) e possuem elevados teores de ferrita δ .^(8,9) A análise e a identificação das fases neste caso, não seguem a mesma simplicidade de avaliação dos casos em que a ferrita δ apresenta morfologia vermicular ou em placas (*lathy*), necessitando assim, de uma avaliação mais detalhada empregando microscopia eletrônica de varredura.

Southwick e Honeycombe⁽¹¹⁾ verificaram que a decomposição da ferrita δ em austenita ocorre por um processo de difusão do cromo para a ferrita e de níquel para a austenita em uma faixa de temperatura que varia entre 1.200°C e 650°C, e por um processo martensítico em temperaturas entre 650°C e 300°C. Ameyama, Weatherly e Aust⁽¹²⁾ apresentam que na formação da estrutura Widmanstätten, a austenita nucleia separadamente nos contornos de grãos e segue com seu crescimento para o interior dos grãos de ferrita δ por um mecanismo difusional.

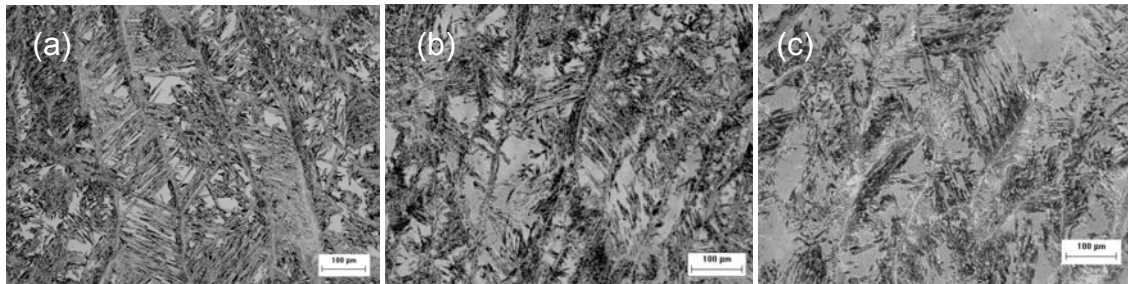


Figura 3. Microestrutura dos corpos de prova soldados com energia de (a) 6 kJ/cm; (b) 9kJ/cm; (c) 12 kJ/cm. Aumento 100X. Ataque: Vilela.

As Figuras 4a e 4b, obtida por microscopia eletrônica de varredura, apresenta uma das morfologias típicas observadas nos metais de solda, sendo característica da zona colunar, a qual consiste na estrutura bruta de solidificação. Nesta microestrutura, os grãos de austenita apresentam forma alongada, seguindo uma determinada orientação. Na região recristalizada observou-se a formação de uma rede de austenita circundando os grãos da matriz ferrítica (Figura 4c). Segundo Lippold e Savage,⁽⁴⁾ a rede de austenita é formada devido a sua nucleação nos contornos de grão da ferrita durante o aquecimento e subsequente resfriamento.

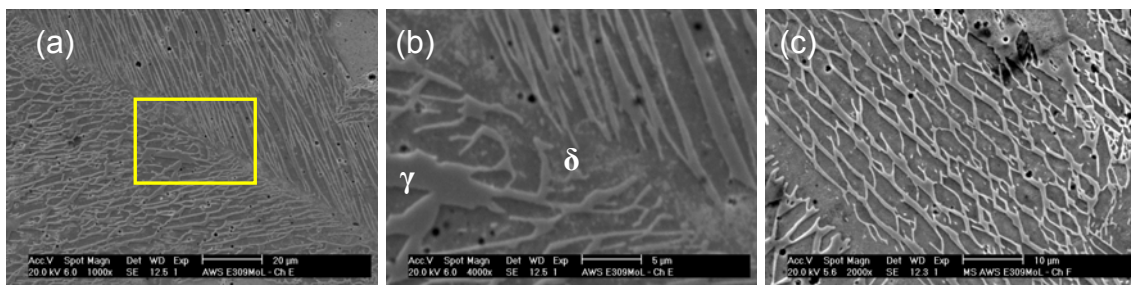


Figura 4. (a) Aspecto da morfologia da austenita Widmanstätten obtida por MEV (9 kJ/cm). (b) Ampliação da região indicada na Figura 4a. (c) Microestrutura da região recristalizada (12 kJ/cm). Ataque: Vilela.

3.4 Avaliação da Resistência à Corrosão

Após a exposição em petróleo pesado por 60 hora na temperatura de 300°C verificou-se que as superfícies dos corpos de prova referente aos metais de solda diluídos apresentaram-se recobertas por uma camada de produto de corrosão, conforme mostrado nas Figuras 5a e 5b. A análise da composição química da camada obtida por EDX indicou a presença de elevados teores de ferro e enxofre (Figura 5c), indicando que a camada de produto de corrosão é composta por sulfeto de ferro. A presença de sulfeto de ferro é um indicativo de que o processo corrosivo tenha sido causado por agentes corrosivos presentes no petróleo que contenham enxofre em sua composição. Dentre os diversos ácidos presentes no petróleo e que podem resultar na formação de sulfeto ferro como produto de corrosão, tem-se o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o ácido naftênico.^(13,14)

Os resultados da análise de perda de massa dos metais de solda diluídos com o aço inoxidável ferrítico AISI 444 apresentaram uma pequena tendência de crescimento da taxa de corrosão com o aumento da energia de soldagem (Figura 6). Verificou-se que embora a diluição tenha resultado numa pequena redução do teor de cromo do metal de solda, os quais passaram de 23% (metal de solda puro) para 21,6%, 21,1% e 20,9% para as energias de 6, 9 e 12 kJ/cm, respectivamente, e em uma queda incipiente no teor de molibdênio, variando entre 2,3 e 2,2%, torna-se

difícil atribuir as variações na resistência à corrosão diretamente à composição química. Mesmo porque em todos os casos o percentual destes elementos ainda está bastante elevado, especialmente, os valores de molibdênio, acima do mínimo recomendado para assegurar resistência à corrosão por ácidos naftênicos (2%). Considerando que as variações nas composições químicas foram pouco significativas, não foi possível estabelecer de forma conclusiva uma relação entre composição química e resistência à corrosão.

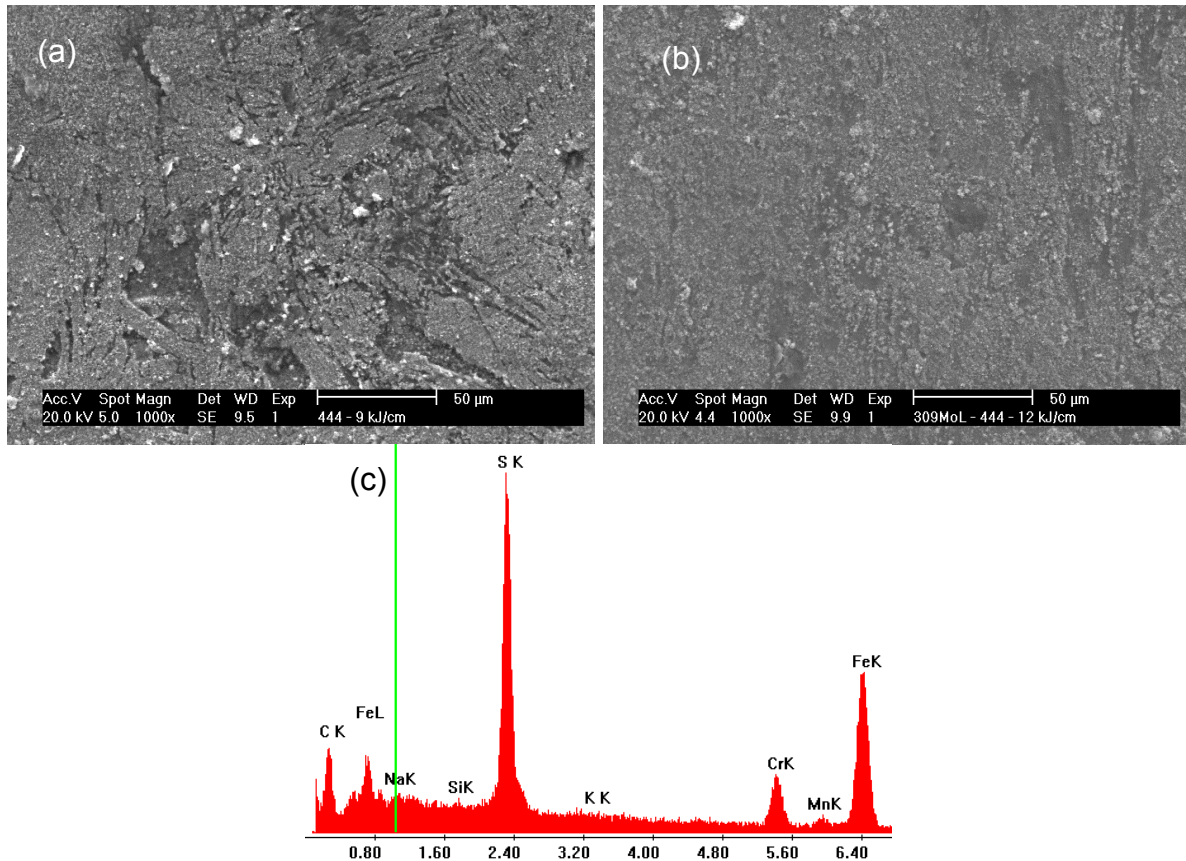


Figura 5. Superfície do metal de solda recoberta por produto de corrosão (a) 9 kJ/cm. (b) 12 kJ/cm.

A análise comparativa entre os resultados do ensaio de corrosão e os valores de ferrita δ é apresentada na Figura 7. Verificou-se que a taxa de corrosão do metal de solda diluído com o aço inoxidável AISI 444 sofreu uma variação com o aumento dos teores de ferrita δ , caracterizada por uma ligeira tendência de aumento com o aumento desta fase, embora os valores das taxas de corrosão apresentadas tenham sido inferiores a 0,12 mm/ano (Figuras 6 e 7), considerada satisfatórias.

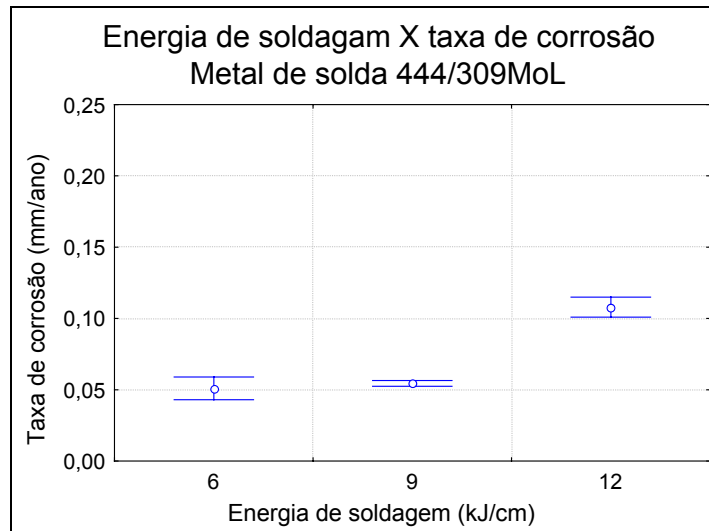


Figura 6. Efeito da energia de soldagem sobre a taxa de corrosão do metal de solda diluído com o aço AISI 444.

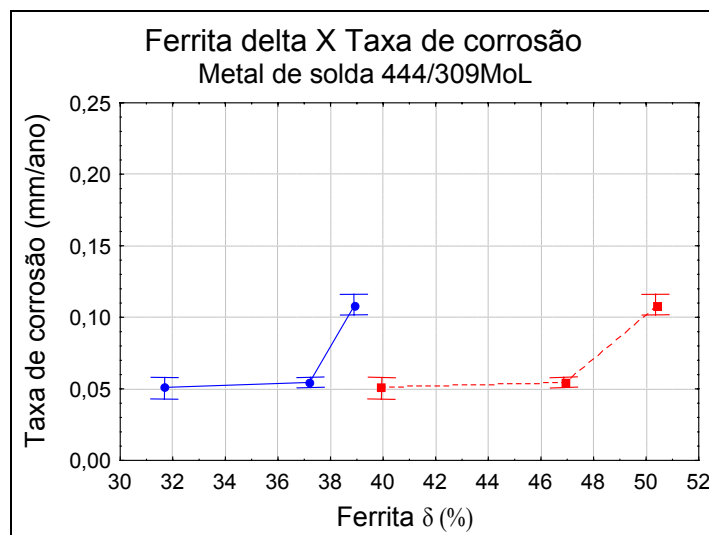


Figura 7. Variação da taxa de corrosão com o percentual de ferrita δ para o metal de solda diluído com o aço AISI 444.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De uma forma geral, os resultados da avaliação da taxa de corrosão por perda de massa mostram que os metais de solda diluídos apresentaram valores de resistência a corrosão satisfatórios, ficando em quase todos os casos inferiores a 0,1 mm/ano. Para metais de solda com relação Cr_{eq}/Ni_{eq} superiores a 2,4 sugere-se a soldagem com baixa energia, entre 6 e 9 kJ/cm, de forma a otimizar a resistência à corrosão dos metais de solda.

Os resultados apontam o metal de solda inoxidável austenítico depositado pelo eletrodo revestido AWS E309MoL como uma indicação viável, do ponto de vista de resistência à corrosão, para aplicações na fabricação e no reparo de equipamentos usados em unidades de refino de petróleo que utilizam ou pretendem usar aços inoxidáveis ferríticos como o AISI 444 com o “clad” ou “lining”.

Os baixos valores de taxa de corrosão apresentados podem representar um aumento no tempo de operação da torre de destilação, aumento dos tempos entre as paradas para manutenção e maior confiabilidade do equipamento, conduzindo a

uma redução dos custos tanto associados à parada da unidade, quanto de manutenção propriamente dito, bem como no aumento da segurança operacional e preservação do meio ambiente. Entretanto, outras questões de caráter metalúrgico como problemas de fragilização e avaliação da tenacidade devem ser também analisadas.

Ressalta-se por fim que os resultados aqui apresentados referem-se tão somente ao estudo da zona fundida. Estudos anteriores realizados com a zona afetada pelo calor, assim como com os metais de base indicaram que o aço inoxidável AISI 444 obteve bom desempenho quando à resistência à corrosão⁽¹⁵⁾.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos para as condições de soldagem e tratamento térmico em petróleo aplicadas neste trabalho, foi possível concluir que:

- ✓ A microestrutura apresentada pelo metal de solda AWS E309MoL diluído com o aço inoxidável AISI 444 foi constituída por ferrita δ e austenita de Widmanstätten, com modo de solidificação ferrita primária (F).
- ✓ O teor da ferrita δ sofreu a influência da energia de soldagem, devido às variações na composição química da liga causada pela diluição, principalmente pela redução do teor de níquel.
- ✓ De uma forma geral, os metais de solda avaliados apresentaram taxa de corrosão considerada satisfatória, apresentando pouca variação entre as energias de soldagem aplicadas.
- ✓ Para o metal de solda diluído com aço inoxidável AISI 444 a sugestão é a aplicação de menores níveis de energia de soldagem, para garantir um menor valor de taxa de corrosão.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer aos laboratórios ENGESOLDA e LACAM/MEV da Universidade Federal do Ceará e ao LEM do CEFET-Ce pelo apoio. Ao LAPROSOLDA-UFU pelas medições com ferritoscópio. Aos órgãos de fomento CNPq, FINEP e ANP/PRH-31 pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Silva C.C., Farias J.P., Miranda H.C., Guimarães R.F., Menezes, J.W.A., Neto M.A.M. Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds, **Materials Characterization**, v. 59, n. 5, pp. 528-533, May 2008.
- 2 Silva C.C., Machado J.P.S.E., Sobral-Santiago A.V.C., de Sant'Ana H.B., Farias J.P. High-temperature hydrogen sulfide corrosion on the heat-affected zone of the AISI 444 stainless steel caused by Venezuelan heavy petroleum. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 59, n. 3-4, pp. 219–225, Nov 2007.
- 3 Machado J.P.S.E., Silva C.C., Sobral-Santiago A.V.C., de Sant'Ana H.B., Farias J.P. Effect of Temperature on the Level of Corrosion Caused by Heavy Petroleum on AISI 304 and AISI 444 Stainless Steel. **Materials Research**, v. 9, n. 2, pp. 137-142, 2006.
- 4 Lippold, J.C., Savage, W.F. Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments: Part 2 – The Effect of Alloy Composition on Ferrite Morphology. **Welding Journal**, v. 59, n. 2, p. 48-58, 1980.

- 5 Brooks, J.A, Baskes, M.I., Greulich, F.A. Solidification Modeling and Solid-State Transformations in High-Energy Density Stainless Steel Welds. **Metallurgical Transactions A**, v. 22A, n.4, pp. 915-926, 1991.
- 6 Inoue, H., Koseki, T., Ohkita, S., Fuji, M. Formation Mechanism of Vermicular and Lacy Ferrite in Austenitic Stainless Steel Weld Metals. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 5, n. 6, pp. 385-396, 2000.
- 7 Brooks, J.A., Yang, N.C.Y., Krafcik, J.S. Clarification on Development of Skeletal and Lathy Ferrite Morphologies in Stainless Steel Weld. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 6, n. 6, pp. 412-414, 2001.
- 8 David, S. A. 1981. Ferrite morphology And variations in ferrite content in austenitic stainless steel welds. **Welding Journal**, v. 60, n. 4, p. 63-71.
- 9 Bilmes, P., González, A., Liorente, C., Solari, M., 1997, “Influencia de la Morfología de Solidificación de la Ferrita δ del Metal de Soldadura de Aceros Inoxidables Austeníticos Sobre las Propiedades de la Unión”. **Welding Research Abroad**. v. 43, n. 2, p. 18-29.
- 10 Silva, CC, Miranda, H.C., Sant’Ana, H.B., Farias, J.P. Microstructure, hardness and petroleum corrosion evaluation of the AISI 316L/AWS E309MoL-16 austenitic stainless steel dissimilar weld metal. **Materials Characterization**, 2008 (Submetido para publicação).
- 11 Southwick, P.D., Honeycombe, R.W.K. Decomposition of Ferrite to Austenite in 26%CR-5%Ni Stainless Steel, **Metal Science**, v. 14, 253-261, 1980.
- 12 Ameyama, K., Weatherly, G. C., and Aust, K. T. A Study of Grain Boundary Nucleated Widmanstätten Precipitates in a Two-Phase Stainless Steel. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 40, n. 8, p. 1835-1846, 1992.
- 13 Medvedeva, M. L. Specifics of High-Temperature Corrosion Processes During Oil Recovery. **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 36, pp. 749-754,2000.
- 14 Babaian-Kibala, E. & Nugent, M. J., 1999, “Naphthenic Acid Corrosion Literature Survey”. **CORROSION 99**, Paper nº 378, NACE International.
- 15 Silva, C.C., Guimarães, R.F. Menezes, J.W.A., Miranda, H.C., Sant’Ana, H.B., Farias, J.P. Estudo da soldagem do aço inoxidável superferrítico aisi 444 para aplicações em torres de destilação de petróleo. In. **61º Congresso Anual da ABM**. Anais... Rio de Janeiro, ABM, 2006.