

ANÁLISE QUANTITATIVA DA FASE FERRÍTICA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 NA CONDIÇÃO SOLDADA¹

*John Winston Abitibol Menezes²
Hamilton Ferreira Gomes de Abreu³
Hélio Cordeiro de Miranda³
Sheila Santana de Carvalho⁴
Francisco Evaristo Uchoa Reis⁵*

Resumo

Em geral, os requisitos essenciais exigidos para uma liga metálica utilizada em atividades ligadas à indústria petroquímica são resistência mecânica e resistência à corrosão. O aço inoxidável duplex (AID) vem conquistando cada vez mais espaço no setor petroquímico justamente por possuir tais requisitos. Atribuem-se suas altas resistências à corrosão e mecânica à sua microestrutura balanceada em aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita. O presente trabalho estudou a influência de diversas condições de soldagem sobre o balanço de fases de um aço inoxidável duplex UNS S31803. Para tanto quatro técnicas de quantificações foram utilizadas para medir a fração volumétrica de ferrita para as diversas condições empregadas. Além disso, a dureza foi avaliada em função da energia de soldagem empregada. Por fim, um estudo qualitativo acerca da precipitação de compostos intermetálicos oriundos da soldagem foi realizado. Os resultados mostraram que o efeito da energia de soldagem sobre a fração volumétrica de ferrita foi bem marcante no metal de solda. Em geral, a dureza não sofreu influência quando as diversas condições de soldagem foram comparadas. Por fim, apesar de ter ocorrido a precipitação de compostos intermetálicos, constatou-se que esta foi de pequena intensidade.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Balanço de fases; Energia de soldagem; Precipitação de fases.

QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE EFFECT OF WELDING OVER PHASE BALANCE IN A UNS S31803 DUPLEX STAINLESS STEEL

Abstract

A metallic steel used in the petrochemical industry must have both mechanical and corrosion resistance. The Duplex Stainless Steel (DSS) has gained space in the petrochemical industry because it has such qualities. Its high corrosion and mechanical resistance are due to a balanced microstructure of approximately 50% ferrite and 50% austenite. This work studied the influence of various welding conditions on the phase balance of a duplex stainless steel UNS S31803. Four quantification techniques were used to measure the ferrite volume fraction for the different welding conditions. In addition, a mechanical propriety (hardness) was evaluated according to the welding energy used. At last, the intermetallic compound precipitation originated by the welding process was studied. The results indicate the welding energy has considerable impact on the ferrite volumetric fraction of the welded metal. In general, the hardness was not influenced by the different welding conditions. Although there was some precipitation of intermetallic compounds, it was of a low intensity.

Key words: Duplex stainless steel; Phase balance; Weld energy; Phase precipitation

¹ *Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ*

² *M.Sc., Engenharia e Ciência de Materiais – UFC*

³ *Dr., Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC.*

⁴ *M.Sc., Ciências de Materiais – IME – RJ.*

⁵ *Engenheiro Mecânico, Mestrando em Engenharia e Ciência de Materiais – UFC.*

1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável duplex (AID) é uma liga que, por conseguir aliar tanto boas propriedades mecânicas quanto excelente propriedades de resistência à corrosão, vem a cada dia despertando maior interesse industrial. Suas boas propriedades são atribuídas à microestrutura composta por ferrita e austenita em proporções aproximadamente iguais. Tal microestrutura é obtida graças à composição química e tratamentos termomecânicos aos quais os AID são submetidos.

Diante desta realidade, sua larga aplicação em diversos setores industriais exige constantemente que este material seja submetido a algum processo de soldagem. No entanto, a soldagem de um material de alta liga, como o AID, exige muita atenção, pois um procedimento de soldagem mal elaborado, pode fazer com que todos os atrativos inerentes a este material diminuam drasticamente, tornando-o incapaz de atuar sob as condições de operação as quais ele deverá ser submetido. É necessário que a soldagem seja tal que o balanço de fases se mantenha equilibrado e não ocorra o surgimento de compostos intermetálicos como fase σ , Laves, Chi, carbonetos, nitretos e outros.

Para conservar o correto balanço de fases no metal de solda, geralmente são empregados na soldagem metais de adição superligados em níquel (entre 2,5 a 3,5% acima do metal base).⁽¹⁾ Já na ZAC, o correto balanço de fases normalmente pode ser conservado pelo tempo e temperatura que esta região permanece acima da temperatura solvus da ferrita. Por sua vez, o tempo citado acima será influenciado pelos parâmetros de soldagem, principalmente energia de soldagem, e geometria da junta.⁽²⁾

O emprego de uma energia de soldagem muito alta tende a diminuir a velocidade de resfriamento da junta proporcionando com isso o favorecimento da formação de austenita. Já uma baixa energia de soldagem tende a aumentar a velocidade de resfriamento, e conseqüentemente, dificultar a formação de austenita, produzindo com isso uma junta rica em ferrita. Uma microestrutura rica em ferrita além de diminuir drasticamente a tenacidade da junta, também pode favorecer a precipitação de nitretos de cromo. Assim, a energia de soldagem empregada deve ser alta suficiente para produzir uma quantidade de austenita adequada, porém evite a precipitação de fases indesejadas ao material. Uma prática normalmente usada para se controlar o balanço microestrutural, tanto da ZAC como da zona fundida, é o controle do tempo de resfriamento entre 1200°C e 800°C ($\Delta t_{12/8}$), pois esta é a faixa típica de reformação de austenita e precipitação de outras fases no AID.⁽³⁾ Nesse sentido é sugerido um $\Delta t_{12/8} \leq 20$ s para evitar a precipitação de fases intermetálicas.⁽⁴⁾ Outros autores sugerem $\Delta t_{12/8}$ na faixa de 4s a 15 s para se conseguir uma microestrutura balanceada na junta.⁽⁵⁾

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência da energia de soldagem sobre a quantidade de ferrita das amostras soldadas. Além disso, também foi estudado a influência da energia de soldagem sobre uma propriedade mecânica (dureza) e uma propriedade de resistência à corrosão (corrosão intergranular). Por fim, também foi realizado um estudo qualitativo acerca da precipitação de compostos intermetálicos das amostras soldadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi uma chapa de AID UNS S31803, cuja composição química é apresentada na Tabela 1. Inicialmente este material foi caracterizado no estado como-recebido. Posteriormente, amostras do material nessa condição foram preparadas para quantificação das fases. As técnicas usadas para a quantificação foram: microscopia ótica, difração de raios x, análise magnética e EBSD.

Corpos de prova com dimensões de 40x200x12,7 mm foram soldados em simples deposição com eletrodo revestido AWS 2209-17, cuja composição química também pode ser vista na Tabela 1. A Tabela 2 apresenta as condições de soldagens aplicadas aos corpos de prova.

Tabela 1. Composição química do AID UNS S31803 e do eletrodo revestido AWS 2209.

	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	S	P	Si	Cu	Nb
UNS	22,22	5,59	3,08	0,18	0,018	1,48	0,001	0,019	0,45	0,28	0,021
AWS	23,0	9,0	3,0	0,15	0,02	0,8	-	-	0,8	-	-

Tabela 2. Condições de soldagem realizadas no trabalho.

Condição	Corrente (A)	Vel. de soldagem (cm/min)	Energia de soldagem (kJ/cm)
1	80	10	12
2	80	20	6
3	80	30	4
4	120	10	18
5	120	20	9

Posteriormente, os corpos de prova foram cortados em sete partes. Destas, foram desprezadas as duas extremidades do cordão de solda, correspondentes às fases de abertura e fechamento do arco. Este procedimento resultou em 25 amostras úteis para o trabalho, as quais foram nomeadas segundo suas localizações ao longo do cordão de solda como BI, BII, BIII, BIV e BV do início para o final do cordão. Em seguida, uma amostra de cada condição foi submetida à quantificação de fases via difração de raios X, análise magnética e EBSD.

As amostras do tipo BI, BIII e BV (início, meio e fim do cordão de solda) foram preparadas metalograficamente com ataque Behara modificado (0,3 a 0,6 g de metabissulfato de potássio misturado com 20 ml de HCl e 100 ml de água) para posterior quantificação via software de análise de imagens Image Pro-Plus.

As medidas de difração de raios x foram feitas num equipamento X'Pert Philips usando tubo de cobre com monocromador acoplado. Para a quantificação através da técnica de difração de raios X, utilizou-se o método de comparação direta.⁽⁶⁾

As análises magnéticas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante modelo EGG PAR 4500. A última técnica usada na quantificação de fases foi EBSD. As medidas foram realizadas em um equipamento da marca Oxford Crystal 300 acoplado a um MEV Philips XL 30.

Testes de microdureza Vickers foram realizados nas amostras BI, BIII e BV. O intuito desta prática era verificar, por meio do perfil de microdureza, o comportamento da dureza da região soldada ao longo do cordão de solda. A microdureza também foi usada para buscar indícios da presença de precipitados fragilizantes em algumas amostras. Os testes foram realizados em um microdurômetro digital e os parâmetros utilizados em todos os ensaios foram: carga de 1kg e tempo de penetração de 20 s.

Por fim, baseado em medidas de difração de raios X e observações feitas em MEV, foi feito um estudo qualitativo acerca da precipitação de compostos intermetálicos oriundos a partir da soldagem.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do Material Como-recebido

A Figura 1 apresenta o material como recebido no estado solubilizado, consistindo em grãos lamelares de ferrita (fase escura) e austenita (fase clara) dispostos alternadamente. A Tabela 3 apresenta a quantidade de ferrita na direção transversal a DL (direção de laminação) obtidas por MO, difração de raios X, medidas magnéticas e EBSD. A Figura 2 mostra o difratograma da medida de raios X da amostra no estado como recebido. Neste difratograma estão indexados as fases presentes e os planos de difração.

Tabela 3. Fração volumétrica de ferrita do material como-recebido obtida por MO, difração de raios X e EBSD.

Material	Quantidade de ferrita na direção transversal a DL			
	MO (%)	Raios X (%)	Magnetismo (%)	EBSD (%)
UNS S31803	47,0	45,0	39,0	44,5

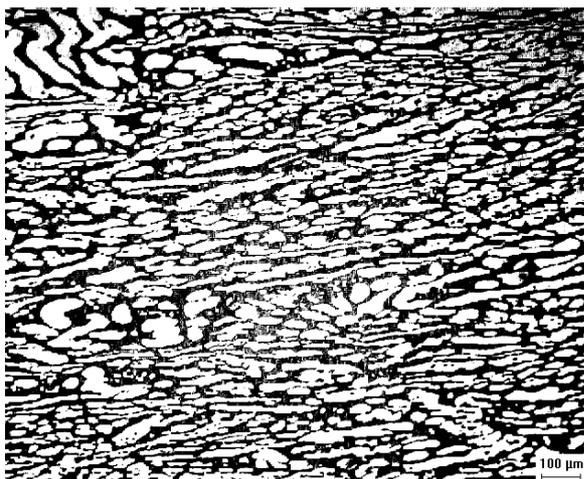


Figura 1. Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803 no estado como-recebido.

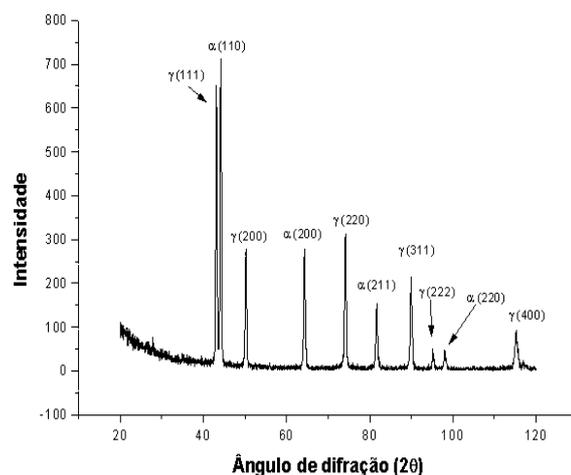


FIGURA 2. Difratograma do aço inoxidável duplex UNS S31803 no estado como-recebido.

3.2 Material Soldado

3.2.1 Quantificação de fases

A Figura 3 apresenta um gráfico da quantidade de ferrita em função da energia de soldagem feito por metalografia quantitativa via software de análise de imagens Image Pro-Plus. Esta figura diz respeito à quantificação feita no metal de solda. Como são considerados apenas ferrita e austenita presentes na microestrutura do material, os gráficos mostram quantidade de ferrita, sendo a de austenita o restante.

Na Figura 3 é possível observar que a fração volumétrica de ferrita variou sobre uma extensa faixa de valores, tornando clara a influência da energia de soldagem. Sendo assim, apenas alguns ajustes na energia de soldagem são suficientes para promover uma zona fundida mais rica ou não em ferrita. Além disso, vemos uma clara tendência de decréscimo da ferrita com a energia de soldagem. Esse fato já era esperado, pois à medida que se aumenta a energia de soldagem, diminui-se a velocidade de resfriamento, sendo justamente esse retardo no resfriamento o responsável pela nucleação e crescimento da austenita. No entanto, não somente a energia de soldagem interfere no balaço de fases do metal de solda, mas também a composição química do metal de adição. Deve-se ressaltar que em todos os ensaios foram utilizados o mesmo tipo de eletrodo (Tabela 1) com composição apropriada para produzir uma junta microestruturalmente balanceada.

A Figura 4 apresenta um gráfico da quantidade de ferrita em função da energia de soldagem para o metal de solda para as quatro técnicas utilizadas no trabalho. Este gráfico diz respeito somente ao metal de solda, tendo em vista o seu comportamento bem definido para todas as técnicas. Nesta, apesar das variações e peculiaridades de cada técnica, é possível notar que todas elas seguem a mesma tendência de queda na fração volumétrica de ferrita em função da energia de soldagem. Os afastamentos vistos entre as técnicas podem ser atribuídos às fontes de erros inerentes a cada técnica. Por exemplo, para a metalografia quantitativa todas as micrografias foram obtidas em aumento de 200 X, já na técnica de EBSD, além das imagens ampliadas em 500 X, as regiões não resolvidas podem introduzir erros na medida. Outra fonte de erro na etapa de quantificação pode ser atribuída ao nível de ruído das medidas de difração de raios X.

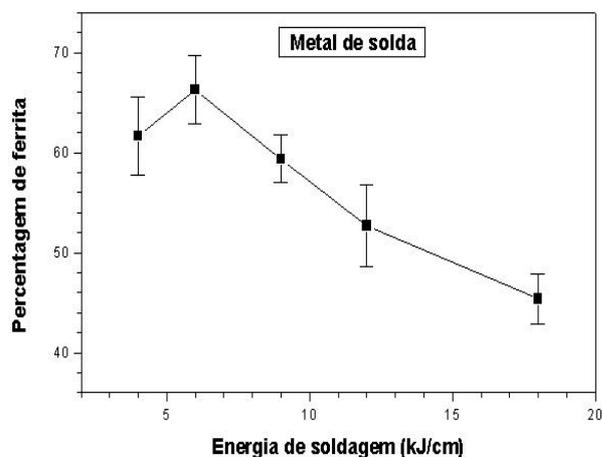


Figura 3. Gráfico variação da quantidade de ferrita em função da energia de soldagem referente ao metal de solda. (Microscopia ótica)

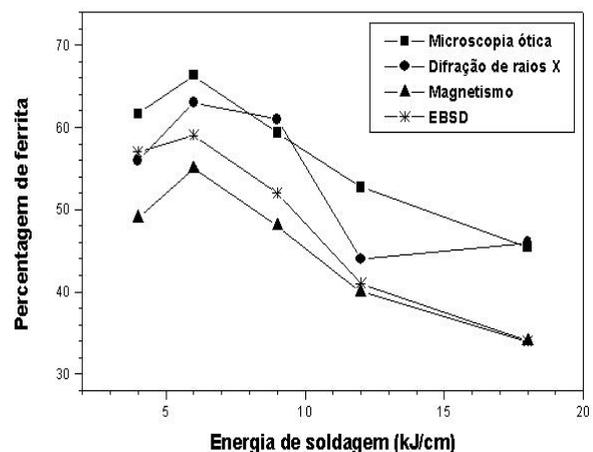


Figura 4. Gráfico da quantidade de ferrita em função da energia de soldagem para o MS usando as quatro

3.2.2 Microdureza

A Figura 5 apresenta um gráfico mostrando a variação da média das durezas em função da energia de soldagem para uma linha de impressões feitas verticalmente. Cada um dos pontos nestes gráficos foi obtido calculando-se a média das durezas nas amostras do tipo BI, BIII e BV. O gráfico apresentado na FIGURA 3 mostrou que, principalmente para o MS, a energia de soldagem exerce forte influência no balanço de fases, ou seja, para diferentes energias, teremos diferentes razões α/γ . No entanto nos gráficos da Figura 5 podemos notar que não houve influência da energia de soldagem sobre a dureza do material soldado. Este resultado concorda com os de Muthupandi et al (2003)⁽⁷⁾ que afirmaram que diferentes razões α/γ têm pouco efeito na dureza. É possível concluir com isso que mesmo ocorrendo uma grande variação no balanço de fases, a dureza é pouco afetada.

Já na Figura 6 é apresentado um gráfico da dureza em função da posição da amostra ao longo do comprimento do cordão de solda para uma linha vertical. Neste também é possível ver que não houve variação de dureza.

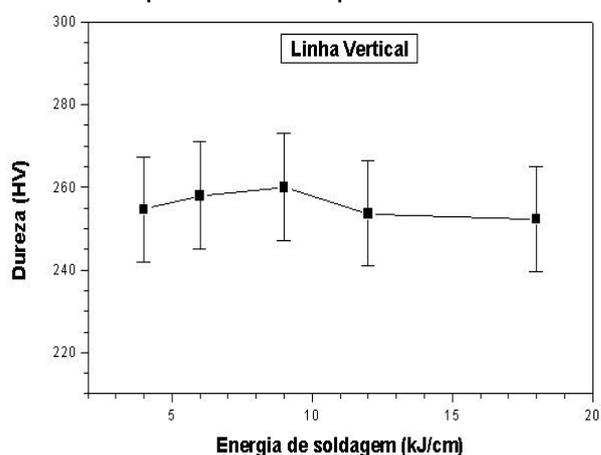


Figura 5. Gráfico da média das durezas em função da energia de soldagem para uma linha vertical.

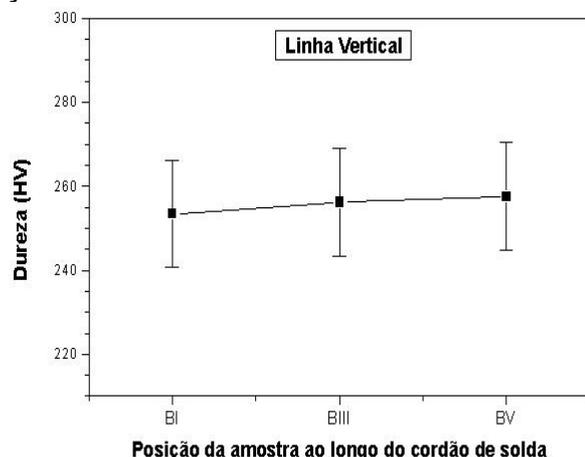


Figura 6. Gráfico da dureza em função da posição da amostra ao longo do comprimento do cordão de solda para uma linha vertical.

3.2.3 Análise Qualitativa da Precipitação

As medidas de difração de raios X usadas na etapa de quantificação de fases também serviram para a realização de um estudo qualitativo da precipitação de compostos intermetálicos. Este estudo foi feito baseado nos padrões de difração JCDPS. A Tabela 4 traz um levantamento dos possíveis precipitados nas amostras citadas. Nesta é possível ver os ângulos em que ocorreram coincidências entre os picos oriundos do difratograma (medido) e os obtidos pelo banco de dados JCPDS referentes aos precipitados pesquisados. É importante informar que este levantamento diz respeito apenas a medidas realizadas no metal de solda das amostras citadas acima.

Através da análise da Tabela 4 é possível notar que as amostras soldadas com menor energia (2BIII, 3BI e 5BIII) foram as que apresentaram maior concordância entre os picos medidos (difratograma) e os pesquisados no banco de dados, ou seja, foram as que apresentaram mais precipitação. Nestas amostras apareceram praticamente todos os precipitados pesquisados. Além disso, algumas fases estiveram presentes na mesma amostra em mais de pico, tornado ainda mais

forte a evidência da real presença desta fase na amostra. Por exemplo, a amostra 2BIII além de ter apresentado todas as fases pesquisadas, ainda teve uma mesma fase encontrada em vários picos. É o caso da fase σ que, para a amostra citada, foi encontrada em quatro ângulos diferentes. O mesmo aconteceu para as fases χ , Laves e $M_{23}C_6$.

Tabela 4. Correspondência de picos referente às medidas feitas no MS das amostras.

Fases	Amostras submetidas à análise de precipitação por difração de raios X				
	1BV	2BIII	3BI	4BV	5BIII
σ		43,0/44,1/44,9/65,1	44,1/74,3		44,1/74,2
Cr_2N	43,2	43,2			43,2
CrN		43,7	43,7		
χ		43,3/73,9/82,5	43,8/64,7/74	74,0	43,2/50,3/74,0
Laves	81,7	44,1/90,1/95,5	44,1/81,2	81,4	
M_7C_3	42,6/44,4/81,4	44,9	44,5/63,8/81,5	44,3/81,6	44,3/50,3/81,8
$M_{23}C_6$	44,4	44,3/50,7/82,5	44,1/44,5/81,2	44,3	44,1/44,3

Lundquist et al (1986)⁽⁸⁾ reportaram uma apreciável precipitação de nitretos de cromo, tanto no MS como na ZAC, de amostras soldadas com baixa energia. Esta precipitação era caracterizada por inúmeros pontos de nitretos concentrados no interior do grão ferrítico. Segundo o autor, o emprego de altas energias de soldagem evita tal precipitação. Liou et al (2002)⁽⁹⁾ detectaram uma precipitação com a mesma morfologia para amostras de AID simuladas termicamente com $\Delta t_{8/5} = 5$ s, ou seja, alta velocidade de resfriamento. Para as amostra soldadas com baixa energia de soldagem, ou seja, com alta velocidade de resfriamento, foi possível a detecção do mesmo tipo de precipitação reportado pelos dois autores. A Figura 7 apresenta uma micrografia do MS da amostra 2BI. Nesta é possível notar a intensa presença de nitretos no interior do grão ferrítico e uma zona livre de precipitação próxima às interfaces α/γ . Segundo Liou et al (2002),⁽⁹⁾ a zona livre de precipitação é explicada pela baixa concentração de nitrogênio nas regiões adjacentes às interfaces. Esta concentração tende a crescer em direção ao centro do grão ferrítico, que por ter baixa solubilidade para o nitrogênio, precipita-o na forma de nitretos de cromo.

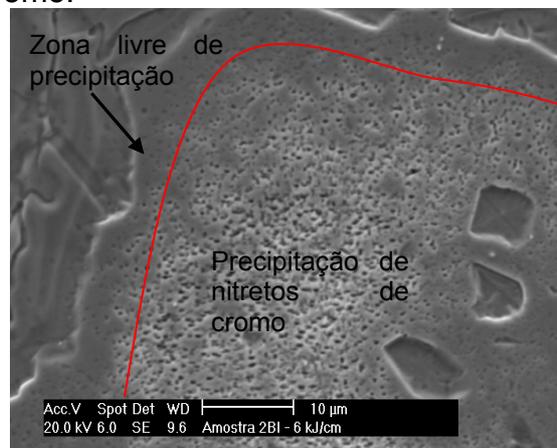


Figura 7. Micrografia obtida via MEV por elétrons secundários mostrando a precipitação de nitretos de cromo no interior do grão ferrítico do MS da amostra 2BI. Ataque eletrolítico feito com ácido oxálico 10%.

A Figura 8 (a) também apresenta uma micrografia do MS da amostra 2BI. Nesta é possível ver uma notória precipitação ao longo do contorno de grão ferrítico. Análise feita por EDS, apontou uma alta concentração de molibdênio, por volta de 14%, além do cromo já característico (Figura 8 (b)). Sabendo que tanto a fase σ como a χ são compostos intermetálicos ricos em cromo e molibdênio, pode ser que a precipitação vista ao longo do contorno de grão ferrítico contenha essas fases, confirmando os resultados da difração de raios X que também mostram a presença das fases σ e χ nas amostras soldadas com baixa energia. A presença da fase χ em praticamente todas as amostras pode ser explicada pelo fato desta fase ser uma facilitadora para a formação da fase σ , ou seja, para tempos de exposição mais prolongados na faixa de temperatura de precipitação da fase σ , a fase χ já existente se transformará em σ . Outro forte indício da presença, embora que pequena, destas fases é a dureza que para as condições 2 e 3 chegaram a alcançar picos de aproximadamente 285 HV.

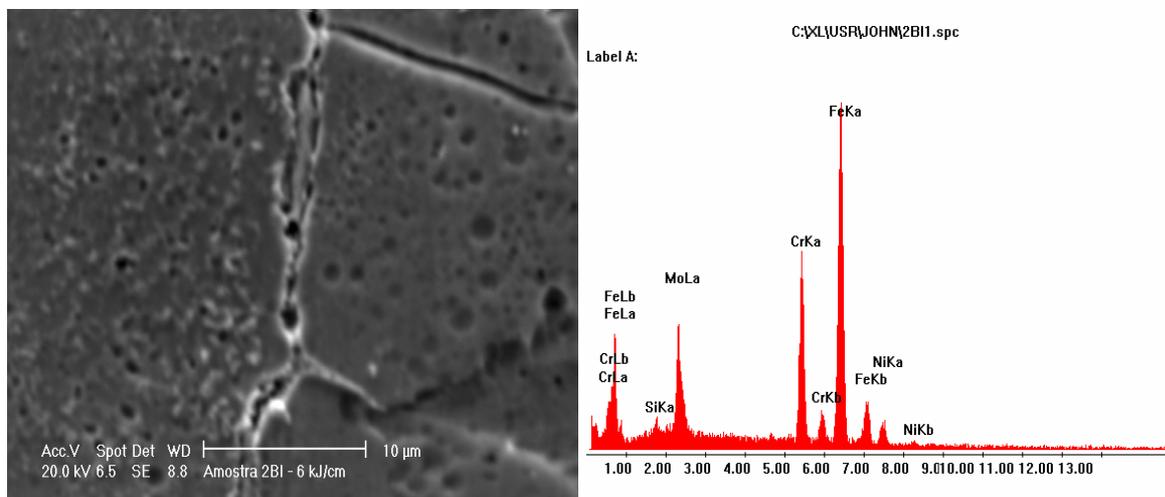


Figura 8. Em (a) micrografia obtida via MEV por elétrons secundários mostrando uma notória precipitação no contorno de grão do MS da amostra 2BI e em (b) EDS mostrando a alta concentração de molibdênio no contorno de grão ferrítico. Ataque eletrolítico feito com ácido oxálico 10%.

Era esperado que para as amostras 1BV e 4BV, soldadas com altas energias (12 e 18 kJ/cm respectivamente), fosse detectado a presença de fase σ , pois estas permaneceram por tempos maiores na faixa de temperatura entre 700°C a 950°C. No entanto, isto não foi verificado como é possível ver pela TABELA 4. Ramirez (1997),⁽²⁾ em seu trabalho de mestrado, também não conseguiu detectar via difração de raios X a presença de fase σ em amostras de AID simuladas termicamente com energias de 8 kJ/cm e 10 kJ/cm. Deve-se ressaltar que estas foram as energias mais altas usadas em sua pesquisa. A explicação proposta por ele para este fato foi a seguinte: a precipitação de nitretos de cromo é bastante acelerada, ao contrário da cinética de precipitação da fase σ , que por ter uma estrutura mais complexa leva mais tempo para se formar. O autor seguiu sugerindo que para energias mais baixas as quantidades de nitretos e fase σ precipitadas são aproximadas. Assim, ambas as fases puderam ser detectadas por difração de raios X. Já para energias mais altas, a quantidade de nitretos é muito superior a de fase σ , conseqüentemente, esta última não pôde ser detectada pela mesma técnica.

Em relação aos carbonetos, pode ser visto que a difração de raios X permitiu detectar sua presença em todas as amostras analisadas. O artifício adotado para tentar detectar os carbonetos foi dissolvê-los por meio de um ataque seletivo e

prolongado. Para tanto, utilizou-se ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, apropriado para dissolver carbonetos,⁽¹⁰⁾ em 6V dc, por 45 segundos. Posteriormente, foi feita a observação das cavidades resultantes da dissolução (de caráter brilhante e esbranquiçado ao seu redor) conforme mostrado na Figura 9. Na figura é possível notar o caráter brilhante e esbranquiçado ao seu redor da cavidade, caracterizando a dissolução do precipitado. Outro indício que leva à afirmação de que o precipitado dissolvido trata-se de um carboneto é a sua localização no contorno de grão ferrítico. Deve-se ressaltar que estruturas semelhantes àquelas foram observadas em todas as condições, no entanto, estas foram mais comuns nas condições 4 e 1, ou seja, condições em que foram usadas maiores energias de soldagem Outra possível causa do aparecimento de carbonetos em todas as amostras é o fato de que esta fase precede a formação de fase σ .

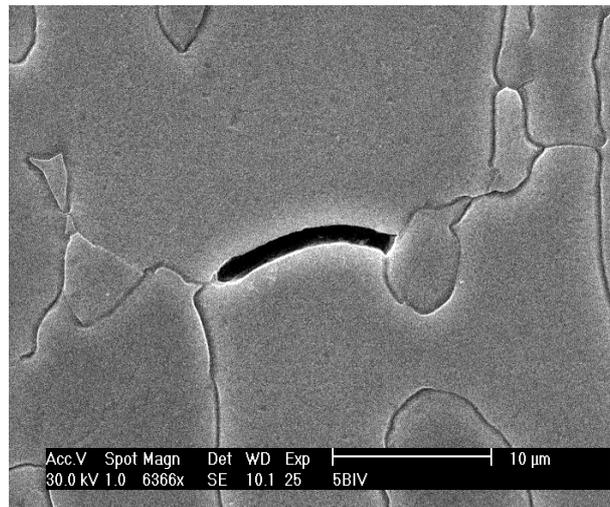


Figura 9. Micrografia obtida via MEV por elétrons secundários mostrando a precipitação de carbonetos no contorno de grão ferrítico na zona de ligação da amostra 5BIV. Ataque eletrolítico feito com ácido oxálico 10%.

Agradecimentos

Aos laboratórios LACAM/UFC (Laboratório de Caracterização de Materiais) e ENGESOLDA/UFC (Laboratório de Engenharia da Soldagem) e a ANP (Agência Nacional do Petróleo) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 ASM SPECIALTY HANDBOOK – **Stainless Steels**. Third Edition, 1994.
- 2 RAMIREZ-LONDÑO, A. J. Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. São Paulo, 1997. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 3 LINDBLÖM, B. E. S.; LUNDQUIST, B.; HANNERZ, N. E. Scand. J. Metall. v. 20, p. 305, 1991.
- 4 FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steels**. Springer-verlag wien, New York, 1988.
- 5 LILJAS, M. The welding metallurgy of duplex stainless steels. In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. **Proceedings**. England, TWI, 1994, paper KV.
- 6 CULLITY B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company; 1956.
- 7 MUTHUPANDI, V., SRINIVASAN, P. B., SESHADRI, S. K., SUNDARESAN, S. **Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds**. Materials Science & Engineering, v. 358, p. 9-16, 2003.
- 8 LUNDQVIST, B.; NORBERG, P.; OLSSON, K. Influence of different welding conditions on properties and corrosion resistant of Sandvik 2205 (UNS S31803). In: Conference duplex stainless steel'86, Netherlands, October 1986. **Proceedings**. Netherlands, paper 10, 1986.
- 9 LIOU, H. Y.; HSIEH, R. I. TSAI, W. T. Microstructure and pitting corrosion in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. Materials Chemistry and Physics. v. 74, p. 33-42, 2002.
- 10 VOORT, G. F. V. **Metallography principles and practice**. ASM International, ed. 2nd edition, 2000.