

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Resistência à corrosão do aço lean duplex UNS S82441 submetido à soldagem por atrito com pino não-consumível

Antonio Marcos dos Santos Leite^a, Maysa Terada^b, Victor Ferrinho Pereira^c, Isolda Costa^d

Abstract

Duplex stainless steels have been widely used in the manufacture of equipment and piping for oil & gas industry, in onshore and offshore service. However, whenever they are exposed to high temperatures the precipitation of deleterious phases might occur. The precipitates drastically reduce the corrosion resistance and mechanical properties of these materials. The friction stir welding (FSW) process has been considered as an alternative to replace the conventional welding processes in duplex stainless steels. FSW is a solid state welding process avoiding many of the problems associated to conventional fusion techniques. In this paper, specimens of the various zones affected and nearby the FSW, specifically the nugget or stir zone (SZ), the heat affected zone (HAZ) and the base metal (BM) of welded lean duplex UNS S82441 had their corrosion resistance evaluated by electrochemical tests. The results indicated that the HAZ and SZ regions presented similar localized corrosion resistance to that of the BM showing that it is a potential technique for replacing the conventional processes with advantageous corrosion resistance properties.

Keywords: lean duplex stainless steel, UNS S82441, friction stir welding, FSW, corrosion.

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex são largamente utilizados na fabricação de equipamentos para a indústria de óleo e gás, utilizados tanto no ambiente *onshore* quanto *offshore*. Sua grande limitação é que, com o aumento de temperatura, há possibilidade de precipitação de fases indesejáveis, que reduzem drasticamente a resistência à corrosão e propriedades mecânicas desses materiais. Considerando o efeito deletério da soldagem a fusão nos aços inoxidáveis duplex, a soldagem por atrito com pino não-consumível (*FSW*) tem sido amplamente considerada como alternativa aos processos convencionais. Como no *FSW* a união dos materiais ocorre no estado sólido, muitos dos problemas de soldabilidade associados às técnicas tradicionais de soldagem por fusão são evitados. Neste trabalho, amostras retiradas da zona misturada (ZM), da zona termicamente afetada (ZTA) e do metal base (MB) de

^a Mestrando, Inspetor de Equipamentos - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

^b PHD, Engenheira de Materiais - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

^c Engenheiro Mecânico - Centro Nacional de Pesquisa e Energia de Materiais

^d PHD, Engenheira Química - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

chapas do aço inoxidável *lean* duplex UNS S82441 soldadas por atrito com pino não-consumível tiveram sua resistência à corrosão avaliada por meio de ensaios eletroquímicos. Os resultados obtidos indicaram que a ZTA e a ZM se mantiveram tão resistentes à corrosão localizada quanto o MB.

Palavras-chave: aço inoxidável *lean* duplex, UNS S82441, FSW, corrosão.

Introdução

O aço inoxidável *lean* duplex 2404 (UNS S82441) apresenta uma excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Estas propriedades o tornam uma alternativa superior aos outros tipos de aços inoxidáveis como os austeníticos AISI 304L (UNS S31403) e 316L (UNS S31603) ou mesmo outros *lean* duplex como o 2101 (UNS S32101) ou o 2304 (UNS S32304), tanto técnica quanto economicamente. No aço UNS S82441, o Ni é parcialmente substituído por outros elementos formadores de austenita, como o Mn e o N, e o teor de Mo é reduzido, o que faz com que a quantidade de elementos de liga seja inferior ao duplex convencional 2205 (UNS S31803).

A soldagem por atrito com pino não-consumível (*FSW*) é um processo de união no estado sólido, desenvolvido pelo *The Welding Institute (TWI)* em dezembro de 1991 (1), no qual o material ao longo do cordão de solda é aquecido e misturado plasticamente através da rotação de um pino não-consumível. As vantagens do processo resultam do fato de que este atua através da deformação plástica dos materiais a serem unidos, sem que os mesmos atinjam o ponto de fusão e não permite a precipitação de fases deletérias, devido ao rápido resfriamento. Como no *FSW* a união dos materiais ocorre no estado sólido, muitos dos problemas de soldabilidade associados às técnicas tradicionais de soldagem por fusão são evitados, possibilitando nesses casos que as juntas obtidas tenham qualidade superior às obtidas por processos convencionais.

Alguns trabalhos sugerem que o processo *FSW* diminui a resistência à corrosão das zonas misturadas dos aços inoxidáveis duplex (2), mas, ainda assim, os resultados são promissores (3). Existem muitos trabalhos realizados sobre o efeito de soldas convencionais na resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex (4-7). Foi observado que a região afetada pelo processo de soldagem geralmente tem sua resistência à corrosão localizada diminuída.

Todavia, poucas pesquisas foram realizadas ainda sobre o efeito da solda *FSW* na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex. A liga investigada neste trabalho é de desenvolvimento recente, tendo sido inicialmente fabricada em 2010 e, por esse motivo, ainda pouco estudada. Este trabalho tem como objetivo estudar a resistência à corrosão desta liga quando submetida a *FSW*, avaliando se as regiões afetadas pelo processo de soldagem sofrem modificações em sua resistência à corrosão.

Metodologia

A composição química do aço foi analisada por espectroscopia de emissão óptica, sendo esta mostrada na Tabela 1, juntamente com sua composição nominal. A composição de todos os

elementos de liga está dentro da faixa nominal estabelecida pelas especificações do fabricante desta liga.

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável *lean duplex* UNS S82441 utilizado neste estudo.

Elementos (% em massa)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Fe
Composição típica	0,030 (máx.)	0,7 (máx.)	2,5 - 4,0	0,035 (máx.)	0,005 (máx.)	23,0 - 25,0	3,0 - 4,5	1,0 - 2,0	0,20 - 0,30	0,10 - 0,80	Balanço
Composição analisada	0,020	0,341	2,705	0,019	0,002	24,034	3,459	1,550	0,234	0,305	

Chapas de 350 mm (comprimento), 70 mm (largura), 8,0 mm (espessura) do aço inoxidável duplex UNS S82441 foram soldadas pelo processo *FSW*, com um pino de nitreto de boro cúbico policristalino (PCBN) com 40% W-Re/25% Re, comprimento de 6,4 mm e ombro de 25 mm. A velocidade de rotação utilizada foi de 200 rpm e a velocidade de avanço da soldagem foi de 100 mm/min. A máquina dedicada ao processo *FSW*, da marca Manufacturing Technology, Inc., modelo RM1, possui um sistema para medição da temperatura nas proximidades do pino não-consumível, sendo que a temperatura máxima alcançada no processo foi inferior a 850°C.

A junta soldada mediante *FSW* apresenta regiões com diferentes histórias termomecânicas, as quais podem ser identificadas ao longo de uma seção transversal da junta, como mostra a Figura 1 (8).

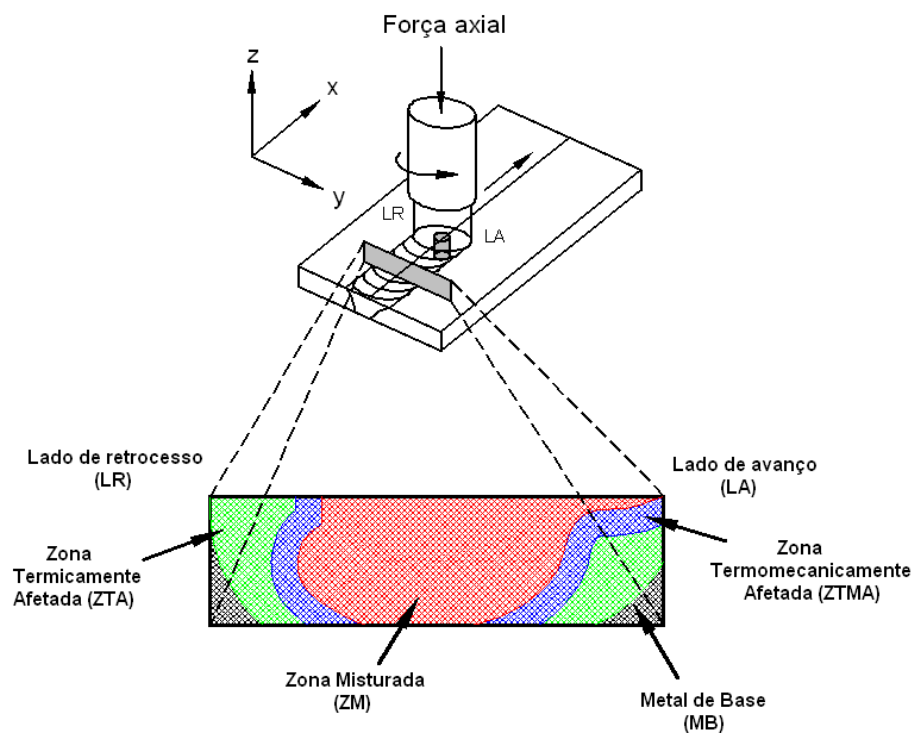


Figura 1 - Regiões observadas na seção transversal de uma junta soldada por meio de FSW (8).

O processo de soldagem FSW dá origem às zonas descritas a seguir:

- **Zona misturada (ZM)** também conhecida como *nugget*. É uma região de completa recristalização, com alto grau de refinamento de grão, devido aos altos níveis de deformação em temperatura elevada.
- **Zona termomecanicamente afetada (ZTMA)**. Ocorre em ambos os lados da zona misturada. É uma região que experimenta contribuições do calor e da deformação em proporção menor que na ZM. Consequentemente, os efeitos da soldagem em sua microestrutura são menores, permitindo sua distinção em relação à ZM. Na prática, não é possível distingui-la da ZM ou da ZTA no aço UNS S82441 submetido a FSW, o que é coerente com as observações em outros aços da família dos duplex, segundo FONSECA (9).
- **Zona termicamente afetada (ZTA)**. É comum a todos os processos de soldagem. Conforme sugerido pelo nome, esta região está sujeita a um ciclo térmico, mas não é deformada durante a soldagem. As temperaturas são mais baixas em relação à ZTMA, mas ainda assim podem ter um efeito significativo na microestrutura. O processo de FSW não é simétrico com relação à linha central da junta, devido às diferentes velocidades relativas alcançadas nas duas interfaces laterais da ferramenta e o material soldado. O lado no qual o deslocamento da ferramenta e o fluxo de material permanecem no mesmo sentido é denominado lado de avanço (LA), enquanto o lado onde o deslocamento da ferramenta é contrário ao fluxo do material (e, portanto, a velocidade relativa é menor) é denominado lado de retrocesso (LR).
- **Metal base (MB)**. Permanece inalterado, sem sofrer deformação ou ser afetado pelo calor em termos de mudanças detectáveis na sua microestrutura ou propriedades.

As amostras foram retiradas a partir do metal base (MB), da zona termicamente afetada (ZTA) no lado de avanço (LA) e no lado de retrocesso (LR) e da zona misturada (ZM). Todas as amostras foram embutidas em baquelite e tinham a área de cerca de 1 cm². A superfície das amostras foi lixada e polida até 1 µm. A microestrutura dos materiais foi revelada utilizando um ataque eletrolítico em uma solução de 40%-vol. de NaOH. Foi aplicada uma tensão de 1,5 V por cerca de 60 s, a fim de revelar os contornos de grão e delinear a interface entre as fases ferrita e austenita. A caracterização microestrutural foi feita com o auxílio de um microscópio da marca Olympus, modelo GX51.

A resistência à corrosão localizada em meio contendo cloreto foi investigada por meio de polarização potenciodinâmica cíclica. As polarizações foram realizadas em solução a 3,5%, de NaCl à temperatura de (25 ± 2) °C, utilizando uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, a saber, um fio de platina como contra eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (amostra do aço duplex).

Nos ensaios de polarização foi utilizado um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT302N e controlado pelo software NOVA, fornecido pelo fabricante do potenciostato. A polarização das amostras foi iniciada após 300 s de imersão na solução 3,5% NaCl. A velocidade de varredura adotada nos ensaios de polarização foi de 1 mV/s, a partir de um potencial inicial de -0,5 V(ECS) e a direção de varredura do potencial foi revertida quando a densidade de corrente atingia o valor de 1 mA/cm² ou o potencial de 1,4 V(ECS). O ensaio era finalizado quando o potencial na direção de varredura reversa atingia o valor de -0,5 V(ECS).

O teor de ferrita de cada zona da amostra foi medida usando um ferritoscópio marca Fischer, modelo FMP30.

A detecção de possíveis gradientes de dureza ocasionados pelo processo *FSW* foi feita por meio da medição do perfil de microdureza Vickers na seção transversal da junta. As indentações foram realizadas a cerca de meia espessura da chapa, mediante aplicação de uma carga de 0,5 kgf e tempo de 15 s, com distância de 150 μm entre cada indentação, ao longo das diferentes zonas da amostra, visando avaliar as variações locais de microdureza ocasionadas pela presença de fases deletérias. O equipamento utilizado foi um microdurômetro da marca EMCOTEST modelo DuraScan50.

Resultados e discussão

A Tabela 2 mostra o teor de ferrita medido nas diferentes zonas da amostra.

Tabela 2 - Teor de ferrita nas diferentes regiões da amostra.

Região da amostra	Teor de ferrita (%) ^(*)
MB	47,9 \pm 1,3
ZM	50,2 \pm 1,1
ZTA-LA	47,9 \pm 0,4
ZTA-LR	46,9 \pm 0,9

(*) Média de 10 medidas.

Nota-se que a quantidade de ferrita medida em todas as zonas pós-solda *FSW* foi muito próxima, conforme pode ser observado na Tabela 2. O teor de ferrita na *ZTA*, tanto no lado de avanço quanto de retrocesso, não apresentou diminuição em relação ao *MB*, mantendo-se praticamente. Isto indica que o processo *FSW* neste aço duplex não altera significativamente o balanço ferrita/austenita em relação ao *MB*. De fato, os resultados sugerem que a razão ferrita/austenita na *ZM* é mais bem balanceado. Uma comparação dos resultados deste trabalho com resultados reportados na literatura (4-7) para processos de soldagem convencionais indica que o processo *FSW* resulta em melhor distribuição das fases ferrita/austenita no aço.

A combinação de aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita é necessária para atingir a melhor combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex (10). O balanço destas fases proporciona aos aços inoxidáveis duplex alta resistência à corrosão sob tensão fraturante (CST), resistência à corrosão localizada e resistência mecânica superior a dos aços inoxidáveis austeníticos convencionais, além de boa tenacidade.

O processo *FSW* envolve grandes níveis de deformação que ocorrem em altas temperaturas devido à energia térmica gerada a partir do atrito das partes envolvidas. Em razão da alta condutividade térmica dos aços, criam-se gradientes térmicos que resultam em variação microestrutural, originando as diferentes zonas da junta, conforme discutido anteriormente. Nas Figuras 2 a 5 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia óptica das quatro zonas (*MB*, *ZM*, *ZTA-LA* e *ZTA-LR*) retiradas do topo da junta.

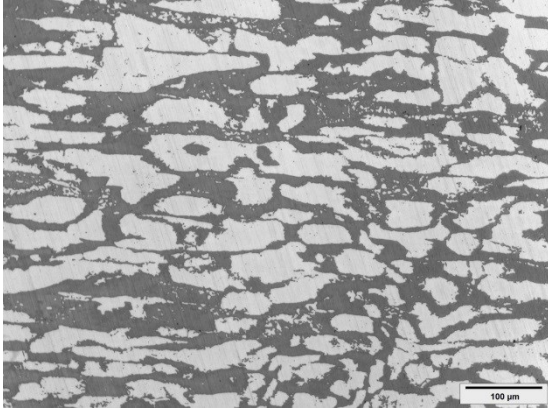


Figura 2 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região do metal base (MB). Notam-se as ilhas de austenita (fase clara) em matriz ferrítica (fase escura).

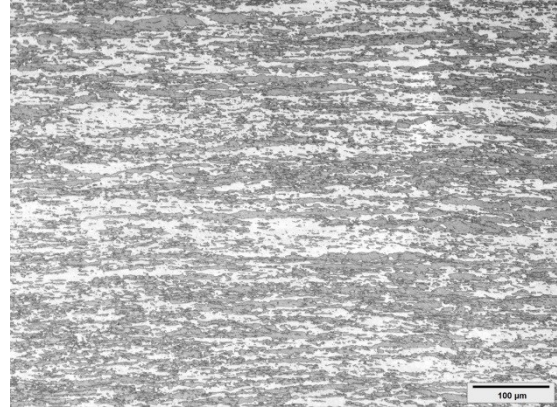


Figura 3 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região da zona misturada (ZM). A ZM é caracterizada pelo intenso refinamento de grão devido à ocorrência de recristalização durante o processo FSW.

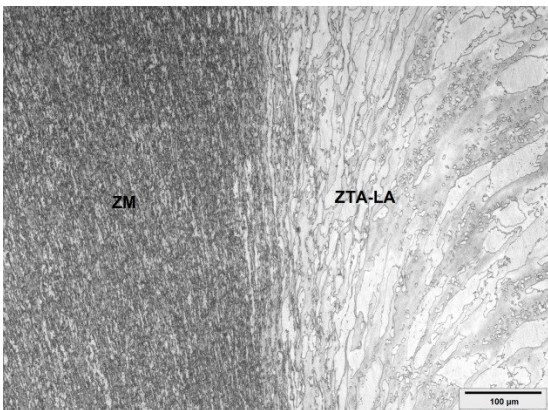


Figura 4 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região de transição entre a zona misturada (ZM) (à esquerda) e a zona termicamente afetada, no lado avanço (ZTA-LA) (à direita). A interface apresenta-se bem definida, com a ZM mais refinada.

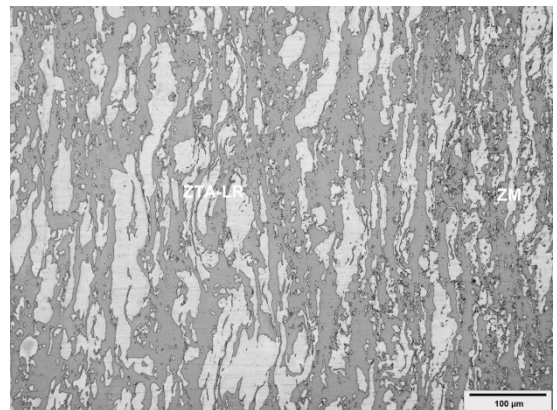


Figura 5 - Micrografia obtida por microscopia óptica na região de transição entre a zona misturada (ZM) (à direita) e zona termicamente afetada, no lado de retrocesso (ZTA-LR) (à esquerda).

Para a medição do perfil de microdureza Vickers da junta foram executadas 116 indentações ao longo da seção transversal da amostra, iniciando do metal base, passando pela zona termicamente afetada, zona misturada, zona termicamente afetada e encerrando no metal base. O aspecto gráfico destas indentações está apresentado na Figura 6. O valor médio das medições e seu respectivo desvio-padrão foi de $(263,4 \pm 15,6)$ HV_{0,5}.

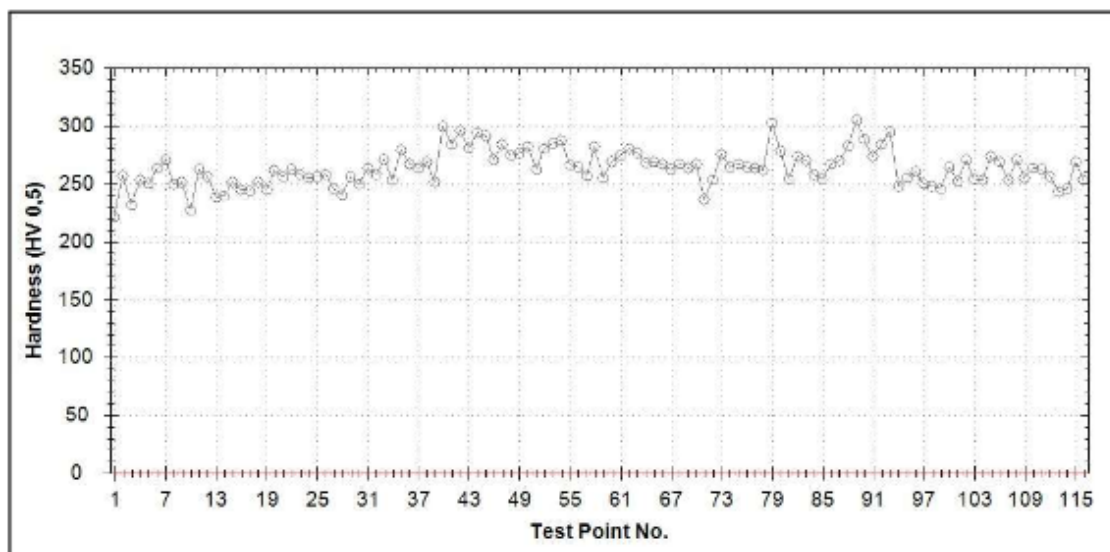


Figura 16 - Perfil de microdureza obtido na linha média da seção transversal da junta soldada da amostra UNS S82441.

Não foi observada variação significativa de dureza ao longo das medições o que sugere que não ocorreu precipitação de fases deletérias, de outra forma, ocorreria uma elevação drástica de dureza.

A resistência à corrosão do aço duplex foi investigada pela técnica de polarização cíclica. Em uma curva de polarização, a formação e crescimento e/ou multiplicação de pites gera um grande aumento na densidade de corrente. O potencial onde ocorre este aumento é chamado potencial de pite (E_{pite}) e, quanto maior este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão (11).

Atingida a densidade de corrente e/ou o potencial de reversão pré-estabelecidas, a varredura é revertida, caminhando para potenciais catódicos. Dois valores são relevantes no que concerne à repassivação do material: o primeiro é o valor no qual a curva de retorno cruza a curva original, abaixo do qual não existe a possibilidade de quebra da camada passiva ou de sua não-regeneração, estando o material imune a ocorrência de pites. O segundo é o potencial de proteção no qual ocorre a reversão de corrente para valores catódicos de forma propriamente dita (11).

A Figura 7 é uma curva experimental representativa das obtidas para as várias zonas das amostras utilizadas. Nesta curva é apresentado o sentido de varredura. Esta figura mostra que no potencial de corrosão o aço está passivo, sendo indicadas densidades de corrente da ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nota-se também que a faixa de potenciais correspondentes à região passiva se estende do potencial de corrosão até potenciais da ordem de 1,2 V (ECS). Na curva correspondente à direção de varredura reversa observa-se que o potencial de corrosão é mais nobre que o inicial. Isto se deve ao espessamento do filme passivo durante a varredura direta. O comportamento eletroquímico das várias zonas estudadas foi comparativo, o que pode ser ilustrado na Figura 8 a qual compara as curvas de polarização das quatro zonas da liga: MB, ZM, ZTA-LA e ZTA-LR. Os resultados de polarização mostram, portanto, que no meio de ensaio as várias zonas estudadas apresentaram alta resistência ao ataque localizado.

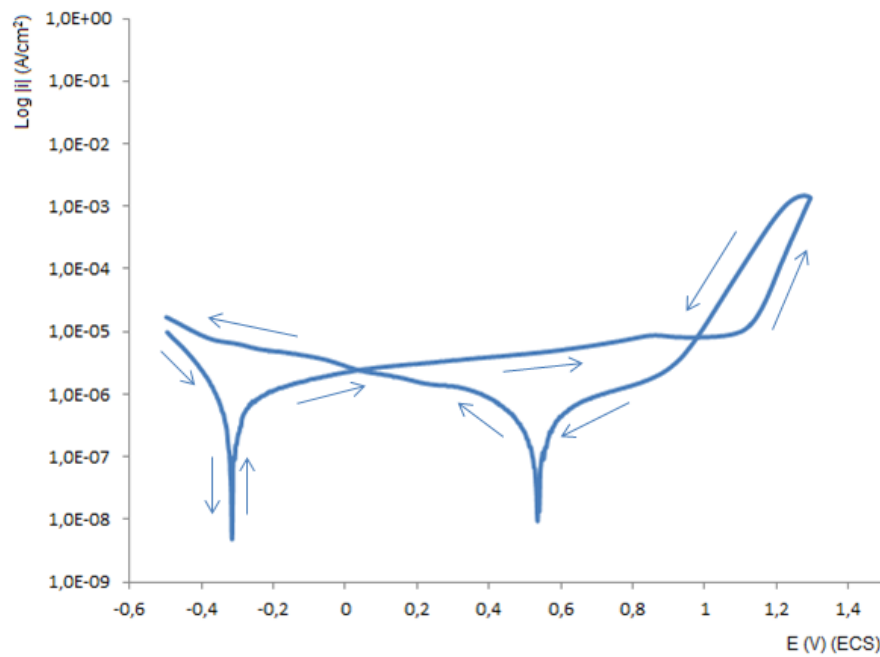


Figura 7 – Curva de polarização experimental típica do comportamento eletroquímico das várias zonas sobre o aço duplex UNS S82441 em solução 3,5% NaCl.

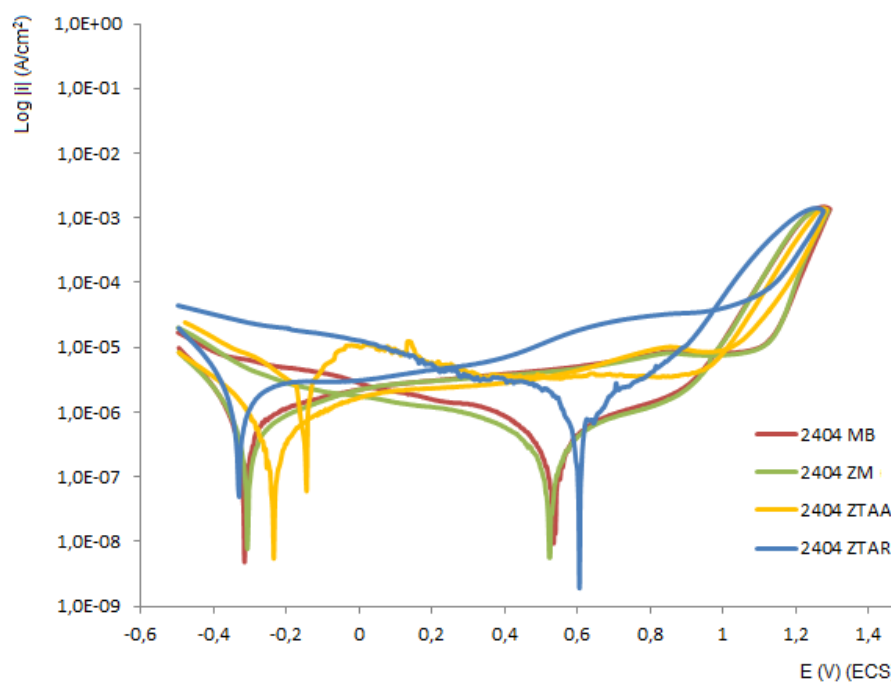


Figura 8 - Curvas de polarização cíclica das quatro regiões do aço inoxidável duplex UNS 82441 em solução 3,5% NaCl (MB, ZM, ZTA-LA e ZTA-LR).

Foi observado para as quatro zonas testadas, aumento da densidade de corrente em potenciais de aproximadamente 1,2 V (ECS). Para avaliar se de fato ocorreu ataque localizado ou evolução de oxigênio, foi realizada observação visual da superfície da amostra. Não foram

observados pites, nem a olho desarmado, nem com o auxílio de microscópio óptico, o que sugere que o aumento da densidade de corrente deve ter sido causado pela evolução de oxigênio e não pela formação de pites. Estes resultados mostram uma muito alta resistência à corrosão localizada de todas as zonas ensaiadas. A evolução de oxigênio é um fenômeno típico de ocorrência em aços inoxidáveis austeníticos e duplex em meios contendo cloreto. A literatura indica que o oxigênio pode começar a se desprender em potenciais a partir de 1 V (ECS), sendo este fenômeno responsável por este aumento de corrente (12-13). Considerando que não ocorreu quebra do filme passivo, os potenciais onde ocorre o cruzamento entre a região passiva e a curva reversa não serão considerados potenciais de repassivação.

Com base nos ensaios realizados, foram observadas mudanças microestruturais decorrentes do processo *FSW*, no que se refere à forma e tamanho de grão. O processo *FSW* mantém o balanceamento das fases ferrita/austenita bem equilibrado. Essas mudanças porém, não causaram diminuição da resistência à corrosão localizada, visto que em nenhuma das zonas testadas ocorreu quebra do filme passivo.

Conclusões

Os resultados deste trabalho permitem concluir que o processo de soldagem *FSW* da liga UNS S82441 não alterou a relação equilibrada entre as fases ferrita/austenita observada para o metal base, nas várias zonas analisadas. Permitem concluir também que a resistência à corrosão localizada do aço duplex não foi alterada pelo processo *FSW*, apesar de se identificar pequenas alterações no tamanho e morfologia dos grãos em consequência deste processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa e Energia de Materiais (CNPEM) pelo fornecimento da liga UNS S82441 e pela execução da soldagem pelo processo *FSW*.

Referências bibliográficas

- (1) TWI. Wayne M. Thomas, Edward D. Nicholas, James C. Needham, Michael G. Murch, Peter Temple-Smith, Christopher J. Dawes. Friction welding. US 5460317 A. 27 nov. 1992, 24 out. 1995.
- (2) MAGNANI, M.; TERADA, M.; LINO, A. O.; TALLO, V. P.; FONSECA, E. B.; SANTOS, T. F. A.; RAMIREZ, A. J. *Microstructural and electrochemical characterization of friction stir welded duplex stainless steels. International Journal of Electrochemical Science*, v. 9, p. 2966-2977, 2014.
- (3) SANTOS, T. F. A. **Avaliação microestrutural e de desempenho de juntas soldadas de aços inoxidáveis duplex por atrito com pino não consumível**. Campinas: UNICAMP, 2012. 189 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- (4) ALVAREZ, T. R.; PAVARINO, M. R. C.; SOUZA, G. C.; PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FERREIRA, M. L. R.; CARDOTE FILHO, I. Influência da temperatura interpasse nas propriedades do aço inoxidável duplex durante a soldagem pelo processo a arco submerso. *Soldagem & Inspeção*, v. 19, n. 2, p. 114-124, 2014.

-
- (5) BORSATO, K. S. **Caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas de chapas espessas de aço inoxidável duplex UNS 31803, submetido a ciclos térmicos de soldagem**. Florianópolis: UFSC, 2001. 153 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
 - (6) NUNES, E. B.; ALVES JUNIOR, F. N.; MIRANDA, H. C.; FARIAS, J. P.; ABREU, H. F. G.; SILVA, C. C.; MOTTA, M. F. Efeito da energia de soldagem sobre a microestrutura e propriedades mecânicas da zona afetada pelo calor de juntas de aço inoxidável duplex. **Soldagem & Inspeção**, v. 16, n. 3, p. 223-231, 2011.
 - (7) SOUZA, C. S.; LINS, V. F. C.; SILVEIRA, D. M.; COSTA, C. G. F.; CARDOSO JR., R.; CAMPOS, F. R.; BRACARENSE, A. Q. Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas de aços inoxidáveis lean duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW - Parte II: resistência à corrosão. **Soldagem & Inspeção**, v. 18, n. 3, p. 257-267, 2013.
 - (8) AYUSSO, V. H.; TERADA, M.; PEREIRA, V. F.; TOMACHUK, C. R.; ROSSI, J. L.; RAMIREZ, A. J.; COSTA, I. Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável lean duplex UNS 32304 soldado por atrito com pino não consumível. In: 21º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Cuiabá, 9-13 de novembro, 2014. **Anais**. p. 5205-5212.
 - (9) FONSECA, E. B. **Simulação física do processo de soldagem por atrito com pino não consumível do aço inoxidável duplex UNS S32205**. Campinas: UNICAMP, 2013. 92 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
 - (10) ALVAREZ-ARMAS, I. *Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys*. **Recent Patents on Mechanical Engineering 2008**, n. 1, p. 51-57, 2008.
 - (11) MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. São Paulo: USP, 2001. 181 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
 - (12) DE MICHELI, L. **Estudo comparativo da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis austeníticos 254, 316 e 304 em meios de cloreto**. São Paulo: USP, 1994. 124 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências - Área: Físico-Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
 - (13) PEREIRA, E. A. **Avaliação da resistência a corrosão por pites de aços inoxidáveis austeníticos e austeno-ferríticos em água do mar com diferentes concentrações de íons cloreto presença de CO₂ e temperaturas de 25 e 80°C**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2010. 153 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

* * *