Caracterização microestrutural de junta soldada por atrito com pino do aço inoxidável supermartensítico 12Cr-6Ni-2Mo-0,13Ti

Microstructural characterization of friction stir welded of 12Cr-6Ni-2Mo-0.13Ti supermartensitic stainless steel

Julián D. Escobar Mestrando em Engenharia Mecânica – FEM/Unicamp Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano/CNPEM

Antonio J. Ramirez Dr., Pesquisador do Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano/CNPEM Dr., Professor do Departamento de Materiais da FEM/UNICAMP

Paulo R. Mei

Dr., Professor do Departamento de Materiais da FEM/UNICAMP

Resumo: Neste trabalho, foram estudadas as mudanças microestruturais e a formação de defeitos resultantes da soldagem por atrito com pino não consumível (SAPNC) do aço inoxidável supermartensítico com 11,9 Cr - 5,8 Ni - 1,9 Mo - 0,013 C - 0,013 N - 0,13 Ti - 0,038 V (% massa). A soldagem de chapas de 500 x 100 x 18 mm previamente temperadas ao ar foi realizada utilizando frequência de rotação da ferramenta de 300 rpm, velocidade de avanço de 100 mm.min⁻¹ e força normal de 38 kN. Foi empregada ferramenta de compósito de nitreto de boro cúbico policristalino com matriz metálica 40%-vol. de liga de tungstênio-rênio (25% Re) na forma de pino cônico com rosca, medindo 9,5 mm de comprimento e ombro convexo de 25 mm de diâmetro e com rosca. Medidas de microdureza, difração de raios-X e microscopias ótica e de varredura foram usadas para estudar as modificações microestruturais resultantes de um único cordão na junta estudada. O material como recebido mostrou uma microestrutura martensítica com 301 ± 6 HV_{0.2/15}. A zona misturada superior apresentou martensita em blocos, similar à do metal base, com dureza máxima no lado de avanço de 361 ± 5 HV_{0.2/15}. Não foi encontrada evidência da presença de austenita no metal base nem no cordão de solda. Foi reportado um progressivo refinamento de grão desde a superfície até a raiz do cordão de solda, onde foram observados grãos inferiores a 1 µm.

<u>Palavras-chave:</u> soldagem por atrito com pino não consumível, austenita retida, aço inoxidável supermartensítico

Abstract: The microstructural changes and defect formation as a result of friction stir welding (FSW) of an air-quenched 11.9Cr / 5.8Ni / 1.9Mo / 0.0013C / 0.13Ti and 0.038V supermartensitic stainless steel (SMSS) were studied. Plates with $500 \times 100 \times 18$ mm were welded using spindle speed of 300 rpm, welding speed of 100 mm.min⁻¹, and normal force of 38 kN. A composite PCBN tool with a 40%-vol. metallic matrix of W-Re (25% Re) with 9.5-mm-long threaded conical pin and 25-mm-diameter convex threaded shoulder was used during the welding process. Microhardness, X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy were used to study the microstructural modifications due to the effect of a single welding bead at the designed joint. The as-received material showed a martensitic microstructure with $301\pm 6HV_{0.2/15}$. The stirred material showed lath martensite, similar to that of the base material, with a maximum hardness at the advancing side of $361\pm 5HV_{0.2/15}$. No evidence of the presence of austenite was found at the base metal, or at the nugget zone. A grain size refinement from the top through the bottom of the welds was achieved, showing grain sizes as low as 1 μ m.

Keywords: friction stir welding, retained austenite, supermartensitic stainless steel

1. Introdução

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) são baseados principalmente em ferro, cromo, níquel e molibdênio, com teores de carbono e nitrogênio inferiores a 0,03%, e com pequenas adições de elementos estabilizadores como, nióbio, vanádio e especialmente titânio. Estes elementos decrescem os teores de C e N em solução sólida, dificultando a formação de carbonitretros de Cr e Mo (CARROUGE, 2003; ENERHAUG, 2002; LANGE, 2004, RAMIREZ, 2007; WOOLLIN, 2007). Tanto a resistência mecânica quanto à corrosão dos AISM são altamente dependentes da distribuição e da quantidade de fases, tais como martensita e martensita revenida, ferrita delta, austenita retida e carbonetos, as quais são obtidas após tratamentos térmicos e termomecânicos (BILMES, 2001;KARLSEN, 2008;SILVA, 2011). Usualmente, os processos de soldagem mais utilizados para unir essa classe de aços são MIG, TIG, eletrodo revestido, arame revestido e soldagem a laser, sendo os primeiros quatro os mais comuns e práticos durante as aplicações em campo. Procedimentos errados de soldagem produzem elevadas durezas na junta soldada, especialmente nas zonas termicamente afetadas, aumentando a vulnerabilidade à corrosão sob tensão. A norma ISO 15156-3 (2010), utilizada na indústria de petróleo e gás, recomenda uma dureza máxima de 27 HRC (279 HV), na condição de fornecimento, para metais empregados em ambientes que contêm H₂S. Já no caso da junta soldada, a dureza não deve exceder os requerimentos da National Association Engineers ofCorrosion (NACE) de 23 HRC (253 HV) (RAMIREZ, 2007), o que na prática é impossível de se atingir sem o uso de revenimentos intercríticos prolongados após soldagem.

Soldagem por atrito com pino não consumível (SAPNC) é um processo termomecânico no estado sólido que submete o material a uma deformação plástica severa e localizada em temperaturas inferiores ao seu ponto de fusão, produzindo uma microestrutura refinada composta por grãos recristalizados (CHABOK, 2011; MA, 2008). Durante a soldagem, uma ferramenta rotativa é inserida na peça a ser soldada e após um pequeno tempo de permanência, esta começa a se deslocar ao longo da interface entre as peças, formando a junta soldada. A ferramenta gera calor por atrito e por deformação, o que amolece o material, que passa a ser deformado mecanicamente ao redor da ferramenta. O movimento rotativo e translacional da ferramenta durante a soldagem gera uma zona processada assimétrica em relação à direção da solda. O lado da zona onde o movimento rotativo da ferramenta coincide com a direção de soldagem é chamado de lado de avanço (LA); o lado oposto é dito lado de retrocesso (LR) (MISHRA, 2007).

A soldagem por atrito destes aços tem sido pouco estudada até hoje, sendo as contribuições de Rovera (2007) sobre soldagem por atrito radial, e de Steel (2005) sobre SAPNC as mais importantes publicações a respeito. Devido às menores temperaturas atingidas nos processos de soldagem por SAPNC, é possível diminuir os efeitos nocivos da microestrutura na condição soldada, a retenção de ferrita delta e o crescimento excessivo de grão nas ZTA. Neste trabalho, foi estudado o efeito de um cordão de solda produzido por SAPNC sobre a microestrutura e a dureza das zonas misturada e termicamente afetadas de um aço inoxidável supermartensítico temperado ao ar sem a presença de austenita retida.

2. Procedimento experimental

A composição química do aço inoxidável supermartensítico utilizado neste trabalho foi fornecida pela Villares Metals[©] e é apresentada na Tabela 1. O aço inoxidável supermartensítico foi recebido em estado temperado ao ar, sem revenimento e apresentou microestrutura de placas de martensita de baixo carbono com pequena fração de carbonetos, principalmente do tipo Ti(C, N).

ſ	С	N	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	V	Р	S
	0,013	0,013	0,47	0,25	11,94	5,86	1,96	0,10	0,130	0,038	0,019	0,001

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço inoxidável supermartensítico estudado.

O processo de SAPNC foi utilizado para unir chapas de 500 x 100 x 18 mm. As juntas soldadas foram produzidas em máquina da $TTI^{\text{®}}$ do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, dedicada à soldagem por atrito, que permite usar os módulos de controle de posição e de força. O processo de soldagem foi feito na direção paralela à laminação das chapas empregando uma ferramenta de compósito de nitreto de boro cúbico policristalino com matriz metálica 40%-vol. de liga de tungstênio-rênio (25% Re) na forma de pino cônico com rosca, medindo 9,5 mm de comprimento e ombro convexo de 25 mm de diâmetro e com rosca. Os parâmetros utilizados foram frequênciade rotação da ferramenta de 300 rpm, velocidade de avanço de 100 mm.min⁻¹ e força normal de 38 kN (sistema de controle de força). Durante a soldagem, a ferramenta foi protegida contra degradação química por uma atmosfera de argônio criada com um fluxo constante de 1,68 m³.h⁻¹. Devido à espessura das chapas soldadas, seriam necessários dois passes para obtenção de uma junta consolidada. Porém, somente o primeiro cordão foi realizado de forma a isolar seu efeito sobre a microestrutura e a dureza da liga.

A junta soldada foi preparada para microscopia ótica e eletrônica de varredura utilizando lixas de granulometria 220 a 2400 e polimento com pasta de diamante de 1 µm. Para revelar a microsestrutura, foi empregado o reagente Villela, durante 60 a 90 segundos a 25°C. Para a análise metalográfica, foram utilizados microscópio ótico Olympus dotado de câmera digital PAXCam e microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 650FEG. A presença de austenita retida antes e após soldagem foi investigada utilizando difratômetro Panalitical X'pert Pro, com radiação de Co K_a e operando a 40 kV e 45 mA. Os difratogramas foram gerados na faixa de 20 entre 40° e 130°. As amostras para difração foram preparadas até polimento metalográfico, retirando as camadas superficiais de deformação, devido à instabilidade mecânica da austenita retida (BILMES, 2001; CARROUGE, 2003; KARLSEN,2008). O tamanho do passo utilizado foi de 0,019°(20) e o tempo de permanência foi de 941,7 s. O mapa de microdureza Vickers foi obtido em microdurômetro LECO, aplicando em cada ponto uma carga de 200g durante 15seguntos, até completar 45 x 110 pontos, espaçados de 200 µm.

3. Resultados

3.1 Caracterização microestrutural do cordão de solda e microdureza

A microestrutura da região processada pode ser classificada em três diferentes zonas, incluindo o metal de base (MB), que não é afetado pelo processo, a zona termicamente afetada (ZTA) e a zona misturada (ZM). Adicionalmente, essas zonas podem mostrar características diferentes no lado de avanço (LA) e no lado de retrocesso (LR), pois este tipo de soldagem produz uma distribuição assimétrica de atrito e de deformação nas juntas soldadas (MISHRA, 2007). A zona termomecanicamente afetada (ZTMA) não foi observada devido à transformação alotrópica da austenita para martensita entre 620 e 850°C, o que apaga a deformação e produz uma microestrutura de martensita em blocos equiaxiais. A Figura 1 mostra a caracterização microestrutural da junta soldada. Como pode ser visto na Figura 1.e, o metal de base é formado por blocos de martensita e carbonetos do tipo Ti(C,N), com composição 93 Ti - 2Cr - 5Fe (% em massa), de acordo com análise por EDS. O tamanho médio de grão austenítico prévio era de 10 µm e o tamanho médio dos carbonitretos de titânio era equivalente a 2 µm, os quais se encontram finamente dispersos na matriz martensítica. As Figuras 1.b e 1.c mostram diferentes regiões da ZM, onde é possível observar que ocorre um refinamento de grão desde a superfície até a raiz da junta soldada. Devido à geometria do pino da ferramenta, a raiz do cordão sofre agitação em uma área menor, gerando uma microestrutura mais recristalizada e fina. É possível observar que os grãos atingem tamanhos menores que os carbonitretos iniciais (Figuras 1.c e 1.f) e que a geometria acicular se perde, gerando grãos martensíticos com morfologia equiaxial dos grãos austeníticos prévios. Análises em equipamento de difração de raios-X confirmaram que nesta região, independentemente da sua morfologia austenítica, a microestrutura corresponde à célula unitária CCC da martensita de baixo carbono (Figura 4).



Figura 1. a) Macrografia da junta soldada por SAPNC do aço inoxidável supermartensítico e micrografias: b) da zona misturada superior, c) da zona misturada raiz, d) da interface lado de avanço, e) do metal de base, f) das linhas de fluxo do material na raiz da zona misturada. Detalhes: g) da linha de fluxo da figura f) e h) da interface na figura d). M: Martensita, Ti(C,N): Carbonitretos de titânio. MEV, ataque Villela.

A Figura 2 apresenta um mapa de microdureza feito a partir de um corte transversal ao cordão de SAPNC. Como era de se esperar, a máxima dureza foi atingida no lado de avanço, mostrando valores de até 361 ± 5 HV_{0.2/15}. Esses valores são coincidentes com as zonas onde as linhas de fluxo de material são evidenciadas, que correspondem às zonas de maior refinamento de grão e com a presença de partículas nanométricas, como mostradas nas Figuras 1.a e 1.f. O lado de avanço usualmente atinge maiores níveis de deformação e temperaturas durante a soldagem por atrito, o que gera um maior potencial de recristalização e, portanto, um refinamento de grão mais severo (SAEID, 2008; SATO, 2005). A zona misturada apresentou dureza ligeiramente superior à do metal base. Isto ocorre porque, para ambos os casos, a microestrutura consiste em martensita em blocos, produzida mediante um processo de austenitização e posterior resfriamento em ar. Já na ZTA, a diminuição da dureza é causada pelo revenimento intercrítico e subcrítico. A dureza

do metal soldado foi ligeiramente maior comparada com as encontradas para processos de soldagem a arco elétrico (CARROUGE, 2003; ENERHAUG, 2002; RAMIREZ, 2007; WOOLLIN, 2007), principalmente devido à diminuição do tamanho de grão atingido pelo processo em estado sólido. Não obstante, as zonas termicamente afetadas mostraram diferenças importantes, evidenciando um decaimento progressivo até um valor mínimo de 250 HV no final da ZTA, o que pode aumentar a resistência à corrosão sob tensão nesta zona (WOOLLIN, 2007). Finalmente, fora da ZTA pode ser encontrada martensita não revenida, elevando novamente a dureza.



Figura 2. Mapa de microdureza da junta soldada por SAPNC do aço inoxidável supermartensítico 12Cr-6Ni-2Mo-0,13Ti.

A Figura 1.f mostra um detalhe da microestrutura encontrada nas linhas de fluxo que aparecem mais claras na Figura 1.a, perto da interface com o lado de avanço. Nestas linhas, pode ser visto o maior refinamento encontrado nas diferentes zonas do cordão, evidenciando grãos de, aproximadamente, 1 µm. Nesta zona, não foi observada a presença de grandes partículas de Ti(C,N), mas é possível observar refinamento de partículas de geometria semelhante, como mostrado na Figura 1.g, possivelmente devido à ação da alta deformação que produz uma quebra dos carbonitretos, e da alta temperatura que os dissolve novamente na matriz martensítica em temperaturas acima de 1100°C (BILMES, 2001; CARROUGE, 2003; SILVA, 2011). Já no lado de avanço, na interface com a ZTA (Figura 1.c), é possível observar também um refinamento microestrutural, além de alguns defeitos de soldagem. Devido às condições termomecânicas atingidas no lado de avanço das juntas soldadas por SAPNC, esta zona tem a maior probabilidade de apresentar defeitos de preenchimento por falta de fluxo adequado de material. A Figura 1.h mostra o detalhe dos defeitos do lado de avanço, evidenciando uma geometria correspondente à da morfologia das partículas de Ti(C,N) mostradas no metal de base. Os parâmetros mais adequados para se obter juntas soldadas livres de defeitos estão sendo desenvolvidos atualmente.



Figura 3. Detalhe das zonas termicamente afetadas do aço inoxidável supermartensítico 12Cr-6Ni-2Mo-0,13Ti soldado por SAPNC. a) Lado de avanço, e suas respectivas regiões: b) zona misturada, c) de granulação fina martensitica, d) de granulação grosseira e martensita revenida. e) Lado de retrocesso e suas respectivas regiões: f) metal de base, g) de granulação grosseira e martensita revenida, h) de granulação fina e mistura de martensita e martensita revenida.GF: Granulação fina, GG: Granulação grosseira, M: Martensita, M': Martensita revenida, Ti(C,N): Carbonitretos de titânio. MO, ataque Villela.

3.2 Caracterização microestrutural das zonas termicamente afetadas

As zonas termicamente afetadas indicadas por Z1 e Z2 na Figura 1.a foram caracterizadas microestruturalmente desde a ZM até a região de dureza mínima de 250 HV, mostrada na Figura 2. Pode ser observado nas Figuras 3.a e 3.b que, para ambos os casos, as ZTA possuem uma faixa mais clara de granulação fina perto da interface com a zona misturada e um escurecimento progressivo, acompanhado de crescimento de grão, até o metal de base. Como mostrado na Figura 3.c, a faixa clara está composta de blocos de martensita e carbonitretos, semelhante à zona misturada (Figura 3.b), inclusive mais finos que o metal de base mostrado na Figura 3.f. Essa zona corresponde à transformação completa entre as temperaturas Ac3 e Ac4. No entanto, a microestrutura das ZTA muda para martensita revenida à medida que se afasta da zona misturada devido ao ciclo térmico intercrítico e subcrítico atingido durante a soldagem. Pode ser observada uma morfologia acicular, com tamanho de grão crescente e menor dureza em direção ao metal de base (Figuras 3.c, 3.d, 3.h e 3.h). Como esperado, as microestruturas mais revenidas, perto do metal de base, mostraram a maior queda de dureza.

3.3 Caracterização por difração de raios-X da zona processada.

Três diferentes pontos foram estudados com difração de raios-X para se determinar as fases presentes após a soldagem. As medidas foram feitas no metal base, na parte da zona misturada e na parte inferior do mesmo, a qual possui morfologia austenítica sem evidência de acicularidade. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 4. Para este tipo de aço, são esperados picos nas famílias de planos {110}, {200}, {211}, {220} de martensita de baixo carbono com estrutura CCC, e os planos {111}, {200}, {220}, {311}, {222} de austenita retida com estrutura CFC. Tanto antes do processo de soldagem quanto depois, não foram encontrados picos austeníticos devido ao ciclo térmico ao qual o material foi submetido. Apenas revenimentos prolongados na zona intercrítica entre Ac1 e Ac3 produzem as condições necessárias para estabilizar esta fase na temperatura ambiente (BILMES, 2001; KARLSEN, 2008; SILVA, 2011; WOOLLIN, 2007). Portanto, o processo de SAPNC não gera as condições cinéticas de transformação para a geração e retenção de austenita após a soldagem, mesmo na ZTA. É possível observar uma mudança de intensidade de difração principalmente no pico {110}, evidenciando um efeito de geração de algum tipo de orientação preferencial. Este efeito está sendo estudado atualmente pelos pesquisadores.



Figura 4. Difratogramas obtidos para o metal de base, para a zona misturada inferior e para a zona misturada superior de uma liga de aço inoxidável supermartensítico soldada por SAPNC. Todos os picos correspondem à difração de martensita CCC.

4. Conclusões

Em relação à soldagem por atrito com pino não consumível (SAPNC) do aço inoxidável supermartensítico 12 Cr - 6 Ni - 2 Mo - 0,13 Ti na forma de chapas previamente temperadas ao ar, conclui-se que:

- Na região superior da zona misturada foi encontrada uma microestrutura de blocos de martensita e partículas de Ti(C,N) finamente dispersos, com tamanhos de grão e de partículas semelhante aos do metal base, de 10 μ m e 2 μ m respectivamente. Já na raiz, a martensita foi refinada até atingir tamanhos de grão de, aproximadamente, 1 μ m com morfologia equiaxial de grão austenítico prévio, sendo que as partículas de Ti(C, N) apresentavam diâmetros menores que 2 μ m.

- A dureza média da parte superior da zona misturada foi ligeiramente maior $(320 \pm 7 \text{ HV}_{0.2/15})$ que aquela do metal de base $(301 \pm 6 \text{ HV}_{0.2/15})$ devido ao processo de recristalização dinâmica e à formação de martensita virgem. O pico máximo de dureza de $361 \pm 5 \text{ HV}_{0.2/15}$ foi encontrado no lado de avanço dentro da zona misturada. Finalmente, a ZTA, apresentou diminuição progressiva da dureza, diferentemente das juntas soldadas a arco. De fato, as menores durezas das ZTA foram

encontradas nas zonas mais afastadas da zona misturada devido à presença de martensita revenida pelo ciclo térmico.

- Não foi encontrada austenita retida no metal de base, no cordão de solda nem nas ZTA após SAPNC devido a essa fase ser estabilizada e retida apenas em temperaturas intercríticas, próximas a Ac1 e durante tempos maiores do que aqueles envolvidos no ciclo térmico da SAPNC.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CPM/LNNano/CNPEM pelo suporte técnico e infraestrutura durante os trabalhos de microscopia eletrônica e de soldagem, à Villares Metals S.A. pela doação das chapas, à CAPES pela bolsa concedida e à Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM/Unicamp) pelo suporte ao mestrado do aluno Julián David Escobar Atehortúa.

Referências

- ANSI/NACE/MR0175/ISO15156-3.Petroleum and natural gas industries Materials for use in H2Scontaining environments in oil and gas production.NACE International. 2010.
- BILMES, P.D. et al. Characteristics and Effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals, Materials Characterization, v. 46, p.285-296, 2001.
- CARROUGE, D.;BHADESHIA, H. K. D. H.; WOOLIN, P.Microstructural change in high temperature HAZ of low carbon weldable13Cr martensitic stainless steels, **Stainless Steel World Conference**, p. 16–23,2003.
- CHABOK,A.; DEHGHANI,K. Dependence of Zener parameter on the Nanograins Formed During Friction Stir Processing of Interstitial Free Steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, p. 4325– 4330, 2011.
- ENERHAUG, J.A **Study of Localized Corrosion in Super Martensitic Stainless Steel Weldments**.2002. Tese (Doutorado) -The Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Noruega.
- KARLSEN,M. et al. SEM/EBSD Based in Situ Studies of Deformation Induced Phase Transformations in Supermartensitic Stainless Steels, Materials Science and Technology, v. 24, Pag 64-72, 2008.
- LANGE,H. et al. Material Selection of Weldable Super Martensitic Stainless Steel for Linepipe Materials.SINTEF Materials and Chemistry.Marintek, Agosto, 2004.
- MA,Z. Y. et al. Microstructure Refinment and Property Enhancement of Cast Light Alloys via Friction Stir Processing, ScriptaMaterialia, v. 58, p. 361-366, 2008.
- MISHRA,R.S; MAHONEY, M.V. Friction Stir Welding and Processing. Ohio, ASM International, p. 360, 2007.
- RAMIREZ, J.E. Weldability Evaluation of Supermartensitic Stainless Pipe Steels. Welding Research, v. 86, Maio 2007.
- ROVERA, C. Avaliação Eletroquímica de Juntas Soldadas por Fricção Radial de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.
- SAEID, T. et al. Effect of Friction Stir Welding Speed on the Microstructure and Mechanical Properties of a Duplex Stainless Steel, Materials Science and Engineering: A,v.496, p.262–268,2008.
- SATO, Y.S. Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welded SAF 2507 Super Duplex Stainless Steel, **Materials Science and Engineering A**, v. 397, p.376-384, 2005.
- SILVA, G.F. et al. Influence of Heat Treatments on Toughness and Sensitization of a Ti-alloyed SupermartensiticTainless Steel, **Journal of Material Science**, v.46, p. 7737-7744, 2011.
- STEEL, R. J.et al. Friction Stir Welding of 12Cr-7Ni-2Mo Supermartensitic Stainless Steel. Stainless Steel World Conference, P5039.4, 2005.
- WOOLLIN,P. Welding Supermartensitic Stainless Steels for Corrosive Service. Stainless Steel World Conference, Maastricht, Holanda, 6-8 novembro, 2007.

Endereço:DEMA/FEM/UNICAMP, CEP 13089-970, Rua Mendeleiev, s/n - Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Barão Geraldo, Campinas, São Paulo, Brasil.

Email:juliandescobar@gmail.com, jdescoba01@fem.unicamp.br