

Correlação entre a Resistência à Corrosão e as Tensões Residuais de um Aço Inoxidável Lean Duplex UNS S32304 Tratado Termicamente.

Merlo, P. P.¹; Milagre, M. X.¹; Machado, C.S.C.¹; Macêdo M. C. S.¹; Orlando, M. T. D.¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil

Abstract

O aço inoxidável lean duplex UNS S32304, objeto de estudo deste trabalho, apresenta um custo inferior em relação a outros AID devido à substituição parcial do níquel por nitrogênio como elemento estabilizador de austenita. Tratamentos térmicos podem promover a precipitação de fases secundárias nos AID, resultando no empobrecimento em cromo nas regiões adjacentes aos precipitados. Tal fenômeno é conhecido como sensitização e é prejudicial à resistência à corrosão localizada do material. Neste trabalho, amostras do aço UNS S32304 foram tratadas termicamente por 8 horas na temperatura de 475°C e resfriadas sob duas condições, ao ar e na água do mar. Para avaliar a resistência à corrosão foram realizados ensaios DL-EPR nas amostras como recebida pelo fabricante e tratadas, e os resultados foram correlacionados com os dados de tensão residual em cada amostra, obtidas por difração de raios x. Foi medida a microdureza Vickers com auxílio de microdurômetro.

Palavras chaves: aços inoxidáveis duplex, resistência à corrosão, tensão residual.

1. Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) apresentam microestrutura constituída por um balanço entre as fases ferrita (CCC) e austenita (CFC) em frações volumétricas aproximadamente iguais. A austenita confere elevada resistência mecânica e à corrosão sob tensão, enquanto a ferrita contribui com uma boa ductilidade e resistência à corrosão em geral. Esse material é amplamente empregado na indústria petroquímica, de papel e celulose e na construção civil [1].

Em sua fabricação, após o processo termo-mecânico de laminação e tratamento térmico de solubilização para obtenção da estrutura bifásica, tensões residuais podem ser impostas no material, as quais tendem prejudicar as propriedades mecânicas [2].

O emprego de tratamentos térmicos pode também promover a precipitação de fases secundárias nos AID, resultando no empobrecimento em cromo nas regiões adjacentes aos precipitados. Tal fenômeno é conhecido como sensitização e é prejudicial à resistência à corrosão localizada do material [3].

O estudo de como as variações de tensões residuais se correlacionam com as propriedades corrosivas dos metais torna-se importante para que falhas prematuras sejam evitadas [4].

2. Materiais e Métodos

Foram utilizadas tiras de aço inoxidável duplex UNS S32304, fabricadas por processo de laminação a quente seguido de tratamento térmico de solubilização a 1038°C. As tiras foram cortadas em máquina de corte automática e apresentaram as dimensões finais de 72x72x1,8 mm.

As amostras foram tratadas termicamente em forno tipo mufla programável, a 475°C sob uma atmosfera ambiente com tempo de 8 horas e resfriadas ao ar e água do mar (maior severidade). As amostras foram classificadas conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Características das amostras

| Amostras | Características |
|----------|-------------------------------|
| CR | Como recebida pelo fabricante |
| 475 AR | Resfriada ao ar |
| 475 ÁGUA | Resfriada à água do mar |

A superfície das amostras foi preparada com desbaste eletroquímico, conforme a norma ASTM-E1558 [4], para remoção da camada de óxidos formada. Utilizou-se solução de H₂SO₄ 25% por 10 minutos para a amostra do grupo CR e 20 minutos para as amostras do grupo 475. Para as medidas de tensão residual foi utilizado um difratômetro de raios-x, da marca Rigaku, numa geometria Bragg-Brentano e radiação CuK_α (λ = 1,5419). Foi acompanhado o comportamento do pico 420 da fase austenítica, conforme a norma SAE HS-784. A amostra foi fixada na posição φ=0° que representa a direção paralela a direção de laminação. As tensões residuais foram calculadas pelo método do sen²ψ. Para a determinação da posição 2θ do pico analisado utilizou-se o método de localização em função da intensidade por meio da função matemática Pearson7A com o auxílio do programa gráfico FityK. Para esta análise, o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson utilizados foram E = 190 GPa e ν = 0,305, respectivamente[2,5].

O ensaio de microdureza foi realizado utilizando-se um microdurômetro (Pantec modelo HDX-1000TM) e o penetrador tipo Vickers, com carga de 10 kgf e duração de aplicação de 15s. Foram realizadas 15 indentações de maneira aleatória em cada fase da amostra, utilizando a face superior das amostras para realização das medidas, já que nessa região os grãos encontram-se maiores, facilitando a medida nas distintas fases. Os ataques químicos utilizados para revelar as fases foram: ataque eletrolítico 10N de KOH, 2,5 V por 5s e ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico 10%, a 6 V durante 20s [6].

As amostras foram embutidas em resina polimérica ligadas a um fio de cobre para fechar circuito com o potenciostato da marca Autolab Type III e lixadas até #600. Os ensaios de corrosão foram repetidos pelo menos três vezes em cada amostra e iniciados após o potencial de circuito aberto ter atingido um estado estacionário próximo ao tempo de 30 min. Após estabilização do potencial, foi iniciada a varredura na direção anódica a uma taxa de 1 mV_{SCE}.s⁻¹ até um potencial de 0,3 V_{SCE} e então a varredura foi invertida na direção catódica, mantendo-se a mesma taxa de varredura, até o potencial de circuito aberto. A solução consistiu de 2 M de H₂SO₄ + 0,01 M de KSCN. O grau de sensitização do material foi avaliado a partir da razão I_r/I_a onde I_a é a máxima corrente atingida na varredura anódica e I_r é a máxima corrente atingida na varredura no sentido catódico [7].

3. Resultados e Discussão

3.1 Tensão Residual

Gráficos deformação (ε_ψ) em função do sen²ψ foram construídos a partir dos difratogramas e os valores de tensão residual para cada condição analisada puderam ser calculados, como ilustrado na Figura 1. A partir destes resultados foi elaborado o gráfico da Figura 2, que representa as tensões residuais médias nas três amostras. O processo de laminação realizado em uma determinada direção com baixa penetração gera tensões residuais compressivas na superfície e trativas no interior do metal [5]. Após os tratamentos térmicos pode-se observar um relaxamento de tensões na fase austenítica, sendo esse efeito mais pronunciado para a amostra resfriada ao ar. Tal fato pode estar relacionado com a difusão dos elementos de liga, movimentação de defeitos, aumento do tamanho de grão e oxidação do material, os quais apresentaram um maior tempo para ocorrência na amostra 475 AR [8]. No que diz respeito à fase ferrítica, as tensões residuais compressivas foram aumentadas. Em tratamentos à temperatura de 475°C há previsão de precipitação da fase alfa linha (α') na matriz ferrítica, o que promoveria a introdução de tensões residuais compressivas, além daquelas geradas devido à expansão da austenita.

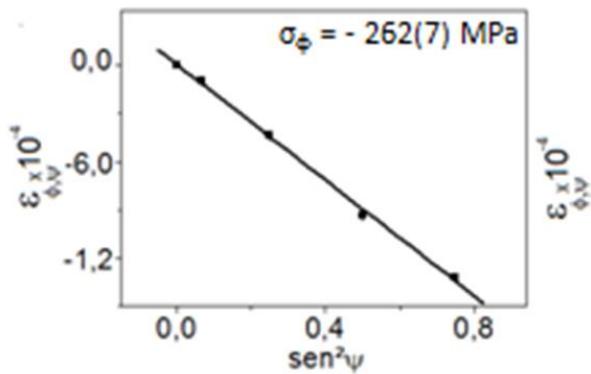


Figura 1: Deformação do pico 420 da fase austenita em função do $\text{sen}^2\psi$ para a amostra CR.

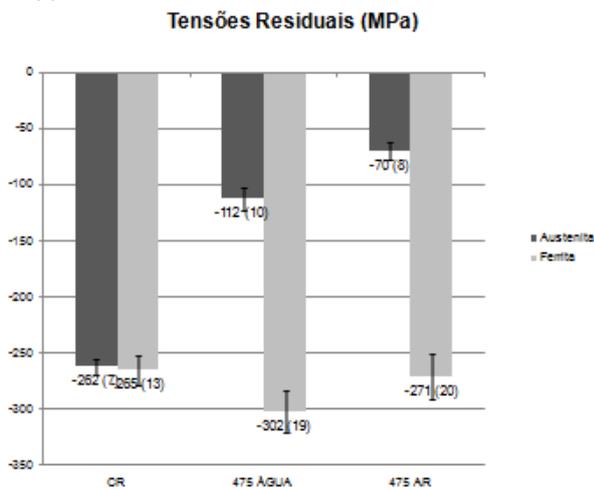


Figura 2: Tensões residuais médias calculadas para as três amostras.

3.2 Microdureza Vickers

Pela análise da Figura 3 concluí-se que após o tratamento térmico há um aumento na microdureza das amostras. Isso pode ser explicado também pela formação de α' . A diferença entre os parâmetros de rede entre α' e ferrita introduz tensões internas que prejudicam a mobilidade de discordâncias, o que resultaria em aumento da dureza da liga [10].

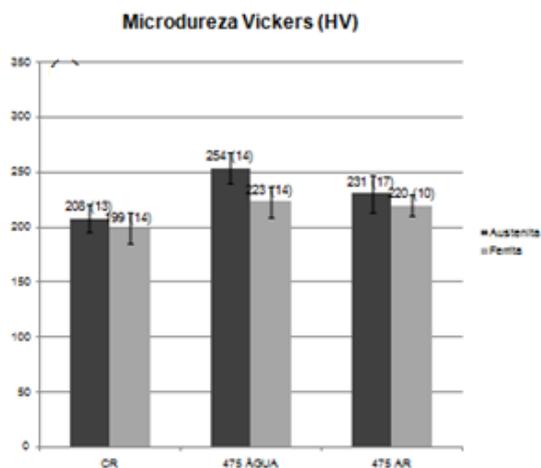


Figura 3: Resultado de microdureza Vickers para as 3 condições das amostras do aço UNS S32304

3.3 Ensaios DL-EPR

A Figura 4 ilustra o resultado do ensaio DL-EPR para as 3 amostras. O grau de sensitização das amostras foi obtido a partir da razão entre I_r (pico da corrente catódica) e I_a (pico da corrente anódica).

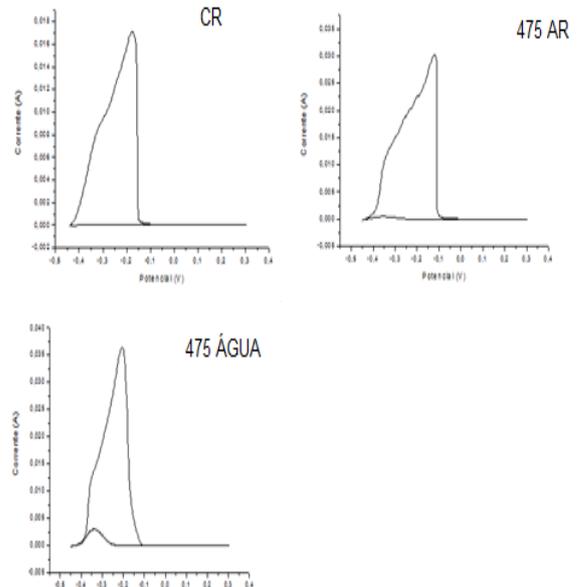


Figura 4: Resultados dos ensaios DL-EPR para as 3 amostras.

A Figura 5 mostra o grau de sensitização calculado. A fase α' é rica em cromo e sua precipitação acarreta na depleção deste elemento nas regiões adjacentes, o que é prejudicial para a resistência à corrosão, por isso é observada uma maior sensitização nas amostras tratadas [3,6]. A amostra 475 ÁGUA (meio de resfriamento mais severo) apresentou maior microdureza em ambas as fases, o que pode indicar, segundo a literatura, maior precipitação de α' , logo sua resistência à corrosão foi afetada em maior grau [9].

3.4 Relação entre tensão residual e resistência à corrosão

A Tabela 2 mostra a macrotensão calculada para as amostras em cada uma das condições, a partir das microtensões residuais.

Tabela 2: Macrotensões calculadas das amostras em MPa.

| Amostra | CR | 475 AR | 475 ÁGUA |
|-------------------|---------|-----------|----------|
| Macrotensão (MPa) | -265(1) | -184,1(2) | -159(2) |

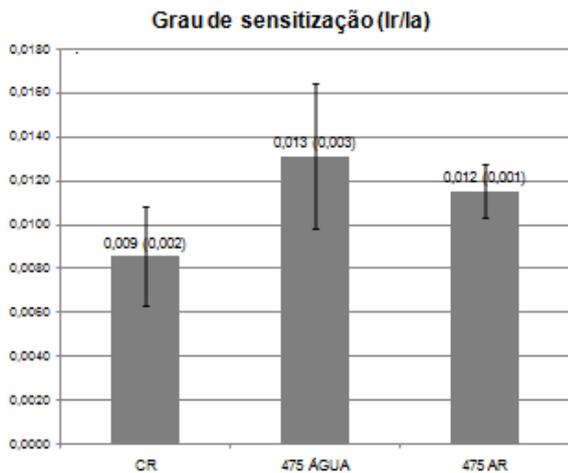


Figura 5: Graus de sensitização obtidos através do ensaio DL-EPR para as 3 amostras.

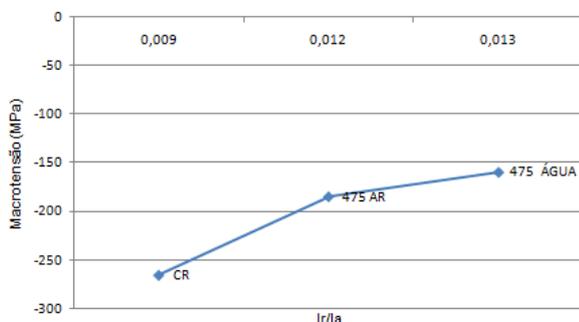


Figura 6: Correlação entre a macrotensão e o grau de sensitização.

Através da Figura 6 conclui-se que o aumento da macrotensão implica em diminuição do grau de sensitização da amostra. Um maior nível de tensões compressivas na liga pode ser benéfico para a estabilidade do filme passivo. A razão entre Cr/Fe na camada de óxido tende a aumentar com a elevação das tensões compressivas [10].

4. Conclusão

Tratamentos térmicos à temperatura de 475°C promovem a precipitação de fases deletérias e alteram o perfil de tensões residuais no aço inoxidável lean duplex. A formação da fase alfa linha pode explicar a elevação de microdureza e diminuição da resistência à corrosão do aço nessa faixa de temperatura. A relação entre a macrotensão e o grau de sensitização indica que tensões residuais compressivas favorecem a estabilidade da camada de óxido, conseqüentemente, auxilia a resistência à corrosão.

5. Referências

- [1] Gunn, RN. Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications. 3ª edição. Cambridge: Woodhead Publishing; 2003.
- [2] Withers, PJ; Bhadeshia HKDH. Residual stress part 2: nature and origins, Materials science and technology. 2011;17: 366-375.
- [3] Lo, K.H.; Shek, C.H.; Lai, J.K.L. Recent developments in stainless steel. Materials Science and Engineering, p. 39-104, 2009.
- [4] ASTM E1558. Standard guide for electrolytic polishing of metallographic specimens. ASTM International. 2009.
- [5] Dakhlaoui R.; Baczman A.; Brahamski C.; Wronski S.; Wierzbowski K.; Oliver EC. Effect of residual stresses on individual phase mechanical properties of austeno-ferritic duplex stainless steel. Acta Materialia. 2006; 54: 5027–5039.
- [6] ASTM E407-07. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International, 2011.
- [7] Tavares, S.S.M.; Terra, V.F.; De Lima Neto, P.; Matos, D.E. Corrosion Resistance Evaluation of the UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged at Low Temperatures (350 to 550°C) Using DLEPR tests. Journal of Materials Science. Vol. 40. 4025-4028, 2005.
- [8] Chiaverini V. Aços e ferros fundidos. 6ª edição. São Paulo: ABM; 1988.
- [9] Van Boven, G.; Chen, W.; Rogge, R. The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steels. Part I: Pitting and cracking occurrence. Acta Materialia. 2007, p. 29-42.
- [10] Baczmanski, A; et al. Examination of mechanical behavior of aged duplex steel using X-ray and neutron diffraction methods. Archives of metallurgy and materials.V.53.2008.
- [11] Vignal, V.; Delruea, O.; Heintz O.; Peultier, J. Influence of the passive film properties and residual stresses on the micro-electrochemical behavior of duplex stainless steels. Electrochimica Acta.2010.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPES pela bolsa de Mestrado, e aos técnicos e engenheiros responsáveis pelos laboratórios da Universidade Federal do Espírito Santo e Universidade Federal Fluminense utilizados neste trabalho.

