

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO A 475°C NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX PRODUZIDOS POR DIFERENTES PROCESSOS

João Vitor Silva Matias, jvsmatias@gmail.com¹

Allysson Rodrigues Teixeira Tavares, allyssontavares@gmail.com¹

Pedro Henrique Dias de Araújo, pedro.araujo@iff.edu.br¹

¹ Instituto Federal Fluminense campus São João da Barra – Núcleo de Ciência e Tecnologia dos Materiais – BR 356 - km 181 - Perigoso - São João da Barra/RJ – CEP 28200-000, São João da Barra/RJ, Brasil.

Resumo: Os aços inoxidáveis duplex (AID) são ligas Fe-Cr-Ni-Mo, com baixo teor de carbono, que apresentam uma favorável combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Estas características são atribuídas principalmente à microestrutura bifásica e refinada, típica destas ligas, composta de proporções semelhantes entre as fases ferrita e austenita. Por essa razão, os AID são amplamente utilizados em vários segmentos da indústria, especialmente em aplicações offshore, em equipamentos e tubulações. No entanto, os componentes feitos de AID podem apresentar um decréscimo das suas propriedades quando experimentam faixas de temperatura indesejáveis, devido a processos incorretos de fabricação. Podem se precipitar fases intermetálicas que provocam a fragilização e perda de resistência à corrosão. Este trabalho apresenta os efeitos do envelhecimento a 475°C, temperatura na qual a cinética de precipitação da fase alfa linha (α') é mais intensa, por diferentes tempos, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão localizada por pites de aços inoxidáveis duplex produzidos por diferentes processos de fabricação: fundição e trabalho mecânico (laminação). Os resultados mostram que as propriedades mecânicas, como tenacidade e dureza, são mais sensíveis ao envelhecimento, tendo sido afetadas já nas primeiras 4 horas de tratamento térmico. Não foi evidenciado queda de resistência à corrosão no aço trabalhado, mesmo após 12 horas de envelhecimento. Contudo, o AID fundido mostrou um comportamento semelhante somente até 8 horas de tratamento, evidenciando uma queda na resistência à corrosão nas amostras envelhecidas por 12 horas.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex, corrosão, envelhecimento, alfa linha, fragilização.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são ligas Fe-Cr-Ni-Mo com baixo teor de carbono, contendo até 0,30% em peso atômico de nitrogênio, que apresentam microestrutura bifásica composta por uma matriz ferrítica e pela fase austenítica precipitada com morfologia que varia de acordo com o processo de fabricação. Esta microestrutura mista é balanceada de modo a se obter frações volumétrica semelhantes de ferrita (δ) e austenita (γ), entre 50% e 70% para cada uma das fases, a fim de garantir as propriedades favoráveis deste tipo de aço (Gunn, 2003; IMO, 2014; Pardal, 2009; Martins, 2004).

Os AID são cada vez mais utilizados no Brasil nas indústrias química, petroquímica e no setor energético (Gunn, 2003; IMO, 2014). Sua vasta aplicação se deve à sua excelente resistência à corrosão aliada à elevada resistência mecânica e tenacidade ao impacto, conferidas por sua microestrutura refinada e bifásica (Pardal, 2009; Muthupandi, 2003; Wasserman, 2010).

Quando expostos a temperaturas inferiores a 1000°C, os aços inoxidáveis duplex ficam sujeitos a várias transformações de fase. No intervalo de temperatura 970 - 650°C, a precipitação de fases intermetálicas pode ocorrer, principalmente as fases sigma (σ) e chi (χ), além de carbonetos e nitretos. Já na faixa de 550 a 300°C, comum no setor industrial, pode ser formada a fase alfa-linha (α'), que causa a chamada fragilização a 475°C na ferrita, provocando na liga um progressivo endurecimento, aumento do limite de resistência, assim como a diminuição da tenacidade e da resistência à corrosão localizada (Pardal, 2009; Martins, 2014; Sahu, 2009). Este efeito é atribuído à decomposição espinoidal ($\delta \rightarrow \alpha' + \alpha''$) da fase ferrítica (δ) na fase alfa linha (α'), rica em Cr, e em uma fase rica em Fe (α''), sendo sua cinética de precipitação muito mais intensa a 475°C.

Neste contexto, este trabalho se propõe a estudar o efeito do envelhecimento a 475°C, por diferentes tempos, na resistência à corrosão por pites, através de ensaio eletroquímico, dureza e tenacidade ao impacto de dois aços inoxidáveis duplex produzidos por diferentes processos de fabricação: fundição e trabalho mecânico (laminação). Os resultados obtidos mostram que as propriedades mecânicas, como tenacidade e dureza, são mais sensíveis ao envelhecimento, tendo sido afetadas já nas primeiras 4 horas de tratamento térmico, ao passo que a resistência à corrosão só evidenciou variações após 12 horas de envelhecimento no aço fundido, não apresentando variações significativas no aço laminado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, a fim de avaliar os efeitos do tratamento térmico de envelhecimento a 475°C por diferentes tempos, foram utilizadas três amostras de aços inoxidáveis duplex (AID) obtidos por diferentes processos de fabricação: fundição e trabalho mecânico (laminação), sendo os mesmos identificados como “Fundido” e “Trabalhado”, respectivamente. Ambos os materiais seguem a designação UNS S31803 (SAF 2205) e suas composições químicas são apresentadas na Tab. (1).

Tabela 1. Composição química dos AID analisado.

Material	Composição química (% em peso). Fe balanço.										
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	Cu	W	C	P	S
Fundido	24,06	7,48	2,076	1,186	0,956	0,045	0,132	0,217	0,070	0,011	0,013
Trabalhado	21,64	5,29	2,832	1,155	0,552	0,133	0,177	0,223	0,028	0,007	0,000

Os valores do índice de resistência à corrosão por pites PRE (*pitting resistance equivalent number*) das ligas foram calculados a partir da Eq. (1) e estão expressos na Tab. (2), juntamente com as proporções de fases dos AID. Contudo, o índice PRE leva em consideração somente a composição química de alguns elementos da liga. Fatores que também influenciam na resistência à corrosão como o teor de carbono, microestrutura e impurezas não são contabilizados nesta análise. Os aços analisados são considerados ligas resistentes à corrosão (CRA - *corrosion-resistant alloys*) devido ao valor elevado do índice PRE em relação aos aços ao carbono convencionais.

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3.(\% \text{Mo} + 0,5. \% \text{W}) + 16.(\% \text{N}) \quad (1)$$

Tabela 2. Valores do índice PRE e fração volumétrica das fases ferrita e austenita dos AID analisados.

AID	PRE	Fração volumétrica (%)	
		Ferrita (δ)	Austenita (γ)
Fundido	32,0	54,5 $\pm$ 1,0	45,5 $\pm$ 1,0
Trabalhado	33,5	60,9 $\pm$ 0,7	39,1 $\pm$ 0,7

O tratamento térmico de solubilização a 1060°C, com resfriamento em água, foi efetuado nas amostras a fim de dissolver possíveis fases deletérias precipitadas. Posteriormente algumas amostras passaram por envelhecimento a 475°C por 4, 8 e 12 horas, a fim de avaliar as consequências da precipitação da fase alfa linha por diferentes tempos nas propriedades do aço.

Nesse contexto, foram realizados ensaios mecânicos de dureza Vickers e tenacidade ao impacto Charpy a -46°C em corpos de prova (CPs) reduzidos com dimensões de 55 x 10 x 7,5 mm³, seguindo a norma ASTM E23.

A estimativa do valor da temperatura crítica de pite (CPT - *critical pitting temperature*) de cada condição tratada foi realizada através de ensaio eletroquímico baseando na norma ASTM G150 (2010), com auxílio de um potenciostato galvanostato acoplado a um computador, para processamento dos dados, e à uma célula eletroquímica de três componentes: eletrodo de trabalho (amostra do AID), contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (*saturated calomel electrode* – SCE). O ensaio foi efetuado em uma solução aquosa contendo 1M NaCl, sem desaeração prévia. Durante o ensaio, um potencial constante de 700mVSCE foi aplicado na amostra em relação ao eletrodo de referência. A solução foi aquecida com uma taxa de 4°C por minuto, a partir da temperatura de 10°C. Finalmente, são representados graficamente os valores de densidade de corrente versus temperatura. Assim, a CPT é a temperatura na qual a densidade de corrente (δi) aumenta acima de 100 μ A/cm², mantendo-se acima deste valor crítico no mínimo por sessenta segundos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Microestrutural

Inicialmente foi feita a caracterização microestrutural dos aços inoxidáveis duplex estudados para a verificação e comprovação da estrutura bifásica característica, composta por matriz ferrítica (δ) e ilhas de austenita (γ). Como pode ser verificado na Fig. (1), as ligas analisadas, para a condição solubilizada, apresentam microestrutura bifásica composta em proporções próximas.

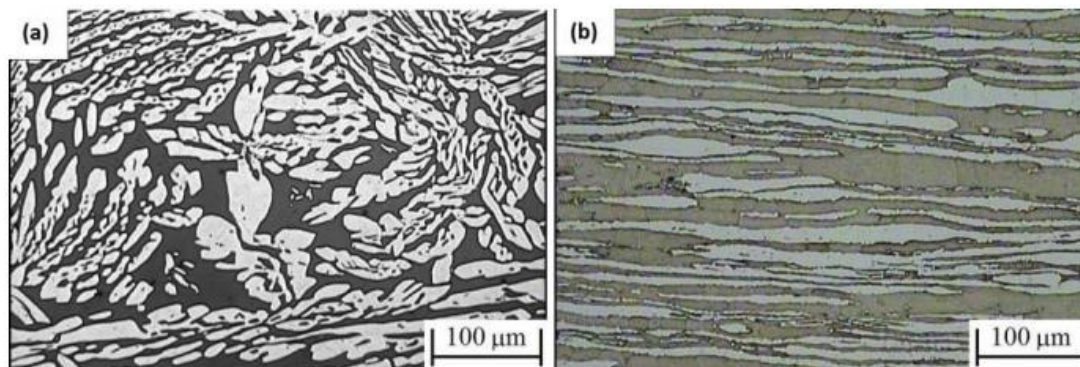


Figura 1. Microestrutura dos AID fundido (a) e Trabalhado (b) na condição solubilizada. Fase austenita (cor clara) e ferrita (cor escura). Imagens obtidas por microscopia óptica após ataque químico de Behara.

As amostras envelhecidas a 475°C apresentaram aspecto semelhante aos das amostras solubilizadas, pois o uso do microscópio óptico e do MEV não permite a visualização da fase alfa linha (α'). Esta fase é muito pequena, da ordem de 20 a 200 Å, além de possuir similaridade estrutural e pouco contraste com a matriz ferrítica (Fontes, 2009). Entretanto, é possível observar a fase α' através de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Por este motivo, neste trabalho, a influência da fase alfa linha é analisada através de métodos indiretos como variações nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do AID.

3.2. Propriedades Mecânicas

A Figura (2) apresenta as curvas de dureza e tenacidade ao impacto em função do tempo de envelhecimento a 475°C. O comportamento apresentado é semelhante entre os materiais avaliados e também parecidos com os resultados obtidos em aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AIDS), de designações distintas, em diferentes trabalhos (Pardal, 2009; Martins, 2014; Tavares, 2005; Pardal, 2015; Weng, 2004). Conforme esperado, o envelhecimento a 475°C promoveu um aumento substancial na dureza, acompanhado de queda da tenacidade, já nas primeiras horas de tratamento, devido à forte cinética de precipitação da fase α' , resultante da decomposição espinoidal da matriz ferrítica (δ). O AID Trabalhado apresentou valores de tenacidade superiores aos do Fundido, resultado esperado e típico dos processos de fabricação empregados.

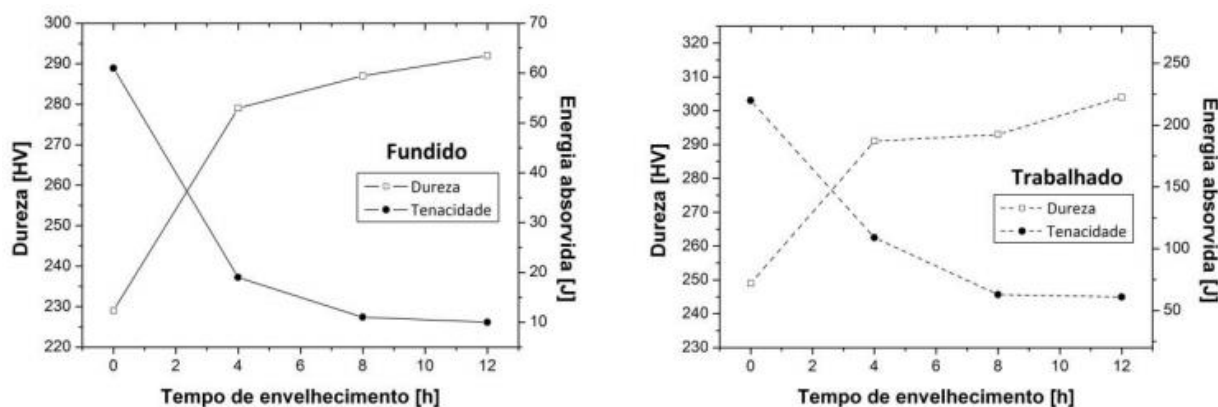


Figura 2. Curvas de dureza Vickers e tenacidade ao impacto em função do tempo de envelhecimento a 475°C dos materiais Fundido (esquerda) e Trabalhado (direita).

Através do uso de estéreo microscópico, equipamento utilizado para ampliações brandas, foram obtidas imagens das superfícies de fratura dos CPs do material Fundido, Fig. (3), e do Trabalhado, Fig. (4), para a condição solubilizada (0h) e para todos os tempos de envelhecimento a 475°C (4, 8 e 12h).

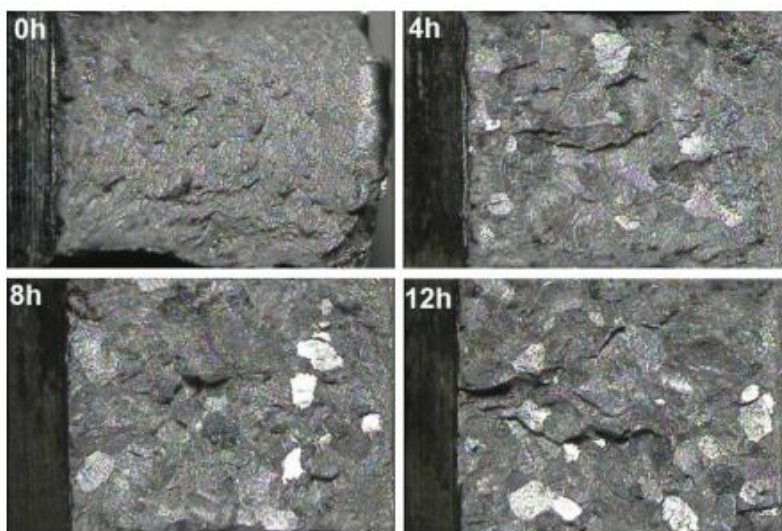


Figura 3. Superfícies de fratura dos CPs Charpy do AID Fundido solubilizado (0h) e envelhecido a 475°C por 4, 8 e 12 horas.

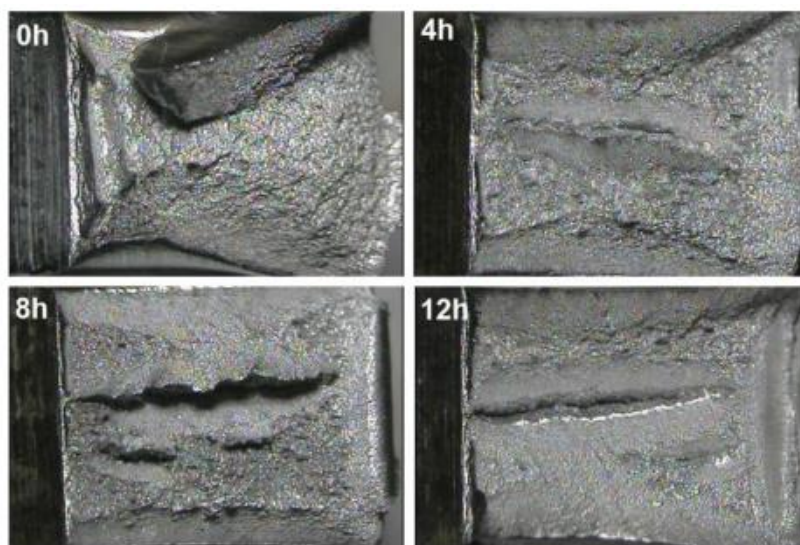


Figura 4. Superfícies de fratura dos CPs Charpy do AID Trabalhado solubilizado (0h) e envelhecido a 475°C por 4, 8 e 12 horas.

No caso do AID Fundido, conforme ilustrado na Fig. (3), a superfície de fratura do CP no estado solubilizado (0h) apresenta características do tipo dúctil, com aspecto fosco e sinais de deformação plástica. Entretanto, com o envelhecimento a 475°C, já nas primeiras 4 horas de tratamento o tipo de fratura muda, tornando-se predominantemente frágil, apresentando facetas brilhantes, e seguindo esta tendência até a condição 12h de tratamento, quando atingem uma maior fragilidade. Os aspectos da fratura (frágil) foram muito próximos tanto para 8h quanto para 12h de tratamento. Isto é justificado pela proximidade dos valores encontrados de tenacidade para estas condições.

Já no caso do AID Trabalhado, ilustrado na Fig. (4), a condição solubilizada (0h) também apresentou uma fratura com características bastante dúcteis. Contudo, mesmo com o percentual dúctil da fratura diminuindo com o aumento do tempo de tratamento, nenhuma das fraturas apresentou um aspecto predominantemente frágil.

É possível ser verificado, inclusive, a ocorrência de aberturas com características de delaminação nas condições envelhecidas por 4, 8 e 12h do AID Trabalhado. Não ocorrendo na condição solubilizada deste material e nem no AID Fundido, em quaisquer condições. De acordo com Straffellini et al (1999) as delaminações se formam devido ao

trincamento frágil da ferrita em baixas temperaturas e possuem o efeito de desviar a propagação das trincas devido ao trincamento frágil das lamelas de ferrita, o que justifica a alta quantidade de energia absorvida nestas condições. As delaminações são mais evidentes em materiais trabalhados mecanicamente. Regiões com características de fratura dúctil e áreas com característica de fratura frágil devido às delaminações indicam que embora o material apresente boa tenacidade, na temperatura de -46°C , este está próximo da transição dúctil-frágil da fase ferrita (δ), conforme relatado na literatura (Cunha, 2015).

A Figura (5) apresenta uma melhor visualização das delaminações, com CPs inclinados, nas condições onde estas são mais aparentes: 8 e 12 horas de envelhecimento.

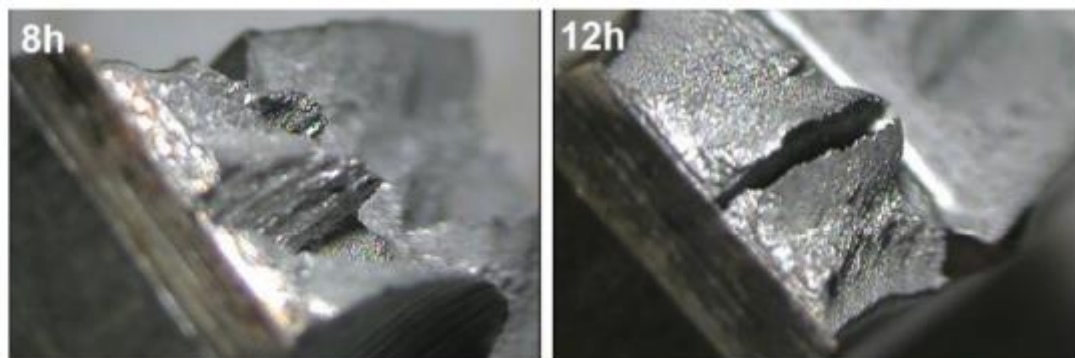


Figura 5. Presença de delaminações em superfícies de fratura dos CPs Charpy do AID Trabalhado envelhecido a 475°C por 8 e 12 horas.

3.3. Resistência à Corrosão

A Figura (6) apresenta a temperatura crítica de pite (CPT), e seu respectivo desvio padrão (DP) em forma de barra, em função do tempo de envelhecimento a 475°C para os AID estudados.

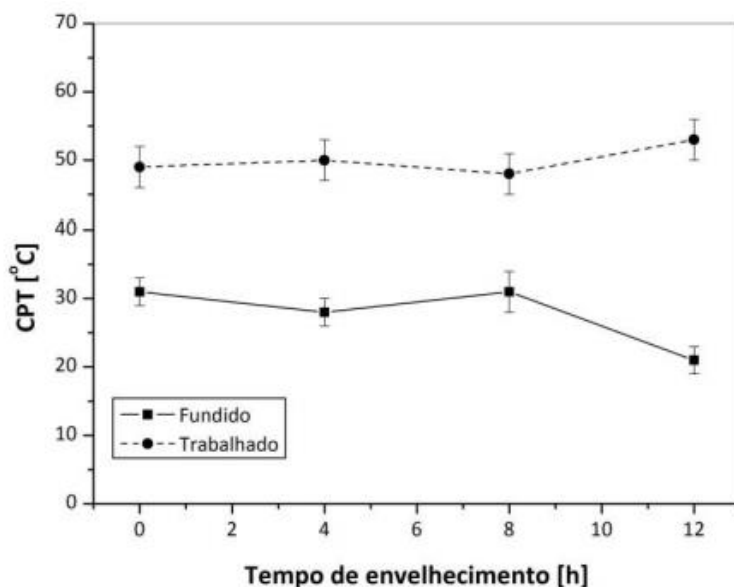


Figura 6. Curvas da temperatura crítica de pite (CPT) em função do tempo de envelhecimento a 475°C dos AID estudados.

O AID Trabalhado não apresentou grande variação na CPT conforme o aumento do tempo de envelhecimento, mesmo após 12 horas de tratamento. Contudo, O AID Fundido obteve um desempenho diferente. Além da CPT ser bastante inferior mesmo na condição solubilizada (31°C), após 8 horas de tratamento o valor decresce ainda mais, atingindo 21°C em 12 horas de envelhecimento a 475°C . Este desempenho inferior do aço fundido está relacionado aos teores mais elevados de carbono e enxofre em sua composição, presença de poros e ao valor inferior do índice PRE.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho, relativo ao estudo do envelhecimento a 475°C, por diferentes tempos, em aços inoxidáveis duplex produzidos por diferentes processos de fabricação, permite concluir que:

- Ocorre, em ambos os aços, um aumento substancial da dureza já nas primeiras 4 horas de envelhecimento a 475°C, como consequência da decomposição espinoidal da matriz ferrítica.
- Esta condição de envelhecimento evidenciou uma forte queda nos valores da energia absorvida ao impacto, com o aumento do tempo de envelhecimento, em virtude da precipitação cada vez mais intensa da fase deletéria α' .
- As imagens obtidas por microscopia óptica reforçam o fato de que o envelhecimento a 475°C, que promove a precipitação da fase α' , tende a fragilizar o aço. O AID Fundido apresentou fratura predominantemente frágil já após 4 horas de envelhecimento ao passo que o Trabalhado apresentou fratura ainda predominantemente dúctil, mesmo após 12 horas de tratamento, inclusive com a presença de delaminações típicas deste processo de fabricação.
- As temperaturas críticas de pite (CPT) dos AID Trabalhado se mantiveram elevadas mesmo após 12 horas de envelhecimento a 475°C, ou seja, este tratamento não alterou a resistência à corrosão por pites deste material. Entretanto, no AID Fundido, o envelhecimento por 12 horas provocou uma queda considerável da CPT. Este desempenho está relacionado aos teores mais elevados de carbono e enxofre na composição do Fundido, além da presença de poros e ao valor inferior do índice PRE, como mostrado na Tab. (2).
- Os resultados mostram que as propriedades mecânicas, como tenacidade e dureza, são mais sensíveis ao envelhecimento, tendo sido afetadas já nas primeiras 4 horas de tratamento térmico, ao passo que a resistência à corrosão só evidenciou variações após 12 horas de envelhecimento para o AID Fundido.
- Portanto, o envelhecimento a 475°C, para tempos de até 8 horas, para o AID fundido analisado e de até 12 horas para o Trabalhado, pode ser usado como um tratamento benéfico ao aço, promovendo o aumento da resistência mecânica sem perda aparente de resistência à corrosão por pites. Contudo, deve-se atentar à fragilização, com queda de tenacidade e ductilidade, promovida pela precipitação da fase α' .

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Universidade Federal Fluminense (UFF) pelo apoio técnico e ao Instituto Federal Fluminense (IFF) campus São João da Barra pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- ASTM G150 (2010), Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Cunha, M.N.; Faria, R.A.; Oliveira, T.R.; Costa, R.J.G., 2015, "Avaliação da tenacidade de chapas grossas de aços inoxidáveis duplex". Disponível em < http://www.abinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox12/metallurgia_fisica/to22.pdf >. Acesso em: 04 set. 2015.
- Fontes, T.F., 2009, "Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+". Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- Gunn, R.N., 2003, "Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications". Cambridge - England: Abington Publishing.
- International Molybdenum Association – IMO, 2014, "Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels". London - England.
- Martins, M.; Casteletti, L.C.; Hara, P.L.T., 2004, "Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox superduplex ASTM A890 GR 6A".
- Martins, A.S., 2014, "Estudo comparativo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex ASTM A890/A890M Grau 5A e 6A". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará.
- Muthupandi, V.; Bala Srinivasan, P.; Seshadri, S.K.; Sundaresan, S., 2003, "Effect of Weld Metal Chemistry and Heat Input on the Structure and Properties of Duplex Stainless Steel Welds", Materials Science and Engineering A, vol. 358, pp. 9-16
- Pardal, J.M., 2009, "Efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex". Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense.
- Pardal, J.M.; Tavares, S.S.M.; Cindra Fonseca, M.P.; Matias, J.V.S.; Ponzio, E.A.; Macêdo, M.C.S., 2015, "Influência da Deformação Plástica a Frio na Dureza e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex Envelhecidos a 475°C". Revista Virtual de Química. Vol. 7, Nº5. 1854-1865
- Sahu, J.K.; Krupp, U.; Ghosh, R.N.; Christ, H.-J., 2009, "Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel", Materials Science and Engineering A, vol. 508, pp. 1-14.

- Straffelini, G.; Fontanari, V.; Molinari, A., 1999, "Impact fracture toughness of porous alloys between room temperature and -60°C". Materials Science and Engineering, Vol. 272. 389-397.
- Tavares, S.S.M.; Terra, V.F.; De Lima Neto, P.; Matos, D.E., 2005, "Corrosion Resistance Evaluation of the UNS S31803 Duplex Stainless Steels Aged at Low Temperatures (350 to 550°C) Using DLEPR Tests". Journal of Materials Science. Vol. 40 (2005). 4025-4028.
- Wasserman, F.G.; Moreira, D.C.; Pardal, J.M.; Tavares, S.S.M., 2010, "Efeitos do envelhecimento térmico nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis duplex", VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Campina Grande – PB
- Weng, K.L.; Chen, H.R.; Yang, J.R., 2004, "The Low-Temperature Aging Embrittlement in a 2205 Duplex Stainless Steel". Materials Science and Engineering. Vol. A379 (2004). 119-132.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

AGING AT 475°C EFFECTS ON MECHANICAL PROPERTIES AND CORROSION RESISTANCE OF DUPLEX STAINLESS STEELS PRODUCED BY DIFFERENT PROCESSES

João Vitor Silva Matias, jvsmatias@gmail.com¹

Allysson Rodrigues Teixeira Tavares, allyssontavares@gmail.com¹

Pedro Henrique Dias de Araújo, pedro.araujo@iff.edu.br¹

¹ Instituto Federal Fluminense campus São João da Barra – Núcleo de Ciência e Tecnologia dos Materiais – BR 356 - km 181 - Perigoso - São João da Barra/RJ – CEP 28200-000, São João da Barra/RJ, Brasil.

Abstract: Duplex stainless steels (DSS) are Fe-Cr-Ni-Mo alloys, with low carbon content, which have a favorable combination of mechanical properties and corrosion resistance. These characteristics are mainly attributed to biphasic and refined microstructure, typical of these alloys, consisting of similar proportions between ferrite and austenite phases. For this reason, DSS are widely used in various segments of industry, especially in offshore applications. However, DSS components may have a decrease of their properties when they experience undesirable temperature ranges due to incorrect manufacturing processes. Intermetallic phases may precipitate causing embrittlement and corrosion resistance decrease. This work presents the effects of aging at 475°C, the temperature at which the alpha prime phase (α') precipitation kinetics is more intense, in mechanical properties and resistance to localized corrosion of DSS produced by different manufacturing processes: casting and wrought (rolling). The results show that mechanical properties, such as toughness and hardness, are more susceptible to aging, having already been affected during the first 4 hours of heat treatment. No decrease on corrosion resistance was observed in the wrought steel, even after 12 hours of aging. However, the cast DSS showed similar behavior only up to 8 hours of treatment, evidencing a drop on corrosion resistance in samples aged for 12 hours.

Key-words: Duplex stainless steel, corrosion, aging, alfa prime, embrittlement.

COPYRIGHT

Authors are solely responsible for the content of the printed material included in their work.