



INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO LASER SHOT-PEENING NA OXIDAÇÃO DE UM AÇO Cr-10/Ni-11 PARA TROCADOR DE CALOR¹

Hugo Xavier de Castro²
Adilson Rodrigues da Costa³
Flavio Sandro Lays Cassino³
Vicente Braz Trindade⁴

Resumo

Neste trabalho foi realizado o estudo da influência de tratamento mecânico superficial, via *laser shot-peening (LSP)*, no processo de oxidação em tubos de aço Cr-10/Ni-11, alta liga, utilizados como trocadores de calor. Para a realização deste tratamento mecânico superficial foi utilizado um laser pulsado Nd:YAG, operando a 1.400 V, com pulsos de energia da ordem de 350 mJ e frequências iguais a 1 Hz e 10 Hz. Em seguida, as amostras submetidas a este tratamento mecânico foram oxidadas a uma temperatura de 750°C, em uma atmosfera de ar saturado com vapor d'água. A análise dos dados obtidos por MEV/EDS revelou a formação de óxidos a base de cromo e, principalmente, de ferro. De uma maneira geral, as áreas afetadas pelo tratamento LSP diferem quando comparadas com outras regiões não afetadas pelos pulsos laser.

Palavras-chave: Tratamento mecânico superficial; *Laser Shot-peening (LSP)*; Tubos de aço Cr-10/Ni-11; Oxidação.

INFLUENCE OF SHOT-PEENING LASER TREATMENT IN THE OXIDATION OF A Cr-10/Ni-11 STEEL TO HEAT EXCHANGER

Abstract

This work was carried out to study the influence of mechanical surface treatment, via laser shot-peening (LSP), in the oxidation process of Cr-10/Ni-11 samples of steel pipes. To carry out the mechanical surface treatment and oxidation samples with a mean size of 19x11x3mm³ were prepared. We used a pulsed laser (Nd: YAG) operating at 1400V, with pulses of energy of the order of 350 mJ and frequencies equal to 1 and 10Hz to promote surface hardening. After laser shot-peening the same samples were submitted to oxidation treatment (750°C; water vapour saturated air; 16 and 32h). Analysis by SEM/EDS revealed the presence of chromium and iron oxides. In general, the areas affected by mechanical treatment had different oxidation kinetics when compared with other regions of the surface not treated by mechanical shocks waves induced by LSP.

Key words: Mechanical surface treatment; Laser shot-peening; Cr-10/Ni-11 steel tubes; Oxidation.

¹ Contribuição técnica ao 65° Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestrando, REDEMAT/UFOP.

³ D. Sc.; Departamento de Metalurgia e Materiais/REDEMAT/UFOP.

⁴ D. -Ing.; Professor credenciado no Departamento de Metalurgia e Materiais/UFOP.

1 INTRODUÇÃO

Praticamente todos os metais e ligas que apresentam interesse tecnológico sofrem oxidação ou corrosão a altas temperaturas. Entretanto, o comportamento destes materiais pode variar muito de liga para liga, no que diz respeito aos produtos de reação formados durante a oxidação e à taxa com a qual a superfície destes materiais degrada.⁽¹⁾

Aços contentos em cromo são ligas ferrosas típicas, largamente utilizados no setor industrial como componentes para trocadores de calor e sistemas de exaustão, principalmente por combinarem boas propriedades mecânicas, resistência a corrosão em altas temperaturas e baixo custo comparado com outros materiais utilizados em alta temperatura. As superfícies destes materiais, quando utilizados nas situações acima descritas são, geralmente, expostas à combustão (externamente) e vapor atmosférico (internamente) em temperaturas que variam de 400°C e 600°C, resultando na perda de espessura devido à reação entre gás e metal seguida de destacamento da camada de óxido.⁽²⁻³⁾

De forma geral, esta classe de material apresenta em sua composição outros elementos de liga, mas o que têm importância principal é o cromo (Cr). O cromo, quando na presença de atmosferas contendo oxigênio reage com este último e, a partir desta reação forma como produto final mais importante o óxido de cromo (Cr_2O_3). A formação deste óxido garante, principalmente, a proteção da superfície dos metais ou ligas da atmosfera circundante, impedindo a corrosão da matriz metálica por reação com gases e outros meios físicos, aumentando, portanto, a vida útil do material.

Tradicionalmente, os aços contentos em cromo mais utilizados são os aços inoxidáveis. Entretanto, existem ligas ferrosas que, aparentemente, não se enquadram em tais classificações tradicionais, mas apresentam propriedades e utilização semelhantes. Podem ser utilizadas em sistemas de troca de calor, aquecedores e caldeiras. São ligas ferrosas especiais que podem apresentar, em sua composição, diversos elementos de liga como titânio, vanádio, molibdênio, tungstênio, cobre, etc, em pequenas quantidades, e elementos como cromo e níquel em quantidades maiores, mas não o suficiente para possibilitar a sua classificação como aços inoxidáveis ou como outra liga especial.

Muitas vezes, de forma a compensar o teor mínimo necessário destes elementos estes materiais são submetidos a tratamentos mecânicos superficiais a frio, com a finalidade de melhorar o comportamento nas condições de oxidação a altas temperaturas. O efeito imediato destes tratamentos é, principalmente, a alteração de maneira mais intensa ou não (a depender do tipo de tratamento) da microestrutura e, conseqüentemente, da cinética de oxidação das ligas.⁽⁴⁾

No presente estudo, procurou-se verificar a influência do tratamento superficial Laser Shot-peening (LSP) na oxidação, a altas temperaturas, do aço Cr-10/Ni-11 utilizado para trocador de calor.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os tubos de aço (alta-liga) Cr-11/Ni-12 para trocador de calor investigados neste estudo são fabricados por processo de laminação a quente e, em seguida, submetidos a tratamentos térmicos de têmpera e revenimento.

A composição química deste aço é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do tubo de aço [% em peso]

<i>Elementos</i>	<i>% em peso</i>	<i>Elementos</i>	<i>% em peso</i>
Carbono	0,105	Cobre	0,109
Silício	0,430	Tungstênio	1,121
Enxofre	0,004	Titânio	0,004
Fósforo	0,018	Estanho	0,008
Manganês	0,268	Cobalto	1,359
Níquel	11,129	Alumínio	0,016
Cromo	10,285	Nióbio	0,036
Molibdênio	0,213	Magnésio	0,013
Vanádio	0,206	Ferro	74,58

2.2 Preparação das Amostras

Amostras nas dimensões 19x11x3mm³ foram cortadas a partir de uma secção tubular para a realização dos ensaios de oxidação a altas temperaturas. Um pequeno furo de 1,5 mm foi feito no centro das amostras de forma a permitir que estas fossem suspensas, por meio de um fio inox, no interior do forno vertical utilizado para o ensaio de oxidação.

As faces superiores destas amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício de granas 320 a 1.200 e depois polidas em uma politriz automática, utilizando suspensões de alumina e diamante de granulometrias 1 µm e 0,25 µm, respectivamente, a fim de se obter superfícies planas e especulares. Para estes procedimentos foi necessário embutir as amostras em resina acrílica. Após polimento, o embutimento foi removido e as amostras foram cuidadosamente limpas com álcool e vibração ultrassônica.

2.3 Ensaio *Laser Shot-peening*

Depois de preparadas, uma das amostras recebeu tratamento por laser shot-peening (LSP), conforme descrito na Figura 1.

O termo *shot-peening* refere-se a um tipo de tratamento mecânico superficial a frio. Tradicionalmente, este tratamento é realizado por meio do jateamento de centenas de microesferas de metal ou vidro em superfícies metálicas. O processo está, intimamente, relacionado com a melhoria das características metalúrgicas superficiais dos metais, resolvendo problemas de resistência à fadiga mecânica ou térmica, rugosidade, porosidade, corrosão e oxidação. A tecnologia *laser (shot) peening*, que remonta aos anos 70, utiliza pulsos curtos de luz laser, fortes o bastante para criar pontos de pressão sobre a superfície do material que, em seguida, é convertida em ondas de choque mecânico, que viajam para o interior do metal, podendo modificar sua microestrutura. A profundidade das camadas

modificadas é de aproximadamente 0,25mm para *shot-peening* com microesferas e até 1,0 mm para o caso LSP.⁽⁵⁾

Para o nosso experimento foi utilizado um laser pulsado Nd:YAG, operando a 1.400 V, com pulsos de energia da ordem de 350mJ e frequências iguais a 1 Hz e 10 Hz. As condições ambientes, durante a realização do experimento, foram de 1 atm, 20°C e 65% de umidade relativa. Quando o laser é acionado o conjunto porta amostra/amostra/placa de vidro, acoplados a uma régua milimetrada, movimenta-se por ação do sistema de acionamento, na direção perpendicular ao feixe laser incidente. A combinação da velocidade de translação do conjunto com a frequência dos pulsos laser permite que os *spots* (regiões de compressão) fiquem regularmente espaçados e dispostos um ao lado do outro sobre a superfície da amostra (Figura 1).

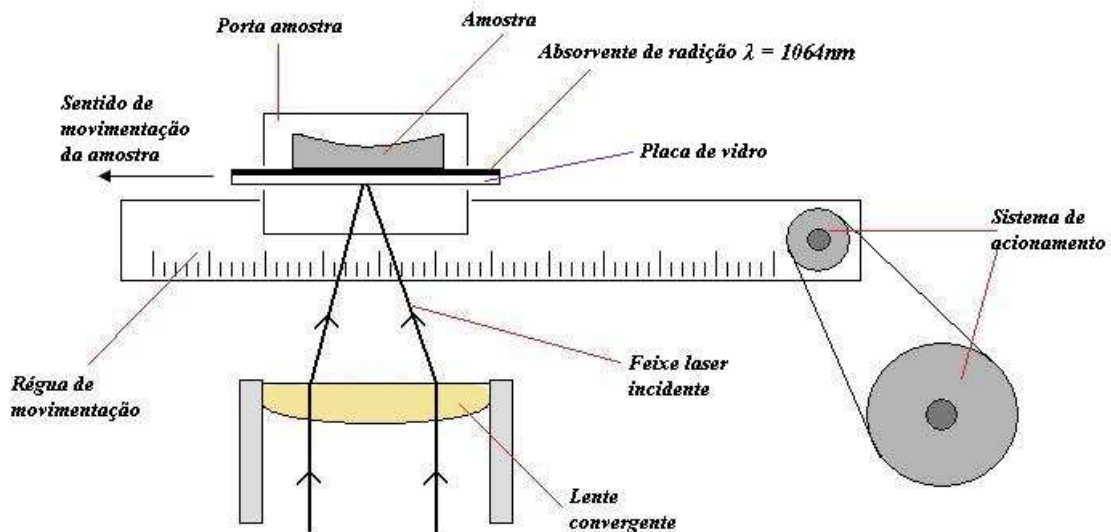


Figura 1. Vista esquemática (superior) para o ensaio *laser shot-peening*. O conjunto porta amostra/amostra/placa de vidro movimenta-se perpendicularmente em relação aos pulsos laser.

A placa de vidro e o revestimento superficial da amostra (absorvente de radiação) são utilizados para evitar efeitos não desejáveis neste estudo como fusões superficiais ocasionados por aumento da temperatura local. Além de funcionarem como barreira térmica, eles promovem também a formação do plasma responsável pela geração de ondas choque que modificarão a superfície, a partir da criação de regiões de compressão circulares com diâmetros de aproximadamente 0,5 mm, aumentando a densidade de defeitos lineares (encruamento superficial).

2.4 Ensaios de Oxidação a Altas Temperaturas

Os ensaios de oxidação, com duração média de 16 h e 32 h, foram realizados em secções tubulares tratadas superficialmente por *laser shot-peening*, a uma temperatura de 750°C e ao ar saturado com vapor d'água.

As condições experimentais foram escolhidas tendo em vista o conhecimento das condições reais em que os tubos são utilizados: sistemas de troca de calor submetidos a gradientes de temperatura e umidade elevadas.

A amostra, uma pequena secção retangular com as dimensões mencionadas, é presa a um fio de aço inox com espessura de 0,25 mm. O conjunto fio/amostra é



sustentado por um suporte colocado na parte superior, sobre a estrutura externa do forno, como mostrado na Figura 2.

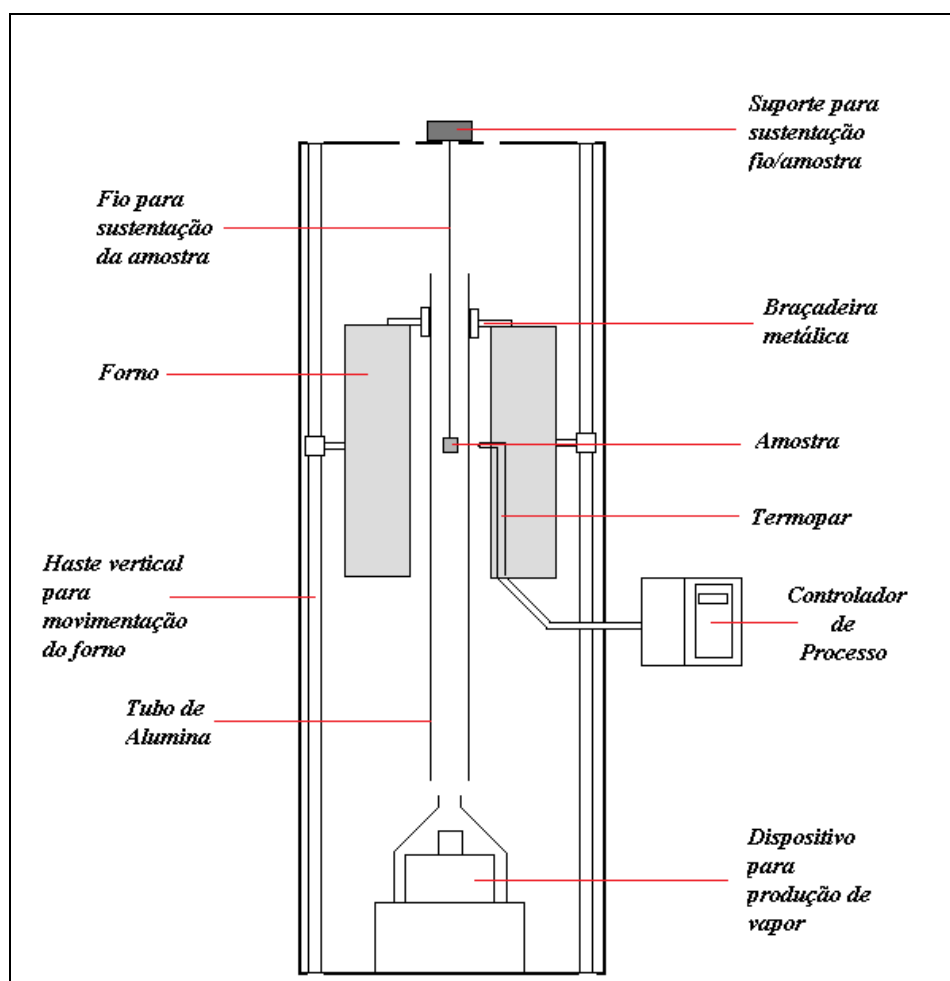


Figura 2. Descrição esquemática da montagem experimental utilizada para os ensaios de oxidação.

O posicionamento da amostra na parte central do forno, próxima ao termopar, é obtido a partir da movimentação do mesmo que, como pode ser observado na Figura 2 está acoplado a um par de hastes verticais. Elas permitem que forno seja deslocado para cima ou para baixo. A temperatura real, obtida pelo termopar, para a amostra posicionada na posição desejada, pode ser facilmente lida em um mostrador digital presente no controlador de processos, também responsável pelo controle da temperatura do forno.

O **Dispositivo para Produção de Vapor (DPV)** fica posicionado na parte mais baixa da montagem. Foi desenvolvido com a finalidade de produzir vapor d'água suficiente para saturar toda a região onde a amostra está posicionada. O DPV é acoplado a um tubo de alumina, posicionado dentro do forno. Este tubo tem pelo menos três finalidades importantes: conduzir o vapor produzido até onde a amostra está posicionada, evitar o contato direto do vapor d'água produzido com as paredes internas do forno e dar vazão ao vapor produzido através de sua abertura superior.

3 RESULTADOS

As camadas de óxidos formadas superficialmente na amostra de aço Cr-11/Ni-12, após o ensaio de oxidação, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de

varredura. Além da análise da morfologia destes óxidos, foi determinada a composição química destas camadas bem como a distribuição dos elementos presentes. A caracterização química das camadas formadas foi realizada pela técnica EDS.

Nas Figuras 3(b), (c) e (d) é possível observar a distribuição dos elementos oxigênio, cromo e ferro, respectivamente, no interior e nas vizinhanças de uma das regiões atingidas pelos choques mecânicos produzidos pelos pulsos laser. A observação cuidadosa da Figura 3(b) revela a concentração preferencial do oxigênio na região do spot. Aliado a este fato, a presença significativa e a distribuição bem homogênea dos elementos cromo e ferro, como pode ser observado nas Figuras 3(c) e (d), sugerem a formação de óxidos compostos, sobretudo, de ferro e cromo.

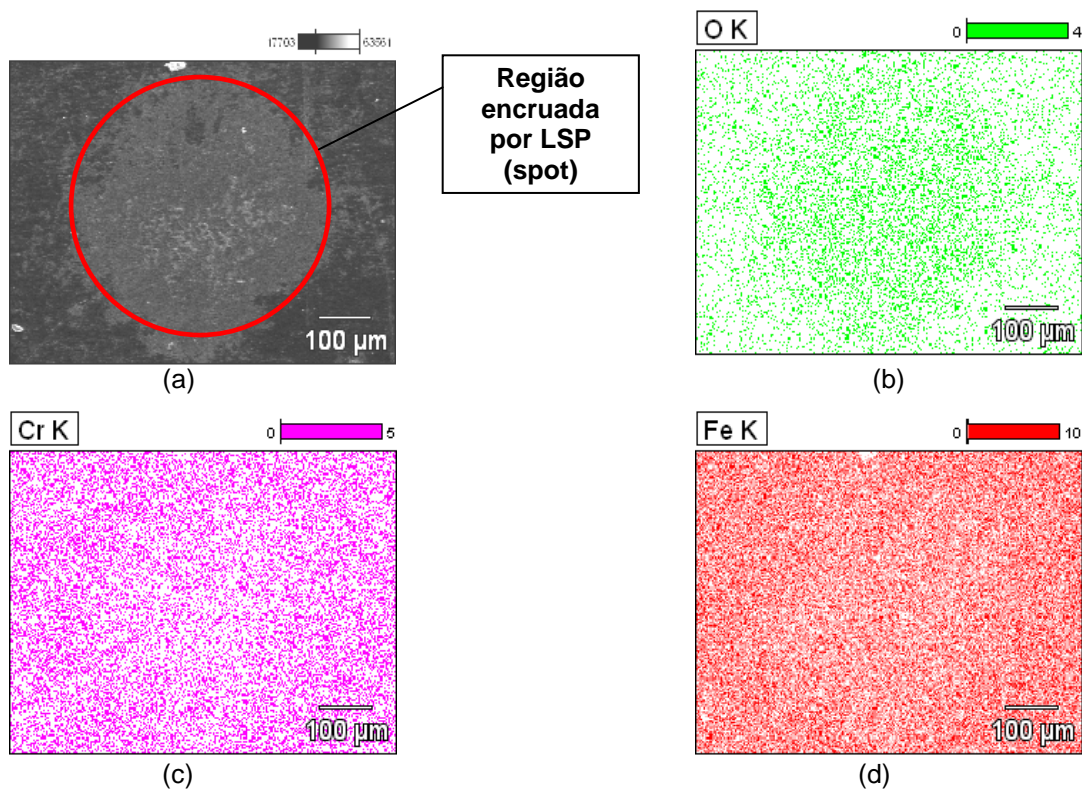


Figura 3 – Micrografia obtida por MEV (aumento de 160x): amostra submetida ao ensaio de oxidação por 16h após LSP. Em (a) observa-se uma das regiões atingidas pelos choques mecânicos e sua vizinhança. Em (b), (c) e (d) apresentamos mapas de distribuição dos elementos oxigênio, cromo e ferro, respectivamente. Em (c) e (d) distribuição homogênea para o cromo e o ferro por toda a área analisada.

Como já mencionado, a distribuição preferencial de oxigênio nas regiões afetadas pelos choques mecânicos, revelada pela análise de distribuição de elementos na Figura 3(b), juntamente com a observação da Figura 4, sugere a presença mais significativa de óxidos nas regiões afetadas ou atingidas pelos choques mecânicos, comparativamente com regiões ou áreas não afetadas pelos choques mecânicos. A análise química via EDS revelou, para uma faixa de energia menor que 2 keV, contagens adicionais para os elementos ferro, oxigênio, cromo, níquel e carbono.

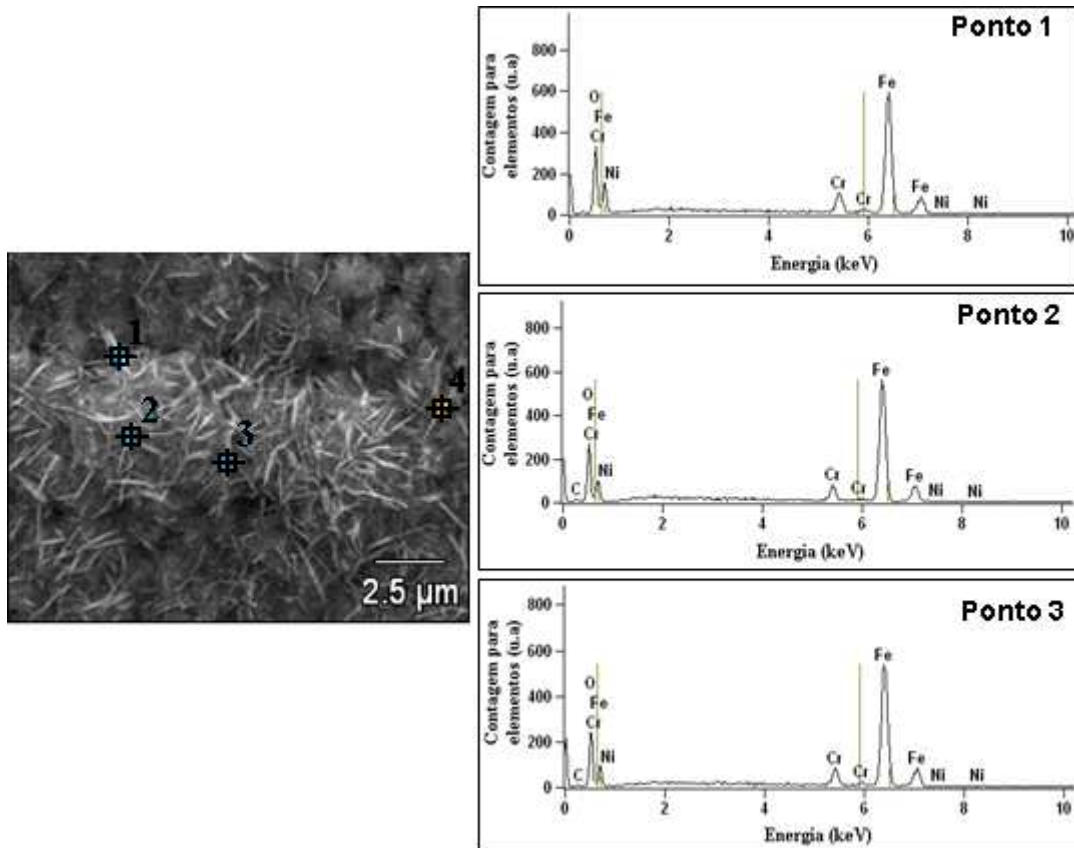


Figura 4 – Micrografia obtida por MEV (aumento de 7000x), e análise química pontual, utilizando espectroscopia por energia dispersiva (EDS), do óxido formado no interior da região atingida pelos choques mecânicos (amostra oxidada por 16h). A análise a composição química para a três regiões indicadas (pontos 1, 2 e 3), identificando os elementos Fe, Cr, Ni, C e O.

Na Figura 5, observa-se clara mudança de morfologia da superfície da amostra quando avançamos de 1 para 4: partindo da região não encruada (ponto 1) para um local nitidamente afetado pelo LSP (ponto 4), passando por regiões que delimitam uma interface (pontos 2 e 3). É conhecida a distribuição de energia do pulso (Gaussiana) donde se pode admitir que nas bordas de cada pulso há menos energia armazenada na forma de deformação plástica. Há sinais de mudança na composição se levarmos em conta a análise EDS associada. O espectro de emissão de ponto 4 evidencia aumento nas emissões para os elementos O, Fe e Ni. Portanto, em 4, onde o encruamento é mais intenso a oxidação também o é.

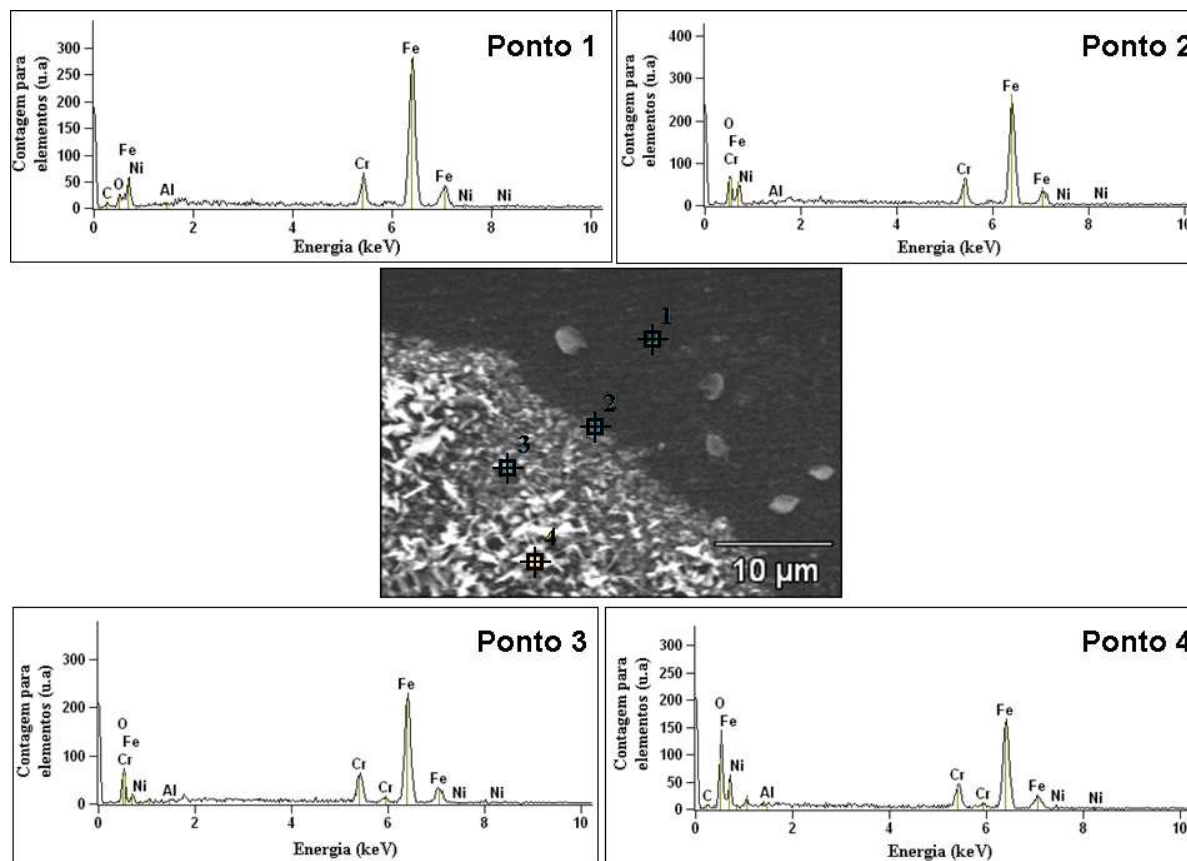


Figura 5 - Micrografia obtida por MEV (aumento de 3000x) e análise química pontual (EDS), para uma área tratada por LSP e vizinhanças (amostra oxidada por 32h).

4 DISCUSSÃO

A sobreposição das Figuras 3(b), (c) e (d), que mostram os mapas de distribuição para Fe, Cr e O, dão um indicativo da formação de óxidos complexos, como o espinélio FeCr_2O_4 além de óxidos a base de ferro e cromo. Essa hipótese pode ser reforçada tomando como base alguns estudos que mostram que para ligas ferrosas, com 9-12%Cr, usadas em superaquecedores e que sofrem oxidação em condições termodinâmicas semelhantes à deste estudo, ocorre à formação de óxidos complexos tipo espinélio e outros, principalmente à base de ferro e cromo.⁽⁶⁾

Com base nas micrografias e análise dos dados de EDS da Figura 4, associados aos encontrados na literatura,⁽⁷⁾ pode-se afirmar que, de maneira geral, a presença conjunta do elemento oxigênio com outros elementos para um mesmo pico, em uma faixa de energia que varia de 0 keV a 2 keV evidencia a presença de óxidos. O fato de termos três elementos diferentes (ferro, cromo e oxigênio) sempre associados a um mesmo pico pode ser explicado pela degradação da largura dos picos característicos de cada um destes elementos, o que provoca uma superposição dos mesmos. Para essa região estes três elementos apresentam energias muito próximas: 0,705 keV; 0,573 keV e 0,525 keV, respectivamente.

Assim como mostrado na Figura 3, a análise dos dados fornecidos pela Figura 4 confirma a presença de óxidos a base de ferro e cromo, mesmo se tratando de amostras submetidas a diferentes tempos de oxidação. A formação de camadas com morfologia semelhante à de whiskers, observadas nas Figuras 4 e 5, já foi reportada em outros estudos e está associada à presença de vapor d'água e a rápida dissociação de suas moléculas quando comparadas com a do oxigênio.⁽⁶⁾



Entretanto, com base nestes dados, não se pode afirmar como estes elementos estão exatamente associados e, portanto, que óxidos estão presentes. Merece destaque a formação de óxidos, preferencialmente, naquelas regiões afetadas pelos choques mecânicos.

Diante dos resultados constata-se que todo o volume de óxido formado, aparentemente homogêneo, sobre a região afetada pelos choques mecânicos pode ser, na verdade, uma sobreposição de camadas de óxidos com composições variadas, podendo ser formadas de um único elemento base ou uma mistura destes elementos. A presença de camadas de óxidos, principalmente a base de ferro, sobre as demais, é indicativo de sua menor estabilidade termodinâmica frente às demais camadas formadas nessas condições. Naturalmente, isso pode ser também o resultado da formação insuficiente de óxidos a base de cromo, sobretudo o óxido de cromo (Cr_2O_3).

A disposição das camadas de óxidos, que pode ser idealizada a partir dos resultados obtidos; com camadas intermediárias e internas constituídas de óxido a base de cromo e ferro e, uma camada mais externa de um óxido a base de ferro, assemelha-se com o esquema sugerido por Quadackers: a formação de camadas protetoras de espinélio, ricas em cromo, é interrompida pela presença de vapor d'água e, o crescimento de camadas de Fe_3O_4 (magnetita) e de uma camada interna de FeO (Wustita) com precipitados de Cr_2O_3 é favorecido.⁽⁶⁾

Por fim, a evidência experimental do crescimento preferencial de óxidos, de forma acelerada, durante ensaios de oxidação a altas temperaturas, em superfícies que receberam algum tipo de acabamento superficial (polimento ou lixamento) ou um tratamento superficial específico, como jateamento de areia, já foram discutidas por alguns autores.^(4,8,9) O crescimento do óxido seria controlado pela difusão dos elementos, através da liga e da própria camada de óxido formada, podendo ser acelerado pela criação de caminhos adicionais de difusão rápida: contornos de grão, subcontornos e discordâncias.⁽⁸⁾ O aumento na taxa de oxidação ocorre com a intensificação da deformação superficial, a principal responsável pela criação dos caminhos de difusão rápida: quanto mais a superfície tiver sido deformada pelo tratamento mecânico, maior a taxa.⁽⁹⁾ Os caminhos de difusão rápida serão os principais responsáveis pelo rápido transporte dos elementos de oxidação preferencial (Cr, Mn, Si, Ti e Al) das regiões mais internas para a superfície metálica. Entretanto, ao que parece, os caminhos de difusão rápida criados por deformação mecânica, apresentam uma dependência com a atmosfera e a temperatura utilizada durante os ensaios de oxidação. Nos instantes iniciais da oxidação, as discordâncias e outros defeitos introduzidos pelos diversos tratamentos superficiais, o que inclui o LSP, podem servir como meios ou caminhos rápidos para difusão de elementos importantes, como o cromo, garantindo a formação de camadas de óxidos protetoras já no início do processo. Porém, em temperaturas maiores que 700°C e por longos períodos de oxidação, as discordâncias e defeitos adicionais introduzidos podem desaparecer por recuperação e recristalização, e a difusão por volume e por contornos de grão passa a prevalecer novamente.⁽⁴⁾

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados é possível notar que, fundamentalmente, o tratamento mecânico realizado utilizando a técnica *laser-peening* teve como principal efeito alterar a morfologia e a formação de óxidos nas regiões atingidas pelos choques mecânicos produzidos pelos pulsos laser. Comparativamente com aquelas

regiões não atingidas pelos choques mecânicos, foi possível observar, com base nos resultados apresentados, a formação mais abundante de óxidos, ricos principalmente em ferro e cromo. Provavelmente, este comportamento pode ser uma consequência de dois fatores principais: o primeiro estaria relacionado com a alteração localizada na rugosidade e, portanto na área efetiva de contato entre a superfície e atmosfera circundante, o que aparentemente parece ter favorecido, em um primeiro momento, a adsorção de moléculas de oxigênio. O segundo fator, de certa maneira já conhecido por outros autores, estaria relacionado com a criação de caminhos adicionais de difusão preferencial (discordâncias e subcontornos de grão), que funcionam como rotas de transporte rápido para elementos como o cromo. Apesar disso, o fluxo de cromo gerado por estes canais aparentemente não foi suficiente o bastante para reduzir o potencial do oxigênio adsorvido pela superfície favorecendo, portanto, a formação de camadas de óxidos a base de ferro.

É importante notar também que, estes resultados parecem contradizer outros estudos ao revelar a formação de quantidades significativas de óxidos em regiões afetadas por LSP, mesmo durante 32 h de ensaio, a uma temperatura constante e igual a 750°C.

Agradecimentos

À Fundação Gorceix pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Microanálises da Escola de Minas – Microlab – UFOP pela utilização do MEV.

REFERÊNCIAS

- 1 YOUNG, D. J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Volume 1, 1ª edição. Elsevier Ltd., 2008. 576 páginas.
- 2 TRINDADE, V. B.*; KRUPP, U.; WAGENHUBER, E. G. e CHRIST, H. J. Oxidation mechanisms of Cr-containing steels and Ni-base alloys at high-temperature – Part I: The different role of alloy grain boundaries. *Materials and Corrosion*, v.56, p. 785-790, nº 11, 2005.
- 3 TRINDADE, V. B.*; KRUPP, U.; WAGENHUBER, E. G. e CHRIST, H. J. Oxidation mechanisms of Cr-containing steels and Ni-base alloys at high-temperature – Part II: Computer-based simulation. *Materials and Corrosion*, v.57, p. 263-268, nº 3, 2006.
- 4 NAPARAJU, R; TRINDADE, V. B; CHRIST, H.-J e KRUPP, U. Effect of Shot peening on high temperature oxidation behaviour of boiler steel: experimental results and simulation. Institute of Materials, Minerals and Mining, 2009.
- 5 DANE, C. B; HACKEL, L. A; DALY, J; HARRISON, J. Shot peening with lasers. *Advanced Materials and Process* 5/98. p.37-38.
- 6 RIZZO, F*; SAUDERS, S. R. J. e MONTEIRO, M. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review. *Progress in Materials Science*, vol.53, p.775-837, 2008.
- 7 SALGADO, F. M; SABIONI, A. C; HUNTZ, A. M. e ROSSI, E. H. High Temperature oxidation Behaviour of the AISI 430A and AISI 430E Stainless Steel in Ar/H₂/H₂O Atmosphere. *Materials Research*, vol.11, No.2, p. 227-232, 2008.
- 8 GRABKE, H. J. e OSTWALD, C. Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9 – 20%Cr steels. *Corrosion Science*, vol. 46, p.1113-1127, 2004.
- 9 PIEHL, C; TOKEI, Z. e GRABKE, H. J. The Role of Fast Diffusion Paths in the Selective Oxidation of Chromium Steels. *Defect and Diffusion Forum*, Vols. 194-199, p. 1689-1694, 2001.