

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO EM BAIXAS TEMPERATURAS DO AÇO DUPLEX UNS S31803

Sérgio Souto Maior Tavares¹
Pedro de Lima Neto²
Juan Manuel Pardal³

Resumo

Neste trabalho a resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido em baixas temperaturas foi investigada utilizando a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética (DL-EPR – “double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method”). Amostras do aço foram envelhecidas em quatro temperaturas no intervalo de 350°C a 550°C por diversos tempos até 1000 horas. Os efeitos de endurecimento e fragilização devido ao envelhecimento foram também determinados. Uma pronunciada queda de resistência à corrosão foi observada nas amostras envelhecidas a 475°C e 550°C, o mesmo não se observando nas amostras envelhecidas a 350°C e 400°C. As amostras envelhecidas por períodos prolongados (1000 horas a 475°C e 500 horas a 500°C) experimentaram um processo de regeneração ou cura (“healing”) devido à difusão do cromo na matriz ferrítica.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis duplex; DLEPR; Envelhecimento.

Trabalho a ser apresentado no 60º Congresso Anual da ABM – Belo Horizonte – Julho/2005.

¹*D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica (TEM) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC) da Universidade Federal Fluminense – UFF.*

²*D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Química Analítica e Físico Química e do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC.*

³*Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC) da Universidade Federal Fluminense – UFF.*

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são materiais de alta resistência à corrosão para aplicações especiais no setor químico, petroquímico e nuclear. O envelhecimento de aços desta classe no intervalo de 350°C a 550°C provoca a decomposição espinoidal da ferrita em uma fase rica em cromo (α') e regiões empobrecidas deste elemento (α'') [1-3]. Esta reação de precipitação provoca o endurecimento e a fragilização da ferrita presente no aço.

O envelhecimento entre 350°C e 550°C também provoca o decréscimo da resistência à corrosão, uma vez que cria regiões ferríticas empobrecidas em cromo [4-5]. De acordo com Tsuchuya e colaboradores [5], se o teor de cromo se torna localmente inferior a 14% (at.) pites microscópicos são observados na fase ferrítica quando o aço é atacado com uma solução de 10% HNO₃ + 0,05% HF.

A perda de resistência à corrosão foi avaliada pelo técnica eletroquímica de reativação potenciocinética (DL-EPR – “double loop electrochemical potentikinetick reactivation method”). Este é um ensaio tradicionalmente usado em aços inoxidáveis austeníticos. Em um trabalho anterior, utilizamos esta técnica para o detectar e quantificar o grau de sensitização e fragilização em um aço inoxidável austenítico AISI 304. Recentemente, este ensaio foi também utilizado em aços inoxidáveis duplex envelhecidos e altas [8] e baixas temperaturas [9]. Park e Kwon [9] utilizaram este ensaios para medir e comparar o grau de empobrecimento de cromo ao redor dos precipitados de α' em dois aços superduplex de base 25Cr-7Ni envelhecidos a 475°C por 1, 10, 100 e 300 horas.

A maioria dos trabalhos de pesquisa sobre o envelhecimento em baixas temperaturas dos aços inoxidáveis duplex é realizada com tratamentos prolongados a 475°C, onde a cinética de precipitação é maior. O propósito deste trabalho é investigar as perdas de resistência à corrosão e tenacidade do aço UNS S31803 envelhecido nas temperaturas 350°C, 400°C, 475°C e 550°C.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Uma chapa de 3.5 mm de espessura do aço UNS S31803 (composição mostrada na tabela I) foi cortada e usinada para produzir diversas amostras para o ensaio eletroquímico (DLEPR) (10mm x 15mm) e para o ensaio de tenacidade ao impacto Charpy. Devido a espessura da chapa os ensaios de impacto foram confeccionados no tamanho reduzido (55mm x 10mm x 2,5mm), com entalhe em V conforme a norma ASTM E-23-94b [10].

Os ensaios de DLEPR foram conduzidos em uma célula convencional de três eletrodos utilizando uma folha de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho foi construído embutindo-se as amostras do material em estudo em resina epóxi de cura a frio e conectando-se a elas um fio de cobre em tubo de vidro. Todas as amostras foram previamente polidas com lixa 400. A solução utilizada foi a originalmente sugerida na literatura [10] (0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN). A célula eletroquímica utilizada foi desaerada com N₂ por cerca de 20 minutos. A varredura se iniciou após a estabilização do potencial de circuito aberto (cerca de -0,43 V). O potencial foi sendo incrementado no sentido anódico com uma taxa de 1 mV/s, até 0,3V. Em seguida, a varredura foi invertida no sentido catódico até o valor original do potencial de circuito aberto.

O resultado do ensaio DLEPR é a razão entre a corrente de reativação (I_r) e a corrente de ativação (I_a). A amostra solubilizada (como recebido) apresenta uma relação $I_r/I_a = 0$, o que significa que não é susceptível a corrosão devido às regiões empobrecidas em cromo. Quanto maior a razão I_r/I_a , maior a perda de resistência a corrosão do material devido às regiões empobrecidas de cromo.

Os ensaios de impacto Charpy forma realizados na temperatura ambiente em uma pêndulo Charpy universal com capacidade de 300J. Ensaios de dureza Vickers (HV30) também foram realizados em todas as condições produzidas.

Tabela 1. Composição química (% em peso) do aço UNS S31803 estudado.

Cr	Ni	Mo	C	N
22.3	5.44	2.44	0.02	0.160

RESULTADOS

A Figura 1 apresenta as curvas de dureza *versus* tempo de envelhecimento nas quatro temperaturas estudadas. Como esperado, o envelhecimento a 475°C promove um endurecimento mais rápido e intenso. Nesta temperatura observa-se o superenvelhecimento após 500 horas de tratamento. Um considerável endurecimento é também produzido nas amostras envelhecidas a 400°C, sem se observar, porém, superenvelhecimento nesta temperatura até 1000h. Durante o envelhecimento a 350°C a dureza passa de 264HV para 284HV após 300 horas de tratamento, um efeito bem inferior ao observado a 400°C. O envelhecimento a 550°C provoca um pequeno acréscimo da dureza nas primeiras 24 horas. Ainda é objeto de discussão se este suave incremento de dureza e outros efeitos observados nas amostras envelhecidas a 550°C é devido à decomposição espinoidal da ferrita ou não. Solomon e Koch [1] observaram aprecipitação de fase α' a 600°C em um aço inox duplex. Por outro lado, segundo Shek e colaboradores [11], duas outras fases ricas em cromo (R e π) podem se precipitar a 550°C nos aços inox duplex.

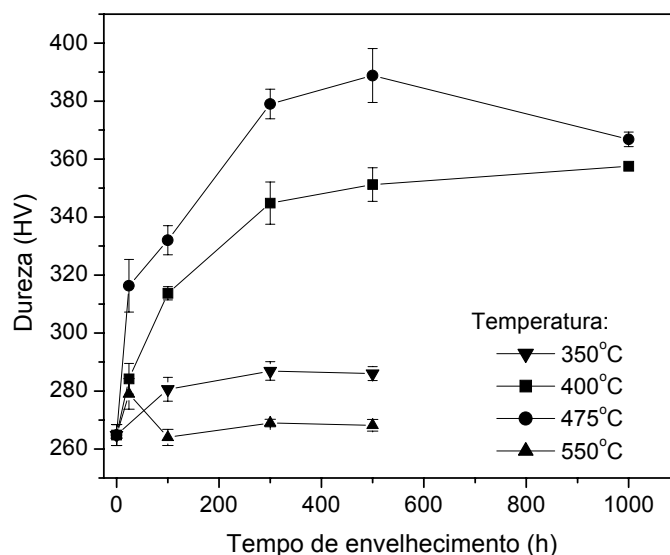
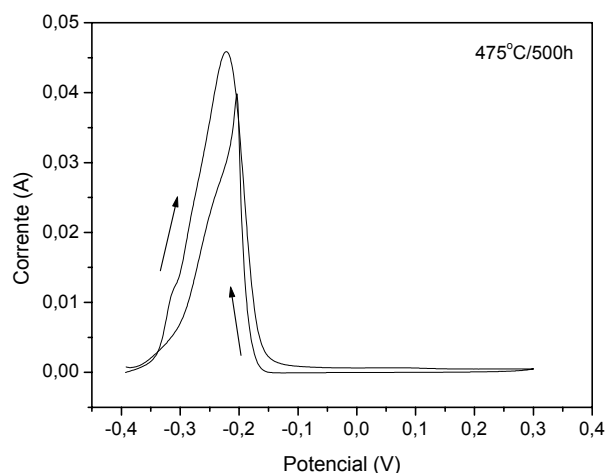
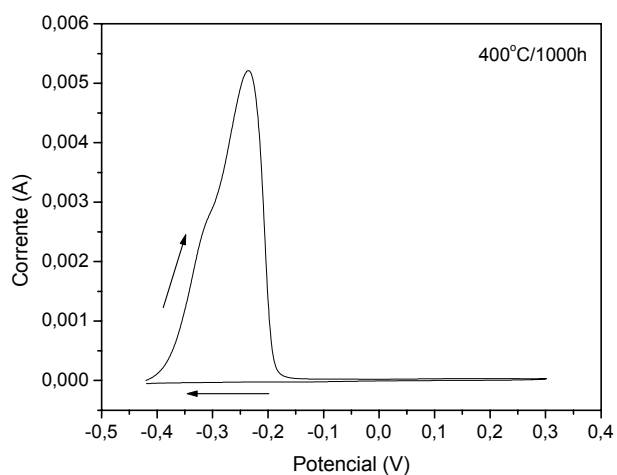


Figura 1. Curvas de dureza do material envelhecido a 350°C, 400°C, 475°C e 550°C.

As Figuras 2(a) e 2(b) mostram as curvas de DLEPR das amostras envelhecidas a 475°C por 500 horas e 400°C por 1000 horas, respectivamente. A Figura 3 mostra o comportamento da razão I_r/I_a em função do tempo de envelhecimento nas quatro temperaturas investigadas. Para fins de comparação, a Figura 3 também inclui as curvas obtidas por Park e Kwon [9] em aços superduplex de base 25Cr-7Ni envelhecidos a 475°C. As amostras envelhecidas a 350°C e 400°C não apresentam perda substancial de resistência à corrosão, mesmo após 1000 horas. Na temperatura de 475°C o material também apresenta a mais rápida e intensa queda de resistência à corrosão. Os comportamentos de I_r/I_a e da dureza em função do tempo nesta temperatura são muito similares, visto que os dois decrescem após 500 horas de envelhecimento. O decréscimo da dureza é usualmente associado ao coalescimento e/ou perda de coerência dos precipitados. Por outro lado, o decréscimo de I_r/I_a é geralmente atribuído a um processo de cura (“healing”) ou dessensitização, que se deve à difusão do cromo, diminuindo ou eliminando as regiões pobres deste elemento.



(a)



(b)

Figura 2. Curvas obtidas no ensaio de DL-EPR: (a) 475°C/500h; (b) 400°C/1000h.

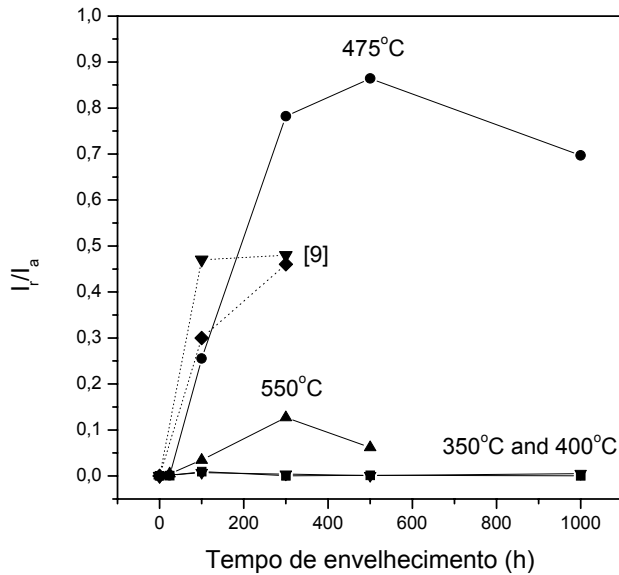


Figura 3. Comportamento da razão I_r/I_a em função do tempo de envelhecimento.

As amostras envelhecidas a 550°C também apresentam um aumento no valor da razão I_r/I_a com o tempo de envelhecimento, mas o comportamento é significativamente diferente da curva de endurecimento, onde um pequeno pico de dureza é observado (279 HV) a 24 horas (Figura 1). O aumento do valor de I_r/I_a é mais pronunciado e o pico é atingido com 300 horas de envelhecimento. Um processo de regeneração ou cura (“healing”) também é observado após 300 horas. A curva de DLEPR da amostra envelhecida a 550°C por 300 horas (Figura 4) mostra um comportamento peculiar, com dois picos de ativação e dois picos de reativação (ver setas), o que sugere que duas fases ricas em cromo estejam presentes nesta condição.

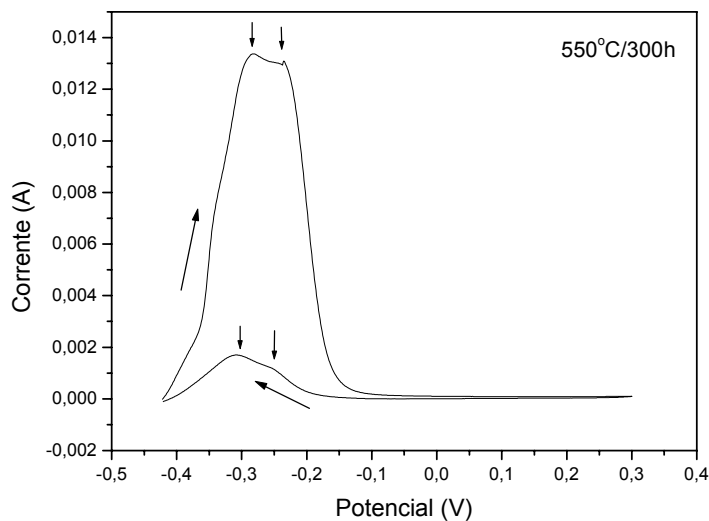


Figura 4. Curva DLEPR da amostra envelhecida a $550^\circ\text{C}/300\text{h}$.

A Figura 5 mostra o comportamento da tenacidade em função do tempo. O envelhecimento a 350°C provoca apenas um pequeno efeito de fragilização. Nesta temperatura a energia absorvida diminui de 35J para 27,7J após 1000 horas. Os envelhecimentos a 400°C, 475°C e 550°C provocam considerável queda de tenacidade e a mudança do modo de fratura de frágil para dúctil.

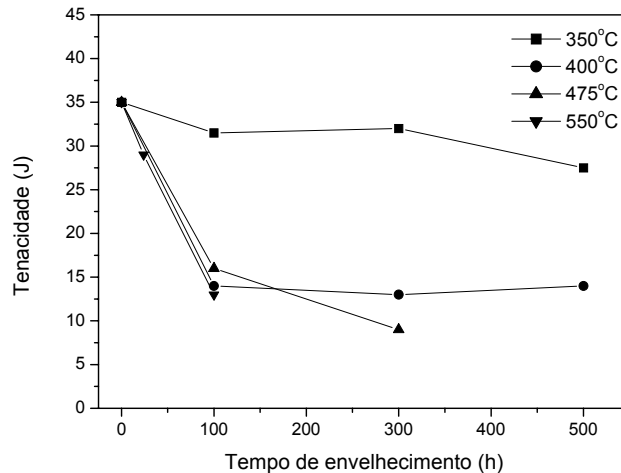


Figura 5. Tenacidade em função do tempo de envelhecimento.

A Figura 6(a) mostra a imagem de elétrons secundários da amostra envelhecida a 475°C por 500 horas ($I_r/I_a=0,864$) atacada em solução de 10% $HNO_3+0,05\%HF$. Nesta condição a ferrita apresenta muitos pites, enquanto a austenita não foi atacada. Em concordância com os resultados dos ensaios de DLEPR, a amostra envelhecida a 400°C por 1000 horas não foi atacada (figura 6(b)). A amostra envelhecida a 550°C por 300 horas (não mostrada) não apresentou pites de corrosão, apesar do valor relativamente alto de I_r/I_a (0,127). É possível que as regiões empobrecidas em cromo contenham um teor maior que o mínimo sugerido por Tsuchuya e colaboradores [5] (14%at.).

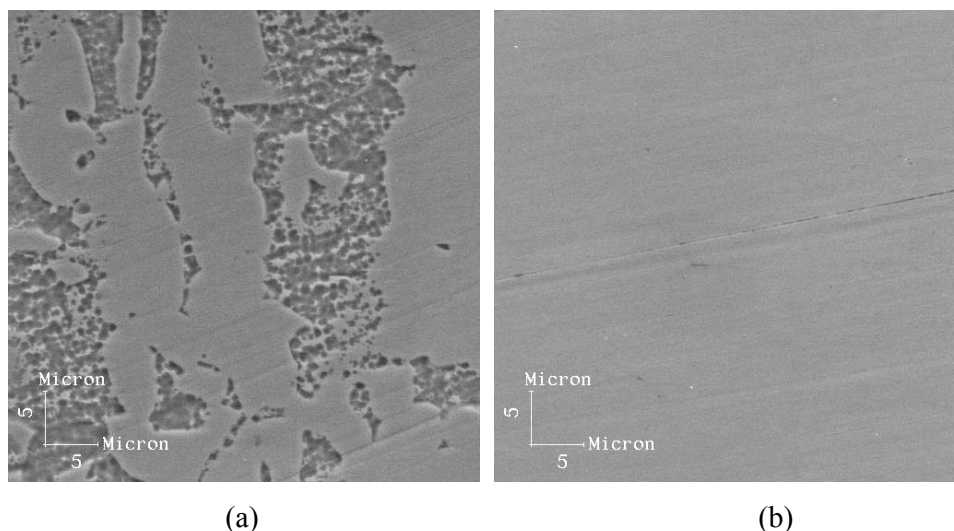


Figura 6. Imagem de elétrons secundários das amostras envelhecidas a 475°C por 500 horas (a) e 400°C por 1000 horas (b).

A Tabela 2 resume os principais efeitos do envelhecimento nas quatro temperaturas investigadas. Os envelhecimentos a 400°C promovem severa queda de tenacidade, mas não se verifica perda de resistência à corrosão devido a regiões empobrecidas de cromo. Os envelhecimentos a 475°C causam os efeitos mais pronunciados de endurecimento, queda de tenacidade e de resistência à corrosão. Os envelhecimentos a 550°C produzem um pequeno endurecimento, mas causam considerável perda de resistência à corrosão devido a regiões empobrecidas de cromo. Os envelhecimentos a 350°C não provocam fragilização importante nem queda de resistência à corrosão até 1000 horas de envelhecimento. Um pequeno efeito de endurecimento é produzido nesta temperatura. Como sugestão para futuros trabalhos, estudos do efeito do envelhecimento a 350°C nas resistências à corrosão-erosão e à fadiga.

Tabela 2. Efeitos dos envelhecimentos a 350°C, 400°C, 475°C e 550°C no endurecimento, tenacidade e resistência à corrosão do aço inoxidável UNS S31803.

	350°C	400°C	475°C	550°C
Endurecimento	↑	↑	↑↑	→ ^(a)
Tenacidade	→ ^(b)	↓↓	↓↓	↓↓
Resistência à corrosão	→	→	↓↓	↓

^(a) pequeno aumento nas primeiras 24 horas.

^(b) pequeno decréscimo em longos períodos.

CONCLUSÕES

O ensaio de DLEPR foi utilizado com sucesso para avaliação da perda de resistência à corrosão de amostras de aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecidas entre 350°C e 550°C devido a regiões empobrecidas de cromo formadas durante o envelhecimento. As amostras envelhecidas a 475°C mostraram o endurecimento mais pronunciado e a mais elevado incremento da razão I_r/I_a obtida no ensaio de EPR. Após 500 horas nesta temperatura a razão I_r/I_a decresce devido a um processo de autor regeneração (“healing”) causado pela difusão do cromo na matriz ferrítica. As amostras envelhecidas a 550°C apresentaram um pequeno endurecimento nas primeiras 24 horas, uma importante queda de tenacidade e de resistência à corrosão. Nesta temperatura a auto-regeneração foi também observada, após 300 horas de envelhecimento. As amostras envelhecidas a 350°C e 400°C não apresentaram diminuição significativa da resistência à corrosão, mas o envelhecimento a 400°C provocou pronunciada queda de tenacidade no material.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 H. D. SOLOMON, E. KOCH, Scripta Metall. **13** (1979) 971.
- 2 S. KIM, W. JAE, Y. KIM, J. of the Korean Nuc. Society **29**(3) (1997) 361.
- 3 M. HEDIN, J. P. MASSOUD, F. DANOIX, Journal de Physique IV, Colloque C5, **v.6** (1996) C5-235.
- 4 S.S.M. TAVARES, J.M. NETO, R. F. de NORONHA, S. PAIRIS, M. R. da SILVA, Materials Research **4**(4) (2001) 237.

- 5 S. TSUCHIYA, Y. ISHIKAWA, M. OHTAKA, T. YOSHIMURA, JSME International Journal A **38**(3) (1995) 384.
- 6 A. JOHN SEDRIKS, "Corrosion of Stainless Steels", 2nd edition, J. Wiley & Sons, (1996).
- 7 S. S. M. Tavares, P. de Lima Neto, M. P. Cindra Fonseca, A. Maia, Journal of Materials Science **38** (2003) 3527.
- 8 N. LOPEZ, M. CID, M. PUIGGALI, I. AZKARATE, A. PELAYO, Mat. Science and Eng. A **229** (1997) 123.
- 9 C. J. PARK, H. S. KWON, Corrosion Science **44** (2002) 2817.
- 10 Annual Book of ASTM standarts, designation E-23-94b, p.137, 1995.
- 11 C. H. SHEK, K. W. WONG, J. K. L. LAI, Materials Science and Eng. **R19** (1997) 153.
- 12 E. ALMANZA, E. MURR, Journal of Materials Science **35** (2000) 3181.

EFFECTS OF THE LOW TEMPERATURE AGING ON THE DUPLEX UNS S31803 STEEL

*Sérgio Souto Maior Tavares²
Pedro de Lima Neto²
Juan Manuel Pardal³*

Abstract

This work describes the investigation of the corrosion evaluation of UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures using double loop electrochemical potentiokinetic reactivation tests (DLEPR). A wrought duplex stainless steel (DSS) UNS S31803 was aged at four temperatures in the 350°C-550°C range for times up to 1000 hours. The hardening and embrittlement effects due to aging were also determined. An important decrease in corrosion resistance was observed in the samples aged at 475°C and 550°C, but the samples aged at 350°C and 400°C were not affected. Healing was observed in the samples aged for long times (500 hours at 475°C and 500 hours at 550°C).

Key-words: Duplex stainless steels; DLEPR tests; Aging.

Research work to be presented in the 60th Congresso Anual da ABM – Belo Horizonte – Julho/2005.

¹*D.Sc., Professor of the Mechanical Engineering Department of the Universidade Federal Fluminense – UFF.*

²*D.Sc., Professor of the Physical Chemistry and Analytical Chemistry department of Universidade Federal do Ceará – UFC.*

³*D.Sc. Candidate of the Mechanical Engineering Department of the Universidade Federal Fluminense – UFF.*