

Artigo

Influência da Deformação Plástica a Frio na Dureza e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex Envelhecidos a 475 °C

Pardal, J. M.;* Tavares, S. S. M.; Cindra Fonseca, M. P.; Matias, J. V. S.; Ponzio, E. A.; Macêdo, M. C. S.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (5), 1854-1865. Data de publicação na Web: 24 de julho de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Influence of Cold Plastic Deformation in the Hardness and Corrosion Resistance of Superduplex Stainless Steels Aged at 475 °C

Abstract: Superduplex stainless steels (SDSS) combine elevated mechanical properties with a high corrosion resistance in severe environments. This class of materials is employed in pipes, pressure vessels, heat exchangers, pumps and other components in industries that operate with highly corrosive fluids. However, in continuous service conditions, such as in reactors and heat exchangers, high temperatures can be achieved. Thus, the purpose of this work is the determination of the influence of prior cold plastic deformation, with true strain of 1.39, in hardness and corrosion resistance of SDSS UNS S32750 and UNS S32760 obtained after thermal aging at 475 °C. The motivation of this study is due to the fact that certain components of process equipment may be deformed at low or high temperatures, in which the deleterious α' phase precipitation kinetics is more intense. The results show that cold plastic deformation accelerates the precipitation kinetics of this phase in SDSS UNS S32750 and UNS S32760.

Keywords: Superduplex stainless steels; cold deformation; hardness; corrosion resistance.

Resumo

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) aliam elevadas propriedades mecânicas com uma alta resistência à corrosão em ambientes agressivos, visando aplicações em tubulações, vasos de pressão, trocadores de calor, bombas e outros componentes em indústrias que operem com fluídos altamente corrosivos. Entretanto, em condições de serviço contínuo, tais como em reatores e trocadores de calor, altas temperaturas podem ser atingidas. A abordagem inédita deste trabalho visa estabelecer a influência de uma pré-deformação verdadeira plástica a frio de 1,39 nos valores de dureza e resistência à corrosão dos AISD UNS S32750 e UNS S32760 obtidos após envelhecimento térmico. A motivação deste trabalho reside no fato que certas partes de equipamentos de processo podem ser deformadas a frio e experimentar aquecimentos próximos à temperatura estudada de 475 °C, na qual a cinética de precipitação da fase deletéria α' é mais intensa. Os resultados apresentados mostram que a deformação plástica a frio acelera a cinética de precipitação desta fase nos AISD UNS S32750 e UNS S32760.

Palavras-chave: Aços superduplex; deformação a frio; dureza; resistência à corrosão.

* Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria nº 156, CEP: 24210-240, Niterói-RJ, Brasil.

✉ juanmanuelpardal@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150107](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150107)

Influência da Deformação Plástica a Frio na Dureza e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex Envelhecidos a 475 °C

Juan Manuel Pardal,^{a,*} Sergio S. M. Tavares,^a Maria Penha C. Fonseca,^a
João Vitor Matias,^a Eduardo A. Ponzio,^b Marcelo C. Macêdo^c

^a Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria nº 156, CEP: 24210-240, Niterói-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Outeiro de São João Batista s/nº, CEP 24020-141, Centro, Niterói-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Fernando Ferrari s/n, Praia do Suá, CEP 29060970, Vitória-ES, Brasil.

* juanmanuelpardal@yahoo.com.br

Recebido em 10 de junho de 2015. Aceito para publicação em 14 de julho de 2015

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

1. Introdução

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) têm sido empregados extensamente em tubulações e equipamentos de processo na indústria *off-shore*, principalmente por causa dos altos valores de resistência mecânica e resistência à corrosão por pites se comparados com outras famílias de aços inoxidáveis. Os fatores determinantes na melhora substancial das propriedades mencionadas são devidas à fina microestrutura bifásica composta por quantidades similares de austenita (γ) e ferrita (δ), assim como aos altos teores Cr, Mo e N contidos nestas fases.¹ Desta

maneira, estes equipamentos operam de forma contínua em ambientes corrosivos com temperaturas de operação elevadas, tais como vasos e trocadores de calor.² Neste contexto, o processo de decomposição espinoidal da ferrita^{3,4} pode ocorrer no intervalo de temperatura de operação do equipamento, dependendo do tempo da permanência, entre 280 °C⁵ e 600 °C.⁶ É importante destacar que a cinética de decomposição é regida, principalmente, pela composição química da liga.

O processo de decomposição espinoidal da ferrita se caracteriza pela acentuada fragilização⁷⁻⁹ e perda de resistência à corrosão da liga.^{8,9} Em uma escala subestrutural, ocorre a precipitação de

partículas ricas em cromo (α'), deixando a matriz empobrecida deste elemento (α''). Neste processo, a cinética de máxima precipitação ocorre a 475 °C.⁶

Apesar de existirem dispositivos de controle de válvulas que limitem as temperaturas de operação de tubulações e equipamentos de processo, falhas eventuais destes dispositivos em serviço podem provocar elevações de temperatura momentâneas dentro do intervalo onde a cinética de precipitação é mais intensa. Por outro lado, envelhecimentos em longos períodos de tempo, em temperaturas relativamente inferiores à precipitação intensa de α' , podem também ocasionar consequências semelhantes outorgando fragilidade e perda de resistência à corrosão da liga.

Neste trabalho, medições de dureza foram efetuadas em diversos tempos de tratamento a 475 °C com o intuito de caracterizar a cinética de precipitação da fase α' . A

influência da deformação plástica a frio, prévia ao envelhecimento, também foi avaliada para caracterizar mudanças na cinética com relação às amostras inicialmente solubilizadas. Complementarmente foram realizadas análises eletroquímicas por polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) para avaliar a resistência à corrosão nas diferentes condições estudadas.

2. Materiais e Métodos

Na realização deste trabalho dois AISD atendendo às designações UNS S32750 e UNS S32760 foram identificados como SD-A e SD-C, respectivamente. As tabelas 1 e 2, apresentam os valores referentes às propriedades mecânicas e composição química dos mesmos.

Tabela 1. Propriedades mecânicas na temperatura ambiente dos AISD estudados

Material	σ_e (MPa)	σ_{LR} (MPa)	Alongamento (%)
SD-A	608	879	33,5
SD-C	619	871	25,0

Tabela 2. Composição química dos AISD analisados

Composição química (% em peso). Fe balanço.											
Material	C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Mn	Si	P	S
SD-A	0,02	24,57	6,68	3,75	0,28	0,25	---	0,83	0,34	0,026	0,000
SD-C	0,02	25,20	7,00	3,70	0,23	0,62	0,62	0,64	0,35	0,024	0,002

Amostras de 15 x 10 x 4,5 mm foram retiradas de ambos os materiais na condição de recebimento para estudo. Posteriormente, todas as amostras foram laminadas a frio com um valor de deformação verdadeira (ϵ_v) de 1,39. Logo, metade das amostras, resultantes da

laminação a frio, foram solubilizadas em um forno tubular com atmosfera inerte de argônio a temperaturas de 1055 °C \pm 5 °C para o SD-A e 1070°C \pm 5 °C para o SD-C, durante 40 minutos, seguindo-se de resfriamento rápido com a introdução das amostras em água à temperatura ambiente.

Finalmente, um tratamento térmico de envelhecimento foi realizado à temperatura de 475 °C por 4, 8, 10, 24, 100, 300, 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

As amostras solubilizadas, assim como envelhecidas em diversas condições a 475°C, foram em seguida caracterizadas por microscopia óptica (MO) por meio do uso do reagente Beraha com o intuito de distinguir diferenças microestruturais comparando as condições avaliadas. Os valores percentuais de ferrita (δ) e austenita (γ) foram obtidos de forma quantitativa em ambos os materiais solubilizados, com 20 observações em cada condição, empregando o programa *Image Tools v. 3.0*.¹⁰

As curvas de dureza vs. tempo de envelhecimento foram levantadas pelo método Vickers para todas as condições de tratamento, tanto em amostras previamente solubilizadas como deformadas a frio.

Os ensaios de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) foram efetuados à temperatura ambiente em um potenciostato galvanostato μ Autolab® Type III. Os eletrodos de trabalho foram fabricados através da fixação da amostra a um fio rígido de Cu. Em seguida, estes eletrodos foram embutidos em resina de cura a frio. A superfície da cada amostra em contato com o eletrólito foi preparada até a lixa de granulometria 400. De modo a evitar corrosão por frestas, as laterais e vértices do eletrodo em contato com a resina foram recobertas com esmalte incolor. Os ensaios pela técnica de PERC foram realizados em uma solução aquosa contendo 2M H_2SO_4 +0,01M KSCN+0,5M NaCl. Neste caso, a varredura foi iniciada em alguns minutos após a estabilização do potencial com o

circuito aberto ($\sim 0,4V_{SCE}$). Em seguida, o potencial medido em relação ao eletrodo de referência foi aumentado no sentido anódico com uma taxa de $1mV_{SCE}/s$ até $0,3V_{SCE}$. Finalmente, atingido este valor, a varredura foi invertida no sentido catódico até o valor original do potencial de circuito aberto. A perda de resistência à corrosão, devido às regiões pobres em cromo, foi avaliada a partir da relação entre o pico da corrente de reativação (I_r) e da corrente de ativação (I_a) na varredura anódica.

3. Resultados e Discussão

As figuras 1 e 2 exibem as microestruturas das amostras solubilizadas para os materiais SD-A e SD-C, respectivamente. Cabe destacar, que a partir destas condições foram efetuados nas amostras os tratamentos térmicos de envelhecimento a 475 °C para levantamento das curvas de dureza e ensaio de PERC. Também são mostradas nestas figuras as microestruturas com maiores aumentos de modo a se evidenciar a ausência de fases terciárias. As setas de cor branca indicam pequenas ilhas de austenita que provavelmente precipitaram nos contornos δ/δ após o tratamento térmico de solubilização das amostras deformadas.

A tabela 3 mostra os valores de dureza, assim como os valores percentuais de ferrita (δ) e austenita (γ) obtidos de forma quantitativa em ambos os materiais solubilizados. É importante mencionar que os valores de dureza assim como as proporções de fases obtidas em todos os casos estão de acordo com os requisitos destes materiais.¹¹

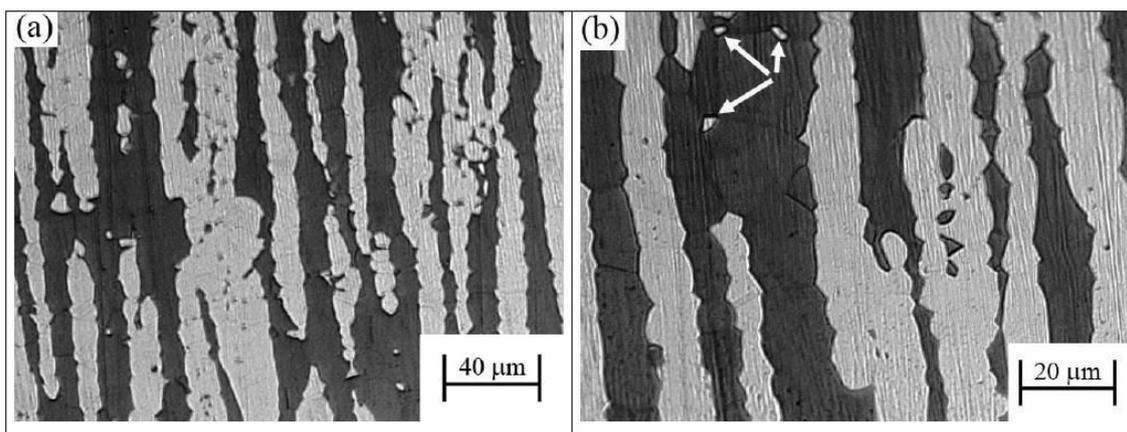


Figura 1. Microestrutura do material SD-A em estado solubilizado

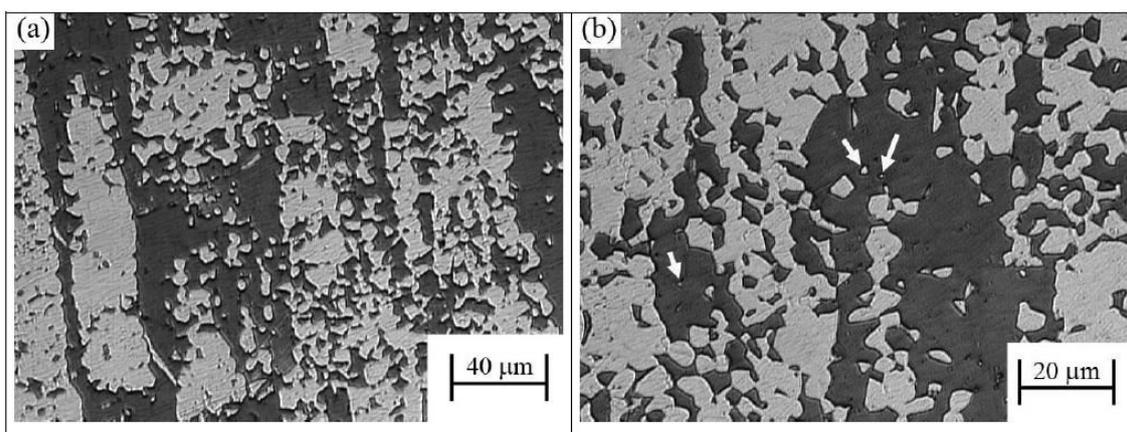


Figura 2. Microestrutura do material SD-C em estado solubilizado

Tabela 3. Dureza e proporções de fases no estado solubilizado dos AISD SD-A e SD-C

Material	Deformado e Solubilizado		
	Dureza [HV]	Ferrita [%]	Austenita [%]
SD-A	270	49,67	50,33
SD-C	280	52,00	48,00

As figuras 3 e 4 mostram, com distintos aumentos, a microestrutura obtida por MO da amostra envelhecida a 475 °C durante 500 horas nos materiais SD-A e SD-C, respectivamente. Diferentemente das amostras solubilizadas, mostradas nas figuras 1 e 2, o reagente Beraha revelou contornos da fase ferrita destacando-se a presença de

regiões altamente atacadas nesta fase formando conglomerados de cor preta, indicados por setas. Além disso, se exibem também pequenas ilhas de austenita precipitada em várias regiões da matriz, preferencialmente nos contornos δ/δ , como mostram as áreas delimitadas por circunferências.

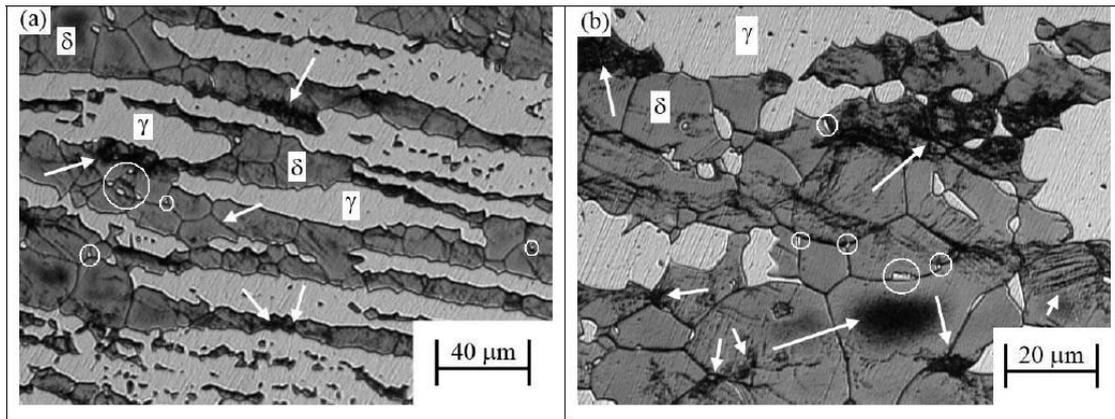


Figura 3. Micrografias do material SD-A envelhecido a 475 °C por 500 horas

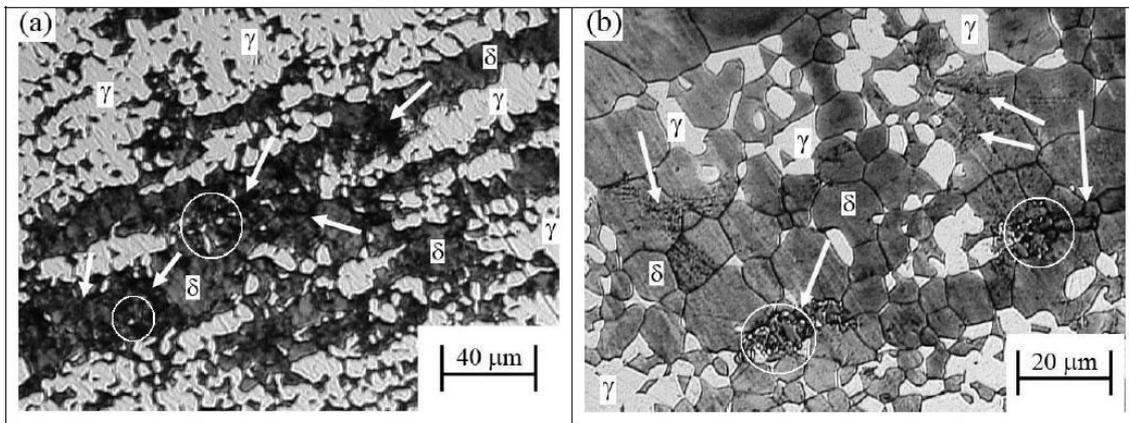


Figura 4. Micrografias do material SD-C envelhecido a 475 °C por 500 horas

A figura 5 apresenta as curvas de envelhecimento à temperatura de 475 °C para as condições inicialmente solubilizadas e deformadas no SD-A em estágios iniciais de envelhecimento. Ambas as curvas apresentam o mesmo comportamento, porém conforme mencionado, a cinética de precipitação é mais pronunciada na condição deformada com o aumento do tempo de envelhecimento.

Analisando os valores de dureza da figura 5, observa-se que tomando como base as primeiras 24 horas de envelhecimento, houve um aumento de 85 HV nas amostras envelhecidas a partir da condição solubilizada. No caso das amostras predeformadas a frio foi noticiado um aumento de dureza de 160 HV.

De acordo com a figura 6 pode ser avaliado o fenômeno de envelhecimento do SD-A (UNS S32750) em períodos prolongados de tempo. Como pode ser observado, na condição das amostras previamente solubilizadas, um pico máximo de 394 HV é obtido para 1000 horas de envelhecimento, sendo que, após esse intervalo de tempo a dureza experimenta uma leve queda. Tavares *et al.*⁸ obtiveram, para o UNS S31803, resultados similares, mas observaram a diminuição desta propriedade a partir de 500 horas de envelhecimento. A diminuição da dureza nestas condições pode estar relacionada ao crescimento e perda de coerência dos precipitados de α' .

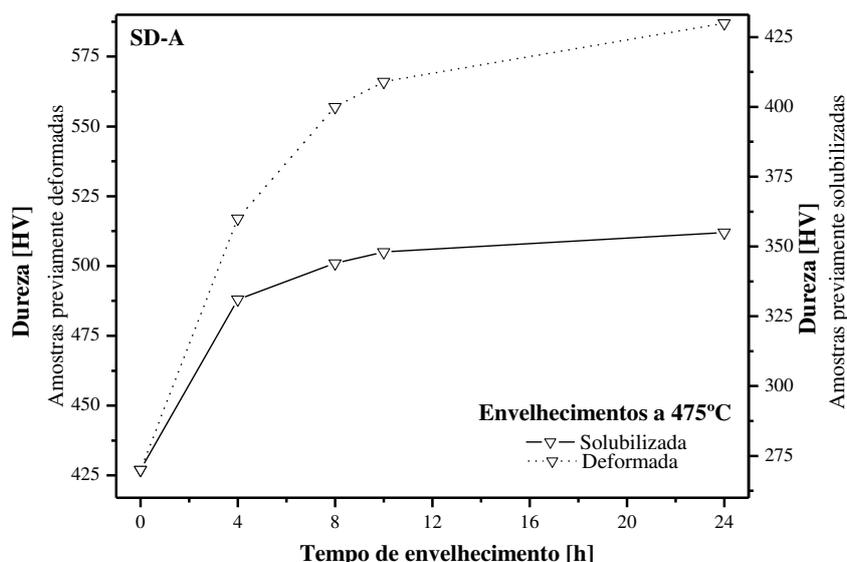


Figura 5. Curvas correspondentes a estágios iniciais de envelhecimento a 475 °C do AISD SD-A. Amostras previamente solubilizadas e deformadas a frio

Por outro lado, a comparação entre as curvas das amostras previamente solubilizadas com as predeformadas a frio indica como a cinética é muito mais rápida e intensa nas amostras previamente deformadas devido à energia armazenada em forma de defeitos na microestrutura. Analisando comparativamente as curvas, percebe-se um deslocamento e aparente compressão no comportamento da curva deformada em relação àquela solubilizada, como indicado pelas setas na figura 6. Diferentemente das amostras solubilizadas, um pico máximo de dureza de 638 HV é atingido com 300 horas de envelhecimento nas amostras predeformadas a frio. Logo, a dureza apresenta uma suave, porém contínua, queda até 2000 horas de tratamento. Este fato pode estar relacionado à aceleração da cinética durante o processo de precipitação, onde o crescimento e a incoerência dos compostos precipitados

acontece muito mais rapidamente, combinados a um possível processo de recuperação, no qual existe uma modificação na densidade e redistribuição dos defeitos cristalinos, produto da deformação a frio.

Entretanto, comparando-se a figura 7 com a 5 observa-se que o efeito da deformação prévia em intensificar o endurecimento é mais pronunciado no material SD-A do que no SD-C. Acredita-se que a deformação plástica ao introduzir defeitos, como lacunas e discordâncias, torne a precipitação mais rápida e intensa. No material SD-C a adição de W parece ser o fator diferencial, que aumenta a cinética de precipitação no material não deformado, conforme será mostrado. Porém, quando se compara os valores de dureza alcançados nos dois materiais envelhecidos a 475 °C a partir do estado deformado, observam-se valores ligeiramente maiores no material SD-A.

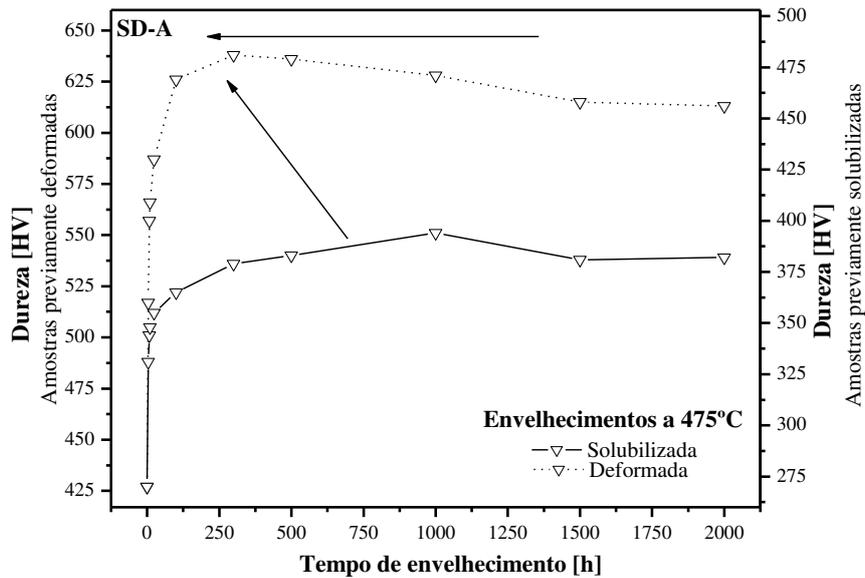


Figura 6. Curvas de envelhecimento a 475°C do AISD SD-A até 2000 horas de tratamento. Amostras previamente solubilizadas e deformadas a frio

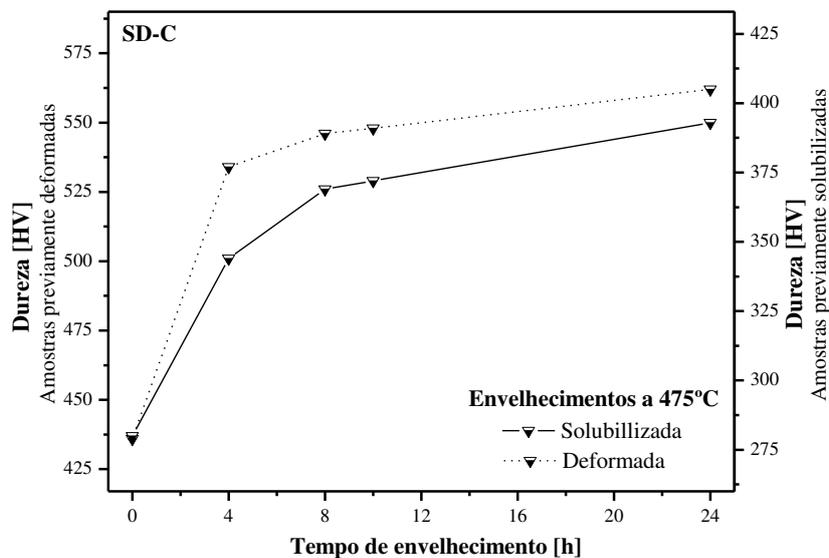


Figura 7. Curvas correspondentes a estágios iniciais de envelhecimento a 475 °C do AISD SD-C. Amostras previamente solubilizadas e deformadas a frio

Observando a figura 8 pode ser avaliado o fenômeno de envelhecimento do SD-C (UNS S32760) em períodos de tempo de até 2000 horas. Para a condição das amostras previamente solubilizadas, a dureza permanece próxima dos 400 HV até 1000

horas de envelhecimento, sendo que após desse intervalo de tempo, a dureza experimenta um leve aumento, diferentemente do que se observa no aço SD-A. Este fato poderia estar vinculado à precipitação de compostos ricos em Cu (ϵ)

sob estas condições, podendo coexistir de forma antagônica o crescimento e perda de coerência dos precipitados de α' que impeçam um maior aumento na dureza.

Avaliando agora a curva da condição deformada do SD-C, observa-se que a partir da condição de pico na dureza (614 HV) para 300 horas de envelhecimento, a dureza apresenta uma suave queda até 500 horas de tratamento. Entretanto, para tempos maiores que 500 horas a dureza cresce e logo

se mantém constante, mesmo até 2000 horas de envelhecimento. Este comportamento poderia ser relacionado também à precipitação da fase ϵ e a um efeito de aceleração causado pela deformação. Cabe ressaltar que a dureza, mesmo sendo afetada pelo eventual processo de recuperação e perda de coerência de α' , se mantém elevada nestas condições, dando fortes indícios de que a fase ϵ compensaria os processos de amolecimento citados.

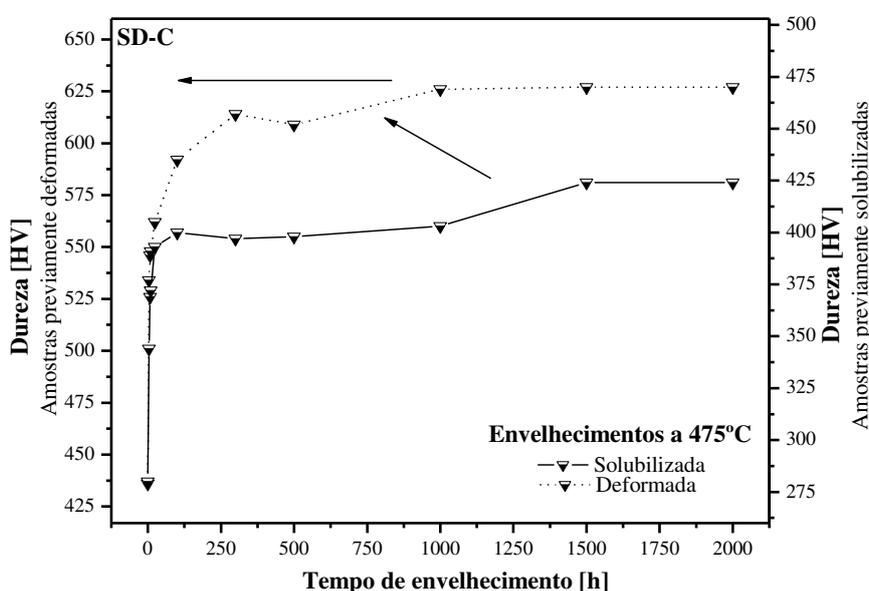


Figura 8. Curvas de envelhecimento a 475 °C do AISD SD-C até 2000 horas de tratamento. Amostras previamente solubilizadas e deformadas a frio

A figura 9 mostra as curvas obtidas por ensaio de PERC para as condições solubilizada e deformadas a frio no SD-A à temperatura ambiente. As curvas correspondentes ao AISD SD-C não foram apresentadas neste trabalho, pois tiveram as mesmas características do que as amostras da figura 9. Em ambos os casos não se evidenciaram picos de reativação, indicando que o material é resistente à corrosão sob as condições analisadas.

A figura 10 descreve como o valor de I_r/I_a varia conforme o tempo de envelhecimento a 475 °C para o SD-A em ensaios à temperatura

ambiente. No caso das amostras previamente solubilizadas, o valor de I_r/I_a não exhibe alteração até 100 horas de envelhecimento, ao passo que para a mesma condição o material previamente deformado denota um valor de $I_r/I_a = 0,39$, bastante superior à relação crítica proposta por Lopez *et al.*,¹² de 0,05 para temperatura de 30 °C. Para tempos de envelhecimento maiores que 300 horas foram obtidos elevados valores de I_r/I_a , em ambas as condições, o que indica uma baixa resistência à corrosão da liga. O fenômeno da aceleração da cinética de precipitação de α' em amostras previamente deformadas a frio pode também ser corroborado nesta figura

denotando seus efeitos na perda da resistência à corrosão da liga. A figura 10 também mostra como os valores da razão

I_r/I_a se mantiveram elevados até 2000 horas de envelhecimento, não manifestando um aparente processo de cura ou *healing*.

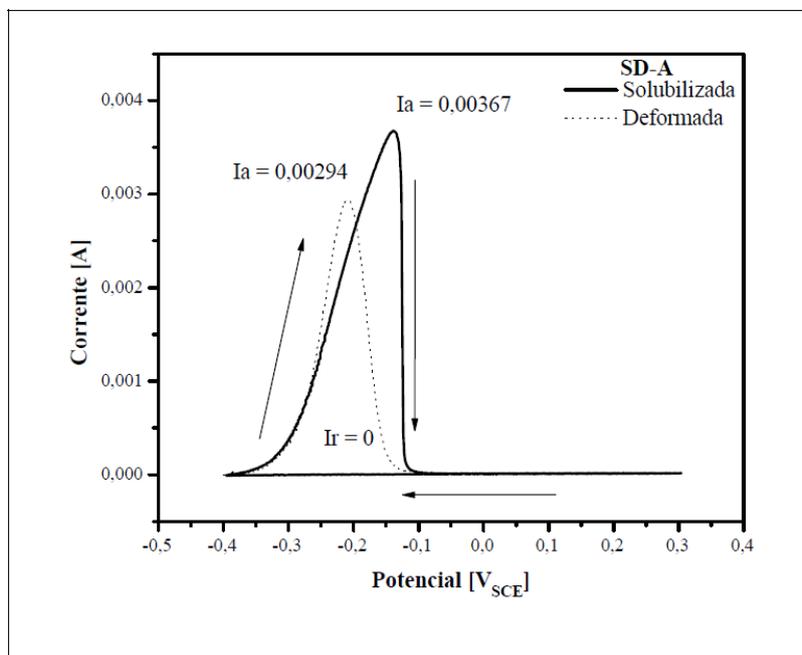


Figura 9. Ciclos de PERC do SD-A levantados à temperatura ambiente. Amostras solubilizadas e deformadas a frio

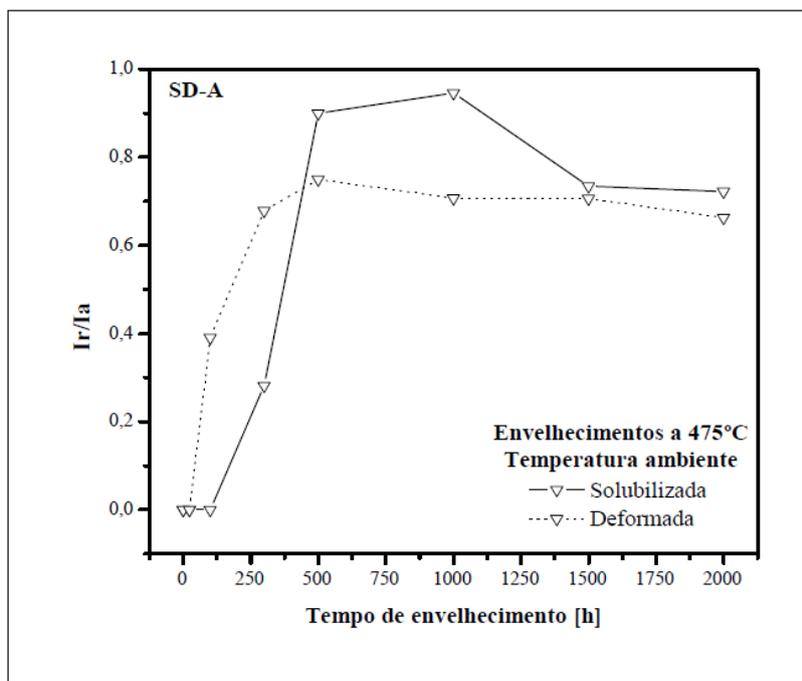


Figura 10. Curvas de I_r/I_a obtidas à temperatura ambiente. Amostras previamente solubilizadas e deformadas a frio do AISD SD-A envelhecido a 475 °C em até 2000 horas

A figura 11 apresenta o comportamento da razão I_r/I_a em função do tempo de envelhecimento a 475 °C para o SD-C em ensaios à temperatura ambiente. Diferentemente do SD-A, a reativação se manifesta em intervalos de envelhecimento maiores, tanto para a condição previamente solubilizada, como deformada a frio. Este fenômeno pode ser atribuído à presença Cu e/ou W que aumentam a resistência à

corrosão da liga para essas condições de envelhecimento. Como era de se esperar, assim como no SD-A, houve uma aceleração da cinética de precipitação de α' durante o envelhecimento das amostras previamente deformadas a frio, em relação a aquelas inicialmente solubilizadas. Por outro lado, a figura 11 também não denota um processo de cura ou *healing* na matriz δ em até 2000 horas de envelhecimento.

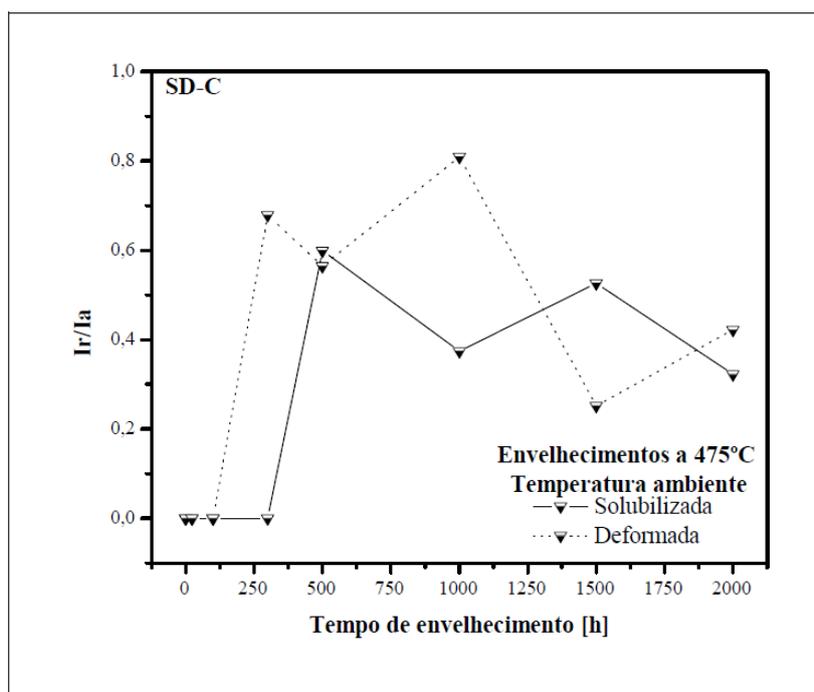


Figura 11. Curvas de I_r/I_a obtidas à temperatura ambiente. Amostras previamente solubilizadas e deformadas a frio do AISD SD-C envelhecido a 475 °C em até 2000 horas

4. Conclusões

O presente estudo permitiu obter as seguintes conclusões:

a) Nas amostras envelhecidas a 475 °C se observa um aumento substancial da dureza nos estágios iniciais de envelhecimento como consequência da decomposição espinoidal da matriz ferrítica;

b) A deformação plástica a frio, prévia ao envelhecimento, provoca uma aceleração acentuada na cinética de precipitação de α' . Certos locais de equipamentos de processo,

construídos em AISD, por estarem deformados, serão mais susceptíveis a este fenômeno;

c) Os ensaios de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) realizados à temperatura ambiente em amostras envelhecidas à temperatura de 475 °C permitiram concluir para ambos os materiais, que o fenômeno da aceleração da cinética de precipitação de α' em amostras previamente deformadas a frio pode também ser corroborado pelos seus efeitos na perda da resistência à corrosão da liga;

d) Diferentemente do SD-A (UNS S32750), os picos de reativação em

envelhecimentos a 475 °C para o SD-C (UNS S32760) em ensaios de PERC à temperatura ambiente manifestaram-se em intervalos de tempo maiores, tanto para a condição previamente solubilizada, como deformada a frio. Este fenômeno pode ser atribuído à presença Cu e/ou W que aumentam a resistência à corrosão da liga para essas condições de envelhecimento;

e) Os valores da razão I_r/I_a nos AISD SD-A e SD-C, em ensaios de PERC, se mantiveram elevados até 2000 horas de envelhecimento, não manifestando um aparente processo de cura ou *healing*.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, PROPPI-UFF e FAPERJ (Processo E-26/102.971/2012) pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Muthupandi, V.; Bala Srinivasan, P.; Seshadri, S. K.; Sundaresan S. Effect of Weld Metal Chemistry and Heat Input on the Structure and Properties of Duplex Stainless Steel Welds. *Materials Science and Engineering: A* **2003**, *358*, 9-16. [CrossRef]
- ² Reick, W.; Pohl, M.; Padilha, A. F.; Resumos Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Vol. 48, Belo Horizonte, 1992.
- ³ Tavares, S. S. M.; da Silva, M. R.; Neto, J. M. Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, *313*, 168. [CrossRef]
- ⁴ Solomon, H. D.; Levinson, L. M. Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. *Acta Metallurgica* **1978**, *26*, 429. [CrossRef]
- ⁵ Hertzman, S. Influence of spinodal decomposition on impact strength of SS 2377 duplex stainless steel weldments. *Swedish Institute for Metals Research*. Internal Report. Part I, IM-3677, 20 p. and Part II, Im-3678, 19 p.
- ⁶ Solomon, H. D.; Koch, E. F. High temperature precipitation of α' in a multicomponent duplex stainless steel. *Scripta Metallurgica* **1979**, *13*, 971. [CrossRef]
- ⁷ Weng, K. L.; Chen, H. R.; Yang, J. R. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A* **2004**, *379*, 119. [CrossRef]
- ⁸ Tavares, S. S. M.; Terra, V. F.; de Lima Neto, P.; Matos, D. E. 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* **2005**, *40*, 4025. [CrossRef]
- ⁹ Park, C.-J.; Kwon, H.-S. Effects of Aging at 475 °C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. *Corrosion Science* **2002**, *44*, 2817. [CrossRef]
- ¹⁰ Image Tool Version 3.0. Department of Dental Diagnostic Science at The University of Texas Health Science Center (UTHSCSA), San Antonio, Texas. Disponível em: <<http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>>. Acesso em: 18 janeiro 2009.
- ¹¹ Gunn, R. N. Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications. Cambridge - England: Abington Publishing, 2003. 204 p.
- ¹² Lopez, N.; Cid, M.; Puiggali, M. Influence of σ -Phase on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels. *Corrosion Science* **1999**, *41*, 1615. [CrossRef]