



AValiação MICROESTRUTURAL E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX 2101 SUBMETIDO A SIMULAÇÕES FÍSICAS DE ZTA EM SIMULADOR TERMOMEcÂNICO GLEEBLE®

Cristie L. Kugelmeier^{1,2*}, Rodrigo Silva^{1,2}, Guilherme S. Vacchi^{1,2}, Carlos A.D. Rovere¹

¹Laboratório de Corrosão Munir Rachid, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luis, Km 235, 13.565-905, São Carlos, SP, Brasil

²Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

cristieluis@gmail.com

RESUMO

Simulações físicas de zonas termicamente afetadas (ZTAs) do aço inoxidável lean duplex (AILD) 2101 foram realizadas em um simulador termomecânico Gleeble® para avaliar o efeito de diferentes taxas de resfriamento aplicadas sobre o material. Foi possível avaliar tanto as diferentes microestruturas resultantes quanto a resistência à corrosão, levando-se em consideração taxas de resfriamento que ocorrem em um processo de soldagem com a utilização de apenas um passe de solda. As simulações foram realizadas considerando-se a aplicação de taxas de resfriamento de 50, 20, 5 e 1 °C/s. Para as taxas de resfriamento de 50 e 20 °C/s foram observadas a presença de diferentes morfologias de austenita, enquanto que para as demais taxas as microestruturas resultantes se assemelharam àquela observada para a amostra solubilizada. Ensaios de polarização eletroquímica potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) mostraram que, embora a precipitação de nitretos de Cr (Cr₂N) tenha ocorrido, o grau de empobrecimento em Cr permaneceu abaixo de 1%, indicando que o material exibe boa resistência à corrosão. Resultados semelhantes foram observados através de testes de corrosão por pite, em que tanto a amostra solubilizada quanto as amostras em diferentes taxas de resfriamento apresentaram potenciais de pite próximos. Os resultados também mostraram que a aplicação de taxas de resfriamento mais lentas favorece um melhor equilíbrio entre as fases ferrita e austenita.

Palavras-chave: Aço inoxidável lean duplex 2101, Resistência à corrosão, Evolução microestrutural, Zona termicamente afetada, Simulador termomecânico Gleeble®

INTRODUÇÃO

Devido à grande gama de aplicações nas quais os aços inoxidáveis duplex (AIDs) têm sido utilizados, estes aços inoxidáveis se tornaram de suma importância para diversos segmentos da indústria, tais como: indústrias químicas, petroquímicas, de geração de energia e de alimentos. Sua vasta aplicabilidade se deve à combinação de excelentes propriedades mecânicas aliadas a uma alta resistência à corrosão. O ótimo comportamento mecânico é resultado de uma microestrutura duplex, que contém frações volumétricas balanceadas das fases ferrita e austenita. A elevada resistência à corrosão é proveniente de um alto teor de cromo (Cr)

associado a adições substanciais de molibdênio (Mo) e nitrogênio (N), que aumentam a estabilidade do filme passivo e têm um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão localizada, especialmente na corrosão por pites e corrosão por frestas em ambientes industriais e marinhos^(1,2). Os AILDs foram desenvolvidos como uma alternativa de substituir os aços inoxidáveis austeníticos em aplicações que exigem elevada resistência mecânica e resistência à corrosão. Além disso, a brusca variação do preço do níquel (Ni) tem tornado os AILDs economicamente atraentes, uma vez que o teor de Ni presente em aços inoxidáveis austeníticos é elevado quando comparado aos aços inoxidáveis duplex⁽³⁾.

No entanto, uma nova classe de aços inoxidáveis, chamada de aços inoxidáveis lean duplex – AILDs, foi desenvolvida. Nestes aços inoxidáveis, para estabilizar a fase austenítica na microestrutura duplex, o baixo teor de Ni é compensando por um aumento nas quantidades de manganês (Mn) e N. Entretanto, em muitas aplicações industriais, os aços inoxidáveis são submetidos a procedimentos de soldagem que afetam o balanço entre as fases ferrita (α) e austenita (γ) na denominada zona termicamente afetada (ZTA), podendo ocorrer a precipitação de fases intermetálicas indesejadas. Como resultado, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do material na ZTA e nas proximidades desta região podem ser deterioradas⁽⁴⁾. Contudo, como o desenvolvimento dos AILDs ainda é relativamente recente, muitas das suas propriedades ainda são motivo de investigação, em particular o efeito da soldagem sobre as transformações de fase e resistência à corrosão.

Atualmente há poucos estudos envolvendo processos de soldagem de AILDs, como também poucas informações relacionadas ao AILD 2101 quanto a estudos que utilizem simulações físicas de ciclos térmicos de soldagem. Assim, a utilização de simulações físicas de ciclos térmicos resultantes de um processo de soldagem permite a obtenção de microestruturas representativas da ZTA e tem se mostrado como uma ferramenta importante que permite a aquisição de informações a respeito do material a ser submetido ao processo de soldagem.

MATERIAIS E MÉTODOS

O aço inoxidável lean duplex 2101 (UNS S32101) foi fornecido pela empresa Outokumpu Stainless Steel na forma de chapa laminada a quente nas dimensões de 210 x 297 x 6,1 mm. A composição química da liga foi obtida através de análise em espectrômetro de emissão ótica por centelha, modelo Spectromaxx da marca Spectra e o teor de N determinado por diferença de termocondutividade, em equipamento LECO TC-436. A composição química do AILD 2101 é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do AILD 2101 (% em massa).

Material	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	N	C	S
AILD 2101	21,49	1,60	4,41	0,25	0,64	0,37	0,23	0,030	0,005

SIMULAÇÕES FÍSICAS DE ZTAS EM SISTEMA TERMOMECAÂNICO GLEEBLE®

Simulações de ciclos térmicos foram realizados através da utilização de simulador termomecânico Gleeble® 3800, sob vácuo e considerando apenas um passe de solda nas seguintes condições: i) para as taxas de resfriamento de 50 e 20 °C/s, para cada duplicata, os corpos de prova foram aquecidos da temperatura ambiente a uma taxa de aquecimento de 400 °C/s, atingindo a temperatura de pico de 1350 °C e tempo de permanência de 3 segundos. Em seguida, foram aplicadas as taxas de resfriamento até atingir 800 °C e posterior resfriamento com o equipamento desligado até temperatura ambiente; e ii) para as taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s, cada corpo de prova foi aquecido da temperatura ambiente a uma taxa de

aquecimento de 400 °C/s, atingindo a temperatura de pico de 1050 °C e tempo de permanência de 120 segundos. Em seguida, as taxas de resfriamento foram aplicadas e controladas pelo simulador até atingir temperatura ambiente.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural foi realizada através de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os corpos de prova foram usinados através de cortes por eletroerosão com geometria cilíndrica, com diâmetro de 5 mm e altura de 4,5 mm. A fração volumétrica de ferrita foi determinada com a utilização de um ferritescópio (Fisher Feritscope®). Os valores médios e de desvio padrão foram determinados com base em dez medidas de cada amostra.

ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos consistiram na utilização de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos composta de um contra-eletródo de platina, um eletródo de referência de Ag/AgCl saturado e eletrodos de trabalho, e conectada a um potenciostato Gamry Reference 3000. Foram realizados ensaios de DL-EPR para quantificar o grau de empobrecimento em Cr utilizando uma solução de 0,5 M de H₂SO₄ + 0,01 M de KSCN à temperatura ambiente, e polarização anódica em solução de NaCl 3,5% à temperatura ambiente, naturalmente aerada, para avaliar a resistência à corrosão por pites.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as micrografias ópticas das diferentes taxas de resfriamento, amostra solubilizada (Sol.) e fração volumétrica de fase ferrita.

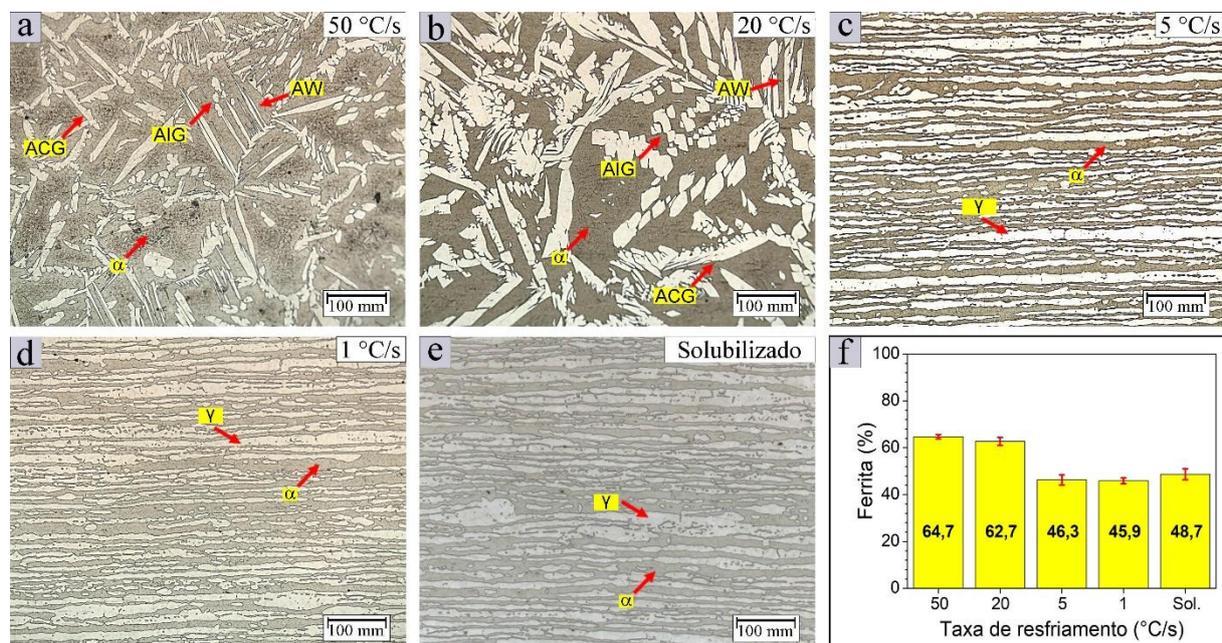


Figura 1: Micrografias ópticas do AILD 2101 após ciclos térmicos com taxas de resfriamento de (a) 50 °C/s, (b) 20 °C/s, (c) 5 °C/s, (d) 1 °C/s, (e) amostra solubilizada (Sol.), e (f) fração volumétrica de fase ferrita.

Alterações microestruturais significativas ocorrem para as taxas de resfriamento de 50 e 20 °C/s [Figura 1 (a-b)], notando-se a presença de três tipos de morfologias de austenita, sendo elas, austenita alotrimórfica de contorno de grão (ACG), placas laterais do tipo Widmanstätten (AW), e austenita intragranular (AIG). Para as taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s [Figura 1 (c-d)] as microestruturas são semelhantes à amostra solubilizada (Sol.) [Figura 1 (e)] na qual ilhas de austenita estão dispersas em uma matriz ferrítica. Com relação à fração volumétrica de fase ferrita, pela Figura 1 (f) nota-se que os maiores percentuais de ferrita encontram-se para as taxas de resfriamento de 50 e 20 °C/s, enquanto que para as demais taxas (5 e 1 °C/s), o percentual manteve-se próximo ao balanço entre as fases ferrita e austenita, fato este que mostra o efeito causado pelos ciclos térmicos ao material.

Na Figura 2 observam-se as curvas de polarização representativas do ensaio de DL-EPR. Os resultados mostram que a partir da taxa de resfriamento de 50 °C/s até 1 °C/s [Figura 2 (a-d)], menores densidades de corrente crítica foram necessárias para que ocorresse a formação do filme passivo, sugerindo a existência de poucas regiões empobrecidas em Cr, em comparação com a amostra solubilizada [Figura 2 (e)]. Pela Figura 2 (f), que apresenta a variação no grau de empobrecimento em Cr, obtido pelo cálculo de relação de carga [(Qr/Qa)x100], observa-se que o maior grau de empobrecimento em Cr ocorreu para a taxa de 50 °C/s, correspondendo a 0,95%. No entanto, nenhum significativo empobrecimento em Cr foi notado, uma vez que para todas as condições, o empobrecimento manteve-se abaixo de 1%, indicando que o material não apresentou empobrecimento em Cr que pudesse levar à corrosão seletiva significativa ao redor de regiões contendo a precipitação de Cr₂N.

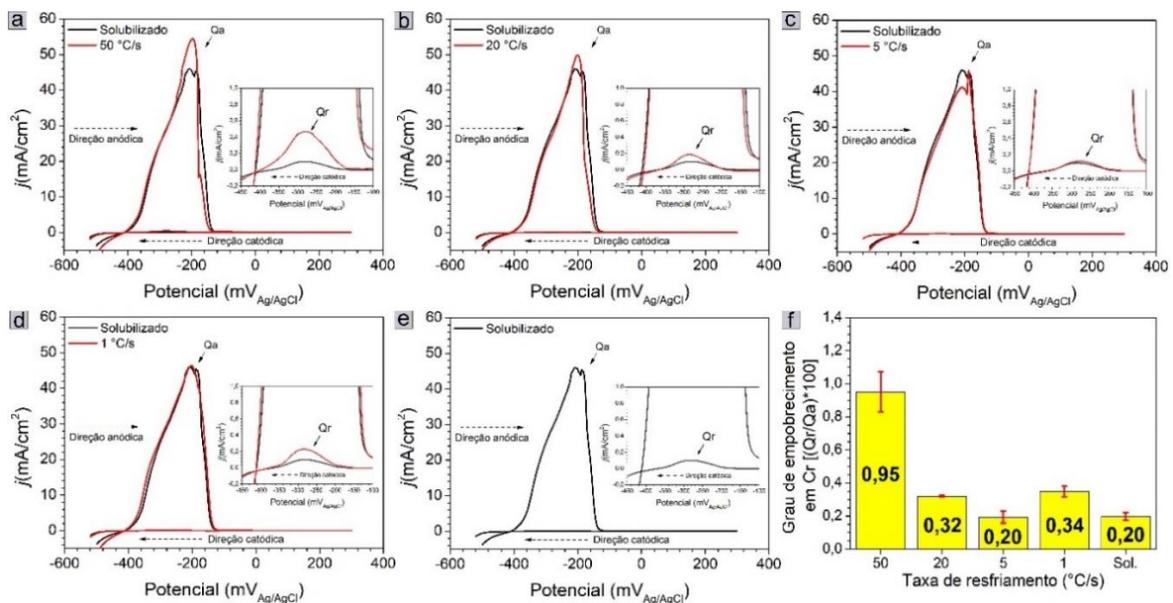


Figura 2: Curvas de DL-EPR obtidas para as taxas de resfriamento de (a) 50 °C/s, (b) 20 °C/s, (c) 5 °C/s, (d) 1 °C/s, (e) amostra solubilizada, e (f) grau de empobrecimento em Cr.

Após os ensaios de DL-EPR, as amostras do AILD 2101 foram analisadas microestruturalmente por MEV-SE para identificar as alterações microestruturais causadas pelos diferentes ciclos térmicos. Para a taxa de resfriamento de 50 °C/s [Figura 3 (a)], nota-se que no interior de alguns grãos de ferrita houve a precipitação de austenita com diferentes morfologias e Cr₂N intragranulares. Para a taxa de 20 °C/s, [Figura 3 (b)], a ferrita apresentou regiões mais severamente atacadas, sendo estas regiões características da precipitação de Cr₂N. Para as taxas de 5 e 1 °C/s [Figura 3 (c-d)], é possível notar que as alterações microestruturais são semelhantes às aquelas obtidas para a amostra solubilizada [Figura 3 (e)]. Com o prolongamento

do tempo de resfriamento nota-se a obtenção de uma microestrutura composta pelas fases ferrita e austenita, aproximando-se do equilíbrio 1:1 entre estas fases [Figura 1 (f)].

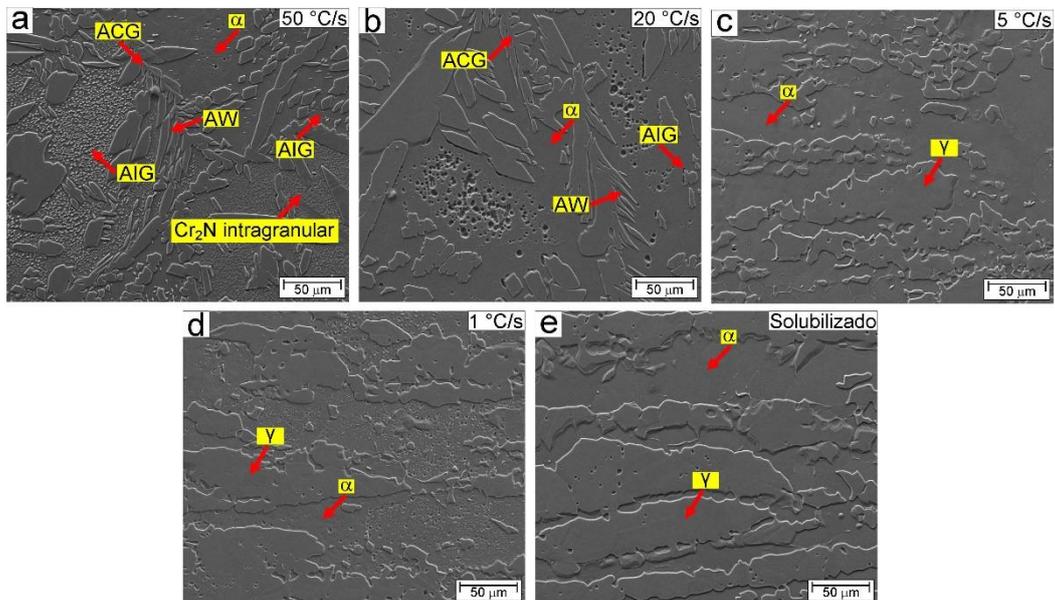


Figura 3: Micrografias de MEV-SE das amostras do AILD 2101 após ensaios de DL-EPR nas taxas de resfriamento de (a) 50 °C/s, (b) 20 °C/s, (c) 5 °C/s, (d) 1 °C/s e (e) amostra solubilizada.

Com relação à determinação do potencial de pite, pela Figura 4 observa-se que as amostras nas diferentes taxas de resfriamento [Figura 4 (a)] exibiram valores de potenciais de pite (E_{pite}) muito próximos ao encontrado para a amostra solubilizada (aproximadamente 421 mV_{Ag/AgCl}). Uma queda acentuada na resistência à corrosão não foi observada [Figura 4 (b)], uma vez que a matriz do AILD 2101 é menos resistente à corrosão. Ainda que ocorra a precipitação de fases deletérias, o nível de precipitação pode exercer pouca influência a ponto de que seja observada uma queda no E_{pite} .

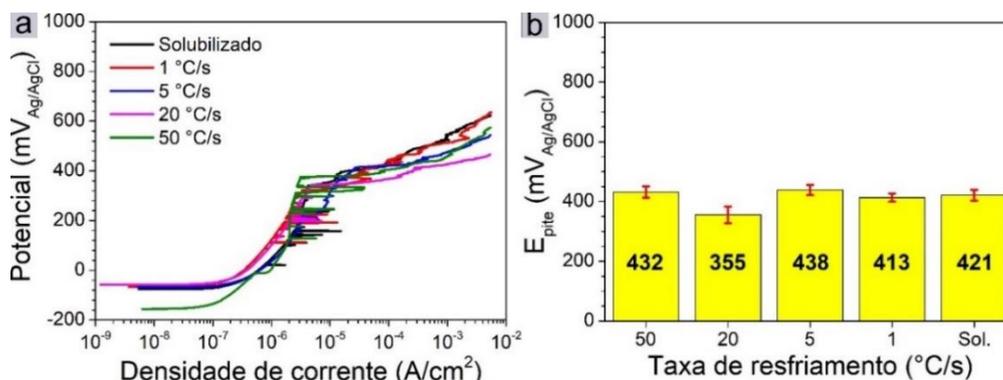


Figura 4: Em (a) curvas de polarização anódica e em (b) valores de potencial de pite.

CONCLUSÕES

As taxas de resfriamento de 50 e 20 °C/s causaram mudanças microestruturais no AILD 2101 com a formação de diferentes morfologias de austenita, enquanto que para as taxas de 5 e 1 °C/s, as microestruturas foram semelhantes à amostra solubilizada. Embora tenha ocorrido a precipitação de nitretos de Cr, o grau de empobrecimento em Cr se manteve abaixo de 1%. A resistência à corrosão por pites apresentou uma estreita faixa passiva, e a precipitação de nitretos de Cr não causou alterações significativas no comportamento de corrosão localizada.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 141511/2017-6 e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

REFERÊNCIAS

1. SILVA, R.; BARONI, L.F.S.; SILVA, M.B.R.; AFONSO, C.R.M.; KURI, S.E.; ROVERE, C.A.D. Effect of thermal aging at 475 °c on the properties of lean duplex stainless steel 2101, Mater. Charact., v. 114, p. 211–217, 2016.
2. GARDIN, E.; ZANNA, S.; SEYEUX, A.; ALLION-MAURER, A.; MARCUS, P. XPS and ToF-SIMS characterization of the surface oxides on lean duplex stainless steel – Global and local approaches, Corros. Sci., v. 155, p. 121–133, 2019.
3. SILVA, R.; BARONI, L.F.S.; KUGELMEIER, C.L.; SILVA, M.B.R.; KURI, S.E.; ROVERE, C.A.D. Thermal aging at 475 °C of newly developed lean duplex stainless steel 2404: Mechanical properties and corrosion behavior, Corros. Sci., v. 116, p. 66–73, 2017.
4. HOSSEINI, V.A.; KARLSSON, L. Physical and kinetic simulation of nitrogen loss in high temperature heat affected zone of duplex stainless steels, Materialia, v. 6, p. 100325, 2019.

MICROSTRUCTURAL EVALUATION AND CORROSION RESISTANCE OF LEAN DUPLEX STAINLESS STEEL 2101 SUBMITTED TO PHYSICAL SIMULATIONS OF THE HAZ IN A GLEEBLE® THERMOMECHANICAL SYSTEM

ABSTRACT

Physical simulations of heat-affected zones (HAZs) of lean duplex stainless steel 2101 (LDSS) were performed on a Gleeble® thermomechanical simulator to evaluate the effect of different cooling rates applied to the material. It was possible to evaluate both the different resulting microstructures and the corrosion resistance, taking into account cooling rates that occur in a single-pass welding process. The simulations were performed considering the application of cooling rates of 50, 20, 5 and 1 °C/s. For the cooling rates of 50 and 20 °C/s the presence of different austenite morphologies was observed, while for the other rates the resulting microstructures were similar to that observed for the solution treated sample. Double-loop potentiokinetic electrochemical polarization (DL-EPR) tests showed that although precipitation of Cr nitrides (Cr₂N) occurred, the degree of Cr depletion remained below 1%, indicating that the material exhibits good corrosion resistance. Similar results were observed in the pitting corrosion tests, where both the solution treated and the samples at different cooling rates showed close pitting potentials. The results also showed that the application of slower cooling rates promotes a better balance between the ferrite and austenite phases.

Keywords: *Lean duplex stainless steel 2101, Corrosion resistance, Microstructural evolution, Heat-affected zone, Gleeble® thermomechanical simulator*