

Efeito da variação microestrutural de um aço inoxidável martensítico sob o comportamento de degradação em alta temperatura

Effect of microstructural variation of a martensitic stainless steel on high temperature degradation behavior

DOI:10.34117/bjdv7n7-093

Recebimento dos originais: 01/06/2021

Aceitação para publicação: 06/07/2021

Giselly Bandeira Gomes Dias de Lima

Mestranda em Nanociência, Processos e Materiais Avançados

Universidade Federal de Santa Catarina

Endereço: Rua João Pessoa, 2750 – Blumenau – SC

E-mail: giselly_bandeira@hotmail.com

Marcio Roberto da Rocha (Orientador)

Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Federal de Santa Catarina

Endereço: Rua João Pessoa, 2514 – Blumenau – SC

E-mail: marcio.rocha@ufsc.br

RESUMO

Os processos de degradação estão presentes em diversos equipamentos industriais e, geram ações de reparo ou substituição de forma periódica. Aproximadamente vinte por cento da produção mundial de aço é destinada a reparar danos gerados pelo processo de oxidação. Como tentativa de minimizar esses problemas, vários estudos têm sido desenvolvidos com este fim. Entretanto, devido às diversas variáveis envolvidas no processo, tanto de projeto quanto de operação dos equipamentos, ainda há um campo fértil para entendimento efetivo desses problemas de degradação. Por exemplo, pode-se citar os efeitos que as diferentes microestruturas desenvolvidas nos aços inoxidáveis martensíticos, materiais comumente utilizados em condições severas de serviço, apresentam sobre o comportamento de resistência à oxidação do material. E, ainda, o meio no qual o material está inserido. Em ambiente de altas temperaturas, substâncias provenientes de impurezas são encontradas, entre elas, compostos como pentóxido de vanádio atuam de forma energética na progressão do processo de oxidação. Ensaio de oxidação são necessários para se relacionar o comportamento e influência exercida sobre a camada de óxido pelo refinamento de grão. Assim, o presente trabalho visa analisar a influência da microestrutura do aço inoxidável martensítico AISI 420, com aplicação de diferentes tratamentos. O comportamento desse aço foi avaliado sob diferentes condições de oxidação, em contato com uma solução contendo Pentóxido de Vanádio, e como parâmetro de controle a variação de massa das amostras. Análises das microestruturas e dos produtos de corrosão/oxidação foram executados via Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura.

Palavras-chave: Degradação, aço inoxidável martensítico, pentóxido de vanádio.

ABSTRACT

The degradation processes are present in several industrial equipments and, generate repair or replacement actions in a periodic way. Approximately twenty percent of the world steel production is destined to repair damages generated by the oxidation process. In an attempt to minimize these problems, several studies have been developed with this purpose. However, due to the several variables involved in the process, both in design and equipment operation, there is still a fertile field for an effective understanding of these degradation problems. For example, one can cite the effects that the different microstructures developed in martensitic stainless steels, materials commonly used in severe service conditions, present on the behavior of resistance to oxidation of the material. And, also, the environment in which the material is inserted. In a high-temperature environment, impurities are found, among them, compounds such as vanadium pentoxide, which act vigorously in the progression of the oxidation process. Oxidation tests are necessary to relate the behavior and influence exerted on the oxide layer by grain refinement. Thus, the present work aims to analyze the influence of the microstructure of the martensitic stainless steel AISI 420, with application of different treatments. The behavior of this steel was evaluated under different oxidation conditions, in contact with a solution containing Vanadium Pentoxide, and as a control parameter the mass variation of the samples. Analysis of the microstructures and the corrosion/oxidation products were carried out via Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy.

Keywords: Degradation, martensitic stainless steel, vanadium pentoxide.

1 INTRODUÇÃO

Aproximadamente 20% da produção mundial de aço é destinada a reparar danos gerados pelo processo de corrosão. Muitos estudos foram desenvolvidos com a finalidade de reduzir gastos proporcionados por tal problema e, houve avanço relacionado ao desenvolvimento de técnicas utilizadas no combate à ação corrosiva. Entretanto, esse fator ainda causa preocupação aos setores que sofrem prejuízos, entre eles, financeiro, por consequência da oxidação.

Tendo em vista o exposto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver estudo com a finalidade de se obter a compreensão da influência da microestrutura no comportamento do material frente ao ambiente agressivo de corrosão presente em tubos de caldeiras termelétricas, ou seja, a influência do refinamento de grão na taxa de corrosão nesses ambientes, também conhecidos como fireside corrosion.

As diferentes microestruturas desenvolvidas nos aços inoxidáveis martensíticos oriundas de tratamentos térmicos são fatores que influenciam na resistência à oxidação do material. Ensaios de corrosão são necessários para que se haja uma relação entre o comportamento e influência exercida sobre a camada de óxido pelo refinamento de grão. Portanto, foram realizados ensaios de corrosão a altas temperaturas, como forma de

simular ambientes corrosivos, como os de tubos de caldeiras em usinas termelétricas, por meio de análises da influência da microestrutura do aço inoxidável martensítico 420, com tratamento térmico de têmpera e sem tratamento.

Em geral, o refinamento do tamanho de grão resulta em aumento da resistência à corrosão, mas esse aumento da resistência é dependente do processo utilizado para se obter a estrutura refinada. Pois, o método utilizado no processo afeta características, tais como, homogeneidade química, distribuição do tamanho de grão e volume da fração do tamanho de grão (KRAWCZYNSKA, 2017).

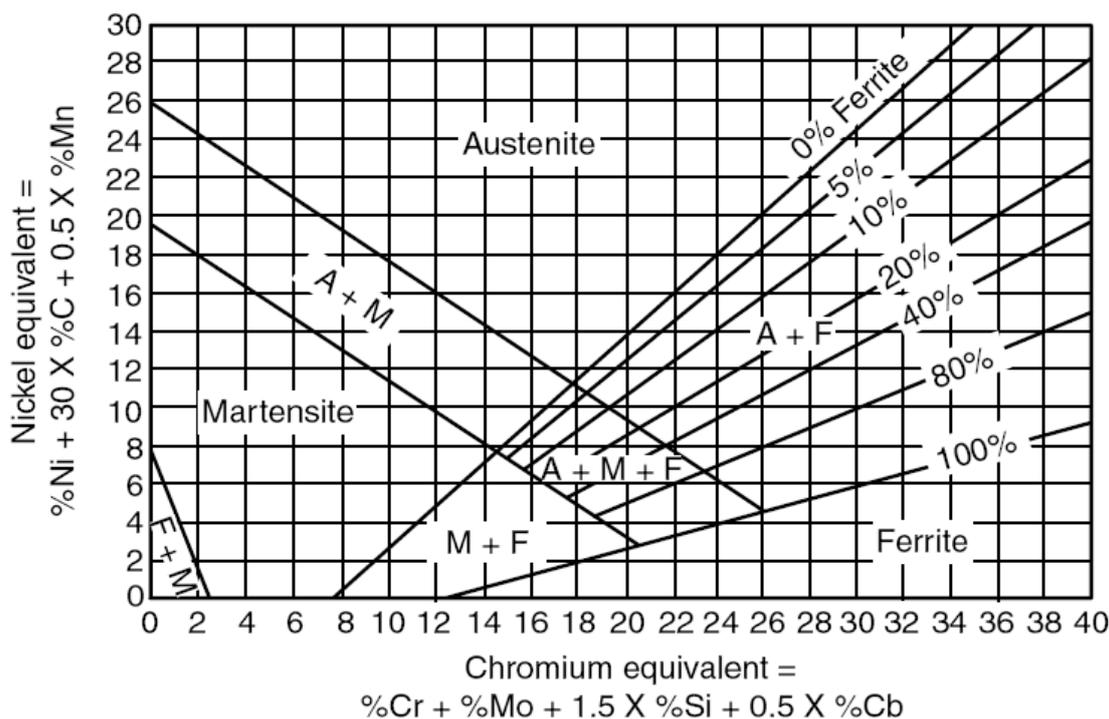
Nos tubos das caldeiras nas termelétricas há formação de depósitos que podem causar diferentes tipos de corrosão. Esses depósitos são formados como resultados de diversas razões. Dependendo da química do combustível, pode haver formação de sais corrosivos por meio desses depósitos. Os elementos presentes podem formar compostos como sulfato de sódio ou sulfato de potássio, cloretos e óxidos de vanádio. Os sais corrosivos são conhecidos pelo seu ataque aos componentes, fazendo com que reduza a vida útil, obtendo como consequência a sua falha prematura (ABDULLA,2018).

2 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO

Aço que possui elevado teor de cromo, produzindo alta temperabilidade e aumento da resistência ao amolecimento no revenimento. Aços inoxidáveis Martensíticos são austenitizados a temperaturas relativamente elevadas, aproximadamente 925 - 1070 °C, fazendo com que se dissolva os carbonetos, para a obtenção da austenita uniforme. O controle do tamanho de grão austenítico é importante para que se garanta a tenacidade (COLPAERT, 2008).

Aços inoxidáveis martensíticos são aços inoxidáveis com teores de carbono inferiores a 0,1 %, teores de cromo entre 12 e 18 % e teores de níquel entre 2 e 4 %. Estes aços em altas temperaturas apresentam microestrutura austenítica, porém no resfriamento rápido subsequente (tratamento térmico chamado têmpera) a austenita presente transforma-se em martensita, conferindo dureza/resistência mecânica muito mais alta. São muito usados na fabricação de artigos de cutelaria (CALLISTER, 2015).

Imagem 01. Diagrama de Schaeffler. Regiões de composição química das diferentes famílias.



Fonte: COLPAERT, 2008

3 PENTÓXIDO DE VANÁDIO

Os componentes presentes em usinas termelétricas como, por exemplo, as turbinas, estão sujeitos a ambientes agressivos de oxidação. Nesses ambientes, o elemento Vanádio reage com Oxigênio no processo de combustão para produzir Pentóxido de Vanádio (V₂O₅), que possui temperatura de fusão de 674°C. Esses compostos atuam como transportadores de oxigênio e se dissolvem na camada de óxido, a medida que isso ocorre, o mecanismo de defeito aumenta, permitindo ataques corrosivos acelerados. O óxido de Vanádio pode reagir com outros constituintes, como o sódio, formando compostos de baixo ponto de fusão. Esses compostos fundem permitindo a quebra da camada de óxido protetora, expondo o metal a corrosão (ABDULLA, 2018).

O Pentóxido de Vanádio também atua reduzindo o ponto de fusão das cinzas, fazendo com que as cinzas fiquem aderidas à superfície do metal (PASSAGLIA, 1972). E, muitas ligas metálicas, destinadas a serem usadas em caldeiras de termelétricas tem seu tempo de vida útil reduzido por causa da oxidação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para os ensaios, foram utilizadas amostras de aço inoxidável martensítico 420, cuja composição, obtida por meio de espectrometria (Spectromaxx), está apresentada na tabela 01. Amostras foram cortadas com dimensão (40x40x3) mm.

Tabela 01. Composição química do aço inoxidável martensítico 420 utilizado (% em peso)

%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%P	%S	%Cu	%Fe
0,3230	0,2880	0,4520	11,8300	0,2230	0,0198	0,0198	0,0100	0,0169	86,6000

Um total de dez amostras obtidas foram temperadas na temperatura de austenitização do aço martensítico, ou seja, a 1038° C, por um período de trinta minutos, com posterior resfriamento em água com agitação. Outras dez amostras permaneceram na condição recebida.

As amostras, tanto temperadas como as do estado recebido, foram embutidas, lixadas com lixas de diferentes granulometrias, na seguinte ordem: #80, #120, #220, #320, #400, #600 e #1200. Em seguida foram polidas, com utilização de suspensão de alumina de 3µm e, posteriormente, atacadas com reagente Vilella (1g de ácido pícrico, 2,5 mL de HCl e 50 mL de EtOH) durante um intervalo de 5 a 7 segundos. A microestrutura obtida foi analisada por meio do microscópio óptico.

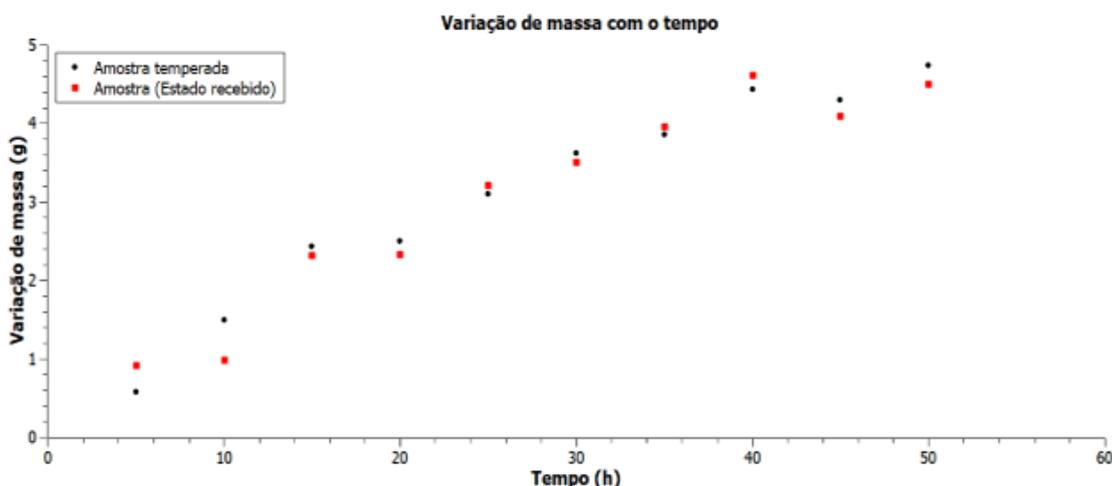
Para o ensaio de oxidação, com o intuito de simular o ambiente agressivo de caldeiras em termelétricas, as amostras foram pesadas e pré-aquecidas a 250°C durante 10 minutos, para melhor aderência da solução preparada com 50% de Sulfato de Sódio, 50% de Pentóxido de Vanádio e água destilada que foi aplicada nas amostras na proporção de 5 mg/cm². Após esse período, as amostras foram envolvidas na solução, sendo pesadas novamente. Esse procedimento foi realizado com o intuito de verificação da variação de massa que ocorre durante o processo de oxidação das amostras.

Em seguida, dez amostras no estado temperado e dez amostras no estado recebido foram colocadas no forno a 900°C, por um período de 50 horas, sendo que a cada 5 horas uma amostra temperada e uma recozida eram retiradas do forno, com resfriamento ao ar. Ao serem retiradas, as mesmas eram pesadas, para verificação do ganho de massa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado de ganho de massa com o tempo está representado na imagem 02.

Imagem 02. Variação de massa com o tempo após ensaio de fireside corrosion a 900°C em tempos variáveis



Neste gráfico, observa-se que embora a variação entre as amostras sejam diferentes, há um gradativo aumento da variação de massa nas amostras, decorrente do aumento da camada de óxido formado. Além disso, mesmo as amostras apresentando microestruturas diferentes, pode-se verificar que o processo é controlado pela difusão de oxigênio através da camada formada. Este é o principal fator que determina a velocidade de formação da camada de óxido. A medida que aumenta a espessura, aumenta a distância de difusão através do óxido, o que justifica a redução da cinética de formação da camada de óxido.

Observa-se, ainda, que não há uma grande variação de ganho de massa entre os dois materiais com as diferentes estruturas. Quanto maior o ganho de massa, maior a tendência do material sofrer oxidação, pois o ganho de massa é resultado de um acúmulo de camada de óxido depositada sobre a superfície do material.

Sabe-se que quanto maior a área de contorno, maior a quantidade de defeitos cristalinos, gerando, dessa forma, uma maior reatividade. O material foi austenitizado e posteriormente resfriado bruscamente, no processo de têmpera, formando martensita, com estrutura refinada. Enquanto as amostras no estado recebido permaneceram com estrutura mais grosseira. Dessa forma, as amostras temperadas permaneceram mais reativas após o ensaio de oxidação, se comparado com as amostras no estado recebido.

É notável que no início a cinética é rápida, ou seja, quando a camada de óxido formada é pouco espessa. Enquanto essa camada ainda se mantém numa espessura fina, o oxigênio reage com a superfície, enquanto a camada vai se tornando mais espessa, o oxigênio tem que se difundir através da camada, para reagir com o metal base. Quanto mais espessa a camada de óxido vai se tornando, mais difícil a difusão do oxigênio por

ela, e isso é notável pelo gráfico exposto acima, ou seja, não é a reatividade da superfície que determina a velocidade, e sim a espessura da camada de óxido.

Por meio do microscópio óptico foi possível obter imagens da microestrutura após 50 horas a 900°C.

Nas imagens abaixo, observa-se que a microestrutura das amostras após 50 horas no forno, evidencia uma estrutura refinada, com presença de Martensita, Ferrita e carbonetos. Porém, a amostra de estado recebido, apresenta uma quantidade superior de carbonetos que, em algumas partes, formam um alinhamento, sendo um ponto de fragilização para o processo de oxidação.

Imagem 03. Microestrutura da amostra (estado recebido) após 50 horas no forno.

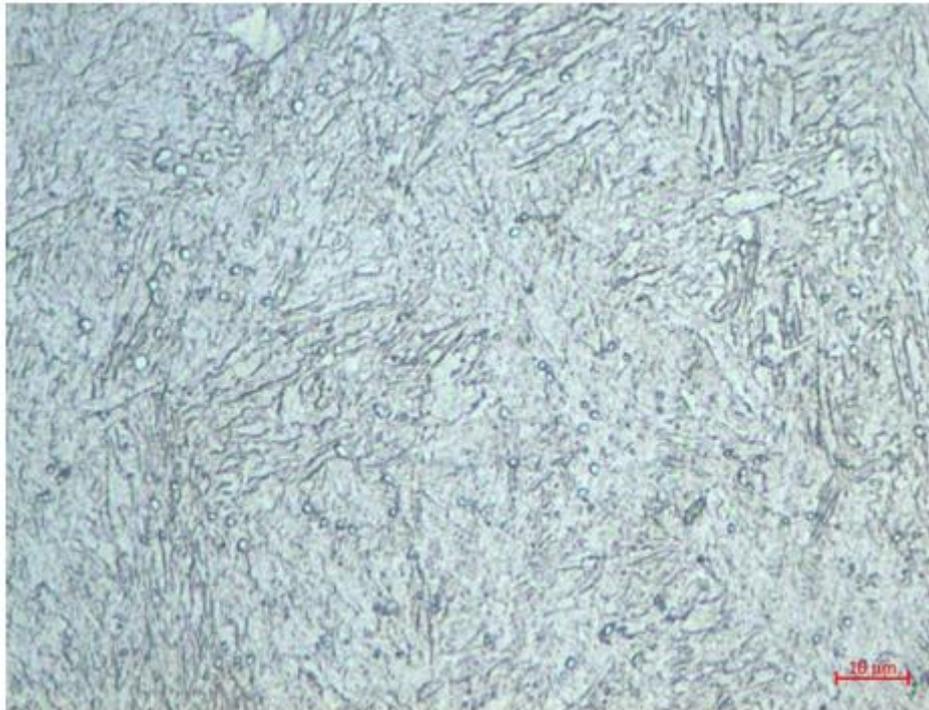
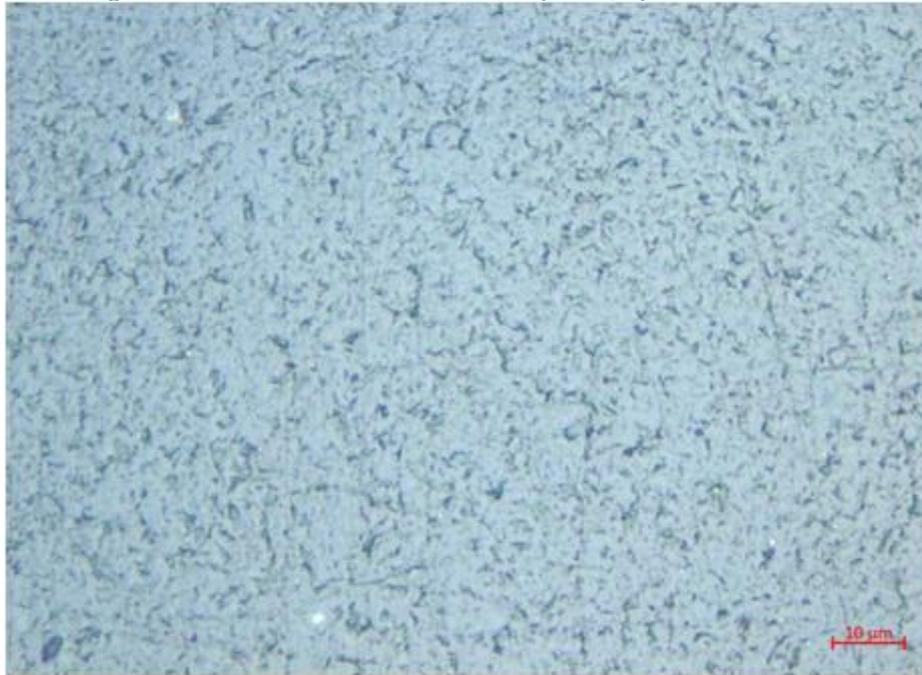


Imagem 04. Microestrutura da amostra (temperada) após 50 horas no forno.

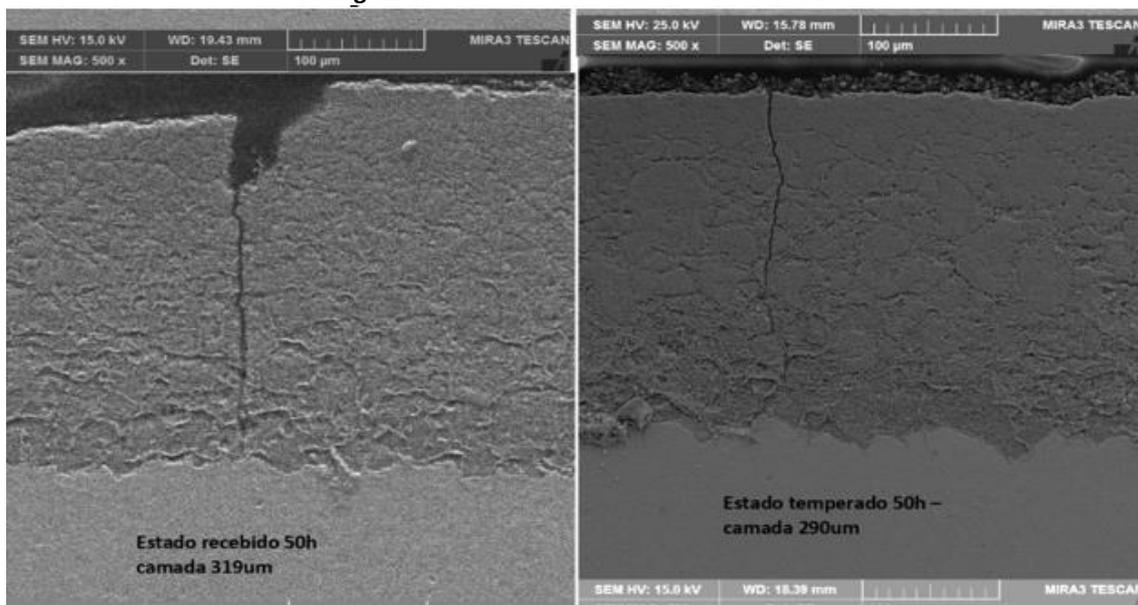


A variação do tamanho de grão foi efetuada para que o tamanho de grão austenítico apresentasse variações e diferente reatividade durante a formação do óxido.

A análise por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura indica que o Vanádio sofreu um processo de liquefação, difundindo-se através do material, mantendo os traços da estrutura. E, atua num modelo de processo de corrosão intergranular.

Variações microestruturais no material em temperatura de 900°C acima de 20 horas não causam efeitos substanciais.

Imagem 05. Análise da camada de óxido no MEV



6 CONCLUSÃO

Os resultados preliminares apontam para a importância da microestrutura na resistência do material à ação de degradação por oxidação, e a sua influência sobre o processo de formação da camada de óxido, principalmente ao que se refere na sua estabilidade e aderência na superfície do aço AISI 420.

Por mais que se tenha variações na reatividade da superfície, que pode interferir no processo inicial, o fato é que para longos períodos, o que determina o comportamento de oxidação é o coeficiente de difusão do oxigênio em direção ao metal base.

REFERÊNCIAS

BOGDAN, R.; ALEKSANDER, G.; ALEKSANDRA, C. Microstructure and chemical composition of the oxide scale formed on the sanicro 25 steel tubes after fireside corrosion. Elsevier, 2015;

ANKUR, G.; RAJBIR, S.; GURMAIL, S. Study of high-temperature corrosion behavior of D-Gun spray coatings on ASTM-SA213, T-11 Steel in molten salt environment. 5th International Conference on Materials Processing and Characterization. ScienceDirect., 4, 142-151, 2017;

NATESAN, K.; PARK, J.H. Fireside and steamside corrosion of alloys for USC plants. International Association for Hydrogen Energy. Elsevier, 2006;

OISSON, C.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels/chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1093/1104;

KRAWCZYNSKA, A.; WITOLD, C.; MALGORZATA, L. Mechanical properties and corrosion resistance of ultrafine grained austenitic stainless steel processed by hydrostatic extrusion. *ScienceDirect.*, 136, 34-44, 2017;

ABDULLA I.; KHALED J.; SALEH, N. High temperature corrosion of martensitic steel of reheater pipes in a desalination power plant. *ScienceDirect.* 85, 89-96, 2018;

DALMAU, A.; RICHARD, C.; IGUAL, A. Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal. *ScienceDirect.* 121, 167-179, 2018;

XIANGYU, Z.; XINQIANG, W. The characteristic of oxide scales on T91 tube after long-term service in an ultra-supercritical coal power plant. *ScienceDirect.* 72, 68-77, 2012;

ZHDANOV, V. Oxidation of metal nanoparticles with the grain growth in the oxide. *ScienceDirect.* 674, 136-140, 2017;

SAVI, B. M., TEIXEIRA, A., PAES, P. R. ROCHA, M.R., et al. Estudo comparativo de revestimentos depositados por aspersão térmica e solda na proteção de tubos de caldeiras a carvão mineral sujeitos à fireside corrosion;

PASSAGLIA, A. M., Estudo da determinação de Vanádio em petróleo e produtos relacionados por análise por ativação, 1972.