

Austenita de alta resistência para manufatura aditiva

André Vilar¹, Leandro Akira Tochiro¹

Resumo

Aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados no campo de engenharia mecânica clássica. Um importante representante dessas ligas é o material 1.4404 (316L), que é bem estabelecido como um aço padrão na manufatura aditiva (MA). Nos aços inoxidáveis austeníticos, a formação da microestrutura austenítica é alcançada com níquel (Ni). A adição de cromo (Cr) é responsável pela resistência à corrosão desses materiais. Para resistência à corrosão localizada, molibdênio (Mo) pode ser adicionado. Entretanto, isso requer dissolução total do Cr e Mo na matriz metálica. Como consequência, inoxidáveis austeníticos geralmente possuem baixíssimo teor de carbono (C) e nitrogênio (N) para prevenir carbeto e nitreto de cromo. Mas, ambos os elementos não podem ser classificados como prejudiciais em aços austeníticos em geral. C e N podem também serem usados para melhorar as propriedades mecânicas e químicas. Baseado nesse conhecimento, um austenítico de alta resistência foi desenvolvido particularmente adaptado à MA. As propriedades mecânicas desse novo desenvolvimento, determinadas por ensaio de tração, demonstram valores característicos (limite de escoamento e limite de resistência à tração) duas vezes mais altos quando comparados com 316L, com simultâneo aumento da resistência à corrosão contra íons de cloreto.

Palavras-chave: manufatura aditiva, aço inoxidável austenítico, alta resistência.

Introdução

Aços inoxidáveis austeníticos típicos como o AISI 316L contêm cromo, níquel, opcionalmente, molibdênio como elementos de liga majoritários. Esses são requisitos para fornecer suas propriedades como altíssima resistência à corrosão, alta ductilidade e tenacidade, ainda possuindo comprovada baixa resistência mecânica e dureza. Em geral, resistência à corrosão é alcançada devido ao cromo, que forma uma fina camada de óxido de cromo na superfície do material. Essa camada de proteção pode ser ainda mais estabilizada pela adição de Mo, melhorando a resistência à corrosão local. Uma vez que Cr e Mo são propensos a formarem carbeto e nitreto, aços inoxidáveis austeníticos são normalmente caracterizados por seu baixo teor de C (0,03%) e N (0,11%), já que a precipitação de carbeto e nitreto ricos em Cr- e Mo- reduzem a resistência à corrosão devido ao empobrecimento da matriz. Uma vez que ambos os elementos tendem a estabilizar a microestrutura ferrítica (CCC), a adição de quantidades suficientes de níquel é necessária para garantir a estabilização da austenita (CFC) [1].

Apesar disso, elementos intersticiais como C e N não podem ser classificados como sendo prejudiciais aos aços inoxidáveis austeníticos. Eles melhoram as propriedades mecânicas e químicas. De um lado, elementos intersticiais dissolvidos como o N e especialmente combinado com Mo aumentam a resistência à corrosão localizada. Por outro lado, elementos intersticiais causam um nítido aumento na resistência mecânica dos aços austeníticos quando comparados com elementos substitucionais pelo endurecimento por solução sólida.

Baseado nesses benefícios do N e C+N em aços austeníticos, os chamados High Nitrogen Steels (HNS) e os High Interstitial Steels (HIS) foram desenvolvidos. Eles combinam teores de (C+N) de aproximadamente 0,6% a 1,2 % de massa e contêm Cr e Mn de 16% a 20% de massa cada.

¹André Augusto A. Vilar e Leandro Akira Tochiro, Departamento Técnico, Swiss Steel International, R. José Antonio Valadares, 285, 04185-020 São Paulo/SP, Brasil

Além disso, Mo pode ser adicionado com aproximadamente 3% de massa. Os aços austeníticos ligados a (C+N), devido ao seu sistema de liga incluindo elementos intersticiais dissolvidos, exibem as seguintes vantagens quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos convencionais como 316L: Resistência mecânica aumentada (endurecimento por solução sólida) combinada com boa tenacidade e ductilidade, alta tendência ao encruamento e resistência à corrosão melhorada, em particular contra corrosão localizada.

Resistência à corrosão localizada pode ser estimada usando equações empíricas: PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) e MARC (Measure of Alloying for Resistance to Corrosion):

$$(1) \text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 * \% \text{Mo} + 16 * \% \text{N}.$$

$$(2) \text{MARC} = \% \text{Cr} + 3.3 * \% \text{Mo} + 20 * \% \text{C} + 20 * \% \text{N} - 0.5 * \% \text{Mn} - 0.25 * \% \text{Ni}.$$

Entretanto, a produção convencional de aços austeníticos C+N é desafiadora devido a diferentes pontos. Primeiro, o nitrogênio possui uma capacidade limitada de solubilização no ferro líquido. O cromo aumenta esta capacidade, enquanto o níquel diminui. Ni pode ser substituído por manganês (Mn), que atua como elemento estabilizador da fase FCC e também aumenta a solubilidade do N. Entretanto, altos teores de N requerem técnicas metalúrgicas de alto custo como refusão pressurizada (PESR). Além disso, precipitados da combinação de Cr com C+N, que prejudica a resistência à corrosão, são mais prováveis de ocorrer durante o resfriamento após forja ou tratamento térmico. Por isso, o tratamento térmico convencional de aços inoxidáveis austeníticos se torna cada vez mais importante. Finalmente, a intensa habilidade de encruamento de aços inoxidáveis austeníticos combinada com grandes quantidades de elementos intersticiais mantendo ainda alta tenacidade e ductilidade resulta em dificuldades desafiadoras para a usinagem em tais ligas.

A maior parte dessas dificuldades podem ser evitadas usando pós metálicos atomizados e aplicando a Manufatura Aditiva (MA) como uma rota de produção alternativa. No campo da MA, o Laser Powder Bed Fusion (LPBF) é um dos processos mais amplamente utilizados. Neste método, um pó metálico é fundido por meio de um feixe de laser nas áreas que formarão a futura peça. Esse processo envolve altas velocidades de aquecimento e resfriamento, que previnem a precipitação de carbeto e nitreto. Deste modo, componentes próximos à forma final podem ser produzidos a partir de aços C+N, que requerem nenhum outro processo adicional como forjamento, usinabilidade ou um difícil tratamento térmico e assim oferecendo uma ótima resistência à corrosão com propriedades mecânicas superiores.

Metodologia

Baseado neste conhecimento, a Deutsche Edelstahlwerke (DEW) desenvolveu o material Printdur (H)igh (S)trength (A)ustenite para MA apresentando altos valores de PREN e MARC. A composição química do Printdur HSA comparado ao aço de referência AISI 316L é apresentado na tabela 1.

Tabela 1: Composição química do 316L e Printdur HSA em % de massa

	C+N	Mn	Cr	Mo	Ni	Fe	PREN	MARC
316L	<0,15	1,0	17,0	2,0	13,0	bal.	25	20
Printdur HSA	1,0	21,0	18,0	2,0	<0,1	bal.	36	34

Para os testes laboratoriais, ambos 316L e Printdur HSA foram atomizados na DEW. Sequencialmente, ambos materiais foram processados em tamanho de grão entre 10 µm e 53 µm em um sistema EOS M290 LPBF.

Parâmetros típicos de LPBF para 316L foram utilizados para ambos materiais. Para os testes de tração, corpos de prova foram preparados e testados de acordo com DIN 50125, forma B. As amostras do ensaio de tração e ensaio de impacto com entalhe foram impressas com tolerância de +1 mm e então mecanicamente usinadas para a geometria final. A resistência à corrosão de ambos materiais foi analisada por curvas de potencial de densidade de corrente de acordo com ASTM G 150. A resistência à corrosão superficial foi testada em H₂SO₄, enquanto a resistência à corrosão por pite foi analisada usando solução de cloreto de sódio 3,56%.

Todas as investigações foram feitas na condição “pós impressão” sem nenhum tratamento térmico adicional.

Resultados e discussão

Foram manufaturados corpos de prova com densidade de energia volumétrica de 57,5 J/mm³ com um espaçamento entre varreduras de 0,1 mm e potência do laser de 215W. Essa configuração é idêntica à aquela atualmente utilizada industrialmente para o AISI 316L.

As propriedades mecânicas das ligas 316L e Printdur HSA são mostradas na Figura 2. É possível dizer que o Printdur HSA exibe significativo aumento do limite de escoamento e resistência à tração comparado com 316L. O mesmo se aplica à dureza, que é significativamente maior que o 316L. Ao mesmo tempo, Printdur HSA apresenta baixos valores de alongamento na fratura no ensaio de tração assim como no ensaio de impacto com entalhe.

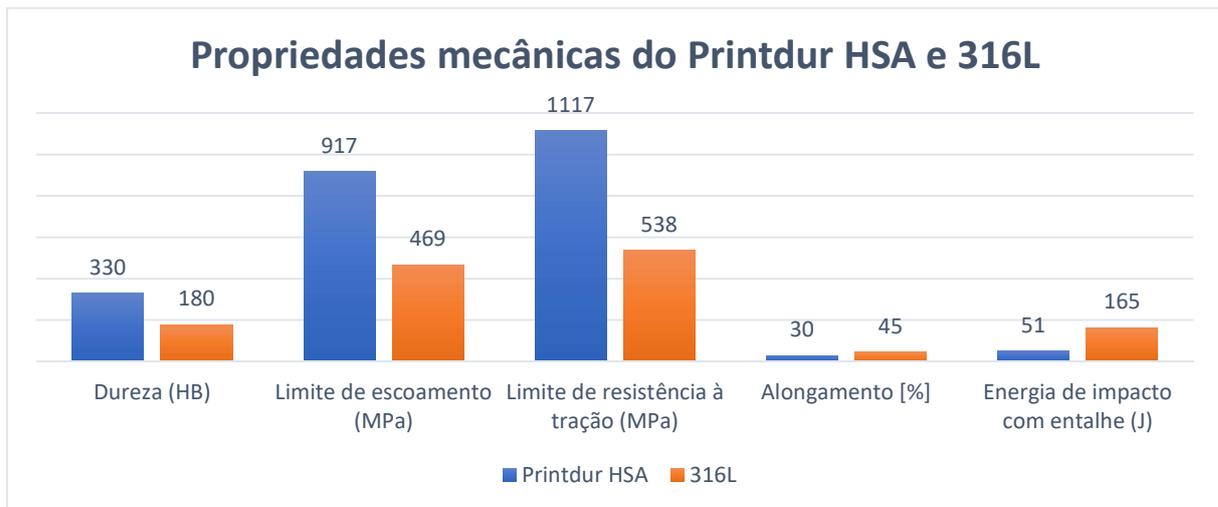


Figura 2: Propriedades mecânicas do Printdur HSA e 316L no estado “pós impressão”

Deve-se lembrar que a MA de aços inoxidáveis austeníticos resulta em microestruturas bastante não-convencionais comparada com materiais forjados e trabalhados a quente. Propriedades mecânicas na condição “pós impressão” são um pouco parecidas com aços austeníticos endurecidos por trabalho a frio. Mas se um recozimento por solução for aplicado em peças impressas, as propriedades mecânicas tendem a de materiais produzidos convencionalmente e recozidos por solução (resistência inferior, mas alta tenacidade e ductilidade).

As propriedades mecânicas melhoradas do Printdur HSA podem ser atribuídas ao teor aumentado de C+N. Se os elementos estiverem completamente dissolvidos na matriz do metal, ocorre um significativo endurecimento por solução sólida. Além disso, conforme indicado nas equações (1) e (2), C e N em solução sólida exibem um impacto positivo na resistência à corrosão localizada.

A resistência à corrosão do 316L e Printdur HSA na condição “pós impressão” foi investigada acordo com ASTM G 150. A resistência à corrosão localizada induzida por íons de cloreto foi investigada usando uma solução de NaCl 3,56%. Todos os potenciais são declarados em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão. Os valores de caracterização advindos do ensaio em ácido sulfúrico são listados na Tabela 2. Pode ser observado que, em termos de resistência à corrosão superficial, não há diferenças relevantes entre 316L e Printdur HSA. Este resultado é consistente ao fato de que este tipo de corrosão geralmente depende da quantidade de cromo, que é praticamente o mesmo para as duas ligas investigadas (Tabela 1).

Tabela 2: Valores encontrados no teste de corrosão (ASTM G 150) em H2SO4.

	316L			Printdur HSA		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Potencial livre de corrosão (mV _H)	53	101	107	-25	3	-194
Potencial corrosão por pite (mV _H)	-25	44	22	-217	-182	-114
Potencial de repassividade (mV _H)	1089	1090	1088	1075	1123	1120

Durante o teste em solução de NaCl, a resistência à formação de pite pôde ser avaliada. Corrosão por pite intensa pôde ser detectada pelo aumento significativo da densidade de corrente, o que está ligado com o rompimento da camada passiva. Para proposito de comparação, o potencial onde a densidade de corrente de 100 µA/cm² foi excedida, é chamado de potencial de pite. A partir da Figura 3, pode ser observado que o Printdur HSA exibe significativo aumento da resistência à corrosão localizada, enfatizando a influência positiva de elementos intersticiais na solução sólida, conforme já mencionado.

O nítido mecanismo da influência positiva do N ainda não é completamente compreendido, pode ser a estabilização da camada passiva. Entretanto, este efeito pode ser claramente mostrado e parece ser ainda mais pronunciado se o N e Mo estão ligados juntamente. Entretanto, pelo menos uma pequena contribuição positiva do C também pode ser indicada.

Em contraste, Printdur HSA apresenta propriedades significativamente melhores em NaCl 3,56% do que o 316L. O potencial de corrosão por pite é aumentado de aproximadamente 850 mV_H (316L) par aproximadamente 1290 mV_H (Printdur HSA) (Ver Tabela 2).

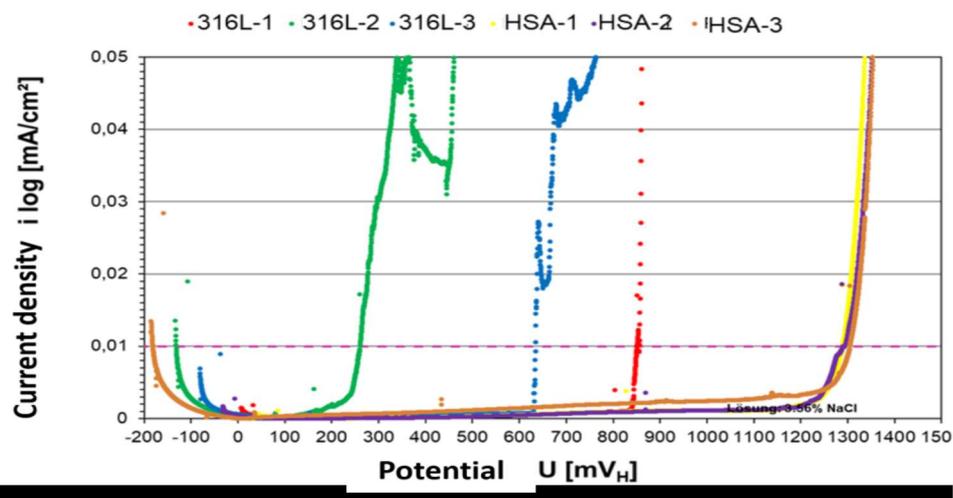


Figura 3: Comparação das curvas de potencial de densidade de corrente entre 316L e Printdur HSA em solução de NaCl 3,56%.

A Figura 3 mostra que o aumento do valor do número PREN do Printdur HSA pode ser provada experimentalmente. O aumento da resistência à corrosão por pite pode ser atribuído ao N dissolvido, que tem um efeito positivo na resistência à corrosão por pite.

Conclusões

O Printdur HSA é um aço especialmente desenvolvido para MA, que claramente apresenta propriedades superiores ao aço padrão 316L. Isso abre espaço para novas aplicações de manufatura aditiva em aços inoxidáveis. As propriedades do Printdur HSA podem ser resumidas a seguir:

- Boa processabilidade com LPBF;
- Livre de níquel e, portanto, significante redução de regulações de segurança durante o processamento do pó; idealmente adequado para aplicações médicas;
- Alto limite de escoamento, limite de resistência à tração e dureza;
- Altíssima resistência à corrosão, especialmente contra corrosão por pite (PREN = 36);

Referências bibliográficas

- (1) Berns H., Theisen W., Ferrous Materials – Steel and Cast Iron, Springer, 2008
- (2) Berns H., Gavriljuk V., Riedner S., High Interstitial Stainless Austenitic Steels, Springer, 2013
- (3) Lorenz K., Medawar G., Über das Korrosionsverhalten austenitischer Stähle, Thyssenforschung (1) 97, 1969
- (4) Speidel M.O., Ultra high strength austenitic stainless steels, Stainless Steel World Conference 2001 in the Hague Netherlands, 2001
- (5) Herzog D, Seyda V., Wycisk E, Emmelmann C., Additive Manufacturing of Metals, Acta Materialia 117, 371-392, 2016
- (6) K.J. Irvine, T. Gladman and F.B. Pickering, “The Strength of Austenitic Steels,” J. Iron Steel Inst., 207 (1969), pp. 1017–1028.
- (7) S. Riedner, H. Berns, A. I. Tyshchenko, V. G. Gavriljuk, C. Schulte-Noelle, W. Trojahn, Nichtmagnetisierbarer warmbeständiger nichtrostender Stahl für Wälzlager, Materials Science & Engineering Technology, Volume 39 (7), 2008
- (8) Niederhofer P., Huth S., Theisen W., The impact of cold work and hard phases on cavitation and corrosion resistance of high interstitial austenitic FeCrMnMoCN stainless steels, 21st International Conference on Wear of Materials, Volumes 376-377, Part B, 2017
- (9) G. Herbsleb, Der Einfluss der Legierungselemente auf das Passivierungsverhalten nichtrostender Stähle, Sonderdruck aus VDI-Z 123, 505-511, (1981)
- (10) Niederhofer, Philipp: Hochlegierte Stähle für den Einsatz bei Verschleiß- und Korrosionsbeanspruchung, 2015, (Thesis)
- (11) H. Hänninen, S. Hertzman, J. Romu, Corrosion Properties of HNS, Materials Science Forum (Volume 318-320), 1999