

HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO E REVISÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE AÇO INOX DUPLEX UTILIZADO EM TUBOS CENTRIFUGADOS PARA CANALIZAÇÕES¹

Ivaldo de Assis do Nascimento²
 Assis Moura Nascimento³
 André Luís de Brito Baptista⁴
 Leandro André Chaves Baptista⁵
 Rosa Maria Sales da Silveira⁶

Resumo

Eles surgem da necessidade de combinar as propriedades dos aços ferríticos e austeníticos, particularmente grande resistência à corrosão aliada a elevada resistência mecânica e tenacidade. Sua principal característica é possuir uma microestrutura bifásica típica constituída em média de aproximadamente 40% a 45% de ferrita e 55% a 60% de austenita, Os aços inoxidáveis duplex são materiais com alta resistência à corrosão e utilizados para aplicações especiais nas indústrias de extração de petróleo e gás, química, petroquímica, nuclear e exploração de águas subterrâneas. No presente trabalho cita-se o desenvolvimento do aço inox duplex e as suas principais característica quando utilizado para tubos que transportam águas subterrâneas.

Palavras-chave: Tubos; Desenvolvimento; Aço inox duplex.

HISTORICAL DEVELOPMENT AND REVIEW OF CHARACTERISTICS OF CENTRIFUGALLY DUPLEX STAINLESS STEEL PIPES FOR PLUMBING APLICATIONS

Abstract

Among the new generation of stainless steels with high strength and excellent corrosion resistance properties are the duplex stainless steels. They arise from the need to combine the properties of austenitic and ferritic steels, particularly high corrosion resistance combined with high strength and toughness. The duplex stainless steels are usually formed by volume fractions of austenite and ferrite through the proper balance between the alloying elements. Its main feature is to have a typical two-phase microstructure consisting on average of about 40%-45% ferrite and 55%-60% austenite, obtained after solubilization between 1,000°C and 1,200°C and quenching. The duplex stainless steels are materials with high corrosion resistance and used for special applications in industries from oil and gas extraction, chemical, petrochemical, nuclear and exploration groundwater. Parts centrifuged find extensive use in several industrial sectors, either in simple form of tubes for conducting gases and liquids, roller for different purposes, or as a feedstock for production of cylindrical components such as bushings, flanges, rings, sleeves gears, pins, etc. n this paper cite the development of duplex stainless steel and its main feature when used for pipes that carry groundwater.

Key words: Pipes; Development; Duplex stainless steel.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro Mecânico, Diretor Técnico e Coordenador, Divisão de Ensino e Pesquisa, Spectru Ltda., RJ, Brasil.

³ Técnico de Desenvolvimento Especializado em Sistemas Informatizados, Responsável Técnico, Divisão de Informática e Informações Tecnológicas, Spectru Instrumental Científico Ltda., RJ, Brasil.

⁴ Administrador de Empresas Especializado, Responsável Técnico Lab. de Metalurgia Extrativa, Escola de Eng. Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense; e Pesquisador Científico da Divisão de Metalurgia, Spectru Instrumental Científico Ltda., RJ, Brasil.

⁵ Técnico Especializado, Escola Técnica Pandiá Calogeras (ETPC/VR), Curso de Eletrônica, Pesquisador do Programa Universidade/Empresa/Escola, RJ, Brasil.

⁶ Engenheira Metalúrgica, Pesquisadora, Laboratório de Metalurgia Extrativa, EEIMVR, UFF, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex ocupam posição de destaque ao lado dos inox austeníticos, ferríticos, martensíticos e endurecíveis por precipitação.

Seu campo de aplicação é onde existe elevadas solicitações de resistência à corrosão química e/ou por desgaste e solicitações mecânicas. São usados em uma variada gama de indústrias, particularmente de óleo e gás, petroquímicas, papel e celulose, e indústrias de controle de poluição. São comumente utilizados em ambientes aquosos contendo cloretos, ou como substituto de aços que estejam sendo atacados por corrosão sob tensão ou *pitting* durante serviço. São empregados em tubulações de trocadores de calor, tanques para produtos químicos, vasos de reatores químicos, sistemas de manuseio de ácidos acético e fosfórico, aquecedores de água domésticos, sistemas de combate a incêndio, separadores de água e gás, equipamentos para evaporação de sal, plantas de desalinização, peças fundidas, implantes cirúrgicos etc.

2 MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex ferrítico-austeníticos estão sendo usados em um grande número de aplicações durante os últimos anos. Em relação à sua composição química, eles estão localizados entre os aços inoxidáveis austeníticos comuns e os ferríticos de alta liga.

3 HISTÓRIA DO DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Aços resistentes à corrosão são produzidos industrialmente desde 1912, quando a “Krupp Company” os patenteou. A patente é baseada na tese de Monnartz do Instituto Técnico de Aachen, em 1911.

Os primeiros aços inoxidáveis produzidos foram os austeníticos e os martensíticos; mais tarde a produção foi estendida aos ferríticos. Desenvolvimento de materiais correspondentes também foi efetuado mais ou menos simultaneamente na Inglaterra e nos Estados Unidos. O primeiro diagrama, compreendendo os aços inoxidáveis quaternários, observado no trabalho de Strauss e Maurer, inclui as quatro modificações da microestrutura ferrita-perlita, martensita-trostita-sorbita, austenita-martensita e austenita; isto representa o canto esquerdo do agora conhecido diagrama Schaeffer e suas modificações. As propriedades de usabilidade destes aços são altamente determinadas por sua susceptibilidade à corrosão intergranular. Por causa disso, em 1920, uma entrega de barris soldados promoveu uma devolução de 1,5 milhões.

Em 1930, a teoria de difusão por escassez de cromo, feita por Strauss, Schottky e Hinnüber foi apresentada, que é a base da estabilização de Cr com a ajuda de fortes formadores de carbonetos, estabelecida em 1933 por Houdremout e Schafmeister.

A primeira referência à existência dos aços inoxidáveis ferrítico-austenítico foi dada em 1927 por Brain e Griffiths – após investigações no sistema ternário Fe-Cr-Ni. Eles também detectaram as vantagens com relação à resistência e ao potencial de corrosão especialmente em relação à baixa susceptibilidade à corrosão intergranular.

Por volta de 1930 a “Swedish Avesta Company” produziu alguns componentes estruturais, que apresentaram um comportamento excelente frente à corrosão. Na

frança, também as ligas ferríticas-austeníticas, resistentes à corrosão, foram patenteadas e vendidas desde 1935.

Por causa dos problemas imprevistos, quanto ao comportamento à fragilidade e à corrosão, que surgem repetidamente, estas ligas, entretanto não foram particularmente difundidas. Apenas a pressão econômica por causa da escassez de Ni em 1969 levou a sua dispersão, devido também às suas condições melhoradas de produção e processamento. Especialmente os novos procedimentos metalúrgicos VOD (desgaseificação a vácuo)/AOD (refino com argônio) facilitaram um posterior decréscimo no conteúdo de carbono sem uma formação de escória com o cromo muito valioso. Portanto, a produção de aços LC (baixo carbono/laminados a quente) e ELC (extra baixo carbono/laminados a frio) foi possível (Figura 1).

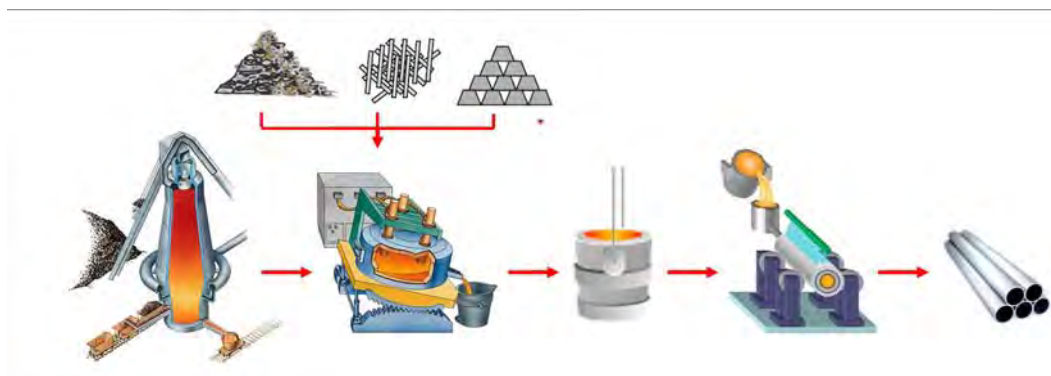


Figura 1. Fusão, Refino e Obtenção do aço inox.^(1,2)

Desde os anos 1970, os aços inoxidáveis duplex tem se desenvolvido continuamente pela otimização de sua composição química e pela melhoria na produção, para se obter perfis vantajosos de propriedades, como resistência mecânica e resistência à corrosão e ao desgaste, além da grande variedade de ligas fundidas e forjadas (ASTM A890; SEW 400 a 410).

4 FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA

A existência das estruturas bifásicas (ferrítica-austenítica) em aços resistentes à corrosão é principalmente determinada pela proporção de Fe, Cr e Ni na liga. Dependente do volume e da distribuição de ambas as fases, a formação de

microestruturas de dispersão, reticular ou duplex é possível, os aços inoxidáveis com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita, são chamados de aços inoxidáveis duplex ou simplesmente aços duplex, a relação α/γ normalmente é mantida.

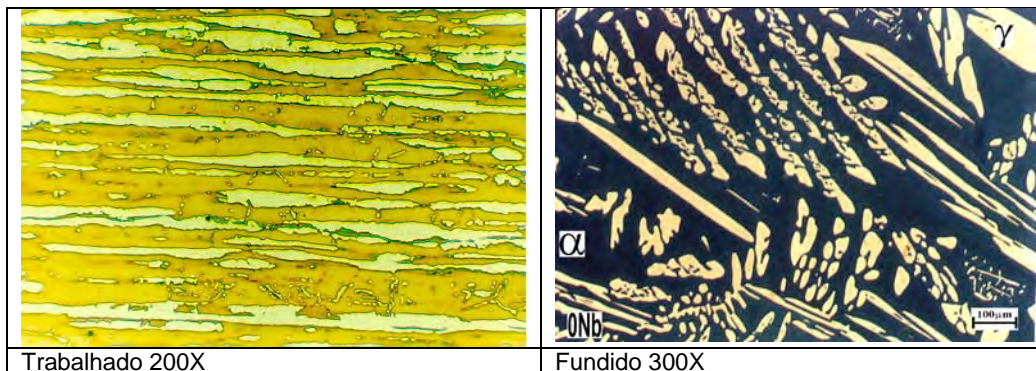


Figura 2. Microestrutura de aço inox duplex.⁽³⁻⁶⁾

Para se obter uma combinação vantajosa de propriedades dos aços duplex, uma relação de volume de cerca de 50% é conveniente para cada constituinte.

Os elementos C, N, Ni, Mn, Co e Al são formadores de austenita; P, Cr, Si, Mo, W, Nb, e Ti são formadores de ferrita obtendo-se a seguinte avaliação dos equivalentes:

- $Creq. = \%Cr + 1,37\%Mo + 1,5\%Si + 2,0\%Nb + 3,0\%Ti$;
- $Nieq = \%Ni + 0,31\%Mn + 22\%C + 14,2\%N + \%Cu$.

A Figura 3 mostra graficamente este relação dos equivalentes.

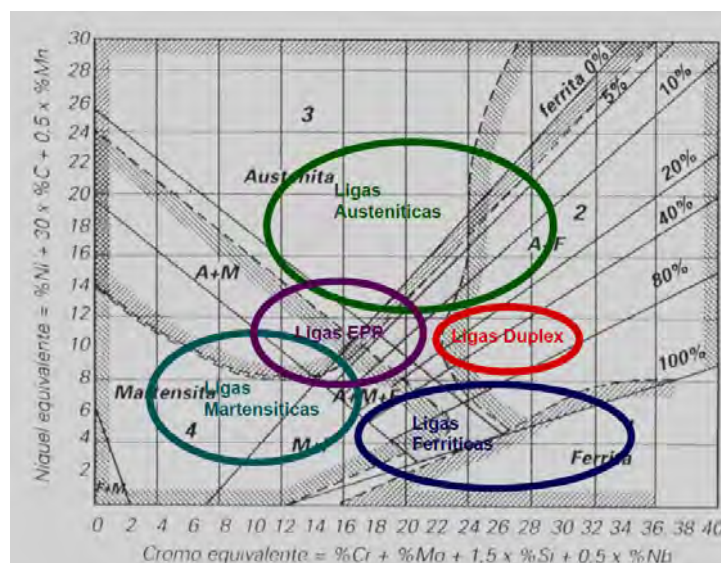


Figura 3. Correlação composição química X microestrutura.^(1,6,7)

Além da composição química básica com os elementos ferro, cromo e níquel, os aços inoxidáveis duplex podem conter também os seguintes elementos de liga, com o objetivo de se obter as propriedades desejadas:

- 0,01 – 0,5% C → para resistência mecânica e ao desgaste;
- 0,1 – 0,35%N → para resistência mecânica e à corrosão por pites;
- 0,5 – 5%Si → para resistência à corrosão, ao desgaste e ao calor;
- 0,5 – 5%Mn → para resistência ao desgaste (abrasão e para estabilizar a austenita);

- 0,2 – 5%Mo → para resistência à corrosão (superficial, por pites e por crévice);
- até 12%Co → para resistência ao desgaste e soldabilidade;
- até 1,5%Nb → para corrosão e resistência ao desgaste
- até 4%Cu → para resistência à corrosão e resistência mecânica devido ao endurecimento por precipitação (envelhecimento);
- até 1,2%W → para resistência à corrosão (como Mo);
- até 0,5%Ti → para endurecimento por solução sólida ou envelhecimento; e
- até 0,1%Al → para endurecimento por solução sólida ou envelhecimento.

5 PERFIL DE PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

A maior vantagem dos aços inoxidáveis duplex ferrítico-austeníticos é a combinação favorável de propriedades, que resulta da composição microestrutural da ferrita e da austenita. Portanto, aços inoxidáveis podem ser chamados de compostos intrínsecos. O Quadro 1 faz uma comparação entre os aços inox.

Quadro 1. Características dos aços inox^(1,2)

<i>Aço</i>	<i>Exemplos</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
<i>Ferrítico</i>	410S 430 446	<i>Custo baixo, resistência à corrosão moderada e boa conformabilidade</i>	<i>Limitada resistência à corrosão conformabilidade e resistência a temperatura elevada comparado aos aços austeníticos</i>
<i>Austenítico</i>	304 316	<i>Amplamente utilizado, boa resistência à corrosão geral, tenacidade criogênica boa. Excelente conformabilidade e soldabilidade</i>	<i>O encruamento por trabalho a frio pode limitar a conformabilidade e usinabilidade. Limitada resistência a corrosão sob tensão.</i>
<i>Dúplex</i>	1.4462	<i>Boa resistência a corrosão sob tensão, boa resistência mecânica no estado recozido.</i>	<i>Faixa de temperatura de aplicação mais restrita que os austeníticos.</i>
<i>Martensítico</i>	420 431	<i>Endurecível pelo tratamento térmico.</i>	<i>Resistência a corrosão comparado aos austeníticos e conformabilidade comparada aos ferríticos limitada. Soldabilidade limitada.</i>
<i>Endurecível por precipitação</i>	17/4PH	<i>Endurecíveis pelo tratamento térmico, mas com resistência a corrosão melhor que os martensíticos</i>	<i>Limitada disponibilidade. Resistência a corrosão, conformabilidade e soldabilidade restritas comparado aos austeníticos.</i>

A resistência mais alta, em comparação àquela dos aços inoxidáveis austeníticos, facilita uma redução dos componentes ou um aumento definitivo na tensão de trabalho; o que pode ser visto na Figura 4.

A mais alta tenacidade, comparada àquela dos aços inoxidáveis ferríticos, provoca um comportamento menos problemático dos elementos estruturais;

Por um lado, a alta resistência à corrosão é devida ao alto conteúdo de Cr, que pode ser estabelecida com menos fragilidade, comparado aos aços inoxidáveis ferríticos e, mais economicamente, em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos. Por outro lado isto é atribuído ao efeito de bloqueio dos componentes microestruturais que provocam um aumento, ainda maior, na resistência à corrosão.

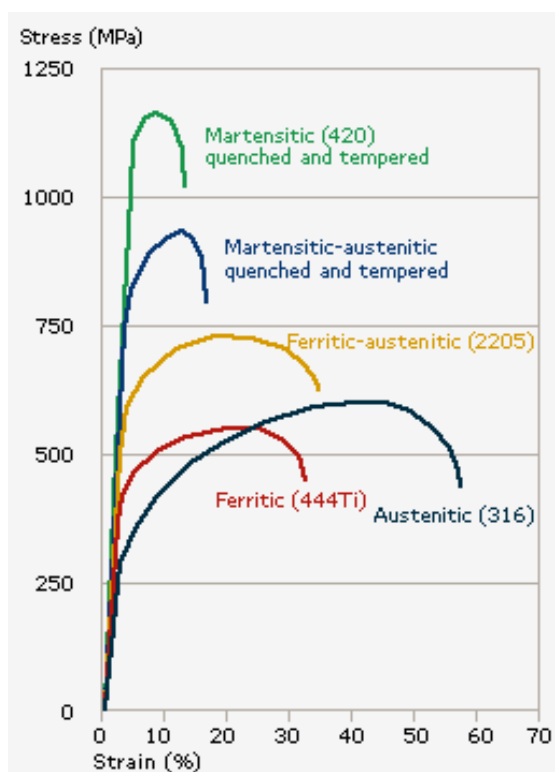


Figura 4. Resistência mecânica dos aços inox. (2,5,6)

Devido a estas vantagens, à construção de partes estruturais com aços duplex tem valido a pena nas indústrias alimentícia, de papel e fotográfica, bem como na construção de usinas químicas, construções litorâneas, em peças técnica de usinas dessulfuração e em usinas elétricas.

De fato, algumas partes estruturais podem apenas ser construídas pelo uso de aços inoxidáveis duplex, como por exemplo, em cilindros de punção em máquinas de papel. Tal aplicação exige um material de alta resistência à corrosão com alta resistência mecânica.

Este perfil de propriedades, que é também determinado pelo uso ecologicamente importante e economicamente eficiente dos elementos de liga, especialmente o níquel.

6 RESISTÊNCIA MECÂNICA E TENACIDADE

Aços duplex tem um nível nitidamente mais alto de resistência mecânica bem como boa tenacidade em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos ou ferríticos. Essa propriedades podem variar de acordo com a escolha de diferentes relações α/γ .

Basicamente três são os principais mecanismos responsáveis pela alta resistência mecânica:

A resistência mecânica é melhorada pela ferrita; especialmente o limite de escoamento é aumentado em comparação aos outros aços inoxidáveis austeníticos; A microestrutura bifásica impede o crescimento dos grãos e, portanto, o nível de resistência mecânica, que envolve grãos pequenos, é mantido;

Interfaces homogênea e heterogênea (α/α , γ/γ , α/γ) que coexistem, levam a sobretensões e sobre-expansões intrínsecas diferentes e conseqüentemente a um aumento da resistência mecânica.

A Figura 5 mostra as propriedades mecânicas típicas do inox duplex. A Figura 6 os valores em temperatura elevada e a Figura 7 os valores de resistência ao impacto.

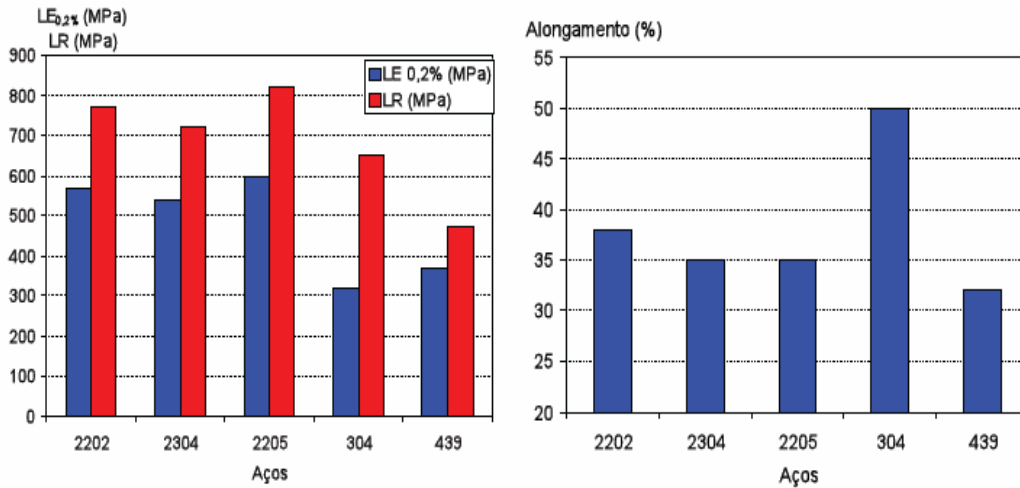


Figura 5. Limites de resistência de aço inox duplex.⁽⁶⁾

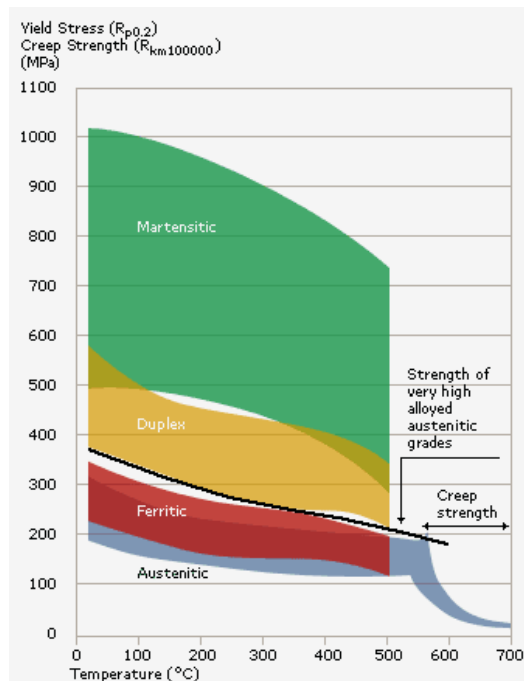


Figura 6. Propriedades em temperatura elevada.^(2,5,6)

A resistência mecânica dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser influenciada pelo endurecimento por solução sólida com nitrogênio e a resistência dos aços inoxidáveis ferríticos pode ser alterada pelo endurecimento por dispersão, e/ou pela precipitação de α' .

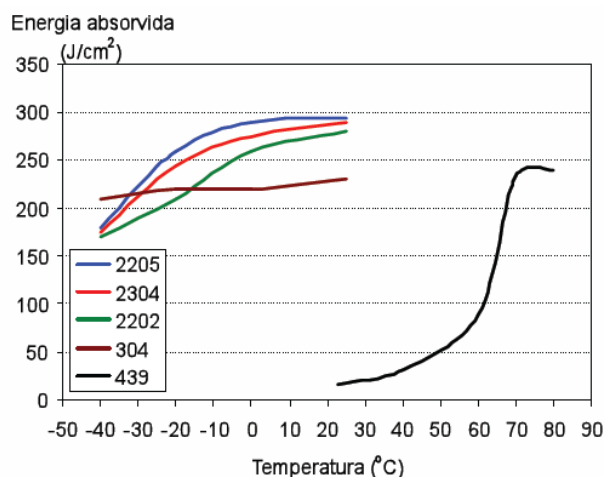


Figura 7. Resistência ao impacto de aço inox duplex.⁽⁶⁾

7 CORROSÃO

O excelente comportamento à corrosão dos aços inoxidáveis duplex é principalmente baseado no alto teor de cromo, que provoca uma alta fragilidade nos aços inox ferríticos, e alto custo nos aços inoxidáveis austeníticos, por causa da compensação com níquel. Elementos de liga adicionais são vantajosos, de modo que no trabalho de Von Lorenz e Medawar foi definido um equivalente de resistência à corrosão por pites : (Figuras 8 e 9)

$$PRE = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$$

Com a ajuda deste equivalente, os aços duplex são agora classificados. Um PRE de 40 é a linha divisória entre aços inoxidáveis duplex e superduplex (Figura 10). Apesar do comportamento à corrosão geralmente bom, tem sido verificado que, especialmente, os aços duplex reagem de maneira catastrófica às mudanças termicamente induzidas na microestrutura.

A Figura 11 mostra a relação de resistência a corrosão sob tensão a determinada temperatura.

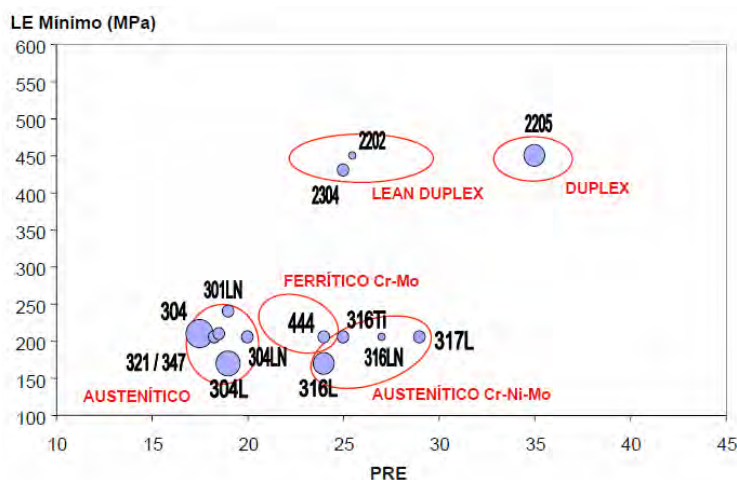


Figura 8. Comparação do limite de escoamento e da resistência à corrosão por pites de aços duplex com aços austeníticos e ferrítico.^(2,6)

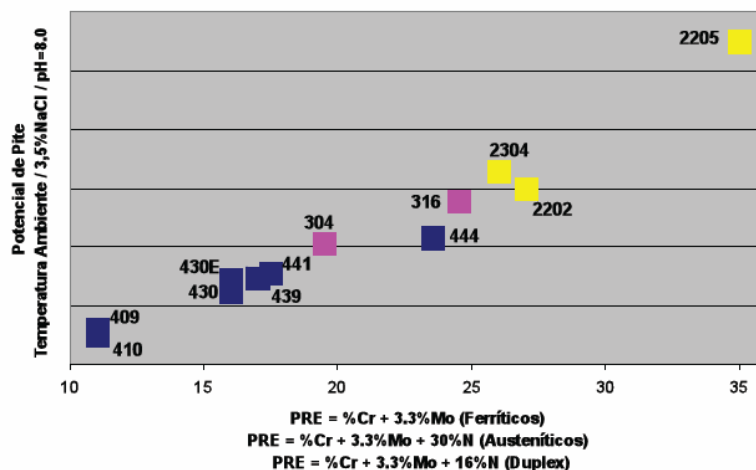


Figura 9. Resistência a formação de pites em tubos fundidos de aço inox.^(2,5,6,8)

	Marca comercial	Composição química (%)					IP(1)
		Cr	Ni	Mo	N	outros	
Aços duplex	3RE360	18,5	5	2,8	0,07	-	22,9
	Uranus 50	21	7	2,5	0,15	Cu = 0,5	31,6
	SAF 2205	22	5,5	3,0	0,17	-	34,6
Aços superduplex	SAF 2507	25	7,0	4,0	0,30	-	43
	Uranus 52N+	25	6,5	4,0	0,25	-	42,2
	Zeron 100	25	7,0	3,5	0,25	W=0,7; Cu=0,7	42,9

(1) $IP = Cr + 3,3*Mo + 16*N$

Figura 10. Divisão entre duplex e superduplex.^(2,5,8)

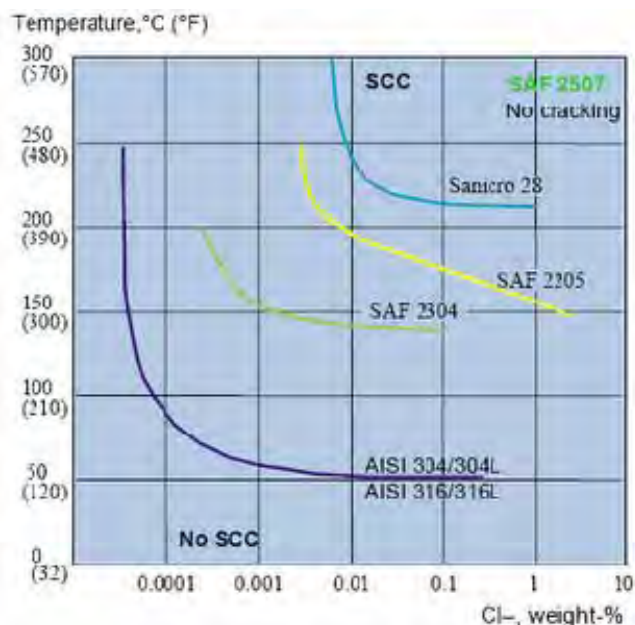


Figura 11. Resistência à corrosão sob tensão.^(2,6)

8 ANÁLISE DE FALHAS

Geralmente, a fragilidade condicionada dentro da faixa de temperatura de 300°C a 1.000°C (Figuras 12 e 13) é a causa mais frequente de danos aos componentes, que levam a falhas significativas. Aços inoxidáveis duplex não são adequados para

uso prolongado nessa faixa de temperatura. Dependendo da composição do aço, a fragilidade poderia ser também observada em temperaturas mesmo abaixo de 300°C. Na maioria dos casos de danos, a causa da fragilidade detectada não está relacionada com a influência da temperatura que é provocada pela operação, mas sim com a influência da temperatura provocada pelos processos de produção.

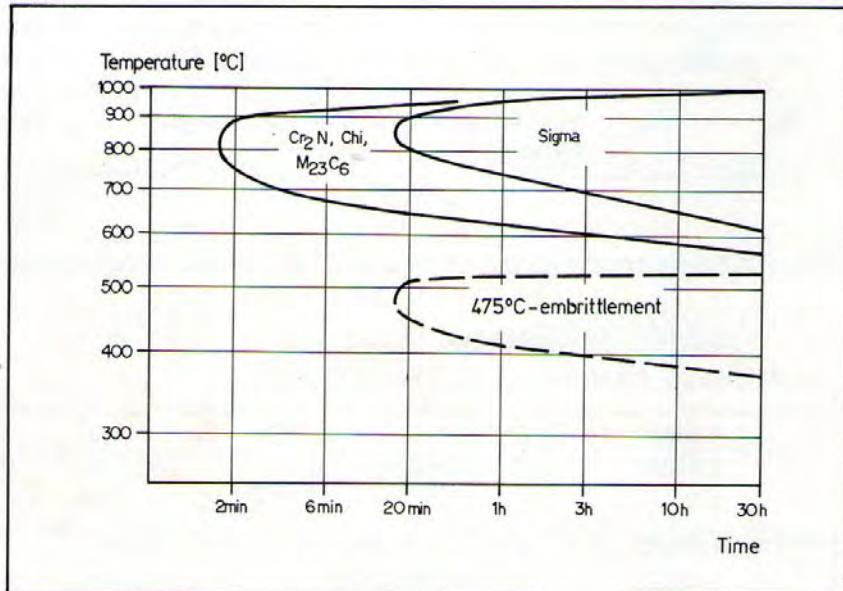


Figura 12. Diagrama TTT mostrando as áreas de fragilidade.⁽⁶⁾

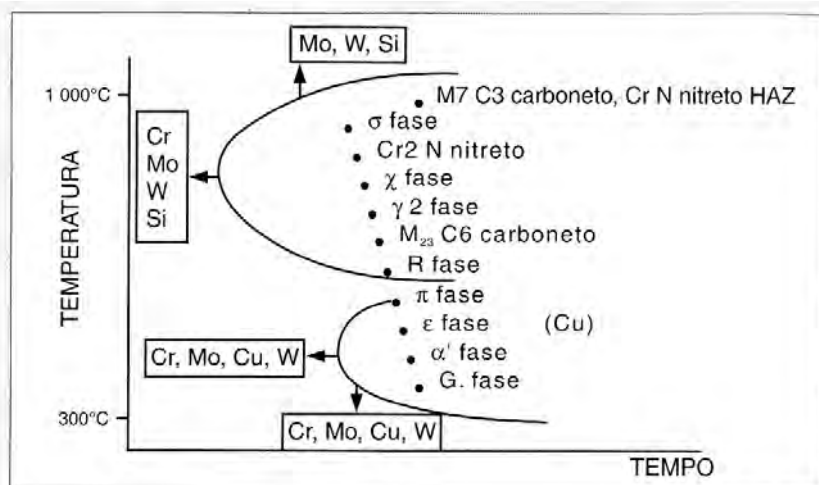


Figura 13. Fases precipitadas dentro da curva transformação - tempo – temperatura que provocam a fragilidade de tubos centrifugados.^(2,6)

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de centrifugação consiste na rotação do molde, onde o metal líquido é introduzido, e pela força centrífuga da rotação do molde, o metal é forçado contra as paredes do mesmo, solidificando-se sob pressões homogêneas obtendo-se excelentes características mecânicas. Por ser fundido sob pressão (rotação), o metal solidifica-se, formando um perfeito acomodamento dos cristais e livrando-se de gases, impurezas (óxidos) nocivas ao desgaste e a cavitação, aumentando a vida útil do metal.

Praticamente todas as ligas fundidas podem ser moldadas por centrifugação, sejam elas aços ao carbono, aços de construção mecânica ou inoxidáveis, e mesmo ferros fundidos comuns, especiais e nodulares, além do alumínio e suas ligas, cobre, bronzes e latões em geral.

Os tubos centrifugados encontram grande aplicação em diversos setores, seja na forma de tubos individuais para transporte de fluídos ou gases, ou de componentes de colunas de processamento e outros equipamentos ou ainda como matéria prima para a produção de pequenas peças cilíndricas vazadas.

10 CONCLUSÃO

Os aços inoxidáveis duplex pertencem a uma classe de novos materiais que apresentam resistência mecânica superior além de elevada resistência à corrosão por pites, por frestas e corrosão-sob-tensão em meios contendo cloretos ou H₂S, quando compara aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos convencionais. Estas características tornam os aços duplex potenciais substitutos dos aços inoxidáveis em aplicação nas áreas químicas, petroquímica, de prospecção de petróleo em águas marinhas, papel e celulose e cutelaria, entre outras.

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, ou determinadas seqüências de tratamento térmico ou soldagem, pode ocorrer a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS

- 1 BAPTÍSTA, A. L. B. – *Aços Inoxidáveis* – Spectru Ltda, 2000.
- 2 BAPTÍSTA, A. L. B. - *O desenvolvimento de produto fundido como fator estratégico para a criação de vantagem competitiva na indústria de petróleo e gás: estudo de caso dos tubos centrifugados de aço inoxidável duplex* - Projeto de pesquisa apresentado à Disciplina Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Administração com Especialização em Ciência e Tecnologia / Pesquisa e Desenvolvimento - VR - 2010
- 3 BAPTÍSTA, A. L. B. e NASCIMENTO, I. A. - *A metalografia quantitativa automática de aços* - Metrologia e Instrumentação, Nov. 2009 - págs.: 98 à 105 - www.banasqualidade.com.br
- 4 BAPTÍSTA, A. L. B. e NASCIMENTO, I. A. - *A metalografia colorida de aços como um instrumento de controle da qualidade* - Metrologia e Instrumentação - Out. 2009 - págs.: 100 à 108 - www.banasqualidade.com.br
- 5 BAPTÍSTA, A. L. B.; NASCIMENTO, A. M.; ROLIM, E.; NASCIMENTO, I. A.; BAPTISTA, L. A. C.; DAER, S. B. R.; *Tubos e Conexões de Aço Duplex na Indústria de Óleo e Gás* - Tubo e Cia - Ano VI - n° 34 - Out./Nov. - 2010 - págs.: 48 à 55.
- 6 CASTRO, A. J. S. – *Aço Inox Duplex* – Funditec, 1999.
- 7 DAER, S. B. R.; ROLIM, E.; BAPTÍSTA, A. L. B.; BAPTISTA, L. A. C. - *A Metalografia colorida como instrumento de controle de qualidade de aços utilizados na construção civil* - Artigos / Materiais - <http://www.metallica.com.br>
- 8 NASCIMENTO, I. A.; NASCIMENTO, A. M.; BAPTÍSTA, A. L. B.; BAPTISTA, L. A. C. - *Tubos centrifugados para indústria petroquímica* - Tubo e Cia - Ano VI - n° 32 - Jul./Ago. - 2010 - págs.: 50 à 57.