

Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L

Marcelo Senatore

Engenheiro Metalurgista - Sandvik Materials Technology
E-mail: marcelo.senatore@sandvik.com

Leandro Finzetto

Engenheiro Metalurgista - Sandvik Materials Technology
E-mail: leandro.finzetto@sandvik.com

Eduardo Perea

Engenheiro Metalurgista - Sandvik Materials Technology
E-mail: eduardo.perea@sandvik.com

Resumo

Os aços inoxidáveis dúplex ferríticos-austeníticos fazem parte de uma classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas aproximadamente iguais dessas fases. Essa classe de materiais é caracterizada por apresentar interessante combinação de elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e, por isso, é considerada bastante versátil. Os aços inoxidáveis dúplex são, freqüentemente, utilizados nas indústrias química e petroquímica, de papel e celulose, siderúrgicas, alimentícias e de geração de energia. O presente trabalho estabelece um comparativo entre as propriedades físicas, mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex e os tradicionais aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L e 316L, largamente utilizados na indústria brasileira. Resultados de ensaios laboratoriais e dados relevantes de experiências práticas desses materiais também são apresentados.

Palavras-chave: Inoxidável, duplex, corrosão.

Abstract

Ferritic-austenitic duplex stainless steels are part of a class of material having a two-phase microstructure, comprised of a ferritic matrix and austenitic islands, with the volumetric fractions approximately the same in these phases. This class of material is characterized by the presentation of an interesting combination of high mechanical properties and corrosion resistance and is therefore considered quite versatile. The duplex stainless steels are often used in the chemical, petrochemical, pulp & paper and food industries, as well as in steel foundaries and energy power plants. This paper shows a comparison between the physical, mechanical and corrosion resistance properties of duplex stainless steels and the traditional austenitic stainless steels 304L and 316L, largely used in the Brazilian industry. Results of laboratory tests and relevant data on practical experiments on these materials are also presented.

Keywords: *Stainless steel, duplex, superduplex, corrosion.*

1. Introdução

Aço inoxidável dúplex é o nome dado à classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas de, aproximadamente, 50% de cada fase, sendo que o número de contornos de grão alfa/alfa e gama/gama é similar ao número de interfaces alfa/gama [1].

Nesse trabalho, estão descritas as propriedades mecânicas e físicas das ligas 316L e UNS S32750 (SAF 2507), bem como é apresentado um estudo da resistência à corrosão localizada pelo emprego de método eletroquímico, incluindo medições de polarização potenciodinâmica e resistência à corrosão sob tensão em meios contendo a presença de cloretos.

2. Composição química dos aços inoxidáveis

Na Tabela 1, são apresentados os principais tipos de aços inoxidáveis, com destaque para os dúplex UNS S32304, S31803 e S32750 (SAF - Sandvik Austenitic Ferritic; 2304, 2205 e 2507) e suas respectivas composições químicas.

Os diferentes tipos de aços inoxidáveis dúplex são, usualmente, separados em três grupos, com relação à composição química:

a) Aços inoxidáveis dúplex de baixa liga: devido ao menor teor de elementos de liga são materiais econômicos, não possuem molibdênio na composição

química e podem substituir aços inoxidáveis austeníticos como TP304L/316L. Uma qualidade utilizada é o UNS S32304 (SAF 2304).

b) Aços inoxidáveis dúplex de média liga: nessa família, enquadram-se os dúplex mais utilizados. A qualidade típica é o UNS S31803 (SAF 2205). Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns TP304L/316L e aços inoxidáveis superausteníticos com 5 e 6% de molibdênio.

c) Aços inoxidáveis dúplex de alta liga: comumente designados por superdúplex. O UNS S32750 (SAF 2507) apresenta elevada resistência à corrosão comparável aos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio.

3. Microestrutura dos aços inoxidáveis dúplex

A microestrutura dúplex pode ser obtida através do balanceamento dos elementos de liga e de tratamento termomecânico [3]. O balanceamento dos elementos de liga, nos aços inoxidáveis dúplex tem, por objetivo, controlar os teores de elementos estabilizadores de austenita, ou gamagênicos, tais como níquel, carbono, nitrogênio e de elementos estabilizadores da ferrita, ou alfa-gênicos, cromo, molibdênio e silício. Esses elementos constituem a composição química dos dúplex. O tratamento termomecânico é, usualmente, realizado em temperaturas entre 1000 e 1250°C. Nessa faixa de temperatura, os aços inoxidáveis

apresentam um comportamento muito próximo do equilíbrio estável e metaestável, produzindo uma estrutura lamelar com grãos alongados na direção de laminação e composta por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, sendo de aproximadamente 35-55% de ferrita e 45-65% de austenita, conforme ilustra a Figura 1.

4. Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex

A combinação entre os elevados valores de alongamento da austenita com o elevado limite de escoamento da ferrita nos aços inoxidáveis dúplex, forma um conjunto de notáveis propriedades mecânicas. Os aços inoxidáveis dúplex apresentam elevado limite de escoamento, na ordem de duas vezes o valor dos aços austeníticos. Além disso, apresentam um alongamento mínimo em torno de 25% [4].

O comportamento mecânico dos aços inoxidáveis dúplex está intimamente relacionado com a característica de cada fase, por isso o balanceamento entre as frações volumétricas de austenita e ferrita deve estar próximo de 50% para cada uma das fases, a fim de se maximizar as propriedades mecânicas.

A Tabela 2 compara as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis de microestrutura dúplex com os aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 1 - Composição química dos principais aços inoxidáveis [2].

AISI/UNS	%C máx	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Cu	Microestrutura
304 L	0,03	0,5	1,3	18,5	10	-	-	-	Austenita
316 L	0,03	0,4	1,7	17,5	13	2,6	-	-	Austenita
S 32304	0,03	0,5	1	23	4,5	-	0,1	-	Dúplex
S 31803	0,03	1	2	22	5,5	3,2	0,18	-	Dúplex
S 32750	0,03	0,8	1,2	25	7	4	0,3	-	Dúplex

AISI: American Iron and Steel Institute.

UNS: Unified Numbering System.

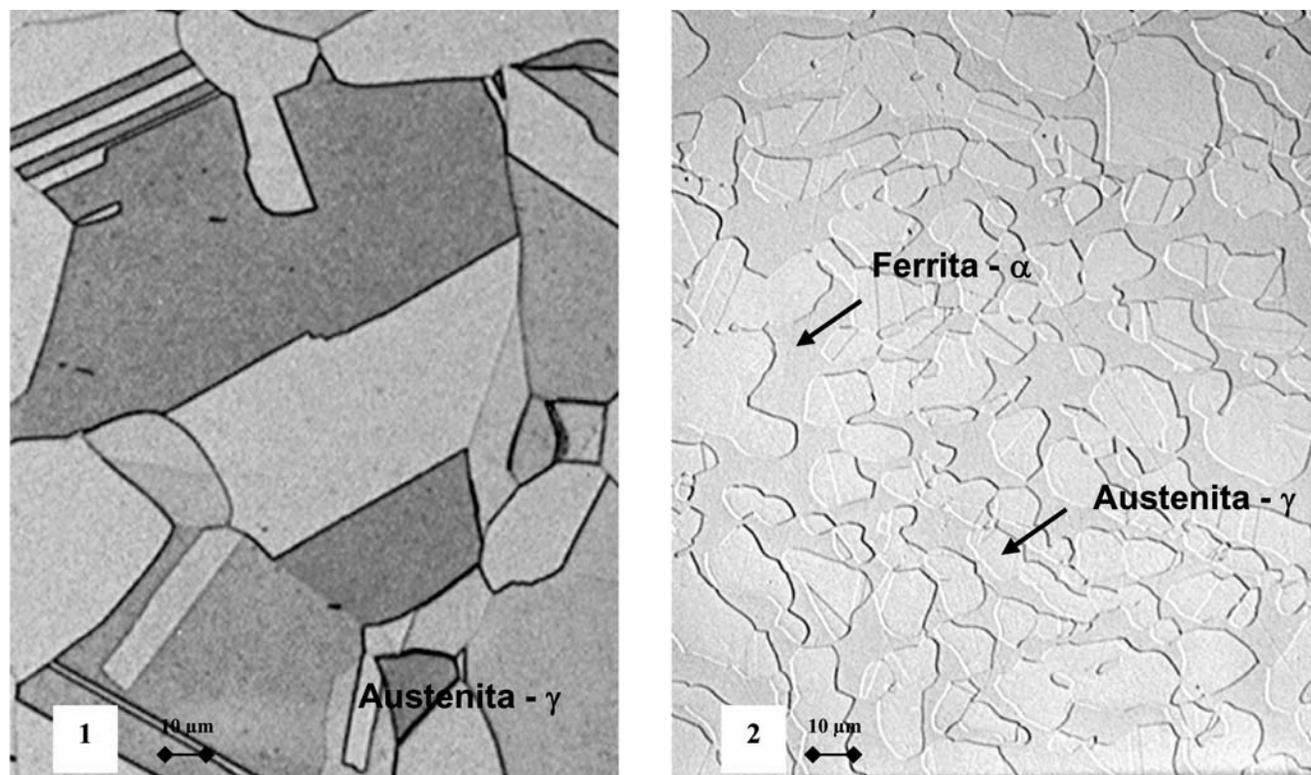


Figura 1 - Microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico⁽¹⁾AISI 316L X 400 e microestrutura típica de um aço inoxidável dúplex ⁽²⁾ SAF2205 X 400 [4].

Tabela 2 - Comparação entre as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis de microestrutura dúplex com as ligas austeníticas [5].

AISI/UNS	Resistência ao escoamento MPa	Resistência à tração MPa	Alongamento Mínimo, %	Dureza Vickers	Microestrutura
304L	210	515-680	45	155	Austenita
316L	220	515-690	40	160	Austenita
S 32304	400	600-820	25	230	Dúplex
S 31803	450	680-880	25	260	Dúplex
S 32750	550	800-1000	25	290	Dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex apresentam alta resistência ao impacto na temperatura ambiente (25°C). Sua tenacidade está limitada à fração volumétrica e distribuição da ferrita. Com uma fração volumétrica de austenita da ordem de 40%, obtém-se prevenção efetiva do crescimento de trincas [3]. Dessa forma, a orientação e a morfologia da estrutura dos dúplex são importantes na avaliação da tenacidade. Resultados de ensai-

os de impacto demonstram que os aços dúplex possuem boa tenacidade.

A Figura 2 ilustra os resultados obtidos no ensaio de impacto para a liga 316L, bem como para três qualidades dúplex: UNS S32304 (SAF 2304), UNS S31803 (SAF 2205) e UNS S32750 (SAF 2507). Nota-se que a temperatura de transição dútil-frágil para os dúplex está em torno de -50°C, enquanto que a liga 316L não apresenta esse fenômeno.

A transição dútil-frágil dos dúplex é característica da fase ferrítica.

5. Propriedades físicas dos aços inoxidáveis dúplex

A Tabela 3 apresenta as principais características físicas dos aços inoxidáveis dúplex, estabelecendo um compa-

rativo com as dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Observando a Tabela 3, nota-se que os aços dúplex apresentam comportamento intermediário entre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. A condutibilidade térmica dos aços inoxidáveis dúplex é maior do que a dos aços inoxidáveis austeníticos.

Devido à presença da fase ferrítica, os aços inoxidáveis dúplex possuem menor coeficiente de expansão térmica que os austeníticos, fazendo com que estas ligas apresentem comportamento próximo ao dos aços carbono.

A Figura 3 apresenta uma comparação entre os coeficientes de expansão térmica do aço inoxidável dúplex com os das ligas austeníticas AISI 316L e 304L e um aço carbono.

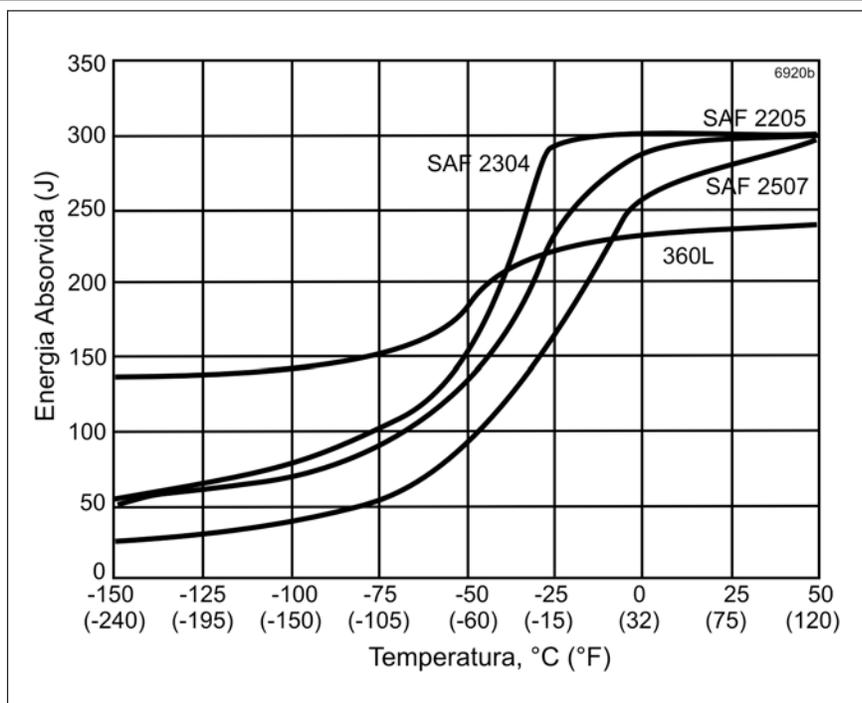


Figura 2 - Resistência ao impacto dos aços inoxidáveis duplex e 316L. Ensaio Charpy, corpos-de-prova de seção 10 x 10 mm X 50 mm e entalhe em V. Os ensaios foram realizados na direção transversal à direção de laminação [6].

6. Resistência a corrosão dos aços inoxidáveis dúplex

A resistência à corrosão é determinada pela capacidade que esses materiais tem de se passivar e permanecer nesse estado no ambiente a que estiver exposto. Essa propriedade está relacionada, principalmente, aos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície também exerçam influência [2, 8, 9, 10].

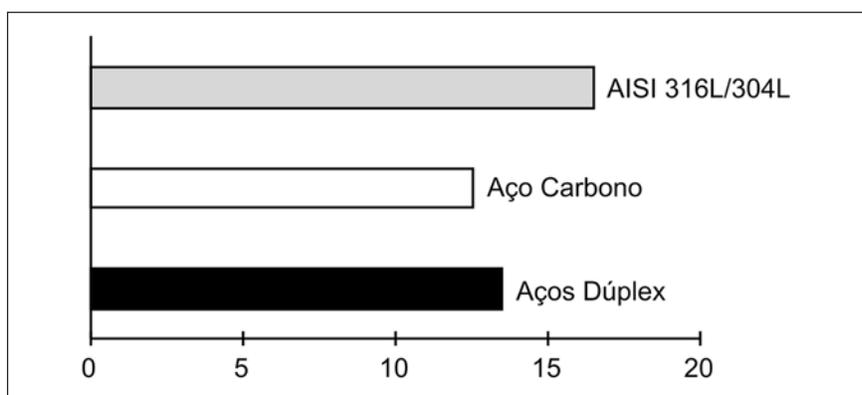


Figura 3 - Expansão Térmica x 10⁻⁶, por °C (30-100°C) [7].

Tabela 3 - Propriedades físicas [7].

Material	UNS	Calor Específico J/kg°C			Condutibilidade Térmica W/m°C		
		20°C	200°C	400°C	20°C	200°C	400°C
Ferrítico	S43000	460	540	580	17	22	23
Austenítico	S30400	480	510	540	14	17	20
Dúplex	S32304	490	530	590	16	18	21
	S31803	480	530	590	14	17	20
	S32750	480	530	580	14	17	20

Os mecanismos de corrosão mais comuns são: corrosão por pite e corrosão sob tensão. Em geral, os aços inoxidáveis dúplex apresentam elevada resistência a todos esses mecanismos.

Nos aços inoxidáveis austeníticos, assim como nos ferríticos, os elementos de liga estão distribuídos em uma única fase, fazendo com que a resistência à corrosão desses aços seja relativamente homogênea. Nos dúplex, no entanto, caso uma das fases apresente menor resistência à corrosão, esta determinará o comportamento do material. Embora a concentração dos elementos de liga seja diferente nas fases ferrita e austenita, os aços inoxidáveis dúplex modernos possuem apurado balanceamento de elementos de liga em ambas as fases, conduzindo a propriedades de corrosão bastante equilibradas para as duas fases.

6.1 Corrosão por Pite

O que caracteriza a corrosão por pite é a capacidade que o metal tem de se passar, ou seja, formar um filme contínuo e aderente de óxidos capaz de impedir a penetração de oxigênio no metal. A avaliação da resistência à corrosão por pite de um metal pode ser feita de diversas maneiras.

No caso particular dos aços inoxidáveis, algumas expressões matemáticas relacionam a influência dos elementos de liga na resistência à corrosão por pites. Os elementos de liga que ditam o comportamento são Cr, Mo e N [11]. O equivalente de resistência a pite ou PRE (*pitting resistance equivalent*) é a fórmula mais usada industrialmente. Trata-se de uma expressão simples que permite comparar, de maneira genérica, a resistência à corrosão de diferentes aços inoxidáveis.

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (1)$$

A equação (1) é indicada para os aços inoxidáveis austeníticos e pode ser empregada na comparação entre eles e os aços inoxidáveis dúplex.

Apesar da boa correlação entre as expressões do PRE e resultados de di-

versos ensaios de corrosão, tais expressões devem ser usadas qualitativamente, visando, somente, a estabelecer um ranking aproximado entre diferentes aços. No caso dos aços inoxidáveis dúplex, é necessário considerar a resistência à corrosão por pite das duas fases, haja vista que há diferença dos elementos de liga presentes na austenita e ferrita. Caso uma das fases apresente menor resistência à corrosão, esta determinará o comportamento do material.

A Tabela 4 apresenta o PRE para alguns aços inoxidáveis.

Nesse trabalho, a resistência à corrosão localizada do superdúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L foi examinada pelo emprego de método eletroquímico, incluindo medições de polarização potenciodinâmica. Os ensaios foram executados em uma solução neutra de 3% de NaCl e pH = 7.

Os dois aços inoxidáveis, UNS S32750 (SAF2507) e o 316L, foram cedidos pela AB Sandvik Materials Technology. Os corpos-de-prova utilizados no ensaio foram discos com diâmetro de 20 mm e espessura de, aproximadamente, 2 mm. Todas as amostras foram lixadas a úmido com lixa de carvão de silício, 1200 grana, lavadas com água deionizada e etanol puro e, então, desengraxadas com acetona, antes do início de cada medição.

Uma célula eletroquímica de três eletrodos contendo 400 ml de solução neutra de 3% de NaCl foi utilizada durante os exames, a solução foi desaerada com nitrogênio gasoso puro e a tempe-

ratura de ensaio foi de 25°C. A célula foi feita de Plexiglas e havia um furo circular (revestido de Teflon) na parede lateral. As amostras foram comprimidas contra esse furo e, assim, a superfície de metal exposta à solução foi estipulada em 1 cm². Um eletrodo de platina funcionou como contra-eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Todas as medições foram repetidas três vezes.

O trabalho compreendeu medições de polarização potenciodinâmica cíclica. A polarização potenciodinâmica cíclica com uma taxa de varredura lenta e uma varredura revertida é bastante utilizada para avaliar a resistência à corrosão por pite ou por fresta de aços inoxidáveis. O potencial de ruptura é chamado de potencial de corrosão crítico por pite ou de potencial de corrosão por fresta, quando há a presença de uma fresta.

O instrumento eletroquímico empregado foi uma interface eletroquímica Solartron 1286 controlada por um computador com o programa CorrWare. Todas as medições de polarização foram iniciadas depois de estabilizado o potencial de circuito aberto da amostra. Nas medições de polarização potenciodinâmica cíclica, a taxa de varredura foi de 10 mV/min. A varredura de potencial ascendente começou em um potencial -0,2 V abaixo do potencial de circuito aberto e o sentido da varredura foi invertido, quando a densidade de corrente atingiu 10⁻⁴ A/cm². A varredura foi concluída, quando se observou o potencial de proteção na varredura descendente.

Tabela 4 - PRE de alguns aços inoxidáveis [8].

AISI / UNS	%Cr	%Mo	%N	PRE	Microestrutura
304L	18	-	-	18	Austenita
316L	17	2,2	-	24	Austenita
S 32304	23	-	0,1	25	Dúplex
S 31803	22	3,1	0,2	35	Dúplex
S 32750	25	4	0,3	43	Dúplex

As curvas de polarização anódica típicas obtidas a partir das medições potenciodinâmicas cíclicas, na solução neutra com 3% de NaCl, são mostradas na Figura 4, para os aços inoxidáveis superdúplex UNS S32750 (SAF 2507) e o 316L, respectivamente.

Os potenciais de corrosão por pite e de passivação encontrados nas curvas de polarização anódica estão apresentados na Tabela 5.

O aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507) apresentou um comportamento eletroquímico bastante estável com uma ampla faixa de potencial passivo. O potencial de corrosão por pite encontrado foi de 1,10 V/ECS e o potencial de passivação encontrado foi de 0,89 V/ECS.

O valor do potencial de corrosão por pite está próximo do da reação por evolução de oxigênio. Os resultados do potencial de passivação obtidos mostraram valores altos de 0,89 V/ECS para o UNS S32750 (SAF2507), indicando uma forte capacidade de repassivação.

Um pequeno pico de corrente a aproximadamente 0,65 V/SCE pode ser observado para o superdúplex UNS S32750 (SAF 2507) na Figura 4. Esse pico de corrente parece ser gerado por uma reação eletroquímica a esse potencial, possivelmente relacionada ao processo de oxidação transpassiva ($Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$). O mecanismo desse comportamento ultrapassa o escopo desse trabalho. Mesmo assim, os materiais ainda permanecem em um estado passivo acima desse potencial de pico e até mesmo acima do potencial de corrosão por pite de 1,10 V/SCE.

6.2 Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão (CST) é um processo resultante da ação simultânea de um meio corrosivo específico e tensões de tração residuais ou aplicadas. Nos aços inoxidáveis, este é o mecanismo de corrosão responsável pelo maior número de falhas na indústria.

Os principais meios corrosivos onde a CST ocorre são: soluções aque-

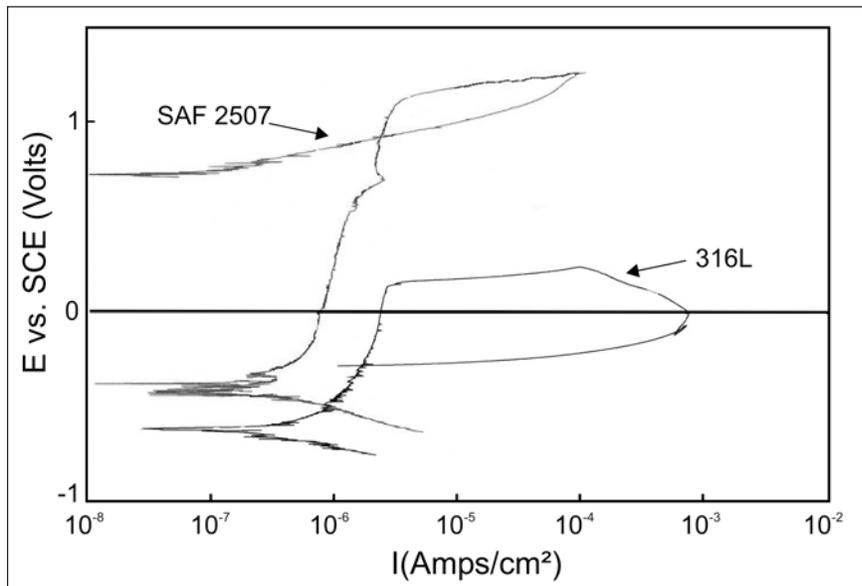


Figura 4 - Curvas de polarização cíclica típicas para o super dúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min.

Tabela 5 - Potenciais de corrosão por pite e de passivação.

Material	PRE	Potencial de Pite	Potencial de Passivação
316L	24	0,36 V/ECS	-0,16 V/ECS
SAF2507	43	1,1 V/ECS	0,89 V/ECS

cidas neutras ou ácidas contendo cloreto, ácido politiônico, ambientes cáusticos e meios contendo H_2S [12].

Como existem diferenças entre os mecanismos de corrosão nos diversos meios e estes são bastante complexos, não há, ainda, um mecanismo universal estabelecido. Porém o resultado desse processo corrosivo é sempre o mesmo, a formação de trincas (transgranulares ou intergranulares), geralmente em uma superfície até então aparentemente intacta.

Independente do mecanismo atuante, a corrosão sob tensão envolve três estágios. O estágio inicial consiste num ataque corrosivo lento e que ocasiona a concentração de tensões. O segundo estágio corresponde ao crescimento lento da trinca, a partir dos danos causados pela corrosão no primeiro estágio. Nesse estágio, a propagação da trinca ocorre por efeito combinado da tensão e da

corrosão, com conseqüente aumento na intensidade de tensão na extremidade da trinca. No terceiro estágio, há continuidade da propagação da trinca unicamente pela ação da tensão de tração, devido à redução de espessura do componente.

Como dito anteriormente, há uma variedade grande de mecanismos propostos para explicar a corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis. Entre as teorias mais comuns, para meios contendo cloretos, destacam-se modelos apoiados em reações de dissolução anódica, que propõem que a CST é causada por algum tipo de penetração ou ruptura do filme passivo, seguida de dissolução anódica do metal exposto.

Porém esses mecanismos referem-se a aços monofásicos. Para os dúplex, o mecanismo pode ser diferente ou, ainda, uma combinação das teorias de dissolução anódica e fragilização por hidrogênio.

O diagrama da Figura 5 apresenta os resultados de ensaio para as ligas dúplex e aços inoxidáveis austeníticos. O teste foi realizado com carga constante em uma autoclave pressurizada com solução neutra de cloretos. A pressão total da autoclave foi de 100 bar, as soluções de cloreto continham, aproximadamente, 8 ppm de oxigênio e a tensão aplicada foi equivalente à tensão de escoamento na temperatura de teste. As amostras foram avaliadas após um período de 1.000 horas. Abaixo das curvas, para cada material, não foram observadas trincas de CST.

7. Conclusão

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis dúplex vem contribuindo para a solução de problemas de corrosão verificados na indústria.

A liga superdúplex UNS S32750 (SAF2507) apresentou uma excelente resistência ao princípio de pite e uma forte tendência à repassivação.

O potencial de corrosão por pite encontrado na solução neutra de 3% de NaCl para o UNS S32750 (SAF2507) foi de 1,10 V/ECS. Enquanto que o 316L apresentou um potencial de corrosão por pite igual a 0,36 V/ECS.

Para aplicações em meios contendo cloretos e com risco de ocorrência de corrosão por pites, o superdúplex UNS S32750 (SAF2507) é uma alternativa econômica, quando comparada aos aços inoxidáveis austeníticos de alta liga com 5 a 6% de molibdênio.

Em meios contendo cloretos e com risco de ocorrência de corrosão sob tensão, o dúplex UNS S32304 (SAF2304) constitui-se interessante alternativa, quando comparado com o AISI 304L e AISI 316L. As ligas dúplex UNS S31803 (SAF2205) e superdúplex UNS S32750 (SAF2507) são alternativas para aços inoxidáveis austeníticos de alta liga com 5 a 6% de molibdênio.

A alta resistência mecânica e a dilatação térmica próxima à dos aços carbono colocam os dúplex em posição privi-

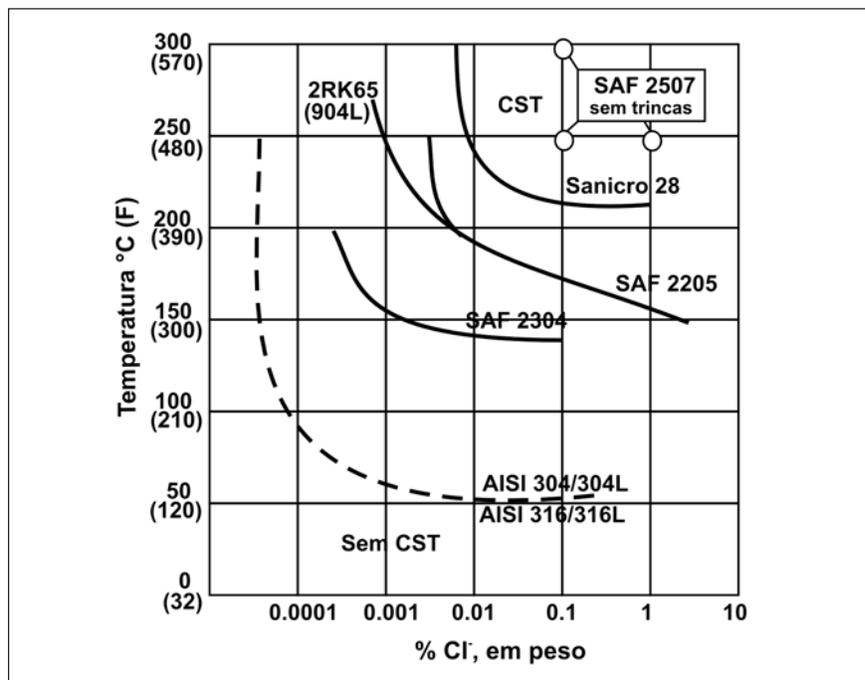


Figura 5 - Resistência à CST em solução neutra contendo cloretos (aproximadamente 8 ppm de oxigênio). Abaixo das curvas não são observadas trincas de CST [11].

legiada do ponto de vista de projeto, pois permitem a utilização de equipamentos mais leves, mais seguros, isento de manutenções, além de propiciarem aumento da vida útil.

8. Referências bibliográficas

1. DAVIS, J.R. Stainless Steel - ASM Specialty Handbook. (2.ed.) *ASM International*. EUA. p. iii, 1996.
2. WALDÉN, B., NICHOLLS, J.M. The Sandvik duplex family of stainless steel. Summary of data. *Publicação S-51-53 da AB Sandvik Steel*, Suécia. Abril 1994.
3. SOLOMON, H.D., DEVINE, T.M. Duplex stainless steels - a tale of two phases. IN: LULA, R. A. (Ed.) Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'82, ed. *ASM, Materials Park*, OH, EUA, 1984, p.693-756.
4. NILSSON, J.-O. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*, v. 8, p.685-700, Agosto 1992.
5. NILSSON, J.-O. *Physical metallurgy of duplex stainless steels*. In: Proceedings Duplex Stainless Steel 97, 5th World Conference, Maastricht, Holanda, p. 73-82. Outubro 1997.
6. CHARLES, J. *Super duplex stainless steels: structure and properties*. In: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'91, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, França, 1991, vol.1, p.3-48.
7. GOMES, E.S.P., VIÑAS, J.B., VATAVUK, J. *Aços inoxidáveis duplex - propriedades e aplicações na indústria química*. In: Proc. Congresso de Automação e Equipamentos da Indústria Química, ABIQUIM, São Paulo, 1999.
8. FONTANA, M.G., GREENE, N. D. *Corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967.
9. NICHOLLS, J.M. *Corrosion properties of duplex stainless steels: general corrosion, pitting and crevice corrosion*. IN: Proc. 4th International Conference on Duplex Stainless Steels, Glasgow, Escócia, Nov.1994.
10. SANDVIK STEEL. *Corrosion handbook stainless steels*. Sandvikens Tryckeri. Sandviken, Suécia, Março 1999.
11. BERNHARDSSON, S. *The corrosion resistance of duplex stainless steels*. In: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'91, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, Beaune, França, 1991.
12. SEDRIKS, A.J. *Corrosion of stainless steel*. 2.ed. USA: John Wiley & Sons Inc, 1996. p. 47-53.

Artigo recebido em 30/07/2006 e aprovado em 05/10/2006.