

Aços Inoxidáveis Duplex: Características, aplicação na indústria de Óleo & Gás e soldabilidade

Roque Alexandre de Oliveira Zucas

rz_heaven@hotmail.com

1.0 Introdução

A descoberta oficial dos aços inoxidáveis ocorreu em meados de 1900, quando dois metalurgistas franceses publicaram uma série de estudos sobre as propriedades e estrutura de aços martensíticos contendo 13% de cromo e ferríticos contendo 17 % de cromo. Em 1909 aconteceu a publicação de estudos sobre ligas ferro – cromo – níquel, que já consideravam a classificação dos aços inoxidáveis por sua estrutura, ou seja, Martensítico, Ferrítico e Austenítico.

Em 1927 surgiram os primeiros resultados sobre a microestrutura duplex (austeno – ferrítica), porém somente a partir de 1930 os aços inoxidáveis duplex tornaram-se comercialmente disponíveis.

As primeiras qualidades de duplex apresentavam uma soldabilidade ruim, principalmente devido à falta de conhecimento dos processos metalúrgicos que ocorrem na zona afetada pelo calor (ZAC). Além deste fato, o balanceamento das fases austenita e ferrita não era adequado, predominando a ferrita. Por razões como estas, os duplex somente obtiveram aceitação na indústria 40 ANOS mais tarde, quando foi obtido um balanceamento de fases mais equilibrado e os problemas relacionados à soldagem destas ligas foram solucionados, especialmente pelo uso do nitrogênio como elemento de liga.

No início dos anos 50 a escassez do níquel incentivou o desenvolvimento de aços com menos teores deste elemento, induzindo a um aperfeiçoamento dos aços inoxidáveis duplex. A consolidação dos duplex como materiais versáteis para as mais diversas aplicações ocorreu em 1969/70, com nova falta de níquel no mercado.

Na década de 70 os duplex experimentaram rápido crescimento na indústria de petróleo e gás, papel e celulose e químico-petroquímica, resolvendo problemas como corrosão por pite e sob tensão, sendo estes responsáveis pelo maior número de falhas por corrosão dos aços inoxidáveis. Os duplex também possibilitaram o uso de construções mais leves face às suas melhores propriedades mecânicas.

1.1 - Aço Inoxidável DUPLEX

Os aços inoxidáveis austeno-ferríticos ou duplex (microestrutura bifásica com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita) oferecem interessante combinação de elevadas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão, tornando-os materiais bastante versáteis.

Tipicamente possuem 20% a 30% de cromo e 5 a 10% de níquel, com teores muito baixos de carbono (menores de 0,03%) e com adições de nitrogênio, molibdênio, tungstênio e cobre.

Na última década, o uso dos aços inoxidáveis duplex intensificou-se e grande experiência no manuseio e especificação/seleção destas ligas foi acumulada, assim como abundantes resultados de pesquisa relacionados à corrosão tanto generalizada como localizada desta família de aços inoxidáveis.

1.2 - Processo de fabricação

O processo inicia-se com a ESPECIFICAÇÃO DO CLIENTE, que nos gera dois caminhos paralelos (aqui chamados de A e B) na fabricação do produto:

A-) Composição química do aço: Realiza-se uma análise das condições em que o material trabalhará, ou seja, de temperatura ambiente e temperatura do processo no qual ele será aplicado; o ambiente em que ele ficará exposto; grau de resistência à corrosão que ele deverá suportar; propriedade mecânicas e soldabilidade.

Com estas informações, define-se a composição química do material, especificando então o tipo de aço inoxidável que será usado.

B-) Modelagem e fundição: Especifica-se desenhos da peça que será fundida, para se projetar os moldes; ou os processos de laminação, extrusão, forjamento e calandragem (no caso de um tubo com costura).

Com todas os parâmetros já especificados, inicia-se a produção do material.

Depois de moldado ou laminado (ou outro processo citado anteriormente) realiza-se os tratamentos térmicos, que no caso dos aços inoxidáveis Duplex, recebe o nome de **SOLUBILIZAÇÃO**.

Na solubilização, o aço inoxidável Duplex é levado à temperatura de aproximadamente 1100 °C e resfriado muito rapidamente com água ou ventilação de ar. O tempo de resfriamento varia de acordo com o tamanho da peça, mas de maneira rápida.

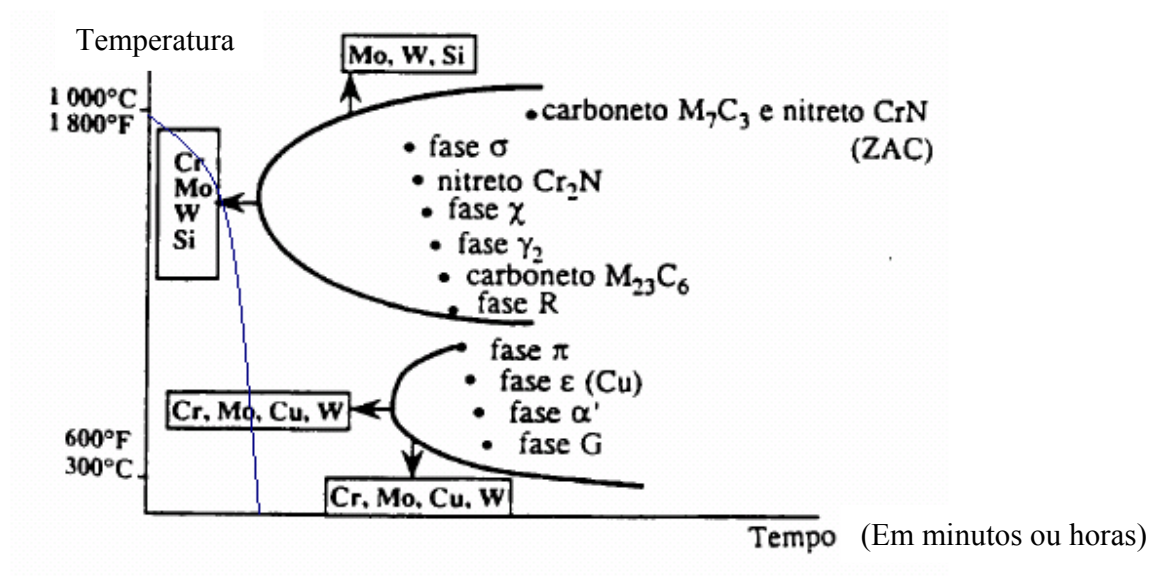


gráfico 1: temperatura x tempo (o resfriamento tem que ocorrer de maneira rápida, com o tempo de resfriamento variando de acordo com o tamanho da peça, para não entrar faixa em que ocorre fragilização das fases.)

Extraído do livro ASM Specialty Handbook: Stainless pág 236

2.1 - Microestrutura

Os duplex podem ser definidos como aços bifásicos, de microestrutura composta de ferrita e austenita, sendo que cada uma destas fases possui teor de cromo superior ao necessário para garantir as propriedades características dos inoxidáveis, sendo que cada fase sempre se apresenta em volume apreciável em relação ao total da liga, diferentemente de ligas bifásicas onde um dos constituintes encontra-se sob a forma de pequenos precipitados.

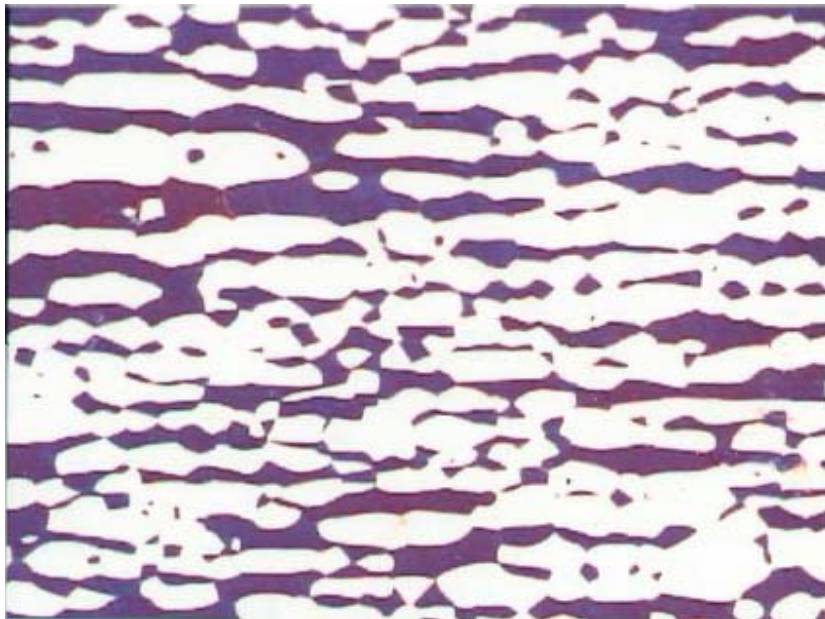


Figura extraída do livro ASM Specialty Handbook: Stainless Steels pág 455

Figura1: A microestrutura duplex é composta de aproximadamente 45 – 65% de austenita dispersa sob a forma de ilhas em uma matriz de ferrita 55 – 35%.

A combinação das fases austenita e ferrita nos duplex conduz a uma série de propriedades otimizadas em relação às propriedades observadas para aços monofásicos com estrutura austenítica ou ferrítica.

2.2 - Composição Química

No final dos anos 80 e início dos anos 90 o grande interesse de diferentes tipos de indústria pelos aços inoxidáveis duplex culminou em um intenso desenvolvimento destes materiais, fazendo com que o número de ligas comercialmente disponíveis aumentassem:

-Aços inoxidáveis duplex 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 e 316L.

-Aços inoxidáveis duplex de média liga: nesta família enquadram-se os duplex mais utilizados. Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns TP304L/316L e ligas superausteníticas e aços inoxidáveis superduplex. Possuem amplo campo de aplicação em diversos segmentos industriais, em especial papel e celulose, química e petroquímica, além da indústria de petróleo e gás.

-Aços inoxidáveis duplex de alta liga: comumente chamados de Superduplex, apresentam resistência à corrosão por pite muito elevada, que pode ser evidenciada pelo equivalente de resistência a pite (PRE ou PREN*) maior que 40. Encontram grande aplicação em ambientes contendo elevados teores de cloreto, como água do mar. Possuem resistência à corrosão comparável aos superausteníticos contendo 5-6 % de molibdênio.

2.3 - Características Mecânicas

Como foi citado anteriormente, os aços inoxidáveis duplex (AID) são materiais baseados no sistema Fe – Cr – Ni. Sua composição química e processamento termomecânico conferem-lhes uma microestrutura bifásica com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita. Tipicamente possuem 20 a 30 % de cromo e 5 a 10% de níquel, com teores muito baixos de carbono (menores de 0,03%) e com adições de nitrogênio, molibdênio, tungstênio e cobre.

Os aços inoxidáveis duplex apresentam numerosas vantagens sobre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos tradicionais. A resistência mecânica dos Duplex é aproximadamente o dobro dos aços inoxidáveis austeníticos, combinado com uma boa tenacidade. Apresentam uma elevada resistência ao trincamento por corrosão-sob-tensão e à corrosão localizada em meios contendo cloretos. A sua soldabilidade é superior à dos aços inoxidáveis ferríticos.

A maior resistência à tração dos Duplex permite importantes reduções de peso na seção resistente, obtendo-se grandes economias de peso. Além disso, devido à excelente resistência à corrosão, a vida útil do equipamento pode ser prolongada, dependendo da aplicação e do material que está sendo substituído pelo Duplex. Desta forma, estes materiais tornam-se bastante atrativos do ponto de vista econômico. Dependendo da norma de fabricação aplicada e do material substituído, a economia em peso pode chegar a 50%.

Os duplex quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos convencionais, possuem uma excelente combinação de propriedades mecânicas. A resistência à tração dos duplex é quase o dobro da dos aços inoxidáveis austeníticos, além de possuírem tenacidades comparáveis. Esta combinação de propriedades mecânicas nos duplex é devido às frações comparáveis de ferrita e austenita, condição que é alcançada mediante tratamento de solubilização, seguido de resfriamento rápido, a fim de evitar a precipitação de outras fases.

Esta precipitação, a partir da ferrita, pode levar a uma séria redução da tenacidade e da resistência à corrosão destes aços.

2.4 – Resistência à corrosão

A composição dos aços inoxidáveis duplex foi cuidadosamente balanceada de modo a proporcionar boa resistência à corrosão em diversos meios. Estes aços são especialmente resistentes a mecanismos de corrosão localizada como corrosão sob tensão e por pite em ambientes contendo cloretos. Vale ressaltar que estudos identificaram estes dois mecanismos como responsáveis por mais de 50% das falhas no aço AISI 304 devido à corrosão.

Um método bastante comum para comparar diferentes aços quanto à resistência à corrosão por pite é o Equivalente de Resistência a Pite (PRE), definido pela fórmula:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{ Mo} + 16 \times \% \text{N}$$

O PRE fornece uma idéia da resistência a pite de um aço em função do teor de elementos de liga. Na tabela a seguir estão ilustrados diversos aços inoxidáveis e respectivos PREs:

UNS	%Cr	%Mo	%N	PRE
S 30403	18,5	-	-	18
S 31603	17	2,2	-	24
N 08904	20	4,5	-	35
S 31254	20	6	0,2	43
S 32304	23	-	0,1	25
S 31803	22	3,1	0,2	35
S 32750	25	4	0,3	43

tabela extraída do livro ASM Specialty Handbook: Stainless Steels pág 798

Aços inoxidáveis duplex com PRE superior a 40 são denominados superduplex, e geralmente são recomendados para aplicações em água do mar devido ao excelente desempenho quanto à corrosão induzido por cloretos.

Aços inoxidáveis austeníticos como AISI 304/304 L e 316/316L são susceptíveis à corrosão sob tensão fraturante (CST) em ambientes contendo cloretos e temperaturas superiores a 60°C.

Embora a principal característica dos duplex seja a resistência à corrosão localizada, eles também possuem suficiente resistência à corrosão generalizada em diversos ambientes encontrados na indústria química.

3.0 - Aplicação na indústria de óleo e gás

O aumento do uso dos aços inoxidáveis duplex na indústria de óleo & gás comparado com outros tipos de aços é dado basicamente pelos seguintes fatores:

- Resistência à corrosão;
- Economia e segurança;
- Redução de peso de estruturas;
- Ambientalmente correto, pois são recicláveis.

3.1 - Resistência à corrosão

Existe atualmente uma tendência grande de aumento na exploração de petróleo em áreas cada vez mais profundas do oceano. Com a descoberta de novas jazidas de petróleo em campos marítimos sendo que muitas delas são em poços profundos, o resultado disto é um ambiente extremamente agressivo para o material. Situações como aumento de temperaturas, presença de gás sulfídrico (H₂S), gás carbônico (CO₂) e cloretos presentes no ambiente marinho são extremamente agressivos para o material.

Como citado anteriormente, os aços duplex são extremamente resistentes a este tipo de ambiente.

3.2 - Economia e segurança

Hoje, a segurança é uma preocupação cada vez maior, e este é um fator considerado de grande importância na etapa de seleção do material que será utilizado. Segurança tanto para as pessoas quanto para o meio ambiente são itens que são colocados como prioritários, tendo em vista que, para certas aplicações, em caso de falha do material, o impacto ambiental ou o acidente envolvendo pessoas seriam desastrosos.

Atualmente, o aço inoxidável duplex tem sido usado em grande escala substituindo, por exemplo, tubos de aço carbono revestidos com outra liga mais nobre, que tem que ser trocados (manutenção) com uma frequência maior, o que afeta a produção.

Outras características que levam a escolha do aço inoxidável duplex foram citadas em características do material.

3.3 - Meio ambiente

. O aço inoxidável duplex pode ser 100 % reciclado, e a sua produção é uma das mais limpas no que diz respeito à produção de aços.

3.4 - Redução de pesos de estruturas

A combinação da alta resistência mecânica e da alta resistência à corrosão que os aços inoxidáveis duplex tem possibilitam desenvolver peças e equipamentos mais leves, facilitando o manuseio para instalação e manutenção. Como um exemplo prático, pode-se diminuir a espessura da parede de um tubo, sem que ele perca suas propriedades químicas e mecânicas.

4.0 - Soldabilidade das Ligas de aço Inoxidável DUPLEX

Os aços inox Duplex são fabricados para terem excelente soldabilidade, porém, como todo material especial, o mesmo requer cuidados especiais para manterem as propriedades e resistência mecânica.

Processos com uma fonte de energia de alta densidade, como feixe de elétrons e laser, tem a sua aplicação limitada, assim como soldagem por resistência e soldagem por atrito. Nestes casos a precipitação da austenita é impedida devido as altas velocidades de resfriamento da junta.

Processos de soldagem ao arco convencionais podem ser usados na soldagem do Duplex.

4.1 - Mistura Gasosa

Figura 2 – A mistura gasosa geralmente utilizadas em processos que necessitam de proteção gasosa tem como base o ARGÔNIO.

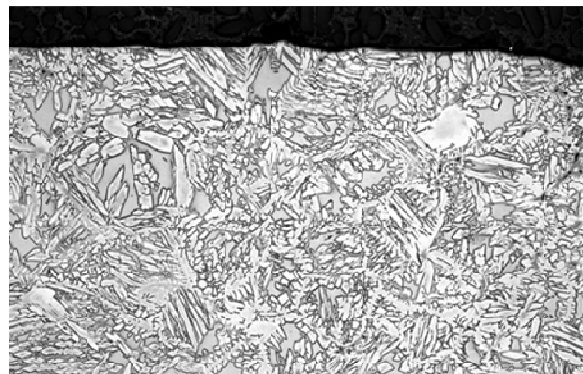
Figura 3 – A adição de 1 à 10 % de nitrogênio ao gás tem como fim aumentar o teor de nitrogênio na zona fundida, para uma melhor estabilização do arco e um aumento de fração volumétrica maior de AUSTENITA na ZF (o nitrogênio é um elemento de liga gamagênico).

Figura 2



Ar 99,99%

Figura 3



Ar + 5% N₂

(Figuras extraídas do livro ASM Specialty Handbook: Stainless Steels pág 379)

A estrutura obtida na zona fundida e na zona afetada pelo calor dependem entre outros fatores da história térmica a qual é submetida cada uma destas regiões. As mudanças microestruturais que ocorrem durante o aquecimento e o resfriamento de uma solda de Duplex devem ser controlados de modo que as propriedades de junta sejam as melhores possíveis. Este controle pode ser exercido através da composição química e ou da história térmica. A composição química da zona fundida pode ser mudada através do metal de adição e/ou do gás de proteção, como foi citado anteriormente. Por outro lado, a história térmica determinará basicamente a microestrutura da zona afetada pelo calor do Duplex e, eventualmente, da zona fundida.

A figura a seguir apresenta algumas modificações microestruturais ocorridas na junta soldada de um Duplex. Observando-se essa figura, notam-se 5 regiões na junta soldada: Zona fundida, Zona parcialmente fundida, zona de crescimento de grãos de ferrita, zona bifásica parcialmente transformada e zona bifásica similar ao do metal de base. Nesta figura não foi representada a precipitação de outras fases além da ferrita e da austenita.

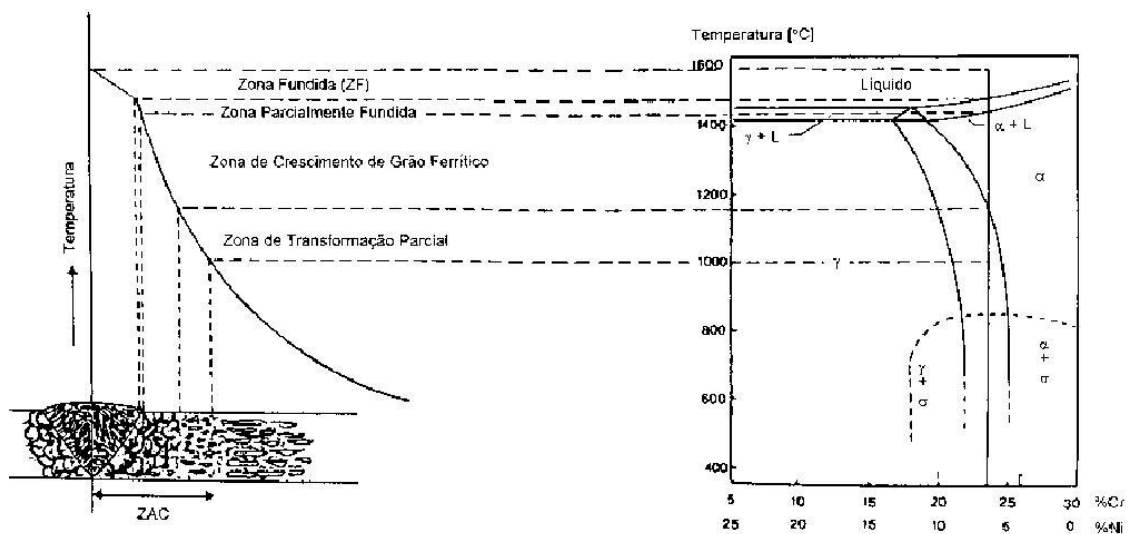
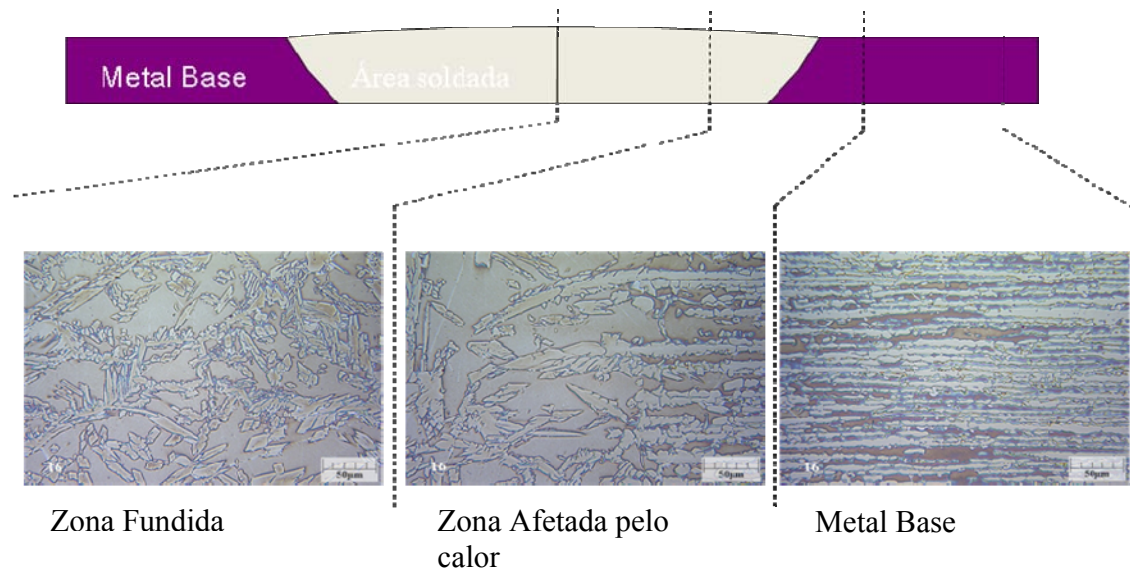


Figura 4 Diagrama esquemático das mudanças microestruturais acontecidos na junta soldada de um AID

Figura 4 - (Gráfico extraído do manual ABIQUIM – Eduardo Gomes – Aços Duplex em indústrias químicas página 9)

Figura 5: Representação esquemática da região soldada, através de fotos de microestruturas:



(-Representação esquemática extraída do manual ABIQUIM – Eduardo Gomes – Aços Duplex em indústrias químicas página 13)

Nesta ilustração fica mais nítido o que foi dito anteriormente:

- a-) Na zona fundida, a presença de austenita é maior devido a ação do nitrogênio, que faz com que esta fase tenha um aumento volumétrico maior do que a ferrita;
- b-) Na zona afetada pelo calor, nota-se o aumento da fase ferrítica, que é característica do próprio metal base;
- c-) o metal base em sua condição natural: aproximadamente 55% de ferrita e 45% de austenita.

Uma energia de soldagem elevada tende a produzir uma velocidade de resfriamento menor da junta, dependendo da espessura da chapa. Como consequência, promove a precipitação de austenita, balanceando, em parte, a microestrutura. Da mesma maneira, pode favorecer a precipitação de fases intermetálicas e o crescimento de grão, dependendo da temperatura atingida na ZAC.

Na situação contrária, uma energia de soldagem baixa leva a uma velocidade de resfriamento elevada de ferrita, o que pela sua vez acarreta a precipitação de uma grande quantidade de nitretos de cromo no interior da ferrita.

Em ambos os casos tem-se como resultado uma severa diminuição na tenacidade e na resistência à corrosão do material.

Conclusão

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis duplex vem contribuindo para a solução de problemas de corrosão verificados na indústria de óleo e gás. Em relação aos aços inoxidáveis austeníticos estes materiais apresentam elevada resistência à corrosão sob tensão e pite, mecanismos responsáveis por um grande número de falhas na indústria. Os aços inoxidáveis Duplex possuem ainda excelente resistência a ácidos orgânicos e boa resistência à ácidos inorgânicos, mesmo em presença de contaminantes.

A alta resistência mecânica e a dilatação térmica próxima à dos aços carbono colocam os duplex em posição privilegiada do ponto de vista de projeto, como foi citado anteriormente.

Os aços inox Duplex são fabricados para terem excelente soldabilidade, porém, como todo material especial, o mesmo requer cuidados especiais para manterem as propriedades e resistência mecânica e principalmente a resistência a corrosão.

Bibliografia

- 1-** Joseph R. Davies - ASM Specialty Handbook: Stainless Steels (ASM Specialty Handbook)
- 2-** Eduardo Gomes - ABIQUIM - Aços Duplex em Indústrias Químicas – Publicação Sandvik
- 3-** Antonio José Ramírez Londoño – Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex - 2001