

DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA LINHA DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX OU COMO O NITROGÊNIO PODE REDUZIR O TEOR DE NÍQUEL, MELHORANDO SIMULTANEAMENTE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Marc Mantel¹, Eric Chauveau¹, Antonio S. Viana², Jerome Peultier³, Sophie Jacques³

¹ UGITECH, Schmolz + Bickenbach group, Research Center, Avenue Paul Girod, 73403 Ugine, France

² Schmolz BickenBach do Brasil

³ Industeel (ArcelorMittal group), Research Center, Rue Clémenceau, 71201 Le Creusot, France

Resumo

Aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados em inúmeras aplicações. No entanto, quando uma elevada resistência à corrosão é exigida, o aumento do teor de Ni e Mo, tem um forte impacto no preço final dos materiais. Aços inoxidáveis ferríticos, são normalmente livres de níquel e representam uma boa alternativa para aplicações quando a corrosão ambiente é moderada, como na indústria automotiva. Quando é exigido resistência mecânica, os aços martensíticos podem ser uma boa opção, especialmente quando os níveis de corrosão não são demasiadamente agressivos. Os aços martensíticos endurecíveis por precipitação oferecem uma resistência à corrosão um pouco melhor, mas quando ambos, resistência mecânica e corrosão são críticos, como nas indústrias química e de processo ou aplicações “off shore”, os aços inoxidáveis duplex representam um bom equilíbrio entre as propriedades requeridas e os custos do material. Neste trabalho, é mostrado que podemos substituir o níquel, a fim de obter microestruturas contendo cerca de 50% de ferrita e 50% de austenita. É feita uma comparação entre o 1.4404 (316) e 1.4301 (304) com dois duplex PT 1.4362 (UNS S32304) e EN 1.4062 (UNS S32202) contendo 2 e 4% de níquel, elevado teor de nitrogênio e muito baixo teor de molibdênio, considerando as propriedades físicas e mecânicas, bem como a resistência à corrosão.

Abstract

Austenitic stainless steels are widely used for a large number of applications. However when a high corrosion resistance is required the increase in the level of Ni and Mo has a strong impact in the final price of the material. Ferritic stainless steels are normally nickel free and represent a good alternative for applications when the corrosion environment is moderate like in automotive industry. When mechanical resistance is required, martensitic steels can be a good choice specially when the corrosion media is not too aggressive. Precipitation hardening martensitic steels offers a slightly better corrosion resistance but when both corrosion and mechanical resistance are critical as in chemical, process industries or off shore applications, duplex stainless steels represent a good balance between the properties required and the cost of the material. In this work we will show that nitrogen can replace the nickel in order to obtain microstructure containing approximately 50% of ferrite and 50% of austenite. A comparison between 1.4404 (316) and 1.4301 (304) and two lean duplex grades EN 1.4362 (UNS S32304) and EN 1.4062 (UNS S32202) containing 4 and 2% of nickel, high nitrogen content and very low molybdenum is done, considering mechanical and physical properties, as well as corrosion resistance.

Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos, tais como os do tipo 1.4301 (18Cr8Ni) e 1.4401 (17Cr10Ni2Mo) são responsáveis por 60% dos aços inoxidáveis usados em todo o mundo. Isso certamente é resultado de suas propriedades de resistência à corrosão, mas também à sua versatilidade e facilidade de fabricação. As suas principais desvantagens são sua baixa resistência mecânica e a sua exposição às variações dos custos de liga.

Os ferríticos (17Cr, 17CrTi) têm larga aplicação nas bitolas finas. Porém em relação às barras e chapas grossas esses não podem facilmente substituir os austeníticos, devido a sua inerente tendência ao crescimento de grãos (especialmente na zona termicamente afetada da solda). Além disso, a série 200 com Mn está limitada a uma resistência à corrosão muito baixa, devido ao seu teor relativamente baixo de Cr.

Graças aos avanços na metalurgia do aço desde a década de 70, na família dos duplex o 1.4462 (2205) é reconhecido agora como uma solução economicamente viável e tecnicamente eficiente¹. Por exemplo, o 1.4462 substituiu o 1.4439 (317LMN) em equipamentos de controle da poluição do ar² e o 1.4429 (316LN) ou 1.4404 (316L) em tanque químicos³. Embora o 1.4362 (2304) tenha sido desenvolvido há 20 anos, ele nunca conseguiu desafiar a supremacia do 1.4462 em períodos em que o preço do Ni e do Mo estiveram sob controle. No entanto, os preços das matérias-primas têm aumentado a diferença de preços entre austeníticos e duplex. Consequentemente, o tipo 1.4362, livre de Mo constitui, nesse momento uma excelente alternativa com relação ao austenítico 1.4404 que tem um custo superior, explicando a aceleração do crescimento dos 1.4362 desde 2003, como, por exemplo, na indústria de dessalinização⁴, aplicações marítimas ou indústrias de processamento⁵.

A nova classe de duplex 1.4062 (UNS S32202), apresentada neste trabalho, foi desenvolvida com o intuito de obter-se equivalente resistência à corrosão dos austeníticos 1.4301 ou 1.4307 à temperatura ambiente, e com duas vezes mais resistência mecânica. A composição química nominal desta classe é de 22% Cr, 2% Ni e 0,2% N com balanceamento de ferro. Foi concebido não só para obter propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, mas também estabilidade estrutural e boa resistência térmica nas zonas termicamente afetadas pela solda. O teor de Cr, elemento que é conhecido por ser benéfico no combate contra todas as formas de corrosão, foi mantido superior à 21,5%. O teor de Ni foi otimizado para obter-se resistência à corrosão galvânica e tenacidade, sem aumentar os preços do material. O teor de N foi ajustado para obter-se uma microestrutura contendo aproximadamente quantidades iguais de ferrita e austenita após um tratamento térmico de recozimento na faixa de 980 - 1100 ° C. Essa classe é livre de Mo de modo a oferecer uma melhor estabilidade estrutural e econômica. Por último o teor de Mn foi mantido abaixo dos 2%, a fim de limitar o seu efeito negativo sobre a resistência à corrosão por pitting, devido à formação de sulfetos de manganês ou oxissulfeto de manganês, mas também a resistência à corrosão uniforme em solução de ácido sulfúrico⁶.

Materiais e Métodos

Após um primeiro teste em laboratório, corrida com 25 kg, várias corridas foram realizadas nas aciarias da Industeel e Ugitech e, em seguida, transformados em chapas, barras, vergalhões, fio-máquina ou fios trefilados à frio. Este trabalho apresenta as propriedades mecânicas e de corrosão obtidas sobre estes produtos industriais. As composições dos materiais testados, incluindo a referência das classes austeníticas e duplex são apresentadas na Tabela 1.

A corrosão por Pitting é avaliada por meio de um teste acelerado eletroquímico que determina o potencial pitting: quanto maior o potencial pitting, melhor será a resistência à corrosão pitting. Dois tipos de amostras das classes 1.4062 e 1.4404 foram testadas:

- fio-máquina com diâmetro de 5,5 milímetros; as amostras foram testadas após um polimento mecânico (lixa SiC 1200) e depois um envelhecimento ao ar por passivação natural (durante 24 horas).
- arames estrudados à frio, com 1 e 2,3 milímetros de diâmetros. As amostras foram testadas com sua superfície natural, apenas sofreram um curto desengorduramento. Usou-se uma solução contendo cloretos (NaCl 0.86M ou 5% do peso) a 35 ° C e pH neutro; este meio é a solução para o “salt test” (ASTM B117⁷).

As caracterizações da corrosão por pitting foram realizadas em amostras polidas retiradas em 7 milímetros de espessura da chapa laminada à quente. Os testes eletroquímicos começaram 24 horas após a preparação da amostra, a fim de que certamente o filme de passivação tenha se formado naturalmente, como resultado de reações eletroquímicas com a atmosfera. Após 5000s livre de potencial, curvas potenciodinâmicas foram traçadas em uma taxa de varredura de 900mV/hour para 50mV/de potencial livre na direção anódica até atingir a densidade de corrente de 500 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$. O potencial pitting foi medido a uma densidade de corrente de 100 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$. Após a conclusão dos testes eletroquímicos, as amostras de aço inoxidável foram observadas por meio de um microscópio óptico.

Tabela 1: Composições químicas típicas e valores de PREN para os aços inoxidáveis testados (PREN = Cr % + 3.3 Mo% +16 N%).

EN	AISI	C	Cr	Ni	Mo	N
1.4301	304	< 0.07	18.5	9		
1.4307	304L	< 0.03	18.5	10.5		
1.4404	316L	< 0.03	17	11.5	2.1	
1.4571	316Ti	< 0.08	17	11	2.1	
1.4429	316LN	< 0.03	17.5	11.5	2.6	0.15
1.4062	2202	< 0.03	22.5	2	0.3	0.20
1.4362	2304	< 0.03	23	4	0.3	0.10

Os potenciais de corrosão pitting também foram medidos em meios sintéticos, alcalinos, carbonatados e em soluções contendo cloretos para simular ambientes agressivos como as condições marinhas nas quais os aços inoxidáveis para reforço são selecionados. Os meios sintéticos foram definidos de modo a levar-se em conta a evolução no tempo da solução intersticial nas proximidades do reforço com o concreto. A solução representa uma composição concreta modificada ao longo do tempo, com um elevado teor de cloreto de sódio.

A resistência à corrosão galvânica nos 7 milímetros da chapa laminada a quente foi investigada por uma técnica eletroquímica. Várias curvas potenciodinâmicas foram traçadas com valores de pH diminuindo de 3 à 0,5 (controlada pelo HCl), a fim de medir a densidade de corrente máxima sobre os picos ativos e para determinar o pH de depassivação. Estes testes foram realizados a 20°C em uma solução 2M NaCl (70 g / L cloretos), as quais correspondem às concentrações clorídricas geralmente aceitas dentro de uma célula galvânica. Uma hora antes do início do ensaio e durante este ensaio, a solução e as células são desaeradas com N₂. Depois de 15 minutos livre de potencial, um potencial fixo de -750mV/SCE foi aplicado durante 2 minutos, a fim de reduzir a qualidade da superfície. Em seguida, a curva potenciodinâmica foi traçada na direção anódica a uma taxa de varredura 600mV/hour de -750mV/SCE até a densidade de corrente atingir 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Resultados

Propriedades mecânicas

A Tabela 2 apresenta os limites de resistência à tração (UTS) e limite de escoamento (YS0.2%) medidos em chapas laminadas à quente com espessuras na faixa de 7 à 20 milímetros. A partir destes resultados, 450 e 650MPa podem ser considerados como valores mínimos para YS0.2% e UTS respectivamente. O objetivo

de se obter propriedades de tração duas vezes superior aos aços austeníticos convencionais é alcançado através da combinação da microestrutura duplex com alto teor de N.

Tabela 2: Dados de tração à temperatura ambiente de chapas laminadas à quente do 1.4062

Espessura	Y.S. _{0.2%} (MPa)	U.T.S (MPa)	E (%)
7	548	725	36
12	532	750	36
20	475	689	40

Resistência à corrosão

Resistência à corrosão por pitting de fios extrudados à frio em meios cloretados.

Os resultados são apresentados na Figura 1. A classe duplex 1.4062 apresenta potenciais de pitting mais elevados do que os que foram medidos nos fios-máquina e nos fios extrudados à frio em aço austenítico 1.4404. Além disso, deve salientar-se que a diferença de resistência à corrosão entre os fios extrudados à frio de 1.4062 nos diâmetros 2,3 e 1 milímetro é devido a diferença de rugosidade (os fios com 1 milímetro de diâmetro são mais lisos).

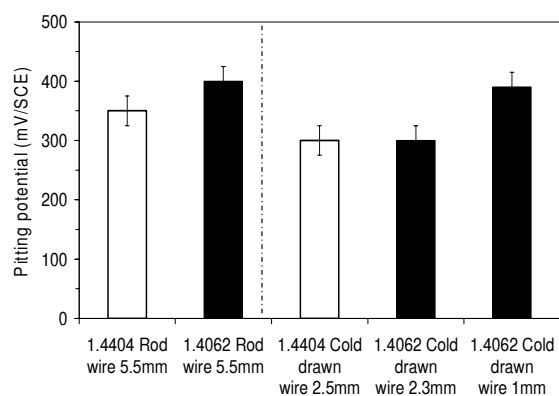


Figura 1: Potencial pitting para várias classes em meios neutros com um acréscimo de cloreto de sódio de 50 g/L a 35°C.

Resistência à corrosão por pitting de chapas grossas em soluções que contenham cloreto

Primeiramente, foram medidos as potencialidades pitting em uma solução contendo 250mG / L de cloretos (NaCl 7.10-

3M) a pH $5,5 \pm 0,1$ e $25 \pm 0,1$ °C. O eletrólito foi elaborado a partir de água deionizada ($R = 18.2\text{MW}$). Essas condições experimentais são as mais severas, com relação ao pH e teores de cloretos, encontrados para a água fresca. Com relação aos 250mG / L é a máxima concentração entre vários padrões de água potável^{8,9,10} e 5,5 é o valor do pH tomado para fontes naturais de água doce. Com estas condições experimentais, as classes 1.4307 e 1.4404 têm potencial pitting em torno 800mV/SCE, valores nos quais nenhum pit foi observado para ambas as classes de duplex 1.4062 e 1.4362 após a realização do ensaio eletroquímico (ver figura 2). Isto indica que a nova classe de duplex, com uma resistência à corrosão por pitting superior ao da classe 1.4307, será adequada para ambientes contendo teores limitados de cloretos como na água potável.

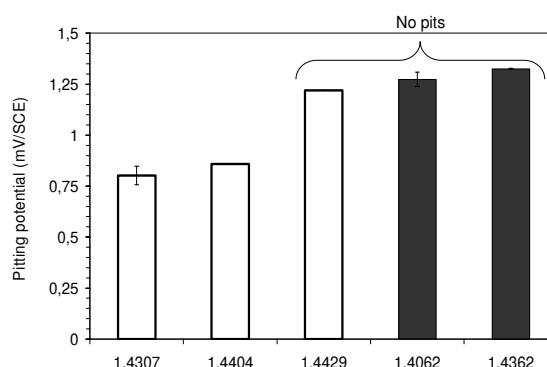


Figura 2: Potencial pitting em uma solução contendo 250g / l de cloretos com pH de 5,5 e 25 °C.

A temperatura crítica pitting (CPT) foi medida segundo a norma ASTM G150-99¹¹. A amostra foi exposta a uma solução 1M NaCl (35.5g / L cloretos) e aquecida a partir de 1 ± 1 °C até a CPT, a uma taxa de 1 °C/min. Um minuto antes do início do aquecimento, a amostra é anodicamente polarizada com 700mV/SCE. A corrente é monitorada durante o aquecimento, e a CPT é definida como a temperatura na qual a densidade de corrente excede 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em 60s. A corrosão por pitting na amostra é confirmada através de um exame visual

realizado no final do ensaio. A CPT para a nova classe duplex 1.4062 é mais elevada que os convencionais aços inoxidáveis austeníticos 1.4307 e 1.4404, e perto de um dos mais ligados aços inoxidáveis austeníticos, o 1.4429 (ver Figura 3). Na família dos austeníticos, os benefícios do Cr, Mo e de N no valor da CPT são incrementados. Para o duplex, o valor mais elevado foi medido na amostra do 1.4362 que indica o efeito benéfico do Ni também.

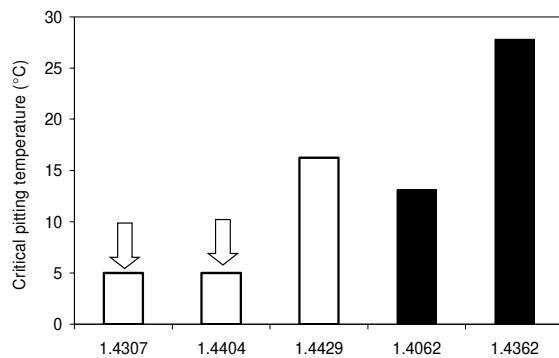


Figura 3: Valores típicos da CPT de acordo com a norma ASTM G150 (as setas verticais indicam que a CPT é menor do que 5°C).

Resistência à corrosão por pitting de vergalhões em condições severas do concreto

Os resultados obtidos em meio contendo cloretos e carbonetos com pH = 8 são mostrados na Figura 4. Os valores dos potenciais de pitting dos aços inoxidáveis são maiores do que aqueles medidos sob a mesma condição para os aços tradicionais (-350 mV/ECS). As classes dos aços inoxidáveis duplex 1.4362 e 1.4062 os quais possuem baixos teores de Ni e Mo, apresentam potenciais de pitting maiores que aqueles austeníticos testados, 1.4301, 1.4404 e 1.4571. Adicionalmente, deve ser notado a boa relação obtida com o PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) nessas soluções alcalinas.

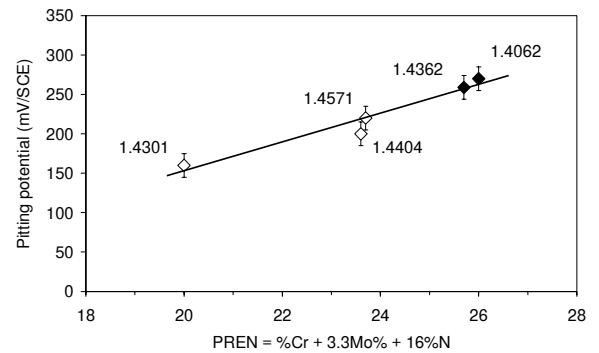


Figura 4: Potenciais de Pitting para várias classes de aços em meio sintético carbonetado com pH = 8 e com adição de 21 g/L de cloretos.

Resistência à corrosão galvânica

De todas as curvas plotadas para cada classe, a máxima densidade de corrente em meio ativo foram plotadas em função do valor do pH, e o pH de depassivação determinado em $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura 5). Para as quatro classes testadas, o valor do pH de depassivação foi muito similar e aproximadamente igual a 1.6. Considerando um mecanismo de galvanização inicial baseado na corrosão uniforme, significa que o elevado teor de Cr da classe dos aços duplex ligados obtiveram uma resistência para esse mecanismo inicial similar aquele com teor de 2% de Mo da classe austenítica. Por outro lado, para valores de pH menores que o pH de depassivação, a densidade de corrente diminui com o aumento dos teores de Ni e Mo. Isso confirma o efeito benéfico desses elementos de liga na resistência à propagação da corrosão galvânica.

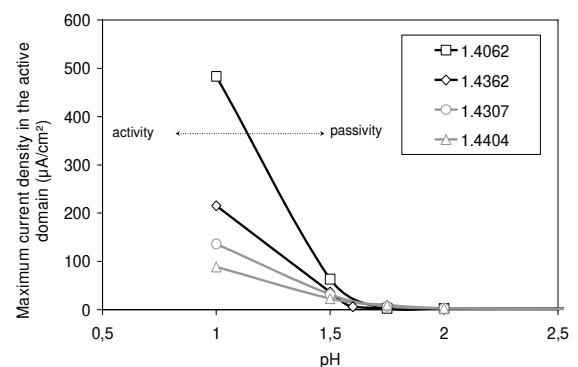


Figura 5: Densidade de corrente máxima na em meio ativo versus o pH à 20°C em 2 M NaCl.

Resistência à corrosão uniforme

Os corpos de prova retirados de placas laminadas à quente foram imersos por 48h em ácido sulfúrico. A taxa de corrosão foi avaliada através da perda de peso das amostras ensaiadas. A curva de corrosão uniforme plotada na Figura 6 para ambas as classes de duplex e para a classe austenítica 1.4404 contendo Mo são muito semelhantes. Isto confirma o efeito benéfico do alto teor de Cr sobre a resistência à corrosão uniforme em soluções de ácido sulfúrico diluído.

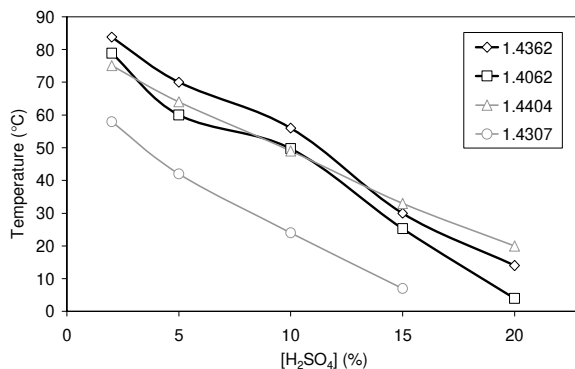


Figura 6: Curvas de corrosão uniforme em soluções diluídas de ácido sulfúrico (Taxa de corrosão = 0.2mm/y).

Resistência à corrosão atmosférica

Os corpos de prova retirados de placas laminadas à quente de 1.4062 foram soldados e preparados com diferentes tratamentos de superfície mecânicos: jateamento com granalha, jateamento com areia e polido. As amostras foram expostas às atmosferas urbano-industrial e rural. A agressividade dessas duas localidades estão classificadas como C2 de acordo as taxas de corrosão medidas em amostras padrões de aço, zinco, cobre e alumínio (ver norma ISO 9226)¹. Até o momento, nenhuma evidência de corrosão localizada têm sido observada nessas amostras após mais de um ano de exposição.

Conclusão

Através da combinação de baixos teores de Ni, com adições de N e sem o aumento do teor de Mn, uma nova classe na linha duplex

EN 1.4062 (UNS S32202) foi desenvolvido pela Industeel e Ugitech.

Essa classe com baixo teor de Ni e livre de Mo é menos sensível às flutuações nos preços de mercado que a linha austenítica. Teores de Cr superiores a 21,5% apresentam melhores resistência à corrosão por pitting, galvânica ou uniforme que as classes 1.4301 ou 1.4307 e às vezes similar ao 1.4404 ou 1.4571.

Além da microestrutura duplex e a adição de 0,2% N, a resistência à tração também é bastante elevada e aproximadamente duas vezes aquela resistência à tração padrão da linha austenítica. Finalmente, a classe 1.4062 está disponível hoje nas formas de chapas laminadas à quente, barras, vergalhões e fios extrudados à frio. Ele representa uma interessante relação custo/benefício e aparece como uma promissora alternativa com relação aos materiais da linha austenítica, cementado, aço carbono galvanizado ou revestidos aplicados em construções (armazéns, arquitetura, pontes...) ou transportes.

Referências bibliográficas

- [1] P. Soullignac and J.-C. Gagnepain : “Why duplex usage will continue to grow”, Duplex conference, Grado, Italy, 18 – 20 June 2007.
- [2] J. Peultier, F. Barrau, J.-C. Gagnepain and J. Grocki : “Duplex and superduplex stainless steels for wet FGD », AIRPOL conference, Louisville, Kentucky, USA, June 26-28, 2007.
- [3] S. Jacques and G. Hagi : “Tour Pomerol : eight year experience with duplex 1.4462”, Duplex conference, Grado, Italy, June 18-20, 2007.
- [4] S. Jacques, J. Peultier, V. Baudu, B. Chareyre and J.-C. Gagnepain : « Corrosion resistance of duplex stainless steels for thermal desalination plant », IDA conference, Maspalomas, Gran Canaria, Spain, October 21-26, 2007.
- [5] E. Chauveau, M. Mantel, B. Drab, S. Chedal; Stainless Steel World Magazin, July 2006, pp30-33.

- [6] J. Kerr, P. V. T. Sheers and R. Paton: “A new lean duplex stainless steel with a low nickel content”, 4th European Stainless Steel Science and Market Congress, Paris, 2002.
- [7] “Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus”, ASTM B117, 2007.
- [8] Guidelines for Drinking Water Quality, World Health Organisation, 1993.
- [9] European Commission Directive on the quality of water intended for human consumption (98/83/EC), 1998.
- [10] United States Environmental Protection Agency (USEPA) requirements based on the National Primary Drinking Water Regulations as amended under the Safe Drinking Water Act of 1996.
- [11] “Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels”, ASTM G150-99 standard, www.astm.org, 2004.
- [12] Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity”, ISO 9226 standard, www.iso.org, 1992.