

Projeto de Pesquisa

GERAÇÃO DE DIAGRAMA TTP DE FORMAÇÃO DE CARBONETOS DE CROMO EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO TIPO 316 USANDO O DICTRA[®]

Proponente: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

rodrmagn@fei.edu.br

candidato a bolsa: Lucas Orquiza José
lucasorquiza@hotmail.com
n° FEI: 12.215.112-9

Departamento de Engenharia de Materiais

Centro Universitário FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

20 de setembro de 2018

RESUMO

Utilizando as informações de simulações computacionais em DICTRA® podem se estabelecer critérios para criação de diagramas Temperatura-Tempo-Precipitação (TTP) ou de Transformação sob Resfriamento Contínuo (TRC) para aços inoxidáveis austeníticos que contemplem ou uma dada fração de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ formada, ou um determinado gradiente de Cr ou Mo na interface entre austenita e $M_{23}C_6$, que poderiam ser futuramente relacionados a susceptibilidade do aço à formação de $M_{23}C_6$, e de estar sujeito à corrosão intergranular. É nesta oportunidade de utilizar a simulação computacional em DICTRA® que se insere o presente projeto de iniciação científica, cujo objetivo é criar o diagrama Temperatura-Tempo-Precipitação (TTP) de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ num aço austenítico do tipo 316, avaliando a influência das faixas de composição aceitas para este aço, através da simulação computacional da cinética de formação deste carboneto usando o software DICTRA®.

Palavras-chave: aço inoxidável austenítico, transformação de fases, simulação computacional, diagrama TTP.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA, COM SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

Aços com teores de cromo livre na matriz superiores a 11% tem a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva; tal película, protegendo o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos), confere grande resistência à corrosão: estes aços, deste modo, recebem a denominação inoxidáveis. Além disso, a adição de outros elementos de liga (como molibdênio e nitrogênio) aumenta ainda mais a resistência à corrosão (SEDRIKS, 1996).

Os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura CFC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores a ambiente. Os mais comuns são modificações da clássica liga 18/8 (18% Cr e 8% Ni), um dos mais populares materiais resistentes à corrosão (SEDRIKS, 1996; ASM, 1994). Dentre os mais comuns, os conhecidos como do tipo 316 e 316L (UNS S31600 e UNS S31603) apresentam, além de Cr e Ni, molibdênio em sua composição, para aumento da resistência a corrosão por pite. Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas destes dois aços, destacando-se o menor teor de carbono máximo das ligas 316L, onde L significa baixo teor de carbono (L indicando “low carbon”).

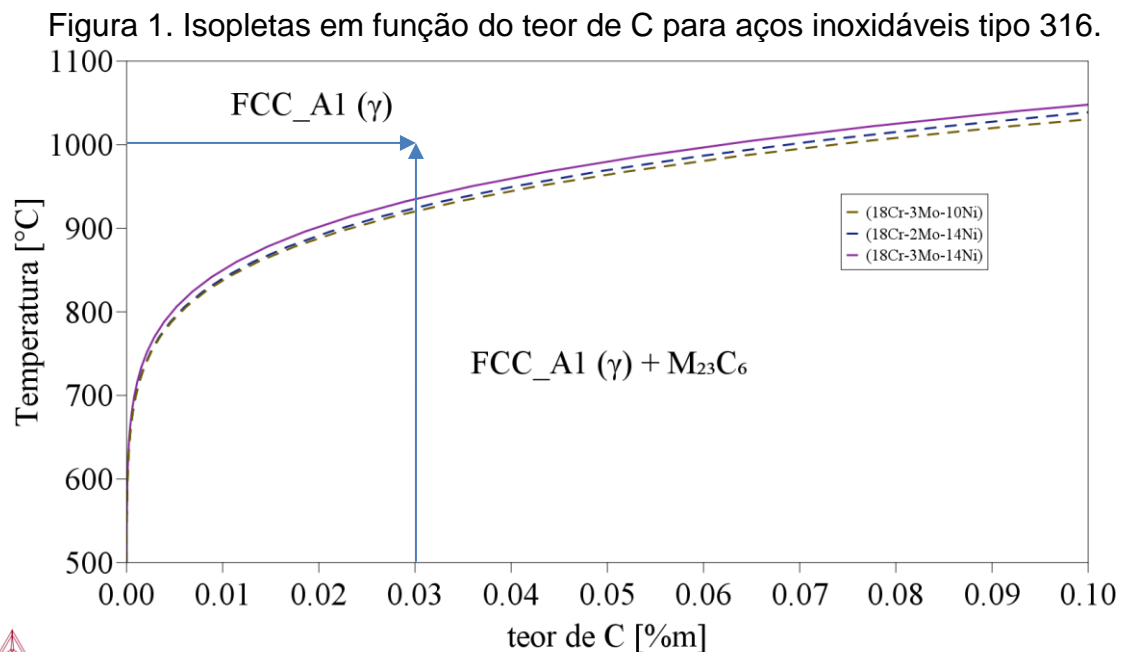
Tabela 1. Faixas de composição química (%m) de aços inoxidáveis tipo 316.

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Fe
16	10	2	2	1	0,03 (máx. 316L)	balanço
18	14	3	(máx)	(máx)	0,08 (máx. 316)	

Fonte: (SEDRIKS, 1996)

A necessidade de criação da classe 316L, de menor teor de C, advém da possibilidade de formação nestes aços de carbonetos de cromo de fórmula geral $M_{23}C_6$. Sedriks (1996) reporta que a solubilidade de C na austenita de uma liga Fe-

18%Cr-8%Ni em temperaturas inferiores a 700 °C está próxima dos 0,03%C, e deste modo o aço 316L estaria imune à formação destes carbonetos. Na Figura 1 é apresentada isopleta calculada no ThermoCalc® utilizando-se a base de dados TCFE8 para ligas semelhantes a 316L, mostrando a influência de alguns dos elementos de liga na solubilidade do C. Pode se notar que se uma liga com 0,03% m C for aquecida a 1000 °C, apenas a fase austenita (FCC_A1, ou γ) estará presente, colocando todos os elementos de liga em solução sólida. No entanto, abaixo das linhas solvus apresentadas para três ligas dentro das especificações da Tabela 1 (desconsideradas as presenças de Mn e Si), haverá a formação dos carbonetos $M_{23}C_6$, retirando Cr e C de solução sólida. Esta simulação tem forte aderência com isopleta apresentada em trabalho clássico da literatura (PADILHA; RIOS, 2002), confirmando sua validade.

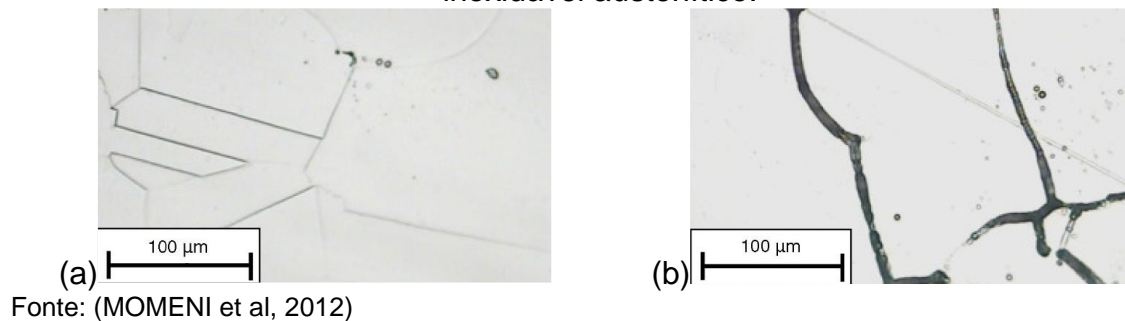


Fonte: Autor

A ocorrência destes carbonetos, particularmente nos contornos de grão, pode tornar os aços inoxidáveis austeníticos sujeitos ao fenômeno de sensibilização.

A sensitização ocorre devido a maior velocidade de difusão de Cr nos contornos de grão; assim, quando da precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, há o empobrecimento em cromo da região vizinha aos contornos de grão ou interface matriz / carbonetos, levando à corrosão preferencial destas regiões. Exemplo típico de sensitização e conseqüente corrosão intergranular é mostrado na Figura 2, onde compara-se a microestrutura de um aço austenítico totalmente solubilizado a 1100 °C por 30 min, de estrutura monofásica de grãos e maclas de austenita, com a estrutura após 60 min a 650 °C, onde é possível notar a intensa corrosão intergranular.

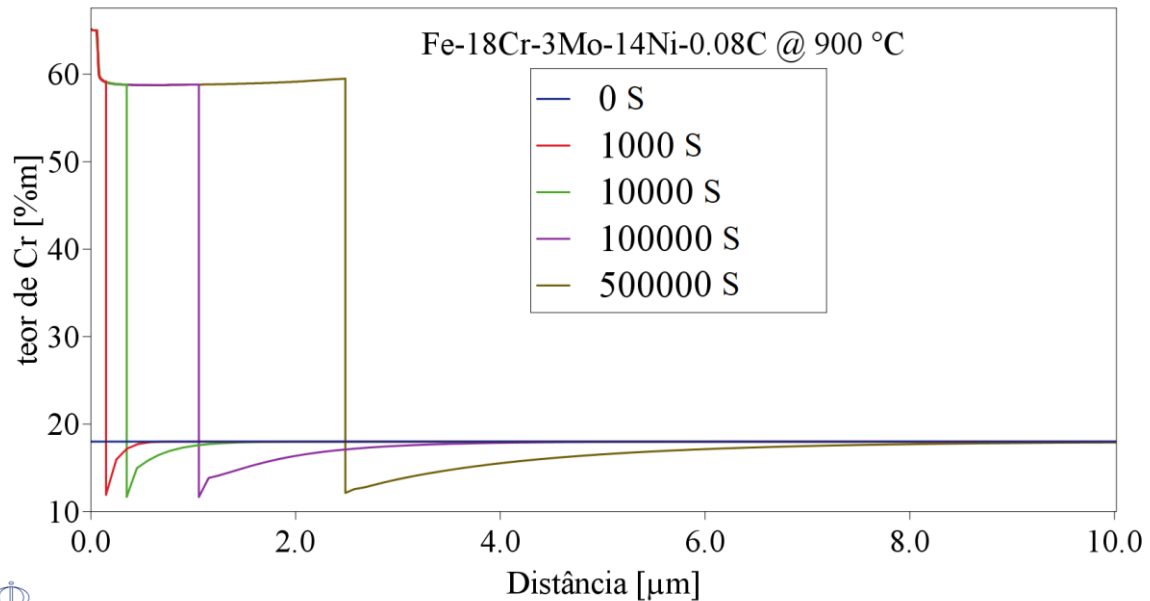
Figura 2. Exemplo de microestrutura (a) solubilizada e (b) sensitizada em aço inoxidável austenítico.



Na Figura 3, uma primeira tentativa de simulação da formação de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ no centro de uma esfera de austenita aquecida a 900 °C é apresentada. O proponente deste projeto utilizou o software DICTRA®, extraindo dados termodinâmicos das fases da base de dados TCFE8, e dados de mobilidade atômica da base MOBFE3. Com isso, os potenciais termodinâmicos e atividades dos elementos considerados podem ser calculados nas fases, e através de difusão, a cinética de transformação da matriz plenamente austenítica (0 s) numa estrutura contendo carboneto $M_{23}C_6$ no centro da esfera de austenita (lado esquerdo da Figura 2) pode ser acompanhada, mostrando o empobrecimento em cromo na interface entre austenita e $M_{23}C_6$, num teor mínimo de 11%_m, o que compromete a resistência a corrosão destas regiões, levando por exemplo à temida corrosão

inetrgranular característica de materiais sensibilizados.

Figura 3. Gradiente de Cr na interface entre austenita e $M_{23}C_6$ de um aço tipo 316 a 900 °C.



Fonte: Autor

Assim, percebe-se que há potencial de aplicação da simulação computacional em DICTRA® para a determinação em diferentes ciclos térmicos da fração volumétrica formada de $M_{23}C_6$, valendo-se da posição da interface e consequente razão entre volumes de austenita inicial e austenita transformada. Pode-se ainda, com estas simulações, estimar o gradiente de composição na interface entre austenita e $M_{23}C_6$, tendo-se particular interesse nos teores de Cr e Mo, responsáveis pela resistência a corrosão dos aços inoxidáveis, para previsão do comportamento a corrosão. O potencial de aplicação das simulações de DICTRA nas transformações de fase em aços inoxidáveis vem sendo largamente explorados pelo grupo de pesquisa proponente deste projeto, como exemplifica o trabalho de Moraes e Magnabosco (2017).

Inúmeros são os trabalhos na literatura que tratam do problema de

sensitização em aços inoxidáveis austeníticos, descrevendo a formação de $M_{23}C_6$, preferencialmente em contornos de grão (PADILHA; RIOS, 2002; PARDO et al, 2007; SIDHOM et al, 2007; KANEKO et al, 2011; MOMENI et al, 2012; MARTÍN et al, 2013). Qualquer aquecimento de material previamente solubilizado, como o necessário a soldagem a ponto (MARTÍN et al, 2013) e o posterior resfriamento em temperaturas abaixo das solvus indicada na Figura 1 podem levar a formação de carbonetos em contornos de grão, e aos problemas aqui relatados.

Uma das técnicas para estudar a susceptibilidade dos aços inoxidáveis austeníticos a sensitização demanda a construção de diagramas Temperatura-Tempo-Sensitização (TTS), onde inúmeras amostras do aço em questão são submetidas a diferentes ciclos térmicos (isotérmicos ou sob resfriamento contínuo), e a seguir são submetidas a testes eletroquímicos de corrosão intergranular (PARDO et al, 2007; SIDHOM et al, 2007). Esta técnica é onerosa e demorada, visto que inúmeros corpos de prova devem ser tratados, e a necessidade de garantir reprodutibilidade nos testes eletroquímicos demandam inúmeras repetições de testes sob mesmas condições de tratamento.

Utilizando as informações de simulações computacionais em DICTRA® podem se estabelecer critérios para criação de diagramas Temperatura-Tempo-Precipitação (TTP) ou de Transformação sob Resfriamento Contínuo (TRC) que contemplem ou uma dada fração de $M_{23}C_6$ formada, ou um determinado gradiente de Cr ou Mo na interface entre austenita e $M_{23}C_6$, que poderiam ser futuramente relacionados a susceptibilidade de um determinado aço à formação de $M_{23}C_6$, e de estar sujeito à corrosão intergranular. É nesta oportunidade de utilizar a simulação computacional em DICTRA® que se insere o presente projeto de iniciação científica.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste projeto de iniciação científica é criar o diagrama Temperatura-Tempo-Precipitação (TTP) de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ num aço austenítico do tipo 316, avaliando a influência das faixas de composição aceitas para este aço, através da simulação computacional da cinética de formação deste carboneto usando o software DICTRA®.

3. METODOLOGIA E CRONOGRAMA

As atividades deste trabalho serão realizadas em quatro grandes etapas, descritas nos itens a seguir, de acordo com o cronograma global de atividades descrito na Tabela 2.

A. Revisão da literatura: o bolsista que conduzirá o projeto deverá realizar revisão crítica da literatura, com o objetivo de contextualizar a importância de se conhecer as transformações de fase envolvidas na formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ num aço austenítico, e particularmente nos do tipo 316, e sua influência no estabelecimento dos modelos para simulação computacional em DICTRA®. Por esse motivo, também revisão sobre a metodologia de simulação computacional em DICTRA® se faz necessária, e é esperada do bolsista.

B. Determinação do equilíbrio termodinâmico: nesta etapa objetiva-se a determinação do equilíbrio termodinâmico através de simulação computacional, utilizando o software ThermoCalc® e bases de dados dedicadas. Esta etapa é necessária para definição das temperaturas possíveis de solubilização do aço, além da determinação da condição de equilíbrio em cada uma das temperaturas em que a formação de carbonetos de cromo é possível.

C. Simulações de cinética de transformação de fases: determinadas as condições de equilíbrio de austenita na condição solubilizada, e do equilíbrio nas temperaturas em que a existência de carbonetos de cromo é possível, serão realizadas simulações da cinética de transformação de fases utilizando o software DICTRA® e bases de dados dedicadas. A princípio, serão utilizados modelos geométrico e célula computacional, com difusão unidirecional e interface **plana** (simulando nucleação de carboneto de cromo em uma das laterais da região contendo austenita), e modelo **esférico**, supondo a nucleação do carboneto de cromo no centro de uma esfera de austenita. Diagramas TTP de formação de carbonetos de cromo serão obtidos através da determinação dos pares (tempo, temperatura) para a formação de 0,1%, 0,5% e 1% de fração transformada de carbonetos em cada uma das temperaturas-teste. Estima-se que serão necessárias simulações entre 500 e 1000 °C, a intervalos de 50 °C, explorando-se pelo menos os limites inferiores e superiores de composição do aço, mostrados na Tabela 1.

D. Elaboração de relatórios parciais (indicados em suas datas de entrega por # na Tabela 1), relatório parcial e final de projeto para avaliação do PIPEX (indicados em suas datas de entrega respectivamente por @ e % na Tabela 1).

Tabela 2. Cronograma de atividades do projeto.

Atividade	Duração (meses)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A												
B												
C												
D		#		#		@		#		#		%

REFERÊNCIAS

ASM, "Heat treating" IN: ASM Specialty Handbook – Stainless Steels, ASM, Metals Park, USA, 1994, p. 290-313.

KANEKO, K. et al. Formation of $M_{23}C_6$ -type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 65, 2011, p. 509–512.

MARTÍN, O. et al. Combined effect of resistance spot welding and post-welding sensitization on the pitting corrosion behavior of AISI 304 stainless steel. **Corrosion**, v. 69, n. 3, mar. 2013, p. 268-275.

MOMENI, M. et al. Establishing a new solution based on hydrochloric acid/sodium thiosulfate for detecting and measuring degree of sensitization of stainless steels using double-loop electrochemical potentiodynamic reactivation method. **Corrosion**, v. 68, n. 1, jan. 2012, 11 p.

MORAIS, L. C.; MAGNABOSCO, R. Experimental investigations and DICTRA® simulation of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 58, 2017, p. 214–218.

PADILHA, A. F; RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 42, n. 4, 2002, p. 325-337.

PARDO, A. et al. Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. **Acta Materialia**, v. 55, 2007, p. 2239-2251.

SEDRIKS, A. J., "Corrosion of stainless steels". Wiley-Interscience:New York, 1996, p. 1-24.

SIDHOM, H. et al. Quantitative evaluation of aged AISI 316L stainless steel sensitization to intergranular corrosion: comparison between microstructural electrochemical and analytical methods. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, jun. 2007 p. 1269-1280.