

Projeto de Pesquisa

**GERAÇÃO DE DIAGRAMAS TTP E TRC PARA O
AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO TIPO 254SMO
USANDO O DICTRA®**

Proponente: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

rodrmagn@fei.edu.br

candidato a bolsa: Brenda Giovanna Martins Campos
brendaimpt@gmail.com
n° FEI: 12.214.533-7

Departamento de Engenharia de Materiais

Centro Universitário FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

20 de setembro de 2018

RESUMO

O baixo teor de C dos aços inoxidáveis austeníticos do tipo 254 SMO praticamente os deixam imunes a formação de carbonetos de cromo. Todavia, a formação de outras fases indesejáveis, devido aos elevados teores de Cr e Mo, leva a empobrecimento da matriz austenítica nestes elementos, comprometendo a resistência a corrosão. Assim, o objetivo deste projeto de iniciação científica é criar os diagramas Temperatura-Tempo-Precipitação (TTP) e de Transformação sob Resfriamento Contínuo (TRC) de nitretos de cromo do tipo Cr_2N e fases sigma e chi num aço austenítico do tipo 254 SMO, através da simulação computacional da cinética de formação destas fases usando o software DICTRA®.

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

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).

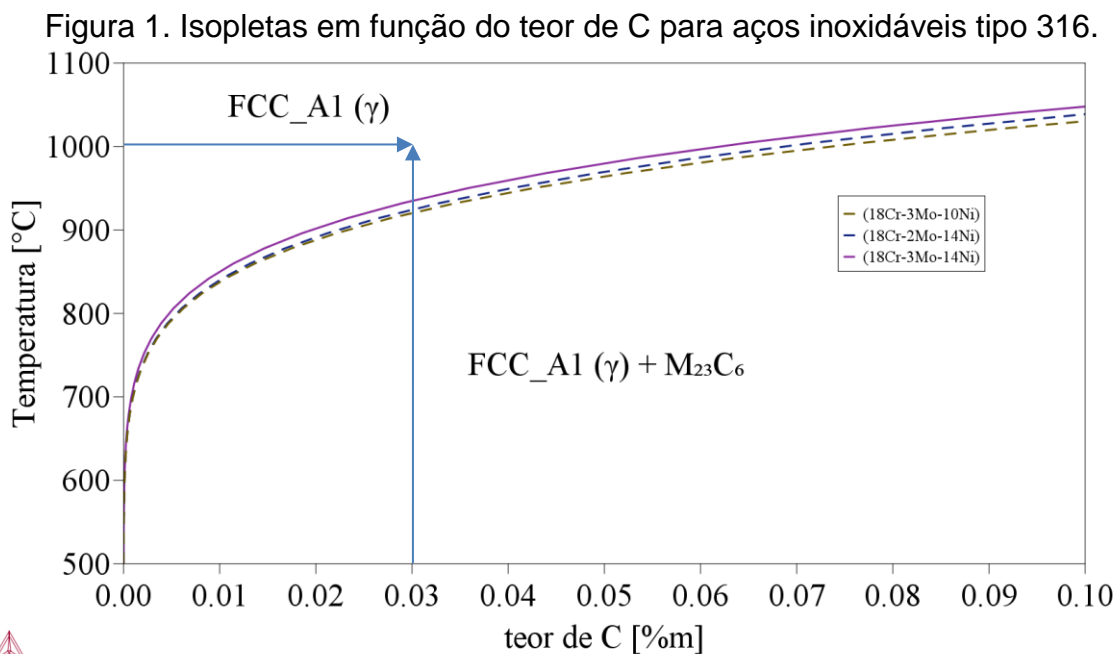
Os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura CFC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores a ambiente. Os mais comuns são modificações da clássica liga 18/8 (18% Cr e 8% Ni), um dos mais populares materiais resistentes à corrosão (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”). Ainda na tabela 1 é apresentada a composição química do aço inoxidável austenítico do tipo 254 SMO, ou UNS S31254. Seus maiores conteúdos de Cr e Mo, quando comparado aos aços do tipo 316, lhe conferem ainda maior resistência a corrosão (WALLÉN; ALFONSSON, 1994).

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

Material	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	N	C	Fe
316	17	12	2,5	2	1	***	***	0,03 (L) 0,08 (-)	Balanço
254 SMO	20	18	6	1	0,8	0,6	0,2	0,02	

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.

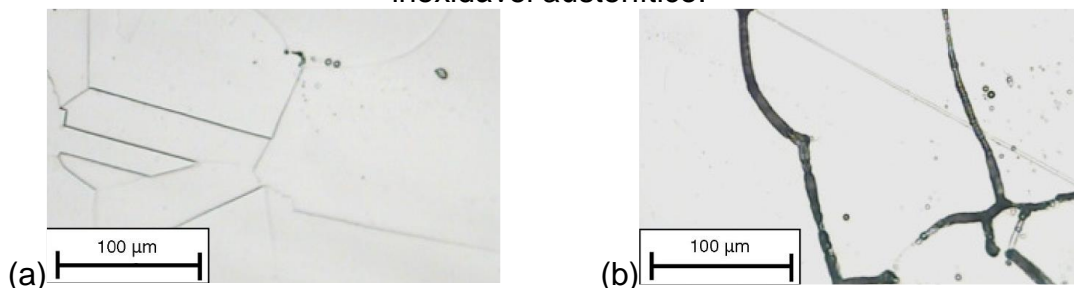


Fonte: Autor

O baixo teor de C dos aços do tipo 254 SMO, contudo, praticamente o deixam imunes a formação de carbonetos de cromo. Todavia, a formação de outras fases indesejáveis, devido aos elevados teores de Cr e Mo, leva a empobrecimento da matriz austenítica nestes elementos, comprometendo a resistência a corrosão.

A ocorrência destas fases ricas em Cr e Mo, particularmente nos contornos de grão, pode tornar os aços inoxidáveis austeníticos sujeitos ao fenômeno de sensitização. A sensitização ocorre devido a maior velocidade de difusão de Cr e Mo nos contornos de grão; assim, quando da precipitação de fases ricas em Cr e Mo nos contornos de grão, há o empobrecimento nestes elementos da região vizinha aos contornos de grão ou interface matriz / precipitados, levando à corrosão preferencial destas regiões. Exemplo típico de sensitização e consequente 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.

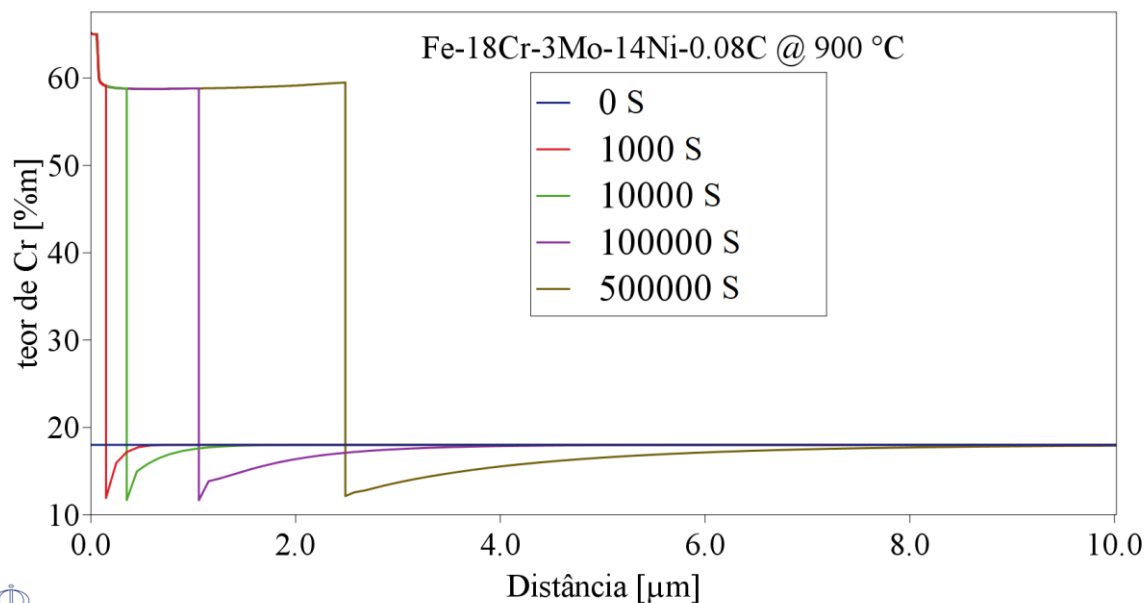


Fonte: (MOMENI et al, 2012)

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 conseqüente 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 Morais 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.

Ao contrário dos aços tipo 316, onde a principal fase deletéria causadora de sensitização é o carboneto de cromo, nos aços do tipo 254 SMO as fases deletérias que podem se formar, comprometendo a resistência a corrosão, e particularmente a resistência a corrosão intergranular se formadas nos contornos de grão, são os nitretos de cromo do tipo Cr_2N (SHI et al, 2008), e fases sigma e chi (LEWIS et al, 2006; ANBURAJ et al, 2012). Assim, a experiência deste grupo de pesquisa na simulação em DICTRA® da formação de sigma em aços inoxidáveis dúplex (MORAIS; MAGNABOSCO, 2017) pode ser empregada no estudo de cinética de formação destas fases.

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 os diagramas Temperatura-Tempo-Precipitação (TTP) e de Transformação sob Resfriamento Contínuo (TRC) de nitretos de cromo do tipo Cr_2N e fases sigma e chi num aço austenítico do tipo 254 SMO, através da simulação computacional da cinética de formação destas fases 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: a 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 nitretos de cromo, e fases sigma e chi, num aço austenítico, e particularmente nos do tipo 254 SMO, 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 da 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 da composição química inicial da fase austenita nas temperaturas possíveis de solubilização do aço, além da determinação da condição de equilíbrio em cada uma das temperaturas em que a formação de nitretos de cromo, e fases sigma e chi, 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 das fases chi, sigma e nitretos 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 das fases em uma das laterais da região contendo austenita), e modelo **esférico**, supondo a nucleação das fases no centro de uma esfera de austenita. Diagramas TTP e TRC de formação das possíveis fases serão obtidos através da determinação dos pares (tempo, temperatura) para a formação de 0,1%, 0,5% e 1% de fração transformada de estas fases em cada uma das condições de teste. Estima-se que para os diagramas TTP serão necessárias simulações entre 600 e 1000 °C, a intervalos de 50 °C, e que para os diagramas TRC serão necessárias simulações entre 1200 e 600 °C, considerando-se taxas de resfriamento a partir de 1200 °C, estimada como sendo a temperatura média de solubilização deste aço.

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

ANBURAJ, J. et al. Ageing of forged superaustenitic stainless steel: Precipitate phases and mechanical properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 535, 2012, p. 99-107.

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.

LEWIS, A. C. et al. Two- and three-dimensional microstructural characterization of a super-austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 418, 2006, p. 11-18.

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. 1-35.

SHI, F. et al. Precipitation kinetics of Cr₂N in high nitrogen austenitic stainless steel. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 15, n. 6, 2008, p. 72-77

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.

WALLÉN, B., ALFONSSON, E. Resistenza all'acqua marina degli acciai inossidabili superaustenitici di seconda generazione. **L'acciaio Inossidabile**, v. 3, 1994, p. 7-11.