

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
BRENDA GIOVANNA MARTINS CAMPOS

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

São Bernardo do Campo

2019

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
BRENDA GIOVANNA MARTINS CAMPOS

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

Relatório de Iniciação Científica
apresentado ao Centro Universitário FEI,
como parte dos requisitos do Programa
PIBIC-FEI. O orientado pelo Prof.
Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2019

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos e super austeníticos são conhecidos por sua alta resistência a corrosão e alta resistência mecânica, entretanto, não são totalmente imunes a corrosão. Os elementos presentes na liga (alguns com maior influência do que outros) favorecem a formação de precipitados, como por exemplo, carbonetos, nitretos e fases intermetálicas, após o aço passar por processos térmicos, tornando-o susceptível a corrosão. A fim de identificar a formação desses precipitados no aço 254SMO, o objetivo desta pesquisa 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, através da simulação computacional da cinética de formação destas fases usando o software DICTRA[®]. Para atingir os objetivos citados, primeiramente foi realizada a determinação do equilíbrio termodinâmico, através do software ThermoCalc[®], obtendo diagrama de fases para o aço 254SMO na faixa de temperaturas de 600°C a 1600°C e a composição química de cada fase, sendo elas Cr_2N , Cr_{23}C_6 , sigma e chi, na faixa de temperaturas de existência para a liga 254SMO. Notou-se que com o surgimento dessas fases reduz-se o teor de Cr e Mo e N da matriz austenita significativamente, 34%, 74% e 99,5%, respectivamente. Na sequência, utilizando o software DICTRA[®], foram realizadas simulações de difusão isotérmicas para determinação das curvas TTP cujo os resultados convergiram permitindo o levantamento das curvas para as fases de interesse. Na sequência, utilizando o mesmo software, foram realizadas de difusão para diferentes taxas de resfriamento para determinação das curvas TRC, no entanto os resultados não apresentaram convergência no tamanho de célula computacional e condições estudadas nesta iniciação científica.

Palavras-chave: 254SMO. TTP. TRC. Aço inoxidável. Aço austenítico.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Corrosão intergranular devido a presença de precipitados.....	10
Figura 2 – Diagrama tempo-temperatura-precipitação para um aço inoxidável Fe-17%Cr-13%Ni-4,5%Mo mostrando o início da precipitação da fase chi em função da concentração de nitrogênio.....	11
Figura 3 – Diagrama tempo-temperatura-precipitação para um aço inoxidável do tipo 316 contendo 0,066% de carbono.....	13
Figura 4 – Diagrama TTP determinados experimentalmente para condições que reduzam em 50% a resistência ao impacto para aços austeníticos (topo) e para aços duplex (base).....	13
Figura 5 – Método simulação de difusão.....	15
Figura 6 – Fração volumétrica das fases em função da temperatura.....	16
Figura 7 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase HCP_A3#2 da liga 254SMO.....	17
Figura 8 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase M23C6 da liga 254SMO.....	18
Figura 9 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase líquida da liga 254SMO.....	19
Figura 10 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase austenita da liga 254SMO.....	20
Figura 11 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase sigma da liga 254SMO.....	21
Figura 12 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase CHI_A12 da liga 254SMO.....	21
Figura 13 – 40% de formação prevista para fase sigma a 900°C.....	22
Figura 14 – Curva TTP para fase sigma.....	24
Figura 15 – Curva TTP para fase Cr ₂ N.....	25
Figura 16 – Curva TTP para fase Cr ₂₃ C ₆	26
Figura 17 – Curva TTP para fase chi.....	28
Figura 18 – Curva TTP para a liga 254SMO para 20% de formação.....	28
Figura 19 – Curva TTP para a liga 254SMO para o máximo de formação.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do aço 254SMO (%)	6
Tabela 2 – Composição química de vários aços inoxidáveis austeníticos.....	9
Tabela 3 – Propriedades mecânicas típicas de vários aços inoxidáveis austeníticos.....	9
Tabela 4 – Efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis.....	12
Tabela 5 – Resultados simulações de formação fase sigma.....	23
Tabela 6 – Resultados simulações de formação fase Cr ₂ N.....	24
Tabela 7 – Resultados simulações de formação fase Cr ₂₃ C ₆	26
Tabela 8 – Resultados simulações de formação fase Chi.....	27

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	6
2	REVISÃO DA LITERATURA	8
3	METODOLOGIA	14
3.1	DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.....	14
3.2	DETERMINAÇÃO DAS CURVAS TTP E TRC	14
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1	EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.....	16
4.2	DETERMINAÇÃO DAS CURVAS TTP.....	22
4.2.1	Fase Sigma.....	23
4.2.2	Fase Cr ₂ N	24
4.2.3	Fase Cr ₂₃ C ₆	25
4.2.4	Fase Chi	27
4.2.5	Curvas TTP para todas as fases	28
4.3	DETERMINAÇÃO DAS CURVAS TRC	30
5	CONCLUSÕES.....	31
	REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os aços inoxidáveis austeníticos (ASS – Austenitic stainless steels) são aços conhecidos por sua resistência a corrosão, associada a tenacidade e resistência mecânica. Esses aços possuem essas características devido a sua composição química, que envolve baixo teor de Carbono (C) e altas concentrações de Cromo (Cr) e Níquel (Ni). Segundo Angelo e Paulo (2002, p. 325) o alto teor de cromo é responsável pela camada protetora de óxido e o alto teor de níquel é responsável pelo aço permanecer austenítico.

Além dos ASS há também os aços inoxidáveis super-austeníticos (SASS - Super Austenitic stainless steels). De acordo com J. Anburaj et al. (2012, p. 99), aços dessa família possuem geralmente concentração em massa em torno de 20-24% de Cr, 17-22% de Ni como elementos primários, e 4-8% de Molibdênio (Mo) e 0,15-0,5% de Nitrogênio (N) como elementos auxiliares, e são caracterizados por sua notável combinação de alta resistência mecânica, boa tenacidade e excelente resistência à corrosão por pite. Pertence a essa família o aço que será estudado neste projeto, o 254SMO, cuja composição química nominal é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do aço 254SMO (%)

Liga	UNS	C	Cr	Ni	Mo	N	Cu
254SMO	S31254	0,01	20	18	6,1	0,2	0,8

Fonte: Autor

Embora essa composição química forneça potencialmente a esses aços excelente resistência a corrosão, a existência de Cr, Mo, N e outros elementos na liga podem provocar a formação de carbonetos, nitretos e fases intermetálicas. Segundo Sedriks (1996, p. 18) “[...] A precipitação de carboneto pode dar origem a um fenômeno conhecido como ‘sensitização’, que pode causar corrosão intergranular em certos ambientes.”. De acordo com J. Anburaj et al. (2012, p. 99), a exposição prolongada de aços inoxidáveis austeníticos a temperaturas elevadas é conhecida por causar a decomposição da matriz austenítica, resultando na formação de vários tipos de compostos intermetálicos, que são conhecidos por serem prejudiciais às propriedades mecânicas e à corrosão.

Os aços passam por processos nos quais são expostos ao aquecimento seguido por resfriamento, seja este último rápido ou lento, (forjamento da liga, têmpera, revenimento,

soldagem, entre outros) ficando susceptíveis a condição de precipitação de elementos na liga. Diversas literaturas do tema, como por exemplo, Chiaverini (1971), Sedriks (1996), Outokumpu (2013) entre outras, apontam sobre o surgimento de carbonetos e nitretos ($M_{23}C_6$, Cr_2N , M_6C , entre outros) e fases intermetálicas (sigma σ , Chi χ e Laves η , entre outras) em aços inoxidáveis austeníticos, indicando características específicas para o surgimentos destas, e até como essas podem prejudicar a matriz austenítica do aço e por consequência sua resistência a corrosão, além da alteração de outras propriedades mecânicas.

Com base nessas informações, que serão detalhadas nessa pesquisa, 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[®], a fim de verificar a existências destas, e suas janelas de tempo e temperatura de formação, pois, conforme dito anteriormente, a presença destas fases prejudiciais à resistência a corrosão e às propriedades mecânica dos aços.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Aços austeníticos, conforme dito por Chiaverini (1971, p.175), são caracterizados por reterem a estrutura austenítica a temperatura ambiente, devido aos elevados teores de certos elementos de liga, como por exemplo o níquel, e por ter a estrutura austenítica são não magnéticos e resistentes ao calor. Além disso a composição química desses aços, que contém baixo teor de Carbono (C) e altas concentrações de Cromo (Cr) e Níquel (Ni) lhe confere boa resistência a corrosão e alta resistência mecânica.

É comum nas literaturas do assunto a divisão dos aços austeníticos em diferentes classes/famílias: série AISI 300 caracterizada por ligas que derivaram da liga clássica 18/8(18%Cr-8%Ni) conhecida por sua resistência a corrosão; série AISI 200 caracterizado por ligas que contém Ni, Mn e N em sua composição, componentes que, entre outros, agem como estabilizadores da fase austenita; super-ligas, ou aços super-austeníticos ou ainda aços austeníticos de alto desempenho, caracterizados por ligas que contém teores de Cr e Ni elevados e uma concentração maior de Mo(4% ou mais), conhecidas por sua alta resistência a corrosão. (SEDRIKS, 1996).

J. Anburaj et al. (2012, p. 99) dizem que aços da família dos super-austeníticos possuem geralmente concentração em massa em torno de 20-24% de Cr, 17-22% de Ni como elementos primários e 4-8% de Molibdênio (Mo) e 0,15-0,5% de Nitrogênio (N) como elementos auxiliares, e são caracterizados por sua notável combinação de alta resistência, boa tenacidade e excelente resistência à corrosão por pite. A liga 254SMO, que é objeto deste estudo, pertence à família dos aços super-austeníticos. A tabela 2 apresenta a composição nominal de algumas ligas, e sua classificação, enquanto a tabela 3 apresenta sua classificação e algumas propriedades mecânicas.

Tabela 2 – Composição química de vários aços inoxidáveis austeníticos

Família	Nome	Composição (%)							
		Cr	Ni	C	Mn	Si	N	Cu	Mo
300	304	18-20	8-10	0,08	2	1	-	-	-
	316	16-18	10-14	0,08	2	1	-	-	2-3
	316L	16-18	10-14	0,03	2	1	-	-	2-3
200	201	16-18	2,5-5,5	0,15	5,5-7,5	1	0,25	-	-
	202	17-19	4-6	0,15	7,5-10	1	0,4	-	-
	654SMO	24-25	21-23	0,02	2-4	0,29	0,45-0,55	0,3-0,6	7-8
Super Austeníticos	254SMO	19,5-20,5	17,5-18,5	0,02	1	0,8	0,18-0,22	0,5-1	6-6,5
	6XN	20-22	23,5-25,5	0,03	2	1	0,18-0,25	-	6-7
	3127hMO	26-28	30-32	0,015	2	0,3	0,15	1,0-1,4	6-7

Fonte: Autor adaptado de Sedriks (1996, cap. 2)

Tabela 3 – Propriedades mecânicas típicas de vários aços inoxidáveis austeníticos

Família	Nome	Propriedades mecânicas			
		Tensão de ruptura (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (Rockweel B)
300	304	579	290	55	80
	316	579	290	50	79
	316L	517	220	50	79
200	201	758	379	55	90
	202	689	379	55	90
	654SMO	750	430	35	-
Super Austeníticos	254SMO	650	300	35	97
	6XN	768	379	50	100
	3127hMO	650	280	35	97

Fonte: Autor adaptado de Sedriks (1996, cap. 2)

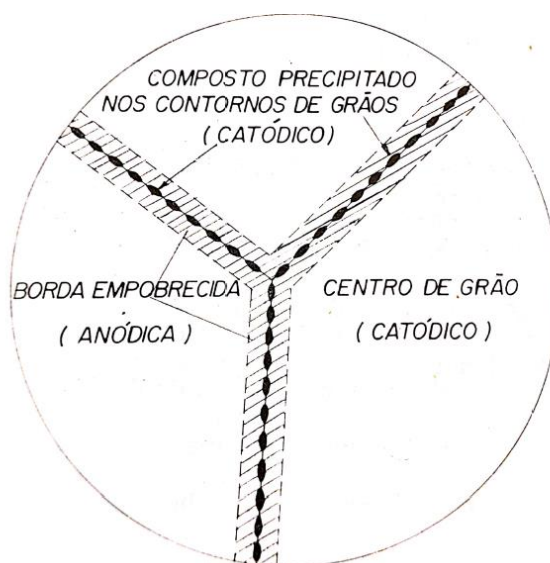
Cada elemento que é adicionado a liga lhe confere uma característica específica. Segundo Angelo e Paulo (2002, p. 325) o alto teor de cromo é responsável pela camada protetora de óxido e o alto teor de níquel é responsável pelo aço permanecer austenítico. Sedriks (1996, p. 1) aponta que outros elementos são adicionados para promover propriedades específicas ou facilitar a fabricação. Segundo ele os elementos níquel, nitrogênio e molibdênio são adicionados para resistência a corrosão; carbono, molibdênio, nitrogênio, níquel, titânio, alumínio e cobre para aumento de resistência mecânica; enxofre e selênio para usinabilidade.

Chiaverini (1971, p. 333) complementa essa informação dizendo que a introdução do níquel na liga aumenta consideravelmente a resistência a corrosão a alta temperatura (ou oxidação), visto que o níquel é mais nobre que o ferro, e que além disso, o níquel

também é responsável pela formação da camada de óxido que protege o aço espontaneamente em meios não aquosos.

Apesar dos elementos adicionados a liga fornecerem boas características, ainda é possível que ocorram fenômenos que prejudiquem seu desempenho. Conforme mostrado por Chiaverini (1971, p. 335) um dos fenômenos indesejáveis que pode ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos é a corrosão intergranular, devido a precipitação de carboneto de cromo. Gemelli (2001, p. 63) explica que em determinadas condições uma região empobrecida em cromo torna-se ativa (anódica) em relação ao restante do grão que fica passivo (catódico), formando deste modo uma pilha de corrosão, denominada corrosão intergranular do tipo I, conforme exemplificado na figura 1. Além dessa há também a corrosão intergranular do tipo II, corrosão descrita por Gemelli (2001, p. 63), com aquela causada devido a presença de outros compostos, como por exemplo a fase sigma e compostos intermetálicos contendo Fe, Cr e Mo nos contornos de grão.

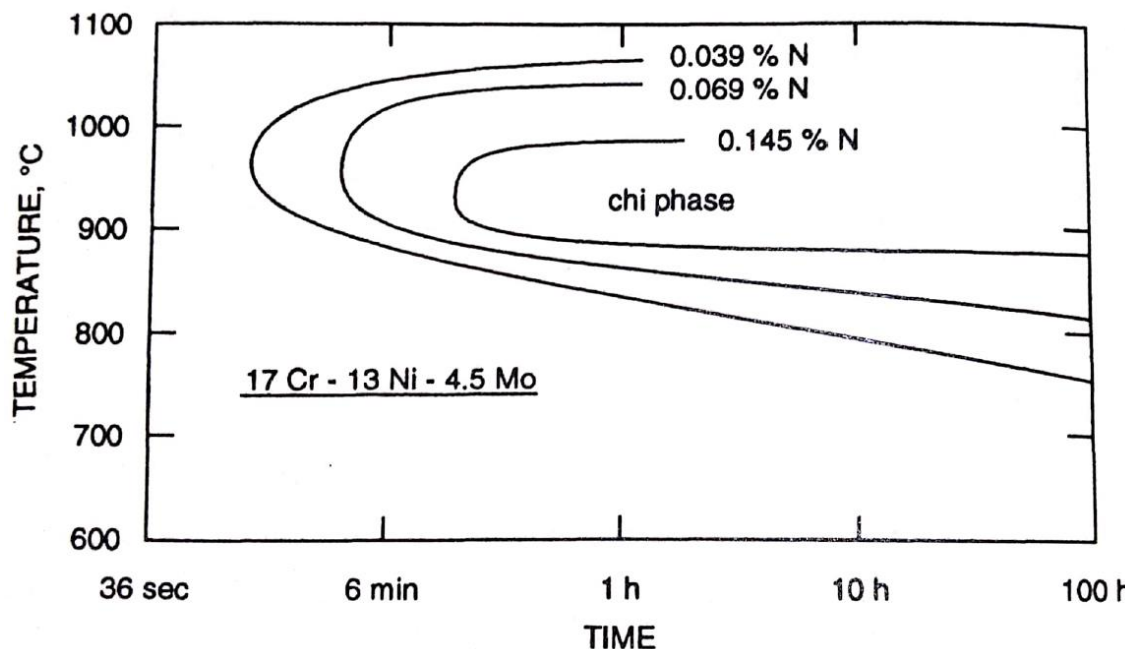
Figura 1 – Corrosão intergranular devido a presença de precipitados



Fonte: Ribbe (1971)

A figura 2 apresenta um diagrama TPP para uma liga cuja concentração é 17%Cr-13%Ni-4,5%Mo, mostrando o início da precipitação da fase chi em função da concentração de Ni, o que indica que a adição de elementos de liga pode influenciar na temperatura e no tempo de início da precipitação de uma fase intermetálica.

Figura 2 – Diagrama tempo-temperatura-precipitação para um aço inoxidável Fe-17%Cr-13%Ni-4,5%Mo mostrando o início da precipitação da fase chi em função da concentração de nitrogênio



Fonte: Sedriks, 1996)

Além da corrosão intergranular a corrosão por pite também sofre influência dos elementos de liga. A corrosão por pite é caracterizada pelo ataque corrosivo localizado que produz um pite Sedriks (1996, p. 102). Semelhante ao processo de corrosão intergranular (contato superficial entre região anódica e catódica), Panossian (1993, p. 162), explica que a corrosão por pite ocorre em metais que se tornam passivos formando uma célula de corrosão, que é constituída por pequenos anodos (áreas atacadas) e catodo com grande área, ocasionando uma rápida corrosão de componentes metálicos. Além de outros fatores, como por exemplo, meio contendo solução clorídrica, natureza do meio, pH do meio, temperatura, tamanho de grão em algumas ligas, a inclusão de elementos de liga também influencia na corrosão por pite de um metal. A Tabela 4 apresenta alguns elementos de liga e o modo como eles influenciam a resistência a corrosão por pite de aços inoxidáveis.

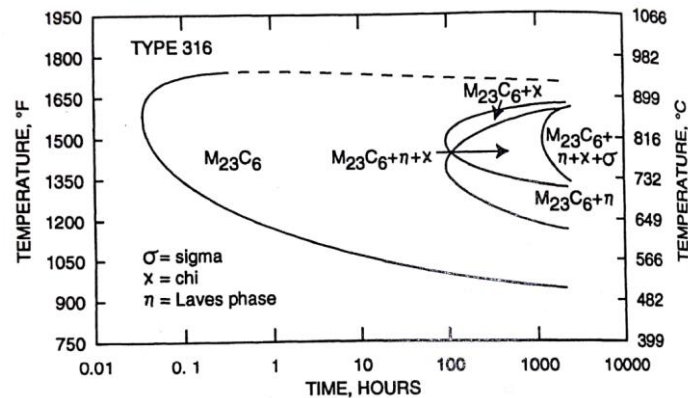
Tabela 4 – Efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis

Elemento	Resistência à corrosão por pite
Cromo	Aumenta
Níquel	Aumenta
Molibdênio	Aumenta
Nitrogênio	Aumenta
Vanádio e rênio	Aumenta
Manganês	Aumenta
Silício	Diminui (aumenta quando presente com molibdênio)
Titânio	Diminui (em baixas concentrações, suficientes para prevenir a sensitização do aço, o Ti é benéfico. Em concentrações maiores, o titânio forma uma segunda fase sendo local propício para o ataque por pite)
Cério e nióbio	Diminui
Enxofre	Diminui
Carbono	Diminui especialmente quando o aço está sensitizado
Zircônio, tântalo e tungstênio	Sem efeito

Fonte: Autor adaptado de Panossian, (1993 pág. 175)

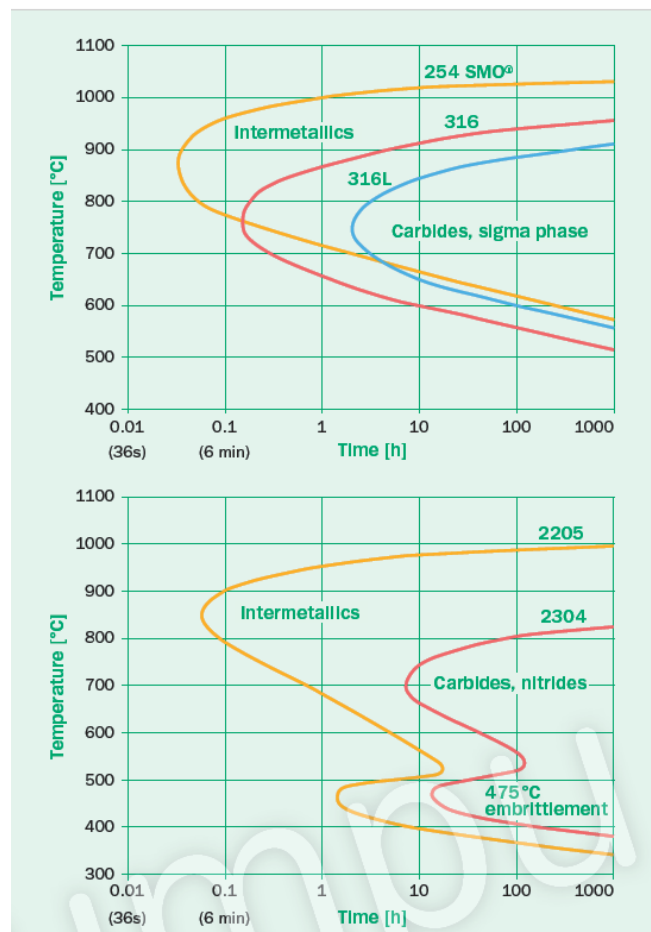
Considerando os fenômenos citados acima e a necessidade de se evitar a perda da resistência a corrosão, se faz cada vez mais necessário o estudo da formação de fases intermetálicas, como por exemplo sigma, chi, laves carbonetos e nitretos em aços austeníticos. Uma das formas de se analisar a formação dessas fases é através dos diagramas Tempo – Temperatura – Precipitação (TTP) e Transformação por Resfriamento Contínuo (TRC) que podem ser obtidos experimentalmente ou através de simulações em softwares. O gráfico TTP apresenta curvas de precipitação de uma determinada fase de acordo com a temperatura que o metal é exposto durante determinado tempo enquanto o gráfico TRC indica início e fim de formação da fase para uma determinada taxa de resfriamento (°C/min). As Figuras 3 e 4 a seguir apresentam o diagrama TTP para alguns aços austeníticos.

Figura 3 – Diagrama tempo-temperatura-precipitação para um aço inoxidável do tipo 316 contendo 0,066% de carbono



Fonte: Traduzido de Sedriks (1996, p. 18)

Figura 4 – Diagrama TTP determinados experimentalmente para condições que reduzam em 50% a resistência ao impacto para aços austeníticos (topo) e para aços duplex (base)



Fonte: Handbook Outokumpu, 2013, p.

3 METODOLOGIA

A metodologia deste projeto consiste na determinação do equilíbrio termodinâmico através do software ThermoCalc[®], e da elaboração dos diagramas TTP e TRC através do software DICTRA[®].

3.1 DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

O software ThermoCalc[®], conhecido mundialmente, é utilizado para uma grande variedade de cálculos termodinâmicos, como por exemplo, equilíbrios de fase estáveis e metaestáveis, quantidades de fases e suas composições, dados termoquímicos como entalpia, energia livre de Gibbs e atividades, diagramas de fase (binário, ternário e multicomponente) entre muitos outros. (THERMOCALC[®] SOFTWARE, 2019)

Todos os cálculos são baseados em dados termodinâmicos fornecidos em um banco de dados. O banco de dados TCFE é um banco de dados termodinâmico para diferentes tipos de aços e ligas à base de ferro e foi desenvolvido e validado para simulação do processo de solidificação, estabilidade relativa das fases da matriz, seja austenita ou ferrita, e precipitação de fases. (THERMOCALC[®] SOFTWARE, 2019)

A determinação do equilíbrio termodinâmico do aço 254SMO foi obtida através do software ThermoCalc[®], versão 2019-A, utilizando a base de dados termodinâmica TCFE8, inserindo a composição da Tabela 1 (Fe-Cr20%-Ni18%-Mo6,1%-N0,2%-Cu0,8%-C0,01%), e considerando o intervalo de temperatura de 600°C a 1600°C. Temperaturas abaixo de 600°C não foram consideradas neste estudo, já que abaixo desta temperatura espera-se menor cinética de transformação de fases, não se observando a formação das fases de equilíbrio após ciclos térmicos como os que serão aqui estudados.

3.2 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS TTP E TRC

O módulo de difusão DICTRA[®] é um software complementar ao ThermoCalc[®] para simulação precisa de reações controladas por difusão em sistemas de liga de componentes múltiplos, que é baseado na solução numérica das equações de difusão de componentes múltiplos. Para realizar uma simulação de difusão, são necessários um banco de dados termodinâmico e um banco de dados cinético, também conhecido como banco de dados de mobilidade. O banco de dados termodinâmico é o mesmo usado pelo

Thermo-Calc, TCFE8, enquanto o banco de dados cinético é um banco de dados adicional que contém informações sobre a mobilidade atômica de componentes individuais em fases relevantes. Os bancos de dados cinéticos são criados através de um procedimento de avaliação semelhante ao usado para bancos de dados termodinâmicos. (THERMOCALC® SOFTWARE, 2019)

As simulações de difusão isotérmicas para determinação das curvas TTP foram realizadas através do software ThermoCalc®, utilizando o módulo DICTRA®, versão 2019-A, as bases de dado termodinâmica TCFE8 e o banco de dados cinético MOBFE4, inserindo a composição da Tabela 1 (Fe-Cr20%-Ni18%-Mo6,1%-Ni0,2%-Cu0,8%-C0,01%). Em todas as simulações foi adotado um corpo sólido de comprimento de 10 μ m de austenita com a lateral esquerda permitindo a formação da fase de estudo, considerando-se 50 pontos distribuídos ao longo do corpo de austenita de modo que os pontos de análise fossem mais concentrados na interface esquerda, conforme ilustrado na figura 5 abaixo.

Figura 5 – Método simulação de difusão



Fonte: Autor

Para o levantamento das curvas TTP foram realizadas simulações considerando a faixa de temperaturas na qual o diagrama de equilíbrio indicou existência da fase, simulando individualmente cada fase, considerando um intervalo de 50°C, diminuindo esse intervalo quando necessário. As simulações foram realizadas inicialmente considerando o tempo de 1h, aumentando esse tempo até que os gráficos apresentassem uma curva com fração de fase formada estável.

Para o levantamento das curvas TRC foram realizadas simulações faixa de temperaturas na qual o diagrama de equilíbrio indicou existência da fase, simulando individualmente cada fase, considerando taxas de resfriamento de 10°C/s, 20°C/s e 50°C/s, até que os gráficos apresentassem resultados estáveis.

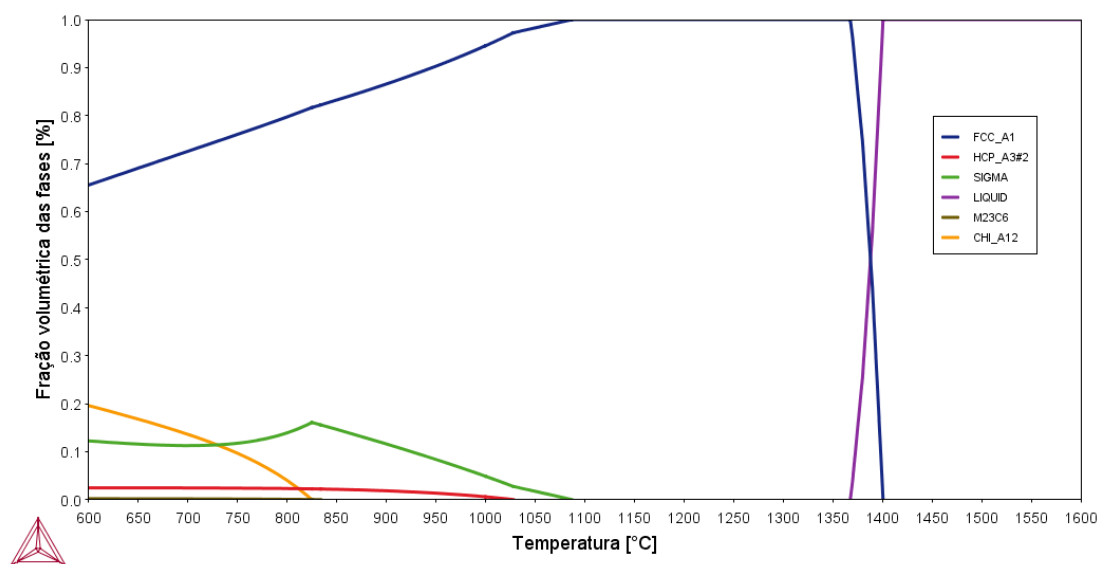
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados a seguir os resultados obtidos das simulações realizadas através do ThermoCalc[®] e suas respectivas análises.

4.1 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

O equilíbrio termodinâmico para o aço 254SMO foi determinado através do software ThermoCalc[®], conforme indicado na metodologia, e os resultados obtidos são mostrados na figura 6.

Figura 6 – Fração volumétrica das fases em função da temperatura



Fonte: Autor a partir do software ThermoCalc[®]

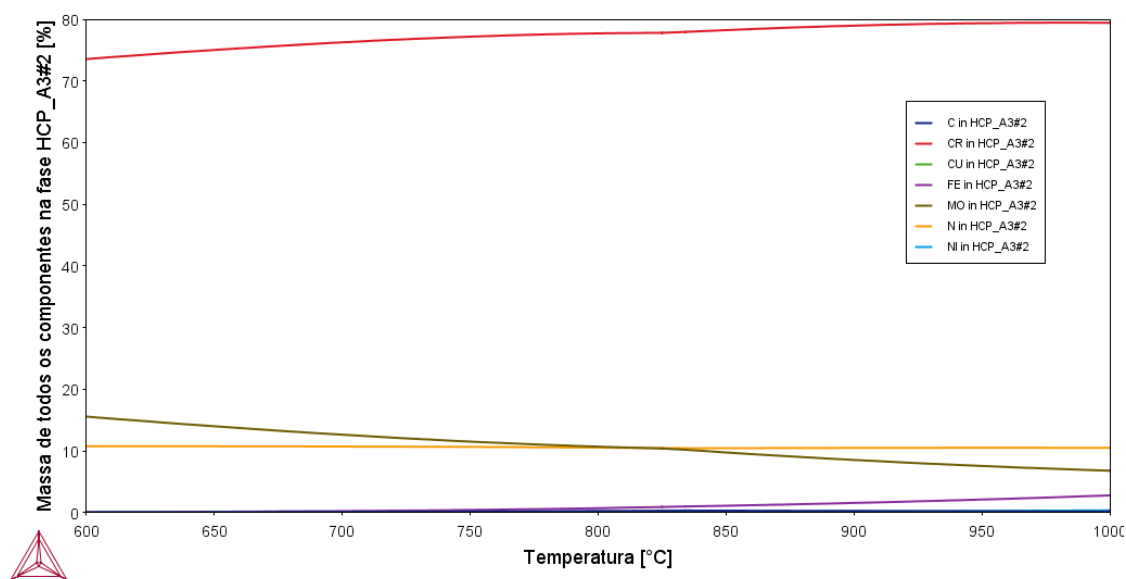
As possíveis fases existentes para uma liga metálica de 254SMO, conforme indicado na Figura 6, são: FCC_A1 (Face Centered Cubic – Estrutura cúbica de face centrada), denominada por austenita; LIQUID, fase líquida da liga; HCP_A3#2 (Hexagonal Close Packed – Hexagonal compacta), SIGMA, M23C6 e CHI_A12 que são fases intermetálicas.

A composição química possível para a fase HCP_A3#2, conforme estimado pelo ThermoCalc[®], é $(Cr,Cu,Fe,Mo,Ni)_1(C,N,VA)_{0,5}$. Analisando a composição química desta fase apresentada na figura Figura 7, conclui-se que esta fase intermetálica corresponde ao nitreto Cr_2N , visto que, na faixa de temperatura de 1028° a 600°C, Cr, Mo e N, aparecem

em maior concentração, destacando-se o Cr com concentração mínima de 77% e máxima de 79%. Ao mesmo tempo essa fase é pobre em Fe e praticamente não tem Ni, Cu e C.

Com a diminuição da temperatura, a concentração de Cr e N diminuem enquanto a do Mo aumenta. Essa diminuição é ligeiramente acentuada na temperatura de 840°C, temperatura na qual surge a fase M23C6.

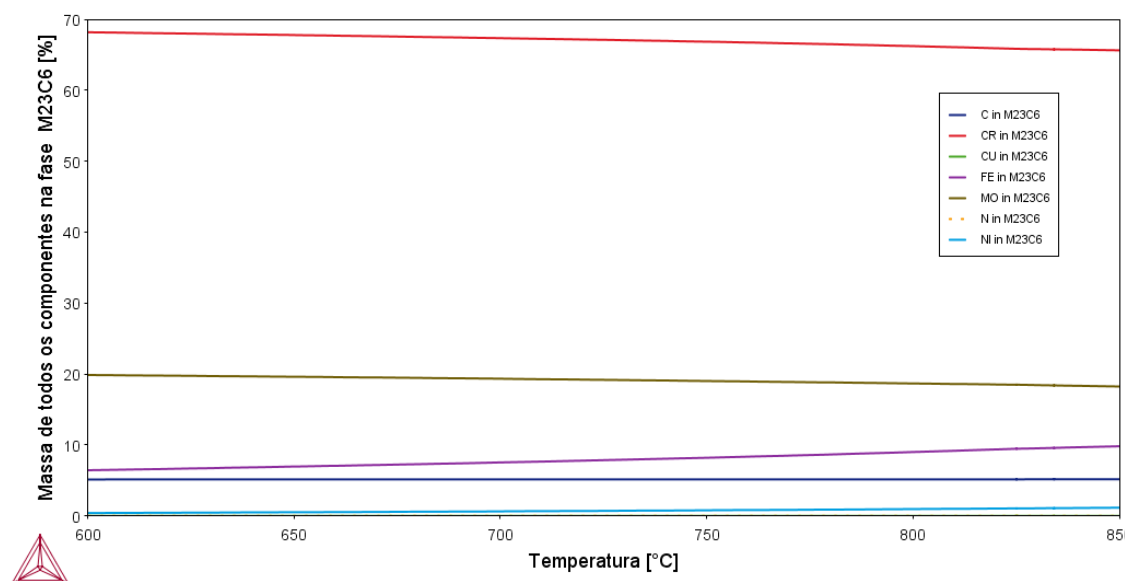
Figura 7 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase HCP_A3#2 da liga 254SMO



Fonte: Autor a partir do software ThermoCalc®

A composição química possível para a fase M23C6, conforme estimado pelo ThermoCalc®, é $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni})_{20} (\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Mo})_3 (\text{C})_6$, analisando a composição química da fase apresentada na Figura 8, conclui-se que M pode ser substituído por Cr, e que a fase é constituída de carboneto de cromo, Cr_{23}C_6 . O carboneto existe na faixa de temperatura de 834°C a 600°C, cuja a concentração de Cr é entre 68% e 65%, de Mo é 19%, enquanto que a concentração de Ni é de no máximo 1% e Cu e N não existem. Estas concentrações praticamente não sofrem alteração com a diminuição da temperatura.

Figura 8 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase M23C6 da liga 254SMO

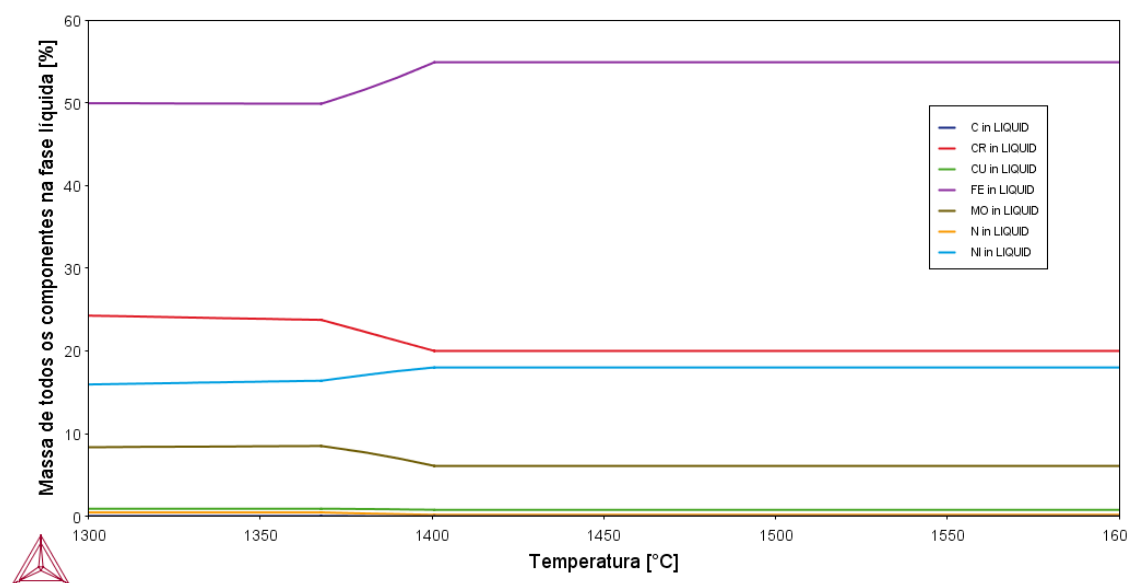


Fonte: Autor a partir do software ThermoCalc®

Analisando o gráfico apresentado na Figura 6, considerando o resfriamento (realizando a leitura da direita para esquerda) a primeira fase existente é fase líquida que se encontra pura até aproximadamente a temperatura de 1400°C. A partir desta temperatura inicia-se a formação de austenita; de 1400°C até 1360°C coexistem as fases líquida e austenita. A faixa de temperatura da austenita pura é entre 1360°C, temperatura onde deixa de existir a fase e líquida, e 1090°C, temperatura na qual inicia-se a formação da fase sigma; de 1090°C até 1028°C as fases austenita e sigma coexistem. A próxima fase a surgir é o nitreto Cr_2N , na temperatura de 1028°C, seguido do carboneto $Cr_{23}C_6$ que surge na temperatura de 834°C. Por último a fase chi que surge a 825°C. Todas as fases, exceto pela fase líquido, estão presentes na temperatura de 600°C.

A composição da fase líquida no equilíbrio termodinâmico, conforme apresentado na Figura 9, tem a concentração dos elementos conforme a composição característica do aço (ver Tabela 1), na faixa de temperatura onde apenas essa fase existe. Quando a austenita começa a surgir (1400°C), a composição se altera de modo que a concentração de Fe e Ni diminuem, e a de Cr e Mo aumentam, enquanto a de Cu, N e C podem ser consideradas constantes.

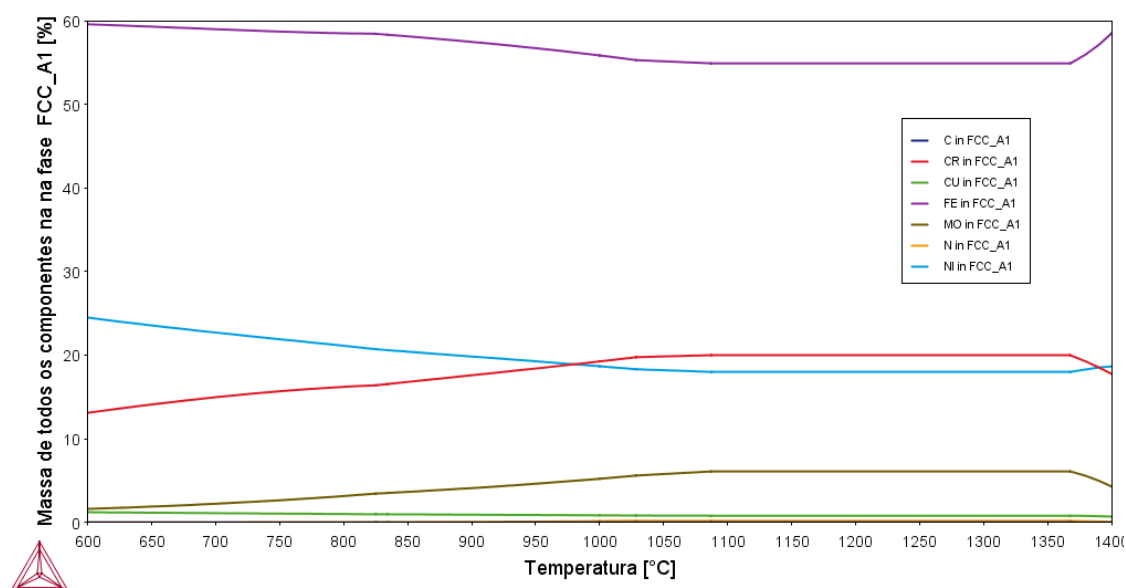
Figura 9 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase líquida da liga 254SMO



Fonte: Autor a partir do software ThermoCalc®

A Figura 10 apresenta a composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase austenita da liga 254SMO. A faixa de temperaturas relevante para a fase austenita é de 1090°C a 1360°C, faixa de temperaturas na qual existe apenas austenita, o que torna sua composição constante. Nessa faixa nota-se que além do Fe, Cr (20%) e Ni(18%) estão presentes em maior concentração. Na temperatura de 1080°C, quando já existe a fase sigma, as concentrações de Cr e Mo começam a diminuir e a concentração de Ni começa a aumentar na fase austenita, e esse comportamento se mantém até a temperatura de 600°C, porém é acentuado na temperatura de 834°C, temperatura na qual o carboneto $Cr_{23}C_6$ começa a existir.

Figura 10 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase austenita da liga 254SMO

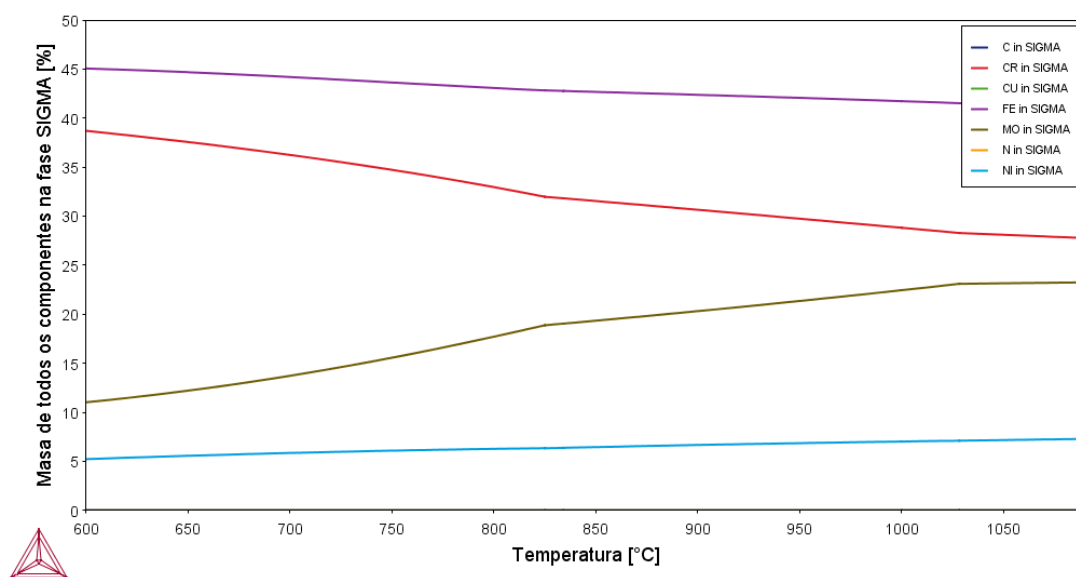


Fonte: Autor a partir do software ThermoCalc®

A Figura 11 apresenta a composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase sigma. Nota-se que Fe, Cr e Mo aparecem em maior concentração nessa fase. Na faixa de 1090°C a 1030°C, onde coexistem sigma e austenita, a concentração de Cr e Mo na fase sigma é, respectivamente, 28% e 23%, enquanto a do Ni é 7%. Nessa mesma faixa de temperatura, na fase austenita, a concentração de Cr e Mo diminui ligeiramente enquanto a concentração de Ni aumenta ligeiramente, resultado do surgimento da fase sigma.

Na temperatura de 1030°C começa a surgir o nitreto Cr_2N . Enquanto coexistem as três fases, austenita, sigma e Cr_2N (1030°C e 840°C), a composição da fase sigma se altera de modo que a concentração de Cr começa a aumentar enquanto as concentrações de Mo e Ni começam a diminuir (a diminuição da concentração de níquel na fase Sigma é discreta visto que ao longo de toda sua existência cai de 7% para 5%). Esse comportamento se mantém até a temperatura de 600°C, porém é acentuado na temperatura de 834°C, que é quando começa a surgir o carboneto $Cr_{23}C_6$.

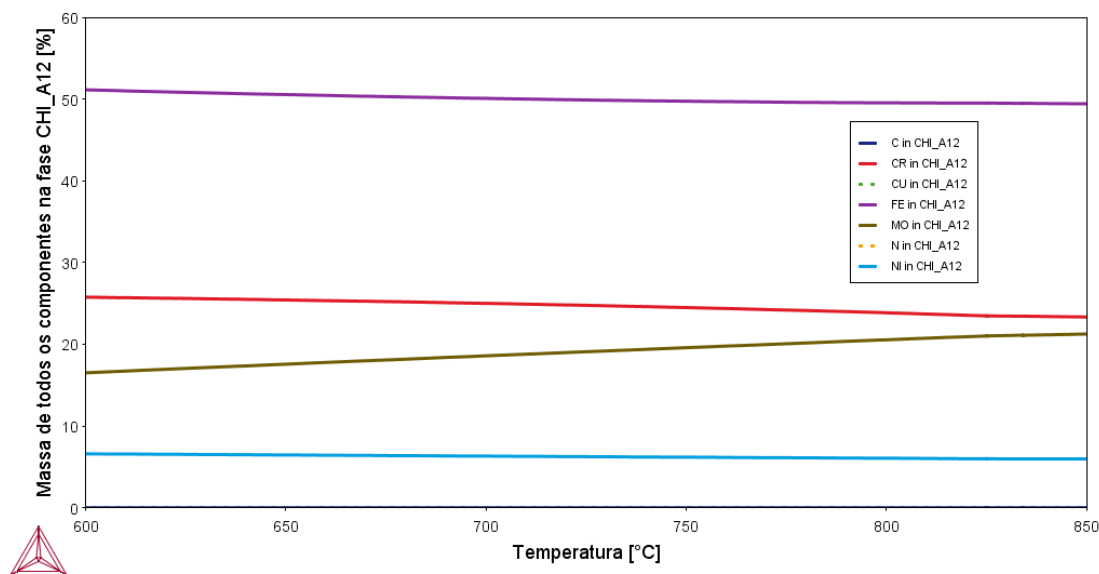
Figura 11 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase sigma da liga 254SMO



Fonte: Autor a partir do software ThermoCalc®

A figura 12 apresenta a composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase CHI_A12. Os elementos de maior concentração na fase Chi além do Fe, são o Cr e o Mo, cuja concentrações são, Fe (49% a 50%), Cr (23 a 25%) e Mo (16% a 21%). O Ni aparece em menor concentração, 6%, enquanto C, Cu e N não existem.

Figura 12 – Composição em porcentagem mássica dos elementos presentes na fase CHI_A12 da liga 254SMO



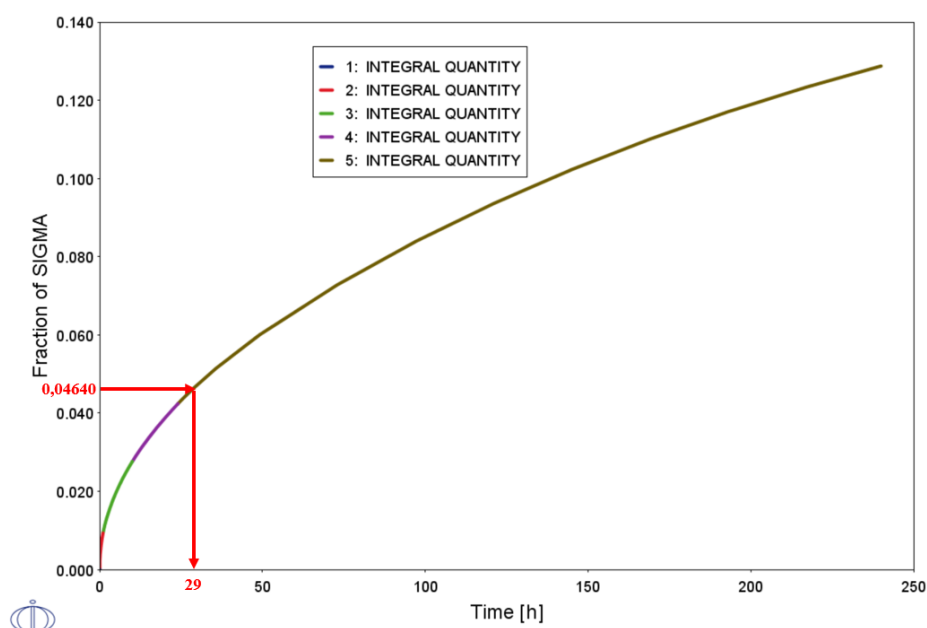
Fonte: Autor a partir do software ThermoCalc®

Comparando todos esses resultados a partir da temperatura de 1090°C, temperatura na qual surge a primeira fase intermetálica, até a temperatura final de 600°C quando todas as fases intermetálicas já estão presentes, nota-se que o teor de C, Cr, Mo e N da fase austenita reduz significativamente, 99,4%, 34%, 74% e 99,6%, respectivamente. Isso se deve ao fato das fases sigma, chi e Cr₂₃C₆ serem ricas em Cr e Mo e a fase Cr₂N se rica em Cr, Mo e N. Em contrapartida o teor de Fe, Ni e Cu da fase austenita aumentam 9%, 36% e 54% respectivamente.

4.2 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS TTP

Dos resultados obtidos das simulações isotérmicas foi possível obter o mínimo e máximo de formação para as fases em cada temperatura simulada e compará-los com os valores esperados obtidos da simulação de equilíbrio termodinâmico da liga. A comparação foi realizada do seguinte modo: obtém-se dos dados de equilíbrio que o máximo que é previsto formar de sigma na temperatura de 900°C é 0,11601; obtém-se das simulações de difusão que a formação de 0,04640 (que corresponde a 40% do máximo indicado no equilíbrio) ocorre após 29h, conforme ilustra a figura 13. Realizando a mesma comparação considerando patamar de 20%, 40% e 100% de formação em relação ao previsto, foi possível levantar as curvas TTP para cada fase.

Figura 13 – 40% de formação prevista para fase sigma a 900°C



Fonte: Autor

4.2.1 Fase Sigma

Das simulações isotérmicas para estudo da formação da fase sigma, foram obtidas para todas as temperaturas simuladas curvas em crescimento que após determinado tempo de simulação atingiram estabilidade. Os resultados são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Resultados simulações de formação fase sigma

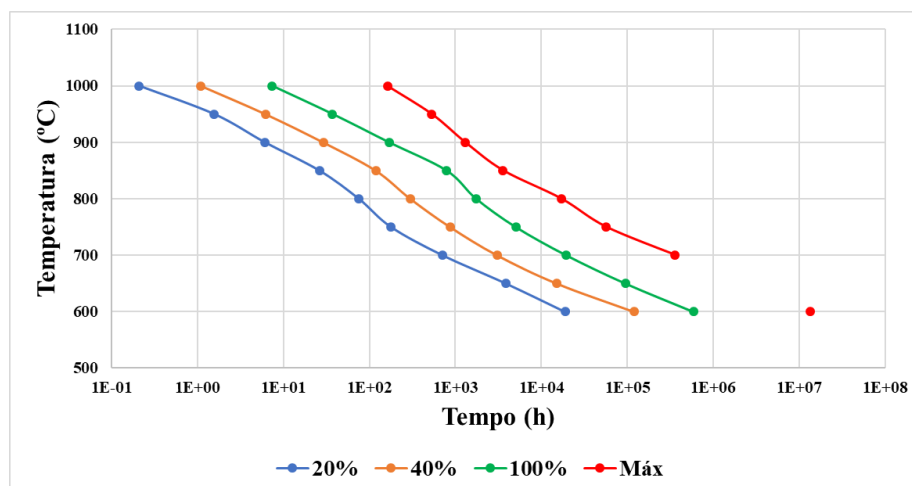
Temperatura (°C)	Tempo de Simulação	Mínimo Formado	Máximo Formado	Limite de formação
1000	240000	0,00151	0,12662	0,04874
950	24000	0,00132	0,15021	0,08373
900	240000	0,00136	0,17317	0,11601
850	24000	0,00142	0,19554	0,14629
800	240000	0,00148	0,21703	0,13894
750	240000	0,00155	0,23758	0,11742
700	2400000	0,00162	0,25767	0,11252
650	240000	0,00254	0,16902	0,11565
600	24000000	0,00262	0,29513	0,12229

Fonte: Autor

Para todas as temperaturas o máximo formado ultrapassou pelo menos 30% o máximo previsto pelo diagrama de equilíbrio, chegando a ultrapassar até 160% em determinadas temperaturas. Isso pode ser associado ao fato de que para realizar as simulações dessa fase foi necessário retirar da liga os elementos C e N, pois o ThermoCalc[®] não consegue calcular os resultados com estes elementos uma vez que em sua base de dados para essa fase a concentração desses elementos é nula. A retirada desses elementos aumentou a contração de ferro da liga (de 54,9% para 55,1%), o que muda as condições de dissolução dos elementos.

Adotando como parâmetro 20%,40% e 100% de formação e o máximo formado no patamar de temperatura de 1000°C a 600°C foi possível levantar a curva TPP para a fase sigma apresentada na figura 14.

Figura 14 – Curva TTP para fase sigma



Fonte: Autor

4.2.2 Fase Cr₂N

Das simulações isotérmicas para estudo da formação da fase Cr₂N, foram obtidos três tipos de resultados: curva em crescimento, curva estável (praticamente constante) e resultado nulo, conforme indicado na tabela 6. Em algumas temperaturas o software não foi capaz de concluir os cálculos apresentando erro durante processo.

Tabela 6 – Resultados simulações de formação fase Cr₂N

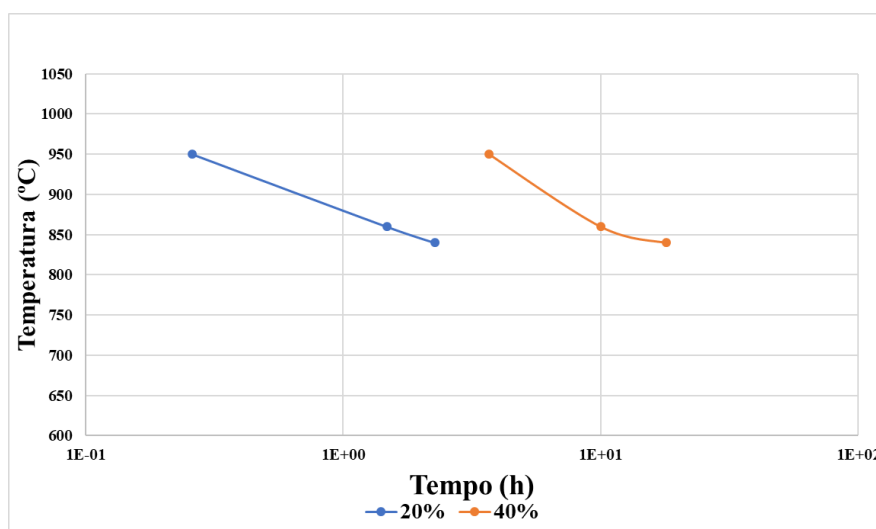
Temperatura (°C)	Tempo Simulado (h)	Mínimo formado	Máximo Formado	Limite de formação	Resultado
1000	24000	0,00000	0,00000	0,00444	Nulo
950	24 ¹	0,00111	0,00624	0,01008	Curva crescente
900	24000	0,00000	0,00000	0,01376	Nulo
840	24 ¹	0,00117	0,00947	0,01650	Curva crescente
800	10 ¹	0,00107	0,00223	0,01736	Curva crescente
790	24000	0,00111	0,00113	0,01751	Curva estável
780	-	-	-	0,01764	Erro
750	-	-	-	0,01796	Erro
700	-	-	-	0,01829	Erro
650	-	-	-	0,01846	Erro
600	-	-	-	0,01855	Erro

Fonte: Autor

Para nenhuma das curvas em crescimento foi possível simular até que a curva atingisse um patamar estável pois após determinado tempo de simulação o software apresentou erros de simulação.

Adotando como parâmetro 20% e 40% de formação para as temperaturas de 950, 860 e 840°C foi possível levantar a curva TPP para a fase Cr_2N apresentada na figura 15 abaixo.

Figura 15 – Curva TTP para fase Cr_2N



Fonte: Autor

Embora na temperatura de 800°C o resultado obtido foi uma curva em crescimento o máximo formado até o tempo que se conseguiu simular não chegou aos 20% de formação e por isso essa temperatura não foi apresentada no gráfico.

4.2.3 Fase Cr_{23}C_6

Das simulações isotérmicas para estudo da formação da fase Cr_{23}C_6 , foram obtidas curvas em crescimento que após determinado tempo de simulação atingiram estabilidade quanto a formação da fase e somente para a temperatura de 600°C a simulação apresentou erro. Os resultados são apresentados na tabela 7.

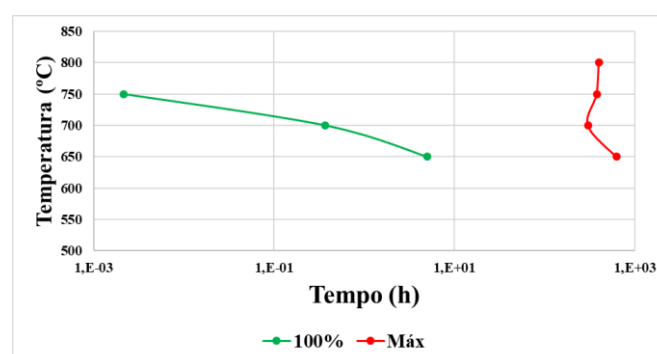
Tabela 7 – Resultados simulações de formação fase Cr₂₃C₆

Temperatura (°C)	Tempo Simulado (h)	Mínimo formado	Máximo Formado	Limite de formação	Resultado
800	2400	0,00108	0,00241	0,00061	Curva crescente
750	2400	0,00105	0,00264	0,00119	Curva crescente
700	2400	0,00104	0,00275	0,00153	Curva crescente
650	2400	0,00102	0,00279	0,00174	Curva crescente
600	2400			0,00187	Erro

Fonte: Autor

Para essa fase na temperatura de 800°C o mínimo formado excedeu o limite de formação previsto equilíbrio em mais de 50% enquanto que nas demais temperaturas o mínimo formado está dentro do esperado. Para todas as temperaturas o máximo formado excedeu no mínimo 60% do limite de formação, chegando a exceder quase 300% para temperatura de 800°C. Isso pode ser associado ao fato de que para realizar as simulações dessa fase foi necessário retirar da liga os elementos Cu e N, pois o ThermoCalc® não consegue calcular os resultados com estes elementos uma vez que em sua base de dados para essa fase a concentração desses elementos é nula. A retirada desses elementos aumentou a concentração de ferro na liga (de 54,9% para 55,9%), alterando as condições dissolução dos elementos.

Adotando 100% e o máximo de formação e foi possível levantar a curva TPP para a fase Cr₂₃C₆ apresentada na figura 16.

Figura 16 – Curva TTP para fase Cr₂₃C₆

Fonte: Autor

4.2.4 Fase Chi

Das simulações isotérmicas para estudo da formação da fase Chi, foram obtidas curvas em crescimento que após determinado tempo de simulação atingiram estabilidade quanto a formação da fase e somente para a temperatura de 600°C a simulação apresentou erro. Os resultados são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Resultados simulações de formação fase Chi

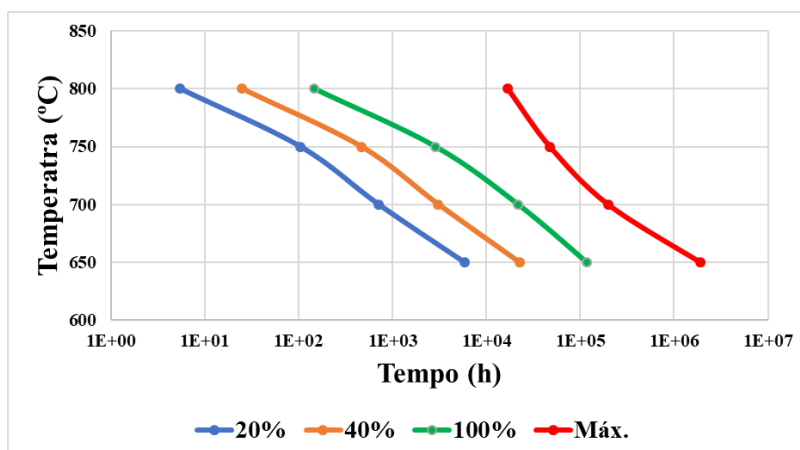
Temperatura (°C)	Tempo Simulado (h)	Mínimo formado	Máximo Formado	Limite de formação	Resultado
800	240000	0,00146	0,21025	0,04021	Curva crescente
750	240000	0,00155	0,24094	0,09669	Curva crescente
700	240000	0,00167	0,27128	0,13606	Curva crescente
650	2400000	0,00182	0,30235	0,16768	Curva crescente
600	-	-	-	0,19606	Erro

Fonte: Autor

Para essa fase em todas as temperaturas o máximo formado excedeu no mínimo 80% do limite de formação, chegando a exceder mais de 400% para temperatura de 800°C. Isso pode ser associado ao fato de que para realizar as simulações dessa fase foi necessário retirar da liga os elementos C e N, pois o ThermoCalc® não consegue calcular os resultados com estes elementos uma vez que em sua base de dados para essa fase a concentração desses elementos é nula. A retirada desses elementos aumentou a concentração de ferro na liga (de 54,9% para 55,1%), alterando as condições dissolução dos elementos.

Adotando como parâmetro 20%,40% e 100% de formação e o máximo formado no patamar de temperatura de 800°C a 600°C foi possível levantar a curva TPP para a fase sigma apresentada na figura 17.

Figura 17– Curva TTP para fase chi

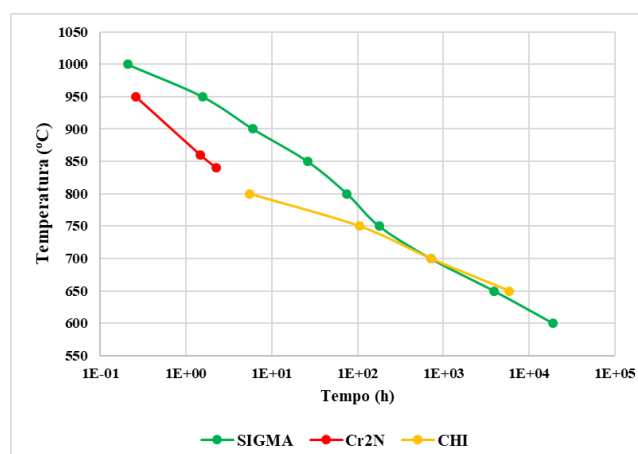


Fonte: Autor

4.2.5 Curvas TTP para todas as fases

Adotando o patamar de 20% de formação foi possível levantar a curva TTP para a liga 254SMO apresentada na figura 18. Como para a fase Cr_{23}C_6 o mínimo formado para a fase é vezes maior que o esperado pelo equilíbrio sua colocação nesse gráfico seria incoerente. Nota-se que para este patamar de formação as curvas TTP não apresentam o comportamento comum a outros aços, como os apresentados na revisão da literatura (Figuras 3 e 4), porém como para o gráfico apresentado para a liga na figura 4 não indica as condições de obtenção daquelas curvas a comparação entre o gráfico apresentado na figura 18 e o apresentado na figura 4 seria incoerente.

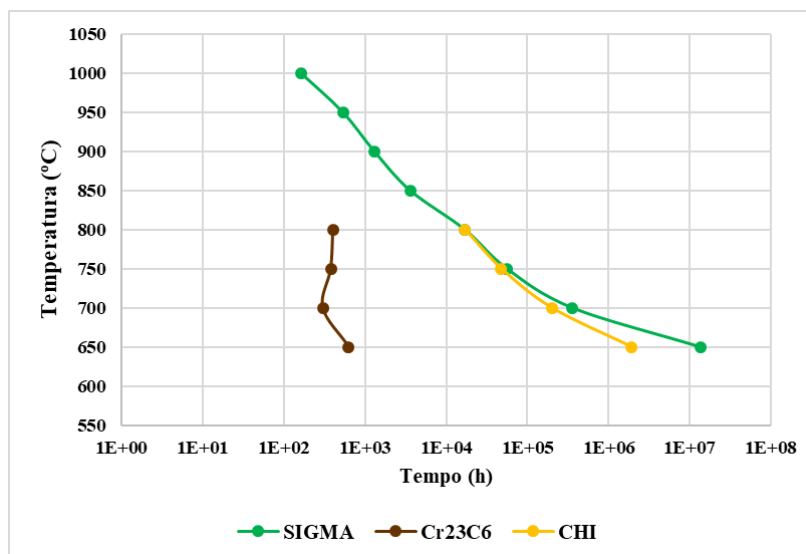
Figura 18 – Curva TTP para a liga 254SMO para 20% de formação



Fonte: Autor

Adotando o patamar de máximo formado foi possível levantar a curva TTP para a liga 254SMO apresentada na figura 19. Como para a fase Cr_2N não foi obtido o máximo formado devido os erros de simulação não foi possível a inclusão dessa fase neste gráfico.

Figura 19 – Curva TTP para a liga 254SMO para o máximo de formação



Fonte: Autor

Para as fases sigma Cr_{23}C_6 e chi o máximo formado foi muito maior que o esperado com base no diagrama de equilíbrio. Além do aumento da composição de Fe na liga devido a retirada dos elementos cuja a concentração é nula na fase, considerou-se apenas a formação de cada fase individualmente, não havendo consumo dos elementos que são comuns as outras fases, como por exemplo, para simulação da fase sigma não foi considerado a formação das fases Cr_2N , Cr_{23}C_6 e Chi que tem alta concentração de Cr e Mo, logo todo Cr e Mo da liga esteve totalmente disponível para formação apenas da fase sigma. Assim, a maior disponibilidade dos elementos nas condições de simulação poderiam ser outra causa para se observar maior formação da fase na simulação cinética que na simulação de equilíbrio.

4.3 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS TRC

Dos resultados obtidos das simulações não isotérmicas para as taxas de resfriamento de 10°C/s, 20°C/s e 50°C/s não houve resultados convergentes para o tamanho de célula computacional e condições estudadas nesta iniciação científica. Uma provável causa pode ser a impossibilidade de formação das fases nas taxas estudadas, o que merece maior atenção em trabalhos futuros deste grupo de pesquisa.

5. CONCLUSÕES

Uma vez que o surgimento de fases intermetálicas, carbonetos e nitretos podem levar ao empobrecimento da matriz austenítica tornando-a suscetível a corrosão, as temperaturas onde existem essas fases são de grande interesse para este projeto. Para a liga 254SMO as temperaturas de interesse são: 1090°C, temperatura na qual inicia-se a formação da fase sigma; 1028°C, temperatura na qual inicia-se a formação do nitreto Cr₂N; 834°C, temperatura na qual inicia-se a formação do carboneto Cr₂₃C₆; e 825°C temperatura na qual inicia-se a formação da fase chi.

Com relação a obtenção das curvas TTP para as fases de interesse pode-se destacar que para as fases sigma, chi, e Cr₂₃C₆, embora não tenha ficado evidente o início da formação, as curvas obtidas são de grande interesse pois possibilitam visualizar pontos críticos, onde trabalhar a liga à determinada temperatura e por determinado tempo há a existências destas fases mesmo que em pequenos volumes. Para a fase Cr₂N, entretanto, a curva apresentada compreende apenas uma pequena faixa de temperaturas (950°C a 840°C) não indicando a formação dessa fase fora dessa faixa, porém não se pode concluir que não há a formação dessa fase fora desse faixa e sim que fora desse intervalo o resultado é desconhecido.

Por fim, pode-se concluir que, devido as dificuldades de simulação os objetivos desta pesquisa foram parcialmente atendidos, uma vez que apenas a curva TTP para a liga 254SMO foi possível ser obtida, apesar de com um intervalo de resultado desconhecido para a fase Cr₂N, através do software DICTRA[®] utilizando as bases de dados disponíveis (TCFE8 e MOBFE4).

REFERÊNCIAS

A. F. Padilha; P. R. Rios. **Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels**. ISIJ International. v. 42, n. 4, p. 325-337, Jan. 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/250160177_Decomposition_of_Austenite_in_Austenitic_Stainless_Steels>. Acesso em: 15 nov. 2018.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços-carbono e aços-liga: característicos gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 3. ed. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 1971. 429 p.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.

J. ANBURAJ, S.S. MOHAMED NAZIRUDEEN, R. NARAYANAN, B. ANANDAVEL, A. CHANDRASEKAR. Ageing of forged superaustenitic stainless steel: Precipitate phases and mechanical properties. **Materials Science and Engineering: A**, Volume 535, Coimbatore, India, 15 fev. 2012, 99-77. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509311014298>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

OUTOKUMPU. **Handbook of stainless steels**. 2013. Disponível em:<<https://www.outokumpu.com/choose-stainless/stainless-basics/handbooks>>. Acesso em 05 fevereiro. 2019.

PANOSSIAN, Zebhour; **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1ª edição, volume 1. IPT – Instituto de pesquisas tecnológicas. Eletropaulo eletricidade de São Paulo AS. 1993. 280 p.

PORTER, David A.; EASTERLING, Kenneth E.; SHERIF, Mohamed Y. **Phase transformations in metals and alloys**. 3rd. ed. Flórida: CRC, 2009. 520 p.

RIBBE, Alberto Paulo et al. Corrosão e tratamentos superficiais dos metais. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 1971. 508 p.

SEDRIKS, A. John. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York: John Wiley, c1996. 437 p. (The corrosion monograph series).

THERMOCALC® SOFTWARE. **Produtos e serviços**. Disponível em:<<https://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/>>. Acesso em: 16 abril. 2019.