

DIAGRAMAS DE SENSITIZAÇÃO TEMPO-TEMPERATURA PARA AÇOS AUSTENÍTICOS¹

Roberto Ribeiro de Aveliz²
Andre Luiz Vasconcellos da Costa e Silva³

Resumo

Aços inoxidáveis austeníticos podem sofrer um processo de sensitização pela precipitação do carbeto $M_{23}C_6$ nas proximidades dos contornos de grão quando resfriados lentamente na faixa de temperatura entre 500°C e 850°C. O fenômeno também pode ocorrer por exposição a temperaturas elevadas durante um tempo muito longo, como, por exemplo, o tempo de vida de uma usina termoeletrica, ou uma usina termonuclear. A sensitização decorre da redução da quantidade de cromo em solução com resultante aumento de corrosão localizada e potencial falha do material em serviço. Modelos difusionais e de termodinâmica computacional são empregados para construir diagramas de sensitização tempo-temperatura para aços inoxidáveis austeníticos. Estes modelos são comparados com dados publicados na literatura para condições isotérmicas. As simulações mostram a possibilidade de estimar tempo de vida útil de equipamentos fabricados com este aço inoxidável e taxas críticas de resfriamento após tratamentos térmicos para evitar a sensitização.

Palavras-chaves: Sensitização; Aço inoxidável austenítico; Carbonetos; Modelagem difusional.

TIME-TEMPERATURE SENSITIZATION DIAGRAM FOR AUSTENITIC STAINLESS STEEL

Abstract

Austenitic stainless steels are prone to a sensitization process due to the precipitation of $M_{23}C_6$ carbides near the grain boundaries when slowly cooled through the temperature range from 500°C to 800°C. The sensitization may also occur when the steel is kept at high temperatures for a very long time, like, for instance, the life-time of a thermal or thermonuclear power plant. The sensitization is due to depletion of chromium in solid solution which favors localized corrosion and may lead to material failure. Diffusion and computational thermodynamic models are used to calculated time-temperature sensitization diagrams for austenitic stainless steels. The results of these models are compared to published isothermal sensitization diagrams. The results show that it is possible to evaluate the cooling rates to avoid the sensitization.

Key words: Sensitization; Austenitic stainless steel; Carbide precipitation; Diffusion modeling.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, PhD., Professor da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), Brasil.

³ Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, PhD., Diretor Técnico do IBQN, Professor da EEIMVR-UFF.

1 INTRODUÇÃO

Sensitização é um termo empregado para designar a corrosão intergranular de aços inoxidáveis quando submetidos a um tratamento térmico prolongado, ou resfriamento lento, numa faixa de temperatura entre 500°C to 800°C. A principal característica da sensitização é a precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ ao longo dos contornos de grão, causando uma redução na concentração de cromo na matriz, próxima destes carbonetos. Se a concentração de cromo ficar abaixo de 12% em massa, um processo de corrosão poderá ter início nesta região.⁽¹⁾ Naturalmente, a precipitação é um processo termodinâmico⁽²⁾ controlado pela cinética dos elementos com menores difusividades presentes no carboneto, isto é, pelos solutos substitucionais do aço e, em particular, pelo cromo.

Grujicic e Tangrila⁽³⁾ empregaram um modelo difusional acoplado a termodinâmica para descrever o comportamento cinético da sensitização durante processos de resfriamento contínuo na faixa de temperatura crítica. As premissas empregadas neste modelo foram: formação apenas do carboneto $Cr_{16}Fe_7C_6$ com composição constante; interface matriz/carboneto imóvel; formação de um filme contínuo de carboneto ao redor dos contornos de grão; equilíbrio local na interface carboneto/matriz; atividade química do carbono uniforme durante todo o processo de difusão; composição descrita apenas no sistema quaternário Fe-Cr-Ni-C.

O presente trabalho revisita este tema considerando que o carboneto $M_{23}C_6$ possui uma composição variável na interface carboneto/matriz durante todo o crescimento, controlada pelo equilíbrio nesta interface, mas não considera a redistribuição dos átomos metálicos dentro do carboneto. Além disso, o modelo admite que o coeficiente de difusão de todas as espécies na matriz metálica dependa dos potenciais químicos, que são naturalmente função da posição, do tempo e das diferentes espécies atômicas. Finalmente, o modelo proposto permite o movimento da interface carboneto/matriz durante todo o processo difusional.

2 O MODELO DIFUSIONAL

Os cálculos foram realizados empregando os programas Dictra versão 25 e bancos de dados TCFE4 e MOB2. Considerando que a formação inicial dos carbonetos dificilmente ocorreria na forma de um filme contínuo, o modelo considera uma célula esférica contendo uma solução sólida de Fe-18%Cr-8%Ni-0,054%C da matriz cúbica de face centrada em que o carboneto $M_{23}C_6$ se precipita no centro da esfera. Além disso, os fluxos de todas as espécies na interface externa da esfera são nulos. O raio da esfera foi arbitrariamente fixado em 2 μm e corresponde à metade da distância de interação entre os carbonetos. Neste modelo preliminar, a nucleação do carboneto não é considerada, isto é, um núcleo do carboneto está presente desde o instante inicial e pode somente crescer durante o tratamento isotérmico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a fração em massa de carboneto formado em função do tempo para diferentes temperaturas. As curvas apresentam quase sempre quatro estágios distintos no processo difusional: uma região com taxa de crescimento elevada, entre 10^{-2} e 1 s, seguida de uma região com apreciável redução na taxa de crescimento entre 1 s e 100 s, seguida de novo aumento na taxa de crescimento e, por fim, um estágio em que o processo sofre uma redução gradual, em tempos muito longos.

Observa-se que a curva correspondente a 900°C não apresenta todas estas etapas nem ocorre, a esta temperatura, a formação de uma quantidade significativa de carboneto.

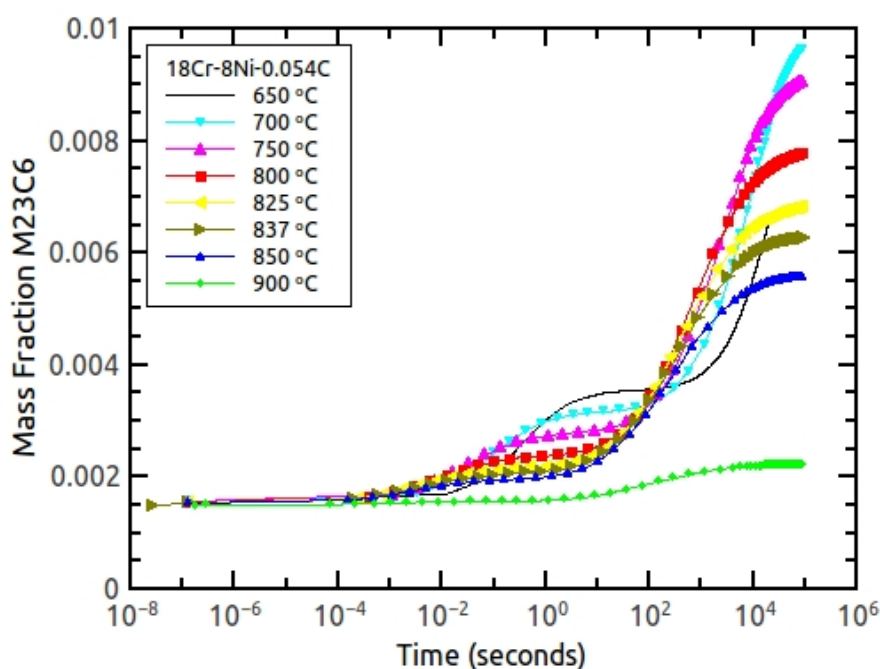


Figura 1. Fração em massa de carboneto $M_{23}C_6$ formado em função do tempo para temperaturas de tratamento isotérmico. Atentar para a escala logarítmica no eixo do tempo.

A Figura 2 apresenta o diagrama experimental STT (sensitização-tempo-temperatura) para um aço 18Cr-8Ni-0,054C⁽⁴⁾ superposto aos pontos correspondentes a precipitação calculada pelo modelo de 0,2% e 0,5% em massa de $M_{23}C_6$. Estes pontos correspondem às regiões de menor e maior taxa de formação de carbonetos, respectivamente. Observa-se que para temperaturas abaixo de 800°C, o tempo determinado para a precipitação de 0,5% de $M_{23}C_6$ descreve bastante bem o resultado experimental. Por outro lado, para temperaturas acima de 800°C, os pontos relativos a precipitação de 0,2% $M_{23}C_6$ ocorrem pouco antes da curva experimental de sensitização. Estes resultados mostram que somente o conhecimento da fração de carboneto precipitada pode não ser suficiente para determinar o começo do processo de sensitização.

Grujicic e Tangrila⁽³⁾ propuseram a necessidade de se obter uma zona de depleção de Cr com certa espessura ao redor dos carbonetos para que a sensitização ocorra. Eles calcularam o tempo para a espessura da região em que a composição de cromo ficava abaixo de 12% alcançar aproximadamente a 35 nm. A Figura 3 mostra a evolução da composição de cromo na austenita adjacente à interface do carboneto. A primeira observação marcante, nesta figura, é que a concentração de cromo é muito pequena logo no momento da formação do carboneto, mas aumenta com o tempo. O segundo resultado muito interessante é que a concentração do cromo nunca é menor que 12% para tratamentos térmicos efetuados acima de 800°C, apesar destes aços apresentarem sensitização quando tratados a esta temperatura.

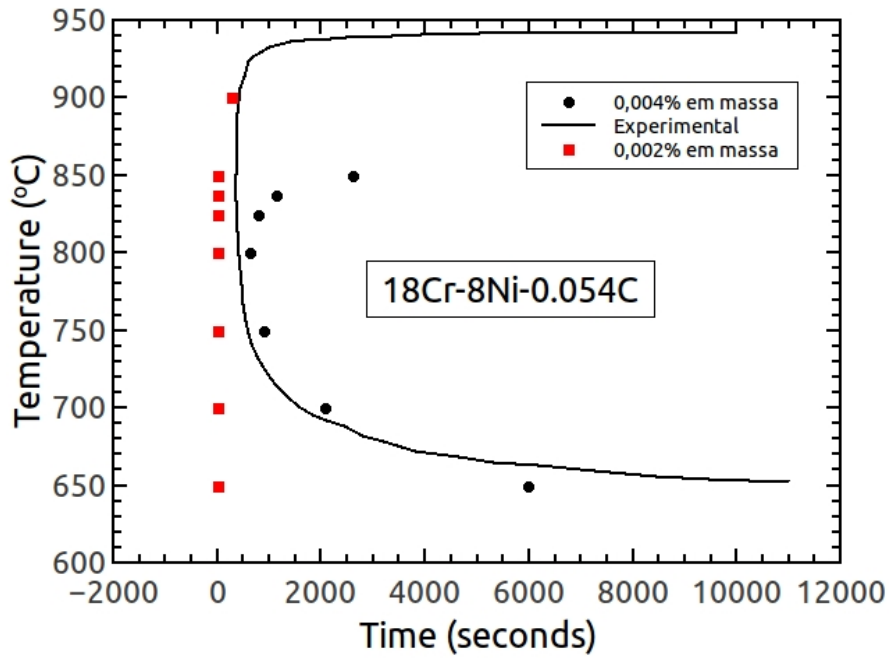


Figura 2. Curva de sensitização tempo-temperatura de um aço inoxidável austenítico 18Cr-8Ni-0,054C.⁽⁴⁾

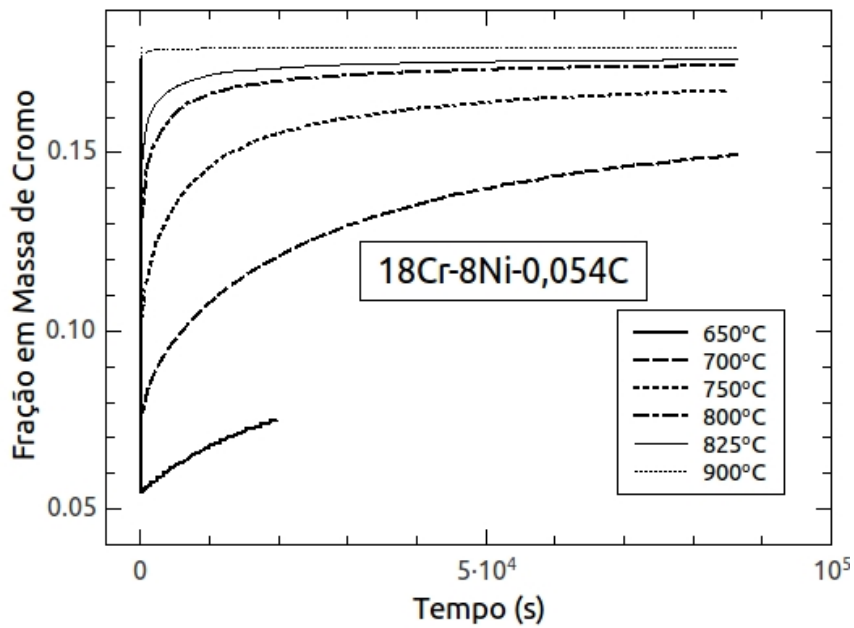


Figura 3. Variação da concentração de cromo presente na matriz austenítica na interface carboneto/matriz em função do tempo para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

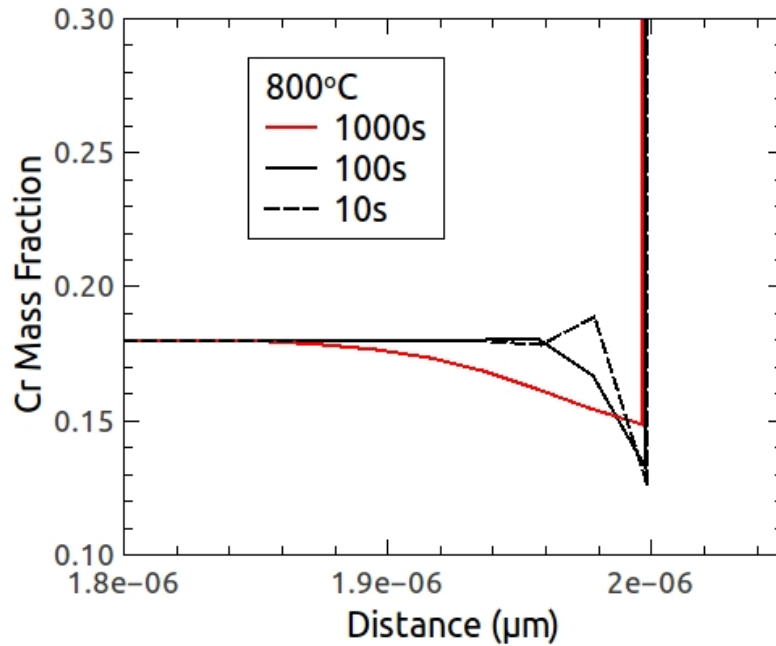


Figura 4. Perfil da concentração de cromo na vizinhança do carboneto $M_{23}C_6$.

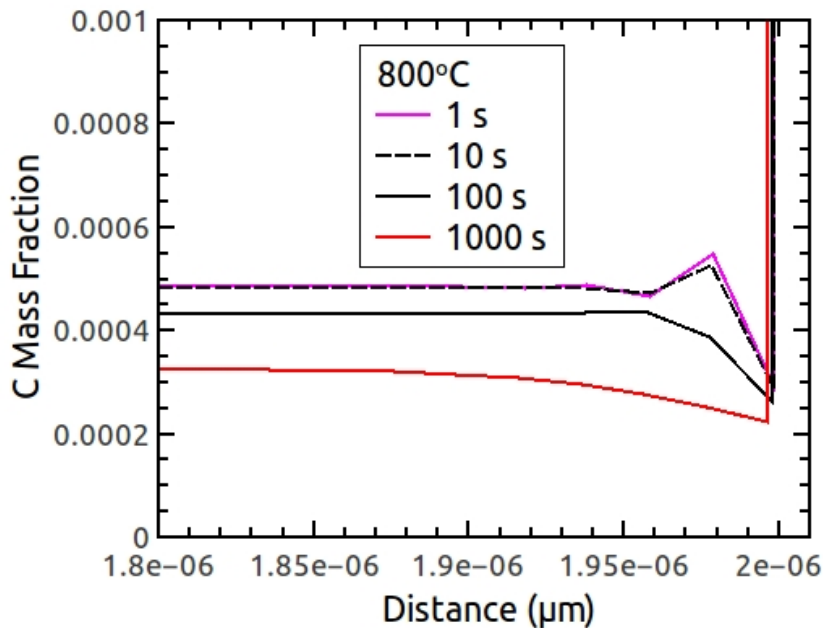


Figura 5. Perfil da concentração de carbono na vizinhança do carboneto $M_{23}C_6$.

As Figuras 4 e 5 permitem compreender melhor o processo difusional na vizinhança do carboneto. Observa-se que nos instantes iniciais a concentração de cromo fica abaixo de 12% na interface, mas para tempos longos, a concentração de cromo fica acima de 15%. Convém também notar que a espessura em que a concentração de cromo está abaixo de 18% chega a 100 nm nesta temperatura. No entanto, para distâncias maiores, a concentração do cromo não sofre mudanças. Por outro lado, o perfil do carbono mostra variações em toda a célula de difusão, ainda que não fique homogêneo e tenha variações significativas na região próxima da interface do carboneto, contrariando uma das premissas de Grujicic e Tangrila.⁽³⁾ A Figura 6 mostra a composição do cromo na matriz próxima ao carboneto nas condições de

tempo e temperatura correspondentes ao diagrama de sensibilização experimental. Não é possível discernir nenhuma característica marcante e coincidente para as três condições empregadas. Estes resultados mostram novamente que a concentração de cromo por si, não é suficiente para explicar o processo de sensibilização, entretanto, a espessura em que existe alguma depleção da concentração de cromo deve ser um fator importante.⁽⁵⁾

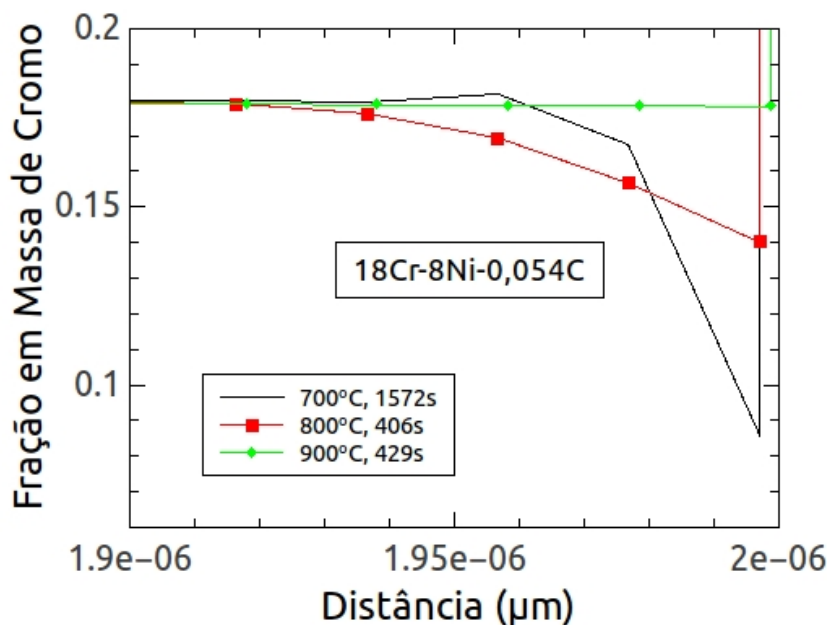


Figura 6. Perfil da composição do cromo na região vizinha ao carboneto precipitado em três condições de sensibilização apresentadas na Figura 2.

4 CONCLUSÕES

Os modelos de difusão acoplados a termodinâmica computacional oferecem importante potencial para o cálculo da cinética de precipitação de carbonetos de cromo em aços inoxidáveis. Esta precipitação é uma das variáveis críticas na ocorrência dos fenômenos tecnológicos de sensibilização destes aços. Entretanto, apenas o conhecimento da fração volumétrica de carboneto precipitada não é suficiente para prever a ocorrência ou não da sensibilização, como mostram as comparações dos resultados do modelamento com dados experimentalmente obtidos. Esta diferença está ligada, possivelmente, a importância que a espessura da camada da matriz empobrecida em cromo tem, também sobre o fenômeno. Embora um modelo que quantifique a espessura da camada empobrecida abaixo de 12% de cromo possa ser desenvolvido diretamente dos cálculos apresentados, a observação de que é observada sensibilização mesmo em situações em que o modelo não apresenta regiões empobrecidas abaixo de 12% de cromo indica que é necessária uma melhor compreensão de todos os parâmetros que influenciam na observação da sensibilização para que se possa realizar previsões mais exatas. Entretanto, o ajuste satisfatório das previsões baseadas em fração volumétrica de carbonetos, a temperaturas moderadamente elevadas é encorajador quanto ao potencial de aplicação deste modelo simples a ocorrência de sensibilização durante a utilização de componentes de aços austeníticos a estas temperaturas.

Agradecimentos

RRA agradece o apoio do CNPq e da Faperj.

REFERÊNCIAS

- 1 Tedmon, C.S., Vermilyea, D.A. and Rosolowski, J.H. 1971. Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel. *Journal of The Electrochemical Society*. 118, 2 (1971), 192.
- 2 Fullman, R. 1982. A thermodynamic model of the effects of composition on the susceptibility of austenitic stainless steels to intergranular stress corrosion cracking. *Acta Metallurgica*. 30, (1982), 1407-1415.
- 3 Grujicic, M. and Tangrila, S. 1991. Thermodynamic and kinetic analyses of time-temperature-sensitization diagrams in austenitic stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*. 142, 2 (Aug. 1991), 255-259.
- 4 Suzuki, K., Sato, I., Tsukada, H., Kusuhashi, M., Ohnishi, K. Large diameter stainless disk forgings for reactor pressure vessel core internal, *Metaux- Corrosion Industrie*, 56, 669 (1981), 184-195.
- 5 Devine, T.M., The mechanism of sensitization of austenitic stainless steel, *Corrosion Science*, 30, 2-3 (1990), 135-151.