

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Correlação entre a fração superficial e volumétrica de fase sigma por metalografia quantitativa e simulações computacionais.

AUTORES:

Hudson Loch Haskel¹, Pedro Hiroyuki Nishi Malheiro¹, Luciana Schmidlin Sanches¹, Haroldo de Araújo Ponte¹

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

Correlação entre a fração superficial e volumétrica de fase sigma por metalografia quantitativa e simulações computacionais.

Abstract

Duplex stainless steels used widely in the oil industry due to the best combination of mechanical strength and corrosion when compared to austenitic stainless steels. However during the welding process or components operating in certain temperature ranges may occur metallurgical changes in the steel microstructure, and the consequent loss of properties, these metallurgical changes concern the precipitation of intermetallic phases. Thus, not only understand the precipitation of intermetallic phases as well as monitor them are extremely important classes of procedures for duplex stainless steels. Electrochemical techniques such as linear voltammetry and Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (DL-EPR) techniques also could be applied as alternative non-destructive testings. These are surface analysis techniques, then, for results validation typically use comparisons between surface fractions of sigma phase obtained by quantitative metallography. Then, arises a problem from the fact that the precipitation of sigma phase in the material structure takes place volumetrically and data obtained by mechanical tests show that for levels of approximately 2% of sigma phase the material structure became weakened by the presence of this phase. Therefore, a correlation between the surface fraction obtained by quantitative metallography and the volume fraction was need. Thus, the aim of this study was to use computer simulations to correlate, quantitatively, the volumetric fraction of sigma phase with the superficial quantitative metallography and oxidation charges obtained by linear voltammetry. Computer simulations was conducted through Thermocalc and DICTRA software, in which the first concerns the consideration of the thermodynamics involved in the phase transformations, and the second takes into account the diffusion aspect involved. A comparison, between results obtained by quantitative metallography, was also considered for correlating amounts of sigma phase with charge densities obtained by linear voltammetry technique. Preliminary results obtained in specimens treated at different times, lower than 3600 seconds, show a good correlation between the anodic charge density and the surface fraction of sigma phase.

Introdução

Os aços inoxidáveis apresentam teor de cromo livre na matriz superior a 11% e possuem a capacidade de formar uma película superficial aderente, não porosa e auto regenerativa, chamada de película passiva, a qual é decorrente da reação do oxigênio com a atmosfera. Quando o filme de óxido é rompido localmente, a superfície do aço fica exposta tornando-o passivo à corrosão. (1,2) Além disso, existe uma série de variáveis metalúrgicas que podem influenciar na quebra da passividade dos aços inoxidáveis levando a ocorrência de corrosão localizada. Entre elas, pode-se destacar a ocorrência de fases precipitadas, interfaces, zonas empobrecidas em cromo e inclusões não metálicas.

O aço inoxidável duplex possui uma microestrutura formada pelo balanço entre ferrita e austenita, com frações volumétricas de aproximadamente 50% de cada fase, sendo amplamente utilizados nas indústrias químicas, nuclear e do petróleo devido a sua alta resistência mecânica e excelente resistência à corrosão localizada, como é o caso da corrosão sob tensão, corrosão intergranular e por pite. (3)

O diagrama de fases Pseudobinário Fe-Cr-Ni mostrado na figura 1, pode ser entendido como um guia do comportamento metalúrgico na solidificação dos aços duplex, onde estão destacadas regiões de composição química que levam a obtenção de uma estrutura duplex juntamente com as faixas de temperatura onde pode ocorrer a formação de fases intermetálicas.

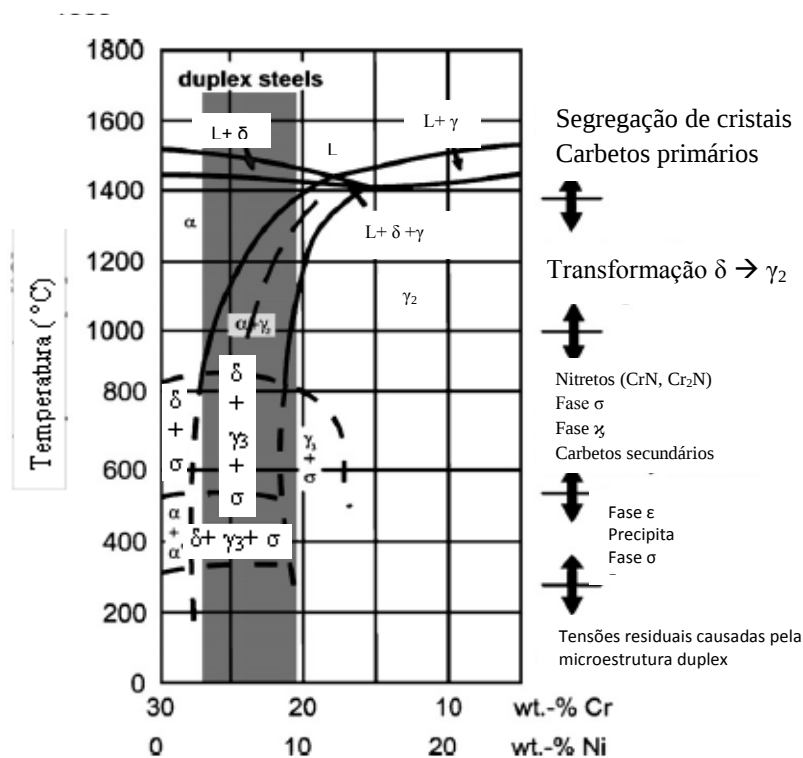


Figura 1: Diagrama Pseudobinário Ferro, Níquel, Cromo. Fonte: Adaptado de: Pohl, M.; Storz, O.; et al. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Materials Characterization, v. 58, n. 1, p. 65–71, 2007.

As fases secundárias são compostas por precipitados intermetálicos, não magnéticos, que tendem a reduzir as propriedades mecânicas (menor tenacidade e ductilidade e aumento da dureza) e anticorrosivas do material. As fases que mais deterioram tais propriedades são as intermetálicas, ricas em cromo e molibdênio, visto que em sua formação removem quantidades significantes destes elementos na matriz. Entre estas fases, a fase sigma tem sido estudada ao longo do tempo por um grande número de pesquisadores, de forma que seus efeitos deletérios sobre as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis já são bastante conhecidos. (4, 5, 6)

As técnicas metalográficas (ensaios destrutivos) são frequentemente empregadas para quantificar a presença de fase sigma e validar as técnicas eletroquímicas que são utilizadas como alternativas não destrutivas de ensaio. No entanto, a precipitação ocorre de forma volumétrica na estrutura do material e desta forma, faz-se necessário um estudo detalhado das relações entre a quantidade superficial e volumétrica de precipitados de sigma na estrutura do material e das respostas eletroquímicas obtidas nas diferentes seções do material.

Metodologia

Para gerar um gradiente de concentração de fase sigma, as amostras do aço inoxidável duplex UNS S31803 foram submetidos ao tratamento térmico de envelhecimento na temperatura de 870 °C, variando o tempo de exposição conforme mostrado na tabela 1.

Tabela 1: condições de tratamento térmico do aço inoxidável duplex UNS S31803

AMOSTRAS	TRATAMENTO TÉRMICO
AMOSTRA 1	SOLUBILIZAÇÃO A 1050 °C
AMOSTRA 2	870°C – 300 s
AMOSTRA 3	870°C – 600 s
AMOSTRA 4	870 °C 900 s
AMOSTRA 5	870 °C – 1200 s
AMOSTRA 6	870 °C – 1500 s
AMOSTRA 7	870 °C – 1800 s
AMOSTRA 8	870 °C – 3600 s

As amostras para análise metalográficas foram embutidas em baquelite, lixadas até a granulometria de até #1200, polidas em solução de alumina e atacadas eletroliticamente com KOH em 2 V durante 60 s. O emprego do KOH explica-se pelo fato deste eletrólito ser amplamente conhecido na literatura por revelar seletivamente a fase sigma. (7)

A técnica eletroquímica utilizada neste trabalho para identificar a presença de fase sigma no aço inoxidável, foi realizada com a utilização uma célula eletrolítica de três eletrodos; sendo eles, o eletrodo de trabalho com área de exposição de $5.41 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, como contra eletrodo o fio de platina e como eletrodo de referência o calomelano saturado.

As amostras para voltametria linear foram retiradas de modo a possibilitar a obtenção de um perfil voltamétrico diferentes seções do aço UNS S 31803, para isto, foram realizados cortes na amostra 5 (20 minutos de tratamento térmico), conforme o esquema mostrado na figura 2:

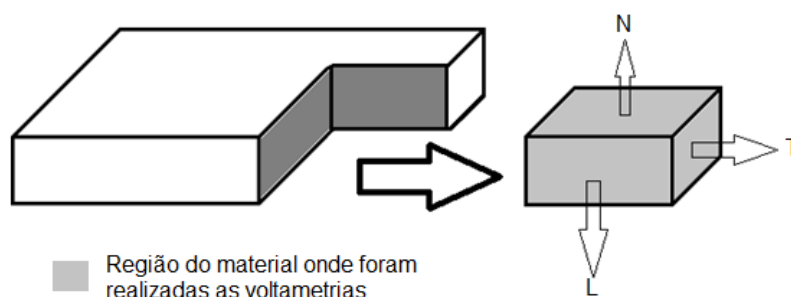


Figura 2: Representação esquemática dos locais onde foram retirados corpos de prova para a realização de voltametria linear

Resultados e Discussão

A vista tridimensional da microestrutura da amostra 5 (20 minutos de tratamento térmico) é mostrada na figura 3, onde é possível observar a diferença na morfologia dos precipitados de fase sigma em relação à direção normal (ou de superfície), longitudinal e transversal. Nota-se que os precipitados na direção transversal são mais refinados e homogeneamente dispersos em relação as demais direções. Estes dados apontam para a necessidade de um estudo mais detalhado sobre a natureza volumétrica desta fase e das respostas obtidas em ensaios eletroquímicos, tais como a voltametria linear, técnica a qual esta sendo implementada para a detecção de fase sigma.

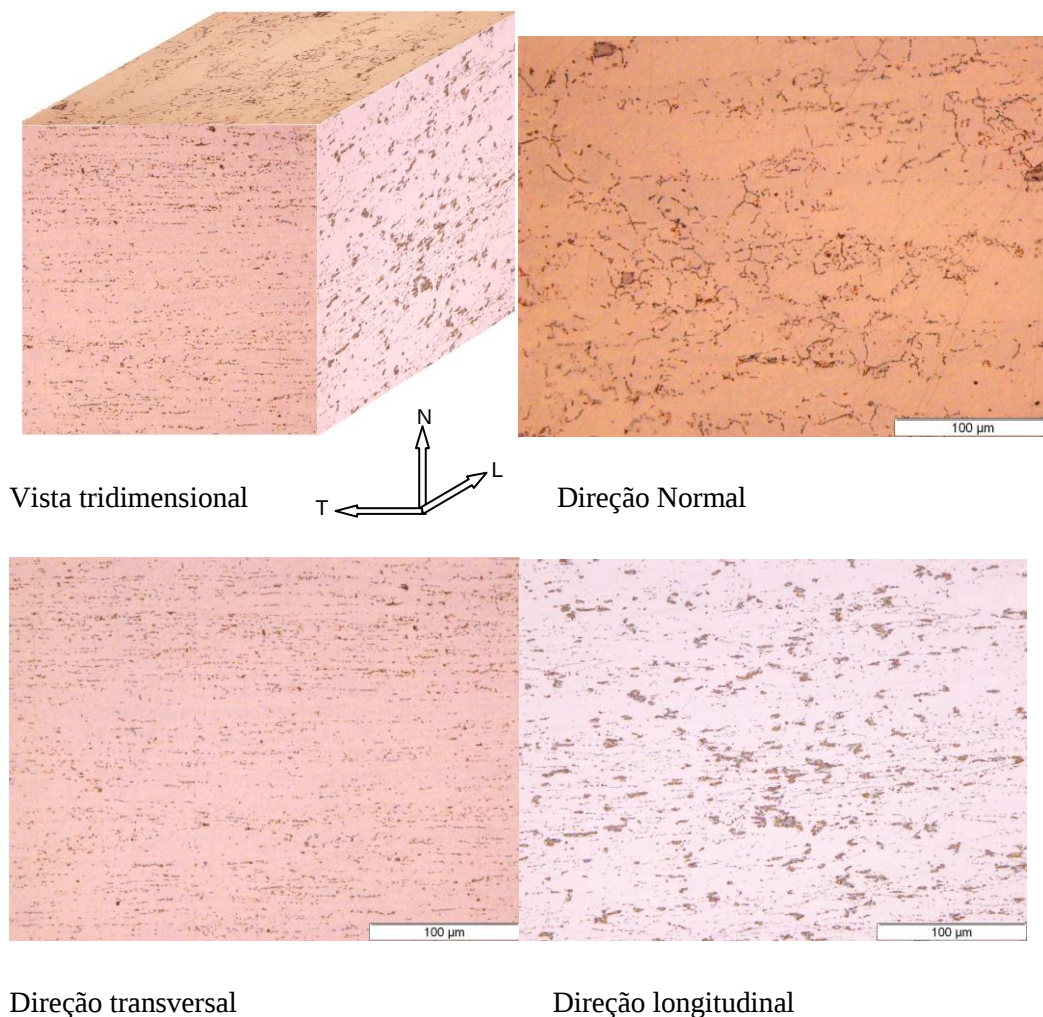


Figura 3: Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 (Amostra 5, 20 minutos de tratamento térmico)

As amostras utilizadas no presente trabalho foram submetidas a técnica de metalografia quantitativa, na parte superficial da amostra, os resultados obtidos estão mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Quantidade superficial de precipitados de fase sigma obtidos por metalografia quantitativa.

Amostra	Tempo de tratamento térmico	% em área precipitada
01	Solubilização a 1050°C	0.00
02	5 min.	0.00
03	10 min.	0.2 ± 0.0
04	15 min.	0.9 ± 0.1
05	20 min.	4.1 ± 0.2
06	25 min.	4.9 ± 0.2
07	30 min.	6.3 ± 0.9
08	60 min.	14.2 ± 0.1

Visando relacionar a quantidade superficial de precipitados de fase sigma com a fração volumétrica foram realizadas simulações através dos softwares *ThermoCalc®* e *Dictra*, na temperatura, na composição química e no tempo de tratamento térmico especificado. O software *ThermoCalc* tem sido amplamente utilizado para predizer as fases em equilíbrio no aço inoxidável com boa aceitação. (8, 9, 10) No entanto, nenhum destes softwares permite levar em consideração a taxa de nucleação de fase sigma e, assim, para a obtenção do crescimento e da fração volumétrica, utiliza-

se uma célula de fase sigma e obtém-se o crescimento através da difusão dos elementos de liga e, então, a fração volumétrica pode ser calculada.

Para que se possa realizar a modelagem da fração volumétrica de fase sigma como função do tempo e temperatura é necessário levar em consideração fatores termodinâmicos e cinéticos. Sendo os primeiros levado em consideração com a utilização do software *Thermocalc* e os segundos pelo software *Dictra* (*DIffusion Controlled TRAnsformations*).

Para realizar esta simulação, foram utilizadas as bases de dados TCFE7 e MOBFE2 e considerado os principais elementos de liga do aço UNS S31803. Com a utilização das bases de dados do *Thermocalc*, a composição da ferrita na temperatura de 870°C foi avaliada levando em consideração a composição química do aço em questão. Simulações isotérmicas foram rodadas pelo *Dictra* com uma célula de 10 μm . A figura 5 mostra o resultado obtido.

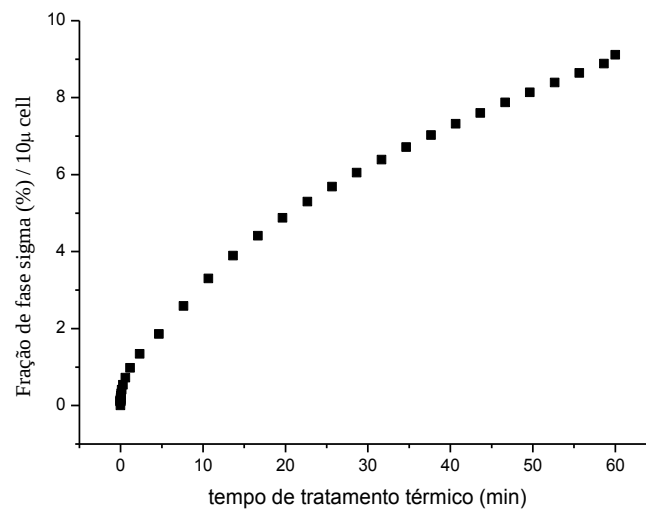


Figura 4: Fração de fase sigma como função do tempo de tratamento térmico para o aço UNS S 31803

Em comparação com os dados obtidos por metalografia quantitativa é possível notar uma discrepância no tempo de 10 minutos, onde os dados de metalografia indicam que a fração superficial de sigma precipitada é em torno de 0.2% enquanto que a simulação fornece 2%. Estes resultados são explicados pelo fato que em tempos de até 10 minutos de tratamento térmico em temperaturas próximas a 870°C, pode ocorrer um período de incubação, onde ocorre o reequilíbrio entre as fases ferrita e austenita, com diminuição da fração de ferrita e aumento de austenita. Como simulações levam em consideração apenas o crescimento de sigma a partir da ferrita é plausível esperar tal diferença entre as quantidades obtidas pelos dois métodos. (11)

No entanto, esta discrepância tende a diminuir com o aumento do tempo de tratamento térmico, como pode ser notado para os tempos de 20, 25 e 30 minutos nos quais as medidas de metalografia indicam para o respectivo tempo as frações superficiais de 4.1, 4.9 e 6.3 enquanto que a simulação indica que a fração volumétrica é em torno de 4.2, 5 e 6 respectivamente, evidenciando que existe uma boa correlação entre a fração superficial obtida por metalografia quantitativa e a fração volumétrica de fase sigma presente no material.

Contudo, uma notável diferença foi obtida para o tempo de tratamento térmico de 60 minutos, onde a fração obtida por metalografia quantitativa é 14.2% e a simulação computacional indica menos de 10%. Esta diferença pode estar relacionada ao fato da simulação levar em consideração o

crescimento de sigma somente a partir da ferrita, visto que neste tempo de tratamento térmico também pode estar ocorrendo a precipitação a partir da austenita, levando a um valor menor da fração volumétrica de fase sigma. (11)

A técnica de voltametria linear vem sendo estudada para possibilitar a quantificação de fases secundárias nos aços inoxidáveis duplex. Por ser uma técnica superficial de análise, faz-se necessário investigar se diferentes seções do material irão fornecer a mesma resposta eletroquímica. Os voltamogramas do aço inoxidável duplex UNS S31803 são apresentados na figura 5, estas curvas correspondem a representação de um total de 4 medidas para cada plano de amostra do aço. É possível observar que não há uma mudança significativa no perfil voltamétrico nas diferentes seções do aço inoxidável duplex de modo que as medidas superficiais podem ser consideradas representativas da estrutura do material como um todo.

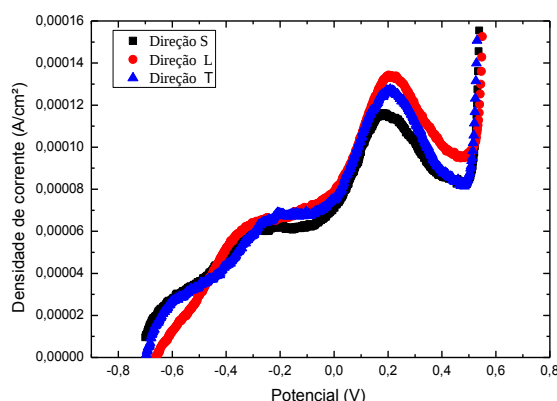


Figura 5: Voltamogramas do aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução de KOH 0.5 molar

Conclusões

Observou-se uma diferença na morfologia dos precipitados de fase sigma nos diferentes planos da estrutura do aço.

A fração superficial de fase sigma obtida por metalografia quantitativa ficou próxima, dentro de certos intervalos, da fração volumétrica obtida pelas simulações computacionais. Nos intervalos onde não houve uma boa aproximação dos valores obtidos foi possível explicar as diferenças em termos de fatos contidos na literatura.

Obteve-se uma resposta eletroquímica semelhante em cada uma das seções do material em que foram realizadas as voltametrias, de modo que estas análises, comumente realizadas na seção superficial do aço, podem ser consideradas representativas da estrutura como um todo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Apoio ao Desenvolvimento Pessoal – CAPES pela concessão da bolsa de estudos e ao Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural da UFPR-PRH 24 pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- (1) MONYPENNY, J.H.G. Stainless steels in Industry. 3. Ed. London : Chapman &Hall LTD, 1951.

- (2) A.J. SEDRICKS, Corrosion of Stainless Steels, 2. Ed. New York: John Wiley and Sons, 1996, p. 47–74.
- (3) SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L, Revista escola de Minas. v. 60, n. 1, p. 175–181, 2007.
- (4) BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; ET AL. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. Materials Characterization, v. 59, n. 4, p. 447–453, 2008.
- (5) VITEK, M.J.; DAVID, S.A. The sigma phase transformation in austenitic stainless steel. Welding Research Supplement. P. 106s–111s. 1986.
- (6) WENG, K.; CHEN, H.; et al. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 379, n. 1-2, p. 119–132, 2004.
- (7) CHAN, K.W.; TJONG, S.C. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. **Materials** v.7, p. 5268–5304, 2014.
- (8) ELMER, J.W.; PALMER, T. A.; ET AL. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering: A**, v. 459, n. 1-2, p. 151–155, 2007.
- (9) LI, X.; MIODOWNIK, A.P.; SAUNDERS, N. Modelling of materials properties in duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 18, p. 861-868, 2002.
- (10) KIM, Y.; CHUMBLEY, L.S.; et al. Determination of isothermal transformation diagrams for sigma-phase formation in cast duplex stainless steels CD3MN and CD3MWCuN, **Metallurgical and materials transactions**. v. 35A, p. 3377-3386, 2004.
- (11) CALUSCIO, D.S.D. Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C. 2013: 303f. 2013. Tese (doutorado)-Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Materiais e processos de Fabricação. Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA. São José dos Campos