FLAVIO PEREIRA DE MORAES

Microestrutura e propriedades de um tubo de aço inoxidável austenítico AISI 316L após 100.700 horas de exposição a 640 °C

São Paulo

2020

FLAVIO PEREIRA DE MORAES

Microestrutura e propriedades de um tubo de aço inoxidável austenítico AISI 316L após 100.700 horas de exposição a 640 °C

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 07 de Julho de 2020

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Moraes, Flavio Pereira de
Microestrutura e propriedades de um tubo de aço inoxidável austenítico AISI 316L após 100.700 horas de exposição a 640 °C / F. P. Moraes -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
53 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aço inoxidável austenítico I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Este trabalho é dedicado aos bons amigos que estiveram comigo na campanha de julho-novembro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha, pela orientação atenciosa e dedicada.

Aos engenheiros Sandro Francisco Alves Junior e Andrei Marx Ferreira pela valorosa ajuda com os difratogramas de raios X.

Ao técnico Felipe Gasparini Mazetto pela preparação cuidadosa das amostras metalográficas para microscopia.

Á Suellen Cristhine Cardoso Alves e ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo PMT-USP.

Aos engenheiros Cleiton Buss, Ricardo Vendrame, Jarbas Fagundes, Natalia Fedumenti, Rebeca Queiroz, Rodrigo Morais, Wanderley Meireles e André Beim por compartilhar do entusiasmo em compreender o comportamento dos materiais de engenharia.

Aos PH's e técnicos do serviço próprio de inspeção de equipamentos SPIE da Braskem Q3, assim como Antônio Carlos Ribeiro, Marco Aurélio Dantas, Leandro Pigatti e Amílcar Sales por manter um ambiente propício e desafiador para o exercício da engenharia de integridade de equipamentos.

Ao meu pai, pelo exemplo, minha mãe, irmãos e cunhado/a pelo suporte, e à querida Cyntia por compreender minhas ausências.

À Josiane Correia, Dr. Heber Salvador de Castro Ribeiro, Dr.Victor Hugo Fonseca de Jesus, Natali Macedo, Dr. Silvio Melo e aos demais exímios profissionais do Hospital AC Camargo.

À vó Giselda, especialmente.

Aos meus filhos e sobrinhas, Marcel, Caio, Bianca e Julia.

RESUMO

O aço inoxidável austenítico AISI 316L é empregado na indústria petroquímica na fabricação de tubulações de processo e em vasos de pressão. Esta escolha se deve a boa combinação de propriedades, tais como resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade, entretanto, quando submetidos a campanhas prolongadas em alta temperatura ocorrem alterações microestruturais que impactam diretamente no desempenho do componente, e portanto, torna-se de fundamental importância o conhecimento das alterações microestruturais ocorridas em serviço e seus efeitos nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço. No presente trabalho, foram analisadas amostras de um tubo soldado de aço inoxidável austenítico AISI 316L com diâmetro nominal de 8 polegadas exposto por cerca de 100.700 horas a 640 ºC, em um reator de uma planta petroquímica. As modificações na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão foram investigadas com várias técnicas complementares tais como microscopia óptica e eletrônica de varredura (com microanálise química das fases por dispersão de energia), difração de raios X, ensaios mecânicos de dureza Vickers, de tração e de impacto (Charpy), e ensaios de corrosão para verificação de sensitização (Prática “A”, ASTM A262). Intensa precipitação da fase sigma (σ) ocorreu nos contornos de grão e praticamente toda a ferrita delta (δ), inicialmente presente no interior dos grãos, desapareceu, dando origem à fase sigma. Também existem fortes indícios da presença de $M_{23}C_6$ e fase de laves Fe_2Mo (η) principalmente no interior dos grãos. A precipitação causou aumento na dureza, nos limites de escoamento e de resistência e diminuição na ductilidade, na tenacidade e na resistência à corrosão intergranular. Tratamento térmico de solubilização realizado a 1050 ºC com duração de 120 minutos foi suficiente para dissolver os precipitados e reconstituir completamente a microestrutura austenítica.

Palavras chave: AISI 316L; Microestrutura; Propriedades mecânicas; Corrosão.

ABSTRACT

AISI 316L austenitic stainless steel is used in the petrochemical industry in the manufacture of process pipes and pressure vessels. This choice is due to the good combination of properties, such as corrosion and oxidation resistance, hot mechanical strength, workability and weldability. However, when subjected to prolonged high temperature campaigns microstructural changes occur that directly affect the performance of the component, and therefore, it becomes of fundamental importance the knowledge of the microstructural changes occurred in service and its effects on the mechanical properties and corrosion resistance of the steel. In the present work, a welded pipe of AISI 316L austenitic stainless steel with nominal diameter of 8 inches exposed for about 100,700 hours at 640 °C in a reactor of a petrochemical plant was analyzed. Modifications in microstructure, mechanical properties and corrosion resistance have been investigated with various complementary techniques such as optical and scanning electron microscopy (with energy dispersive X-ray spectroscopy), X-ray diffraction, Vickers hardness, tension and impact (Charpy) mechanical tests and for corrosion test to check susceptibility to intergranular attack (Practice “A”, ASTM A262). Intense precipitation of sigma phase occurred at the austenitic grain boundaries and practically all delta ferrite (δ), initially present in the interior of the grains, vanished giving origin to sigma phase. There are also some strong indications of the presence of $M_{23}C_6$ and Laves phase Fe_2Mo (η) mainly in the interior of the grains. Precipitation caused increased hardness, yield strength and ultimate tensile strength (UTS), and decreased ductility, toughness and intergranular corrosion resistance. Solution annealing heat treatment performed at 1050 ºC lasting 120 minutes was sufficient to dissolve the precipitates and completely reconstitute the austenitic microstructure.

Keywords: AISI 316; Microstructure; Mechanical properties; Corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Comparação geral da resistência mecânica em alta temperatura dos aços inoxidáveis austeníticos, martensíticos, ferríticos e aços carbono não ligados [3]. 8

Figura 2: Resistência à ruptura em fluência em 10.000 horas para diferentes tipos de aço [3]. 9

Figura 3: Diagrama binário Fe-Cr, reproduzido na referência [5]. 12

Figura 4: Diagrama ternário Fe-Cr-Ni, reproduzido na referência [5]. 13

Figura 5: Corte isotérmico a 650°C do diagrama ternário Fe-Cr-Mo, reproduzido na referência [5.]..... 13

Figura 6: Influência da temperatura e do teor de níquel na solubilidade do carboneto $M_{23}C_6$, reproduzido da referência [5] 14

Figura 7: Diagrama energia livre versus composição para a formação de fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos contendo ferrita delta [14]. 15

Figura 8: Diagrama TTP (superior) do aço inoxidável austenítico da série 316L solubilizado à 1090 °C e à 1260°C e a evolução da quantidade das fases (inferior) a 815 ºC para solubilização realizada a 1260 ºC [7]. 17

Figura 9: Diagrama esquemático das reações de fases durante envelhecimento do AISI 316L(N) a 550 e 600 °C [17]. 19

Figura 10: Curva TTS: Tempo-Temperatura-Sensitização para o aço 316L [18]. 21

Figura 11: Evolução do perfil da concentração de cromo na vizinhança do contorno de grão austenitico envelhecido à 650 °C em aço AISI 316L [18]. 22

Figura 12a: Corte transversal de tubo de aço inoxidável austenítico 316 utilizado em trocador de calor na indústria petroquímica. 23

Figura 12b: Resultado do ensaio prática A ASTM A262 do material do tubo da figura anterior evidenciando a suscetibilidade à corrosão intergranular.....23

Figura 13: Curvas de fluência para o aço AISI 316L(N) [4]. 25

Figura 14: Diagrama de Shaeffler mostrando o ponto de composição química do aço em estudo Cr_{eq} = 19,77% Ni_{eq} = 13,96% [5]. 30

Figura 15: Micrografia obtida com MEV usando elétrons retroespalhados em amostra sem ataque extraída do tubo após exposição de 100.700 horas a 640 ºC. 34

Figura 16: Micrografia óptica após ataque com Villela do tubo após exposição de 100.700 horas a 640ºC..... 35

Figura 17: Micrografia obtida com MEV com elétrons secundários após ataque com Villela do tubo após exposição de 100.700 horas a 640ºC..... 35

Figura 18: Espectro de energia dispersiva (Intensidade em contagens por segundo *versus* energia em keV) de uma partícula de fase sigma. 36

Figura 19: Difratograma de raios X obtido em superfície polida e utilizando radiação CuKα1. 37

Figura 20: Diagrama TTT experimental do aço 316L, adaptado de [44] 38

Figura 21: Visão geral da fratura do corpo de prova Charpy observada no MEV com eletrons secundários. 41

Figura 22: Detalhe da fratura dos corpos de prova Charpy observada ao MEV com elétrons secundários, mostrando a presença de alvéolos (“dimples). 41

Figura 23: Detalhe da fratura dos corpos de prova Charpy observada ao MEV com elétrons secundários, mostrando a presença de fase sigma nos contornos de grão. 42

Figura 24: Superfície atacada durante o ensaio da prática “A”, observada por microscopia óptica..... 43

Figura 25: Superfície atacada durante o ensaio da prática “A”, observada no MEV. 43

Figura 26: Detalhe da figura anterior (Figura 24) com maior aumento. 44

Figura 27a: Microestrutura do material solubilizado à 1200 °C por 2 horas. ... 46

Figura 27b: Microestrutura do material solubilizado à 1050 °C por 2 horas. ... 46

Figura 28: Difratograma de raios X realizado em superfície polida e utilizando radiação CuKα1 da amostra solubilizada à 1050 °C por 120 minutos. 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química (% em massa) do tubo e a especificação. 27

Tabela 2. Fatores do material para cálculo do parâmetro de Larson Miller, Tabela 10B.2 da referência [40] 33

Tabela 3. Vida em fluência e fator de uso do material com 100.700 horas de trabalho a 640 °C. 33

Tabela 4. Composição química (% massa) de partícula encontrada em contorno de grão em comparação com resultados da literatura [43]. 38

Tabela 6. Resultados de ensaios de impacto, de tração e de dureza realizados em amostras do tubo de AISI 316L após exposição a 640ºC e valores típicos para a condição solubilizada do mesmo aço. 39

Tabela 5. Tabela 7. Parâmetros de tratamento térmico e resultado em termos de dureza e tamanho de grão 45

SUMÁRIO

RESUMO 1

ABSTRACT 2

LISTA DE ILUSTRAÇÕES 3

LISTA DE TABELAS 5

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO 8

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 11

2.1 Diagramas de fase 11

2.2 Mobilidade atômica e locais preferenciais de precipitação 14

2.3 Evolução da microestrutura durante o envelhecimento ou serviço 16

2.4 Corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos 19

2.4.1 Sensitização e corrosão intergranular 20

2.4.2 Corrosão sob tensão 24

2.5 Falhas sob condições de fluência 24

2.6 Dissolução de precipitados durante o tratamento térmico de solubilização 25

3 MATERIAIS E MÉTODOS 27

3.1 Material e tratamentos térmicos 27

3.2 Técnicas de caracterização microestrutural 27

3.3 Ensaios mecânicos 28

3.4 Ensaios de corrosão 28

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 29

4.1 Considerações preliminares 29

4.2 Verificação da possibilidade de deformação plástica por fluência 31

4.3 Caracterização microestrutural do tubo 34

4.4 Ensaios mecânicos de tração, impacto e dureza 39

4.5 Análises das fraturas dos corpos de prova Charpy 40

4.6 Resistência à corrosão intergranular (Prática “A”) 42

4.7 Tratamento térmico de solubilização 45

5 CONCLUSÕES 48

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 49

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 50

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

Os aços inoxidáveis desempenham um papel muito importante no mundo moderno e é até difícil imaginar a existência de vários segmentos industriais, tais como as indústrias química, petroquímica, alimentícia e nuclear, sem aços inoxidáveis [1]. Dentre os diversos grupos de aços inoxidáveis, os austeníticos são os mais utilizados e representam cerca de 2/3 da produção total de inoxidáveis, e, juntamente com as ligas de níquel, possuem as melhores combinações de resistência à corrosão e resistência mecânica em alta temperaturas entre todos os grupos de ligas [2]. Na Figura 1 pode ser observada a melhor performance em fluência dos aços inoxidáveis austeníticos em relação aos inoxidáveis ferríticos e martensíticos e aos aços carbono, enquanto na figura 2 observa-se a superioridade do inoxidável austenítico grau 316 quando comparado com os demais graus austeníticos, resultado principalmente da adição de molibdênio como elemento de liga [3].

Figura 1: Comparação geral da resistência mecânica em alta temperatura dos aços inoxidáveis austeníticos, martensíticos, ferríticos e aços carbono não ligados, adaptado de [3].

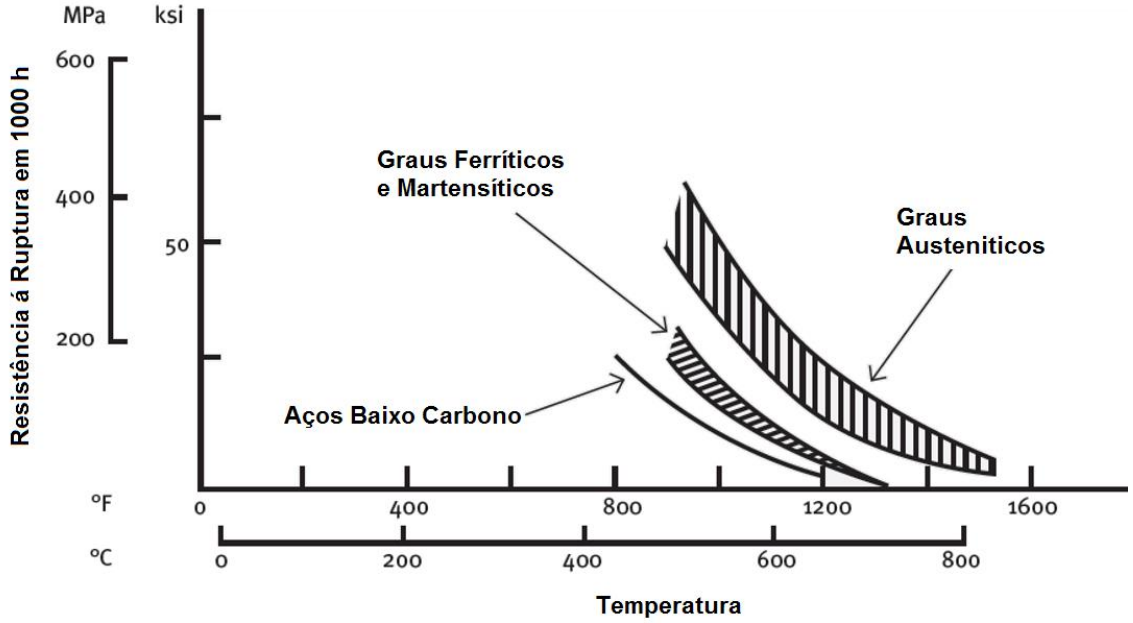
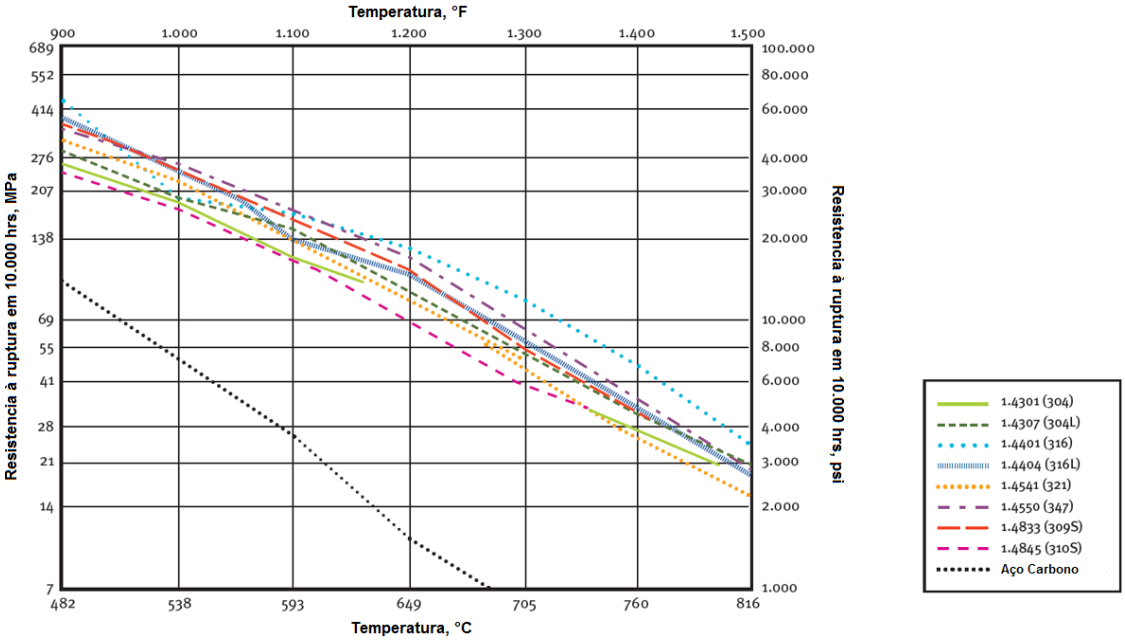


Figura 2: Resistência à ruptura em fluência em 10.000 horas para diferentes tipos de aço, adaptado de [3].



O aço inoxidável austenitico é um dos aços inoxidáveis mais utilizados em altas temperaturas [4]. Durante o tratamento térmico de envelhecimento ou serviço na faixa de 550 a 900ºC, além de pequenas quantidades dos carbonetos $M_{23}C_6$ (CFC, tipo NaCl, M = Cr, Fe, Mo) e M_6C (CFC, tipo diamante, M = Fe, Mo, Cr), pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos a precipitação de fases intermetálicas indesejáveis [5,6]. As fases intermetálicas mais frequentemente encontradas em inoxidáveis austeníticos contendo molibdênio, como é o caso do aço AISI 316L, são: sigma (TCC, D8b, Fe-Cr-Mo); qui (Cúbica, A12, Fe-Cr-Mo) e fases de laves (Hexagonal, C14, Fe_2M, M = Mo, Ti, Ti). Diagramas TTT para precipitação dessas fases nos aços AISI 316 e 316L podem ser encontrados na literatura, sendo mais citado o trabalho de Weiss e Stickler [7], realizado para uma ampla faixa de temperaturas de envelhecimento (400 a 900 ºC), todavia com duração máxima de apenas 3000 horas. A ocorrência destas fases resulta geralmente em perda de tenacidade [8], além de acarretar o empobrecimento da solução sólida matriz em importantes elementos de liga, principalmente cromo e molibdênio, causando inclusive perda de resistência à corrosão [9].

Plantas petroquímicas de hidro-processamento que operam na faixa de 545 a 675 °C [10] com hidrogênio e enxofre são habitualmente construídas usando aços inoxidáveis austeníticos. Para essas unidades, um dos principais desafios à inspeção e gestão de integridade mecânica dos equipamentos é prever e mitigar mecanismos de falha relacionados aos efeitos deletérios das transformações de fases que ocorrem em serviço, pois tornam o metal susceptível à mecanismos de corrosão sob tensão e corrosão intergranular. Portanto, o estudo da ocorrência dessas fases, as cinéticas de precipitação e de dissolução são de grande interesse para questões relacionadas ao desempenho, disponibilidade e segurança das plantas.

Atualmente, não estão disponíveis na literatura muitos dados quantitativos que relacionem microestrutura com propriedades mecânicas e resistência à corrosão para suportar a definição de critérios objetivos para a avaliação da integridade mecânica de componentes construídos de aço inoxidável austenítico com aplicação em vasos de pressão e tubulações industriais para alta temperatura.

Recentemente, tornou-se disponível para análise uma tubulação de aço AISI 316L que operou na indústria petroquímica cerca de quinze anos (com algumas interrupções para manutenção da planta) e um programa de caracterização da microestrutura, das propriedades mecânicas e de corrosão teve início na EPUSP.

O objetivo principal deste trabalho será de apresentar e discutir os resultados sobre as mudanças na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão de um tubo de diâmetro nominal de 8 polegadas de aço inoxidável austenítico AISI 316L, que foi exposto por mais de 100.700 horas (descontadas as horas de manutenção) a 640ºC na indústria petroquímica. Para esta finalidade, foram utilizadas algumas técnicas complementares de análise microestrutural, ensaios mecânicos de dureza, de tração e de impacto e o ensaio de corrosão conhecido como prática “A”, da norma ASTM A262.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Diagramas de fase

Os principais componentes do aço inoxidável austenítico AISI 316L são Fe, Cr, Ni e Mo, desta forma, as informações presentes nos diagramas binário Fe-Cr e ternários Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mo, disponíveis na literatura e apresentados em seguida, são importantes ferramentas na investigação da microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos.

Dois aspectos saltam à vista no diagrama Fe-Cr (vide Figura 3): o papel ferritizante ou alfagênico do Cr e a presença de fase sigma.

Com relação ao diagrama Fe-Cr-Ni (Vide Figura 4) é notável o papel austenitizante ou gamagênico do níquel e a presença marcante da fase sigma em ampla faixa de composições, abaixo de 900 ºC.

Os efeitos da presença de molibdênio podem ser analisados com auxílio do ternário Fe-Cr-Mo da Figura 5, onde pode-se notar que este elemento, além de ferritizante ou alfagênico, favorece a formação de fase sigma e de outros compostos intermetálicos, com destaque paras fases qui (χ) e de laves Fe_2Mo (η).

A solubilidade do carbono em função da temperatura para aços Fe-18%Cr com vários teores de níquel é apresentada na Figura 6. Usando a fórmula determinada (equação 1) por Deighton [11] para a solubilidade do carbono em função da temperatura em aço AISI 316, obteve-se o valor de 8 ppm a 640 ºC.

$$\text{Log [C, ppm]} = 7{,}771 - 6272/T(K) \qquad (1)$$

Para o caso de longa exposição em alta temperatura, os diagramas de fases são particularmente úteis pois espera-se que a microestrutura se aproxime do equilíbrio, entretanto, raramente são totalmente precisos devido a quantidade de elementos de ligas e das limitações oriundas da complexidade dos cálculos termodinâmicos multicomponentes, além dos aspectos cinéticos.

A partir dos diagramas de fase apresentados é possível prever, para a composição química do aço AISI 316, a presença das seguintes fases:

- Carbonetos tipo $Cr_{23}C_6$; FCC; $(Cr,Fe,Mo,Ni)_{23}C_6$;
- Sigma (σ); TCC; (Fe,Ni)x(Cr,Mo)y;
- Laves (η); HC; Fe_2Mo;
- Chi (χ); BCC; $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$.

Figura 3: Diagrama binario Fe-Cr, reproduzido na referência, adaptado de [5].

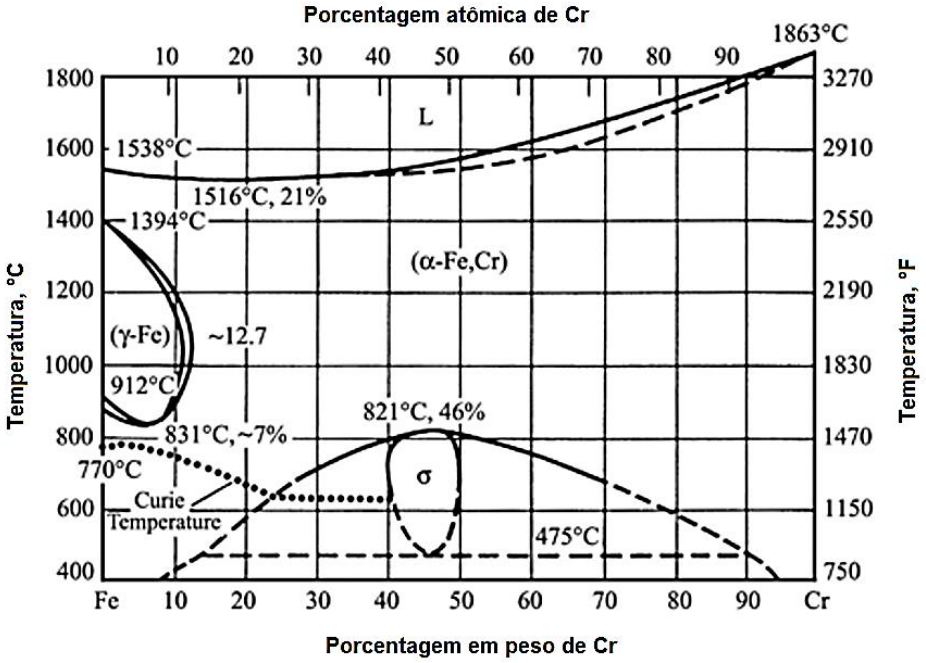


Figura 4: Diagrama ternário Fe-Cr-Ni, reproduzido na referência [5].

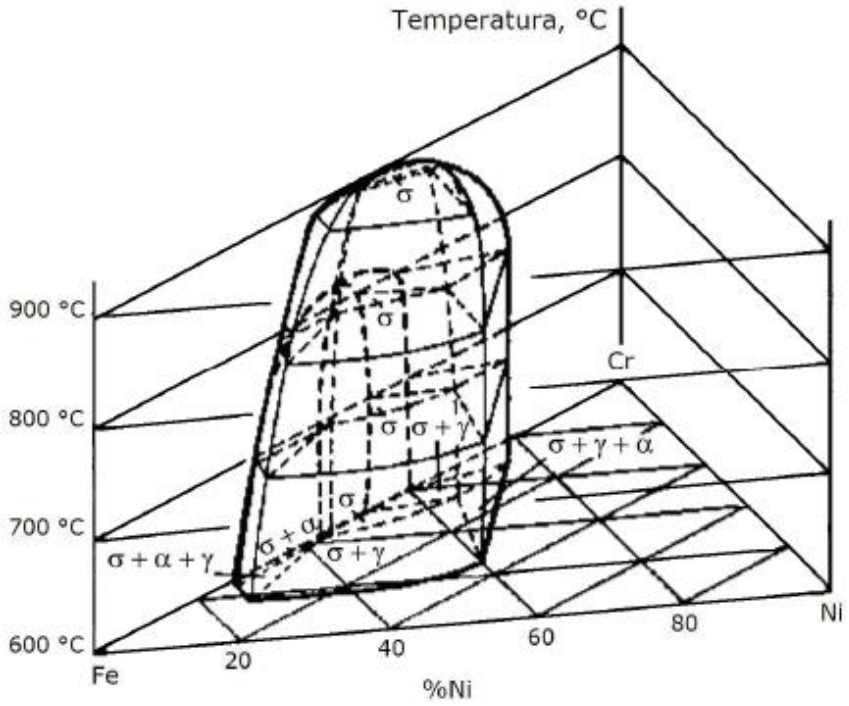


Figura 5: Corte isotérmico a 650°C do diagrama ternário Fe-Cr-Mo, reproduzido na referência [5.]

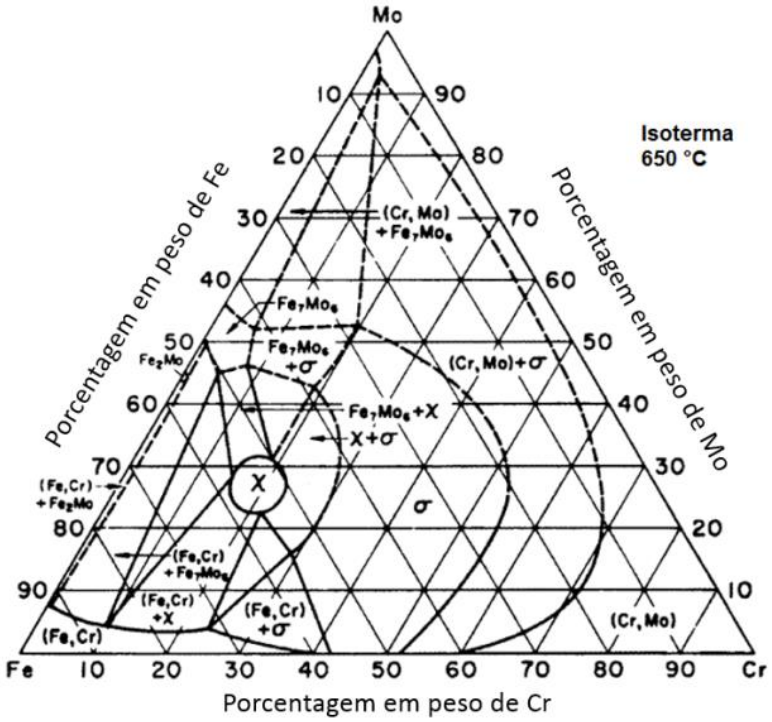
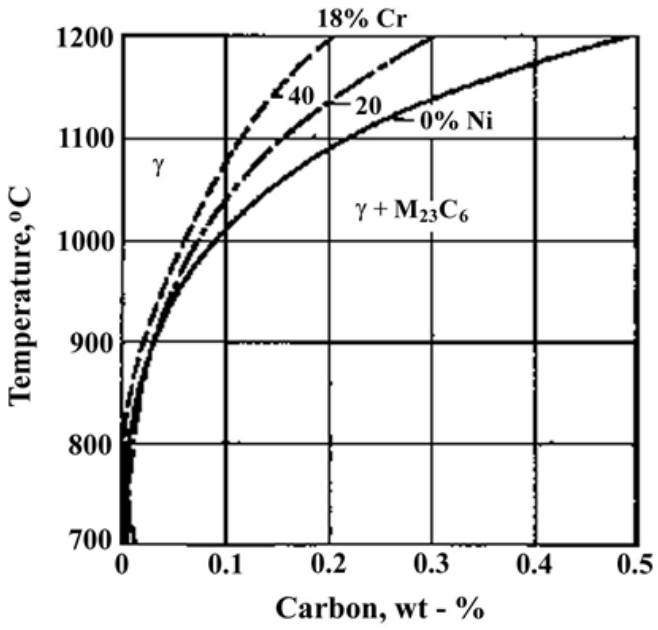


Figura 6: Influência da temperatura e do teor de níquel na solubilidade do carboneto $M_{23}C_6$, reproduzido da referência [5]



2.2 Mobilidade atômica e locais preferenciais de precipitação

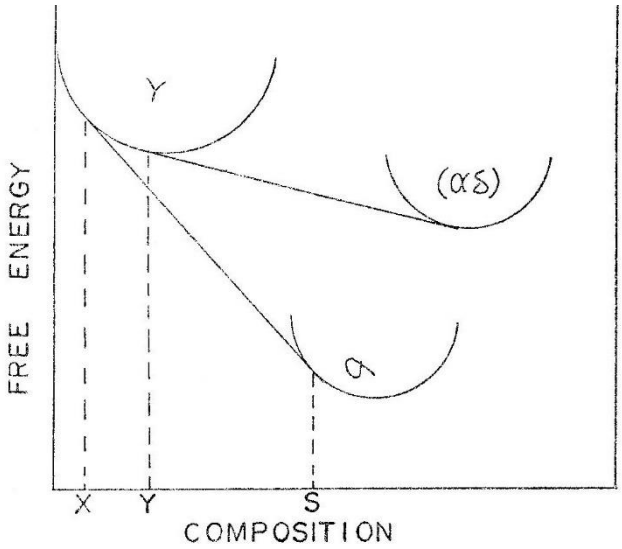
A precipitação das fases mencionadas no item anterior é controlada por difusão. Considerando--se [12] que a distância média de difusão de um átomo (X) é proporcional à raiz quadrada de seu coeficiente de difusão (D) e do tempo de exposição (t), conforme ilustra a equação 2, é possível estimar e hierarquizar a mobilidade dos principais átomos (Fe, Cr, Ni, Mo e C) presentes no aço 316L e desta maneira tentar prever a sequência de precipitação das diferentes fases. Usando os coeficientes de difusão na austenita da Tabela 5.2 da página 84 da referência [13] pode-se calcular que o carbono apresenta distância média de difusão cerca de 740 vezes maior que o cromo e cerca de 1000 vezes maior que o ferro. Portanto, é esperado que a precipitação de carbonetos $(Cr,Fe)_{23}C_6$ na austenita ocorra para tempos de exposição significativamente mais curtos que as fases intermetálicas. Por outro lado, as distâncias médias de difusão para todos os elementos químicos são muito mais elevadas na ferrita do que na

austenita. Em outras palavras, a precipitação de fases intermetálicas deve ocorrer para tempos mais curtos, ou seja, muito antes, na ferrita delta do que na austenita.

$$X \cong (Dt)^{1/2} \qquad (2)$$

Além da justificativa cinética (difusão), Le May e White [14] acrescentam a justificativa termodinâmica, conforme ilustra a Figura 7. A ferrita delta, mais rica em cromo e molibdênio, tem composição química mais próxima da de sigma do que a austenita, o que também favorece a precipitação de sigma na ferrita.

Figura 7: Diagrama energia livre versus composição para a formação de fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos contendo ferrita delta [14].



Ainda com relação à Figura 7, vale ressaltar que se o eixo das abcissas representa os elementos estabilizadores de ferrita e de fase sigma (Cr, Mo e Si), a fase sigma (σ) deveria ser posicionada à direita da ferrita (α,δ). Por fim, deve-se mencionar que os defeitos cristalinos representam locais preferenciais para nucleação de precipitados no estado sólido, podendo-se hierarquizar os locais de nucleação em ordem crescente de preferência: discordâncias, contornos

coerentes de macla, contornos incoerentes de macla, contornos de grão e junções triplas entre grãos [15,16].

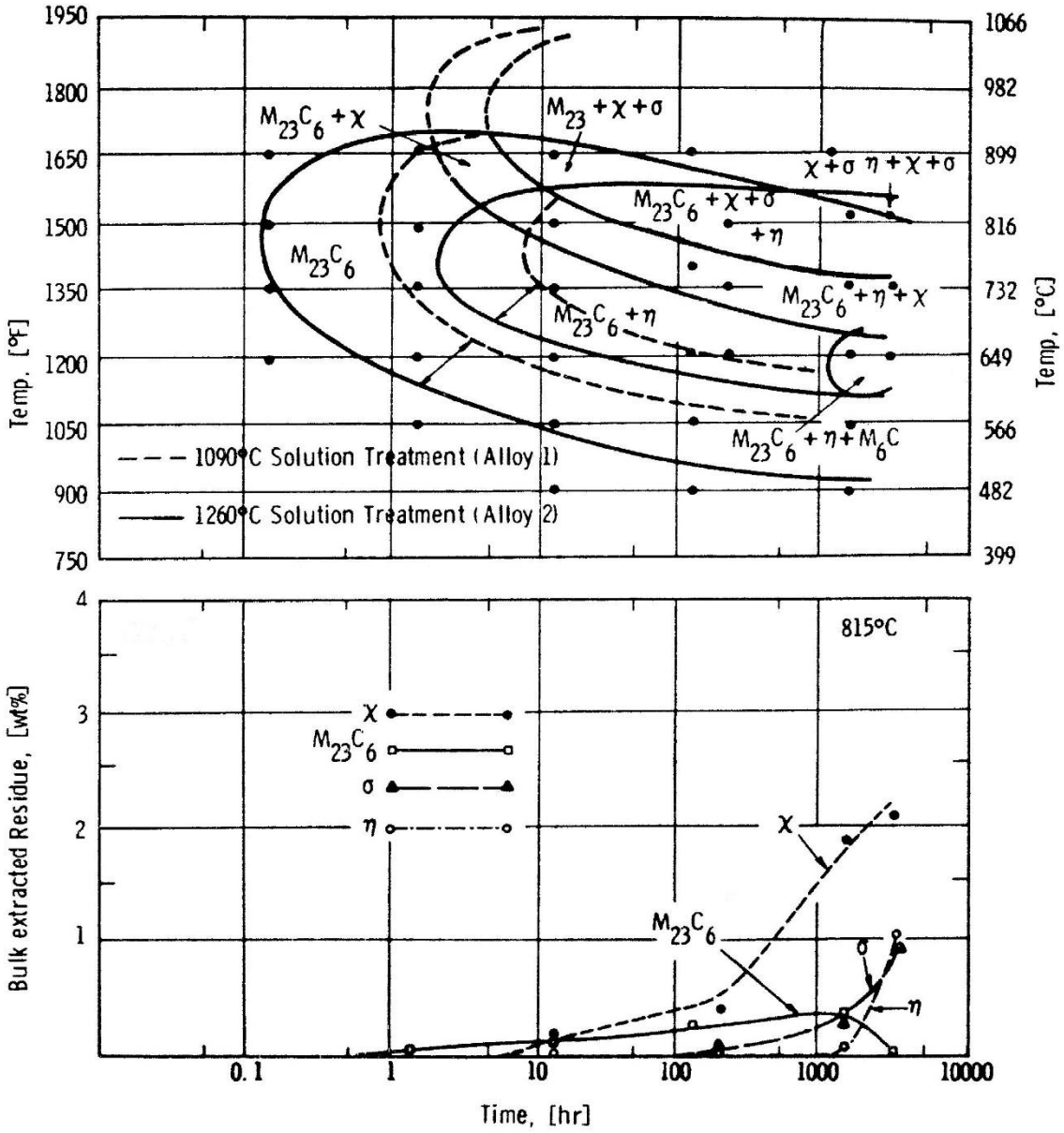
2.3 Evolução da microestrutura durante o envelhecimento ou serviço

A microestrutura típica de um tubo novo, recozido, de aço inoxidável austenítico AISI 316L fabricado a partir de chapas laminadas, é composta de grãos poligonais com maclas de recozimento e ilhas de ferrita delta dispersas na matriz austenítica alongadas na direção da laminação.

No serviço em temperaturas elevadas, acima de 500 °C, ocorre uma sequência complexa de nucleação, crescimento e dissolução das fases com o tempo, dependentes não só da cinética da nucleação e crescimento, mas também das segregações deixadas por reações em estado sólido na região adjacente, que alteram o equilíbrio local.

Estudo realizado por Weiss e Stickler [7] a partir de amostras solubilizadas em duas temperaturas diferentes submetidas a envelhecimento de até 3000 horas em temperaturas na faixa de 400 °C a 900 °C [7] mapeou as ocorrências das diferentes fases com auxílio de diagramas TTP – Tempo, Temperatura, precipitação conforme mostra a Figura 8.

Figura 8: Diagrama TTP (superior) do aço inoxidável austenítico da série 316L solubilizado à 1090 °C e à 1260°C e a evolução da quantidade das fases (inferior) a 815 ºC para solubilização realizada a 1260 ºC [7].



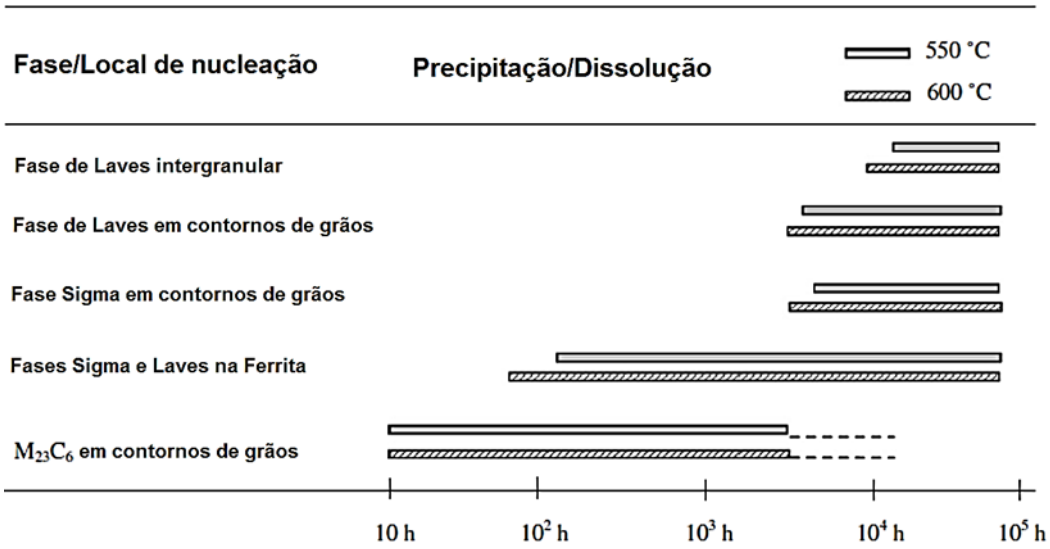
Por sua vez, as fases intermetálicas são compostas de elementos substitucionais, cuja difusão na austenita é mais lenta, além de possuírem estruturas cristalinas complexas e muito diferentes da matriz, o que dificulta as etapas de nucleação e crescimento, demandando mais tempo para sua formação. Adicionalmente, a solubilidade de carbono na fase sigma é muito baixa, motivo pelo qual aparece depois da precipitação de carbonetos ter

empobrecido a matriz em carbono [9]. Existe relação entre a dissolução de carbonetos e a nucleação de fase sigma, uma vez que a fase sigma empobrece a matriz adjacente em Cr e Mo, aumentando a solubilidade de carbono na matriz, que por sua vez leva à dissolução dos carbonetos [7].

Centenas e até milhares de horas após a formação de carbonetos, ocorre a formação de fase sigma a partir das partículas de ferrita delta, nos contornos de grãos e de maclas e no interior dos grãos, nesta ordem de preferência, conforme ilustra a Figura 9.

Conforme foi mencionado no item anterior, a preferência da nucleação de fase sigma na ferrita delta, que é uma fase de não-equilíbrio retida, ocorre devido à composição química da ferrita delta ser mais próxima da composição química da fase sigma, demandando menor movimentação atômica por difusão para a ocorrência da reação em estado sólido. Além disto, a difusão atômica na ferrita é cerca de duas ordens de grandeza mais rápida do que na austenita [5,13]. Os modos ou mecanismos de formação de fase sigma na ferrita delta e nos contornos de grãos são diferentes. A partir da ferrita delta, a fase sigma parece se formar através da reação eutetóide: Ferrita →Sigma + Austenita [4], enquanto que nos contornos de grãos ocorre pelo mecanismo tradicional de decomposição da austenita. Esta segunda reação cria uma região empobrecida em cromo adjacente ao contorno de grão que pode causar a sensitização [9]. Literatura recente [18] reporta que em um aço inoxidável austenítico envelhecido por 30.000 horas em diferentes temperaturas, a ferrita delta se decompõem em carbonetos $M_{23}C_6$ para a 550 °C, em fase sigma mais austenita secundária em 650 °C, sendo que no segundo caso verifica-se a presença simultânea de fase sigma em contornos de grão e carbonetos $M_{23}C_6$ na matriz.

Figura 9: Diagrama esquemático das reações de fases durante envelhecimento do AISI 316L(N) a 550 e 600 °C [17].



Por fim, é relevante destacar que na temperatura de interesse para esta dissertação (640 ºC) não é esperada a precipitação de fase qui (χ). Por outro lado, esta conclusão é baseada principalmente no diagrama TTP determinado por Weiss e Stickler [7], onde o tempo máximo de envelhecimento foi de apenas 3.000 horas. Todavia, dois outros trabalhos [19,20,21], realizados em aços similares para tempos mais longos de exposição confirmam os resultados de Weiss e Stickler. Minami e coautores [19] examinaram a microestrutura do aço 316H após envelhecimento na faixa de 600 a 800 ºC por até 50.000 horas e encontraram na temperatura em pauta apenas três tipos de precipitados: $M_{23}C_6$; Fe_2Mo (η) e Sigma (σ). Lai [20] encontrou na temperatura em tela os mesmos três tipos de precipitados no aço 316 após 120.000 horas. Sahlaoui e Sidhom [21] também encontraram no aço 316L após 80.000 horas de exposição as mesmas três fases.

2.4 Corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos têm excelente resistência à corrosão generalizada em uma grande variedade de ambientes, que é atribuída à

formação de uma película passiva fina, aderente e auto reparadora que se desenvolve na maioria dos ambientes. Entretanto, quando esta camada é destruída localmente, manifestações perigosas de corrosão localizada podem levar a falhas inesperadas e abruptas [22].

2.4.1 Sensitização e corrosão intergranular

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser degradada pelas transformações de fases que ocorrem em alta temperatura.

Na temperatura em que os carbonetos de cromo se formam, a difusão dos elementos substitucionais na matriz é lenta, e cria-se uma região adjacente ao contorno de grão que estará empobrecida em cromo e molibdênio.

As fases intermetálicas, principalmente a fase sigma tem também efeito de criação de segregação local. Experimentos realizados em amostras de aço inoxidável austenítico 316L(N) ensaiadas em fluência por 7.500 e 85.000 horas a 600°C [9] demonstraram a ocorrência de sensitização devido à presença de fase sigma em contornos de grão. A resistência à corrosão por pites também foi menor na amostra envelhecida por mais tempo. Nessas condições não se observa a presença importante de carbonetos.

A corrosão ocorre devido à diferença de potencial entre os precipitados presentes nos contornos de grão, e a zona alterada presente ao longo dos contornos e ao redor dos precipitados. A relação entre a área catódica e área anódina alimenta fortemente o processo. O material nessas condições é considerado sensitizado.

A sensitização é um fenômeno intensamente discutido na literatura e o grau de sensitização é frequentemente determinado pelo ensaio eletroquímico de reativação potenciodinâmica, além de técnicas metalográficas qualitativas, descritas na norma ASTM A-262 para a prática A [23].

A faixa de temperatura em que a sensitização ocorre situa-se entre 425 e 815 °C [24], sendo que para temperaturas próximas ao limite superior é possível a reversão da sensitização pela a homogeneização da matriz por difusão de cromo, que elimina a condição de depleção local [25]. De fato, existem

evidências baseadas na medição local do perfil de concentração de cromo nos contornos de grãos austeníticos para diversas temperaturas e tempos [18], de onde se pôde verificar a tendência de homogeneização de cromo com o aumento de 1.000 horas para 10.000 horas à 650 °C, resultando na reversão da sensitização. Os tempos para a reversão da sensitização podem ser estimados a partir da linha superior da curva TTS (Tempo-Temperatura-Sensitização) mostrada na figura 10 em função da temperatura. Essas curvas foram construídas com o auxílio de ensaio eletroquímico de reativação potenciodinâmica (DL-ERP) e caracterização microestrutural por difração, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão para amostras de AISI 316L envelhecidas até 85.000 horas [18]. A evolução da reversão da sensitização é ilustrada na Figura 11, apresentada em seguida.

Figura 10: Curva TTS: Tempo-Temperatura-Sensitização para o aço 316L [18].

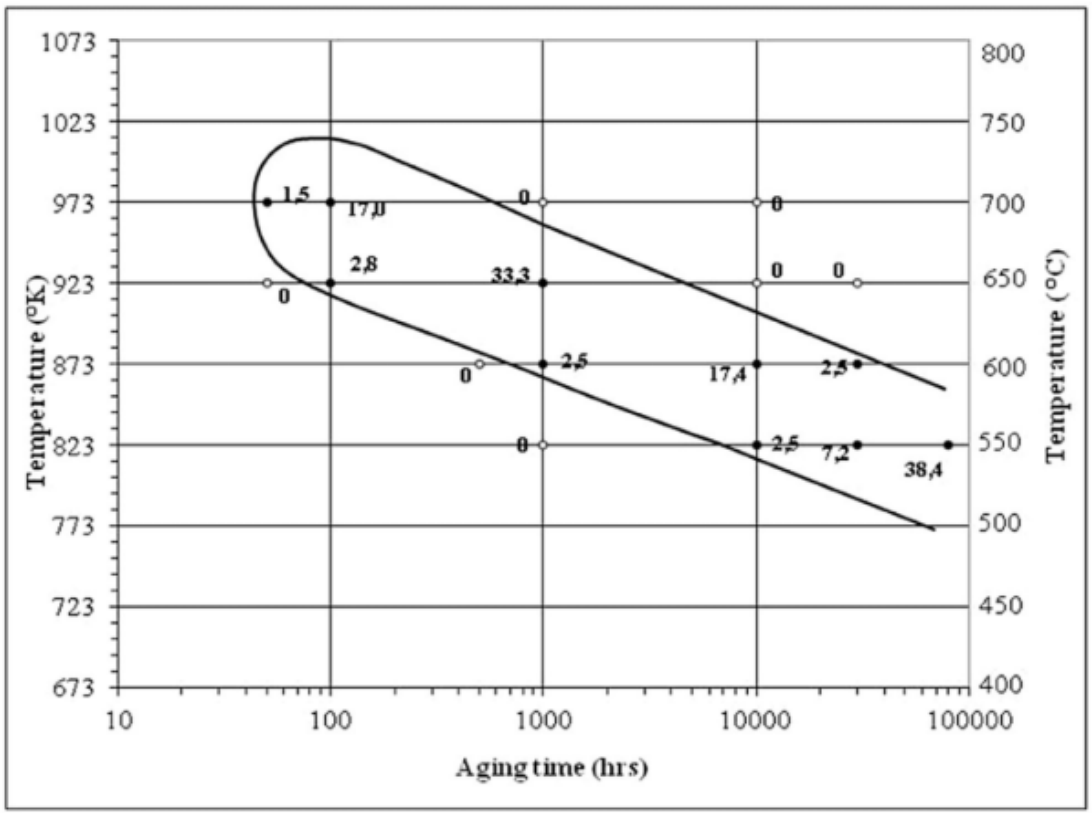
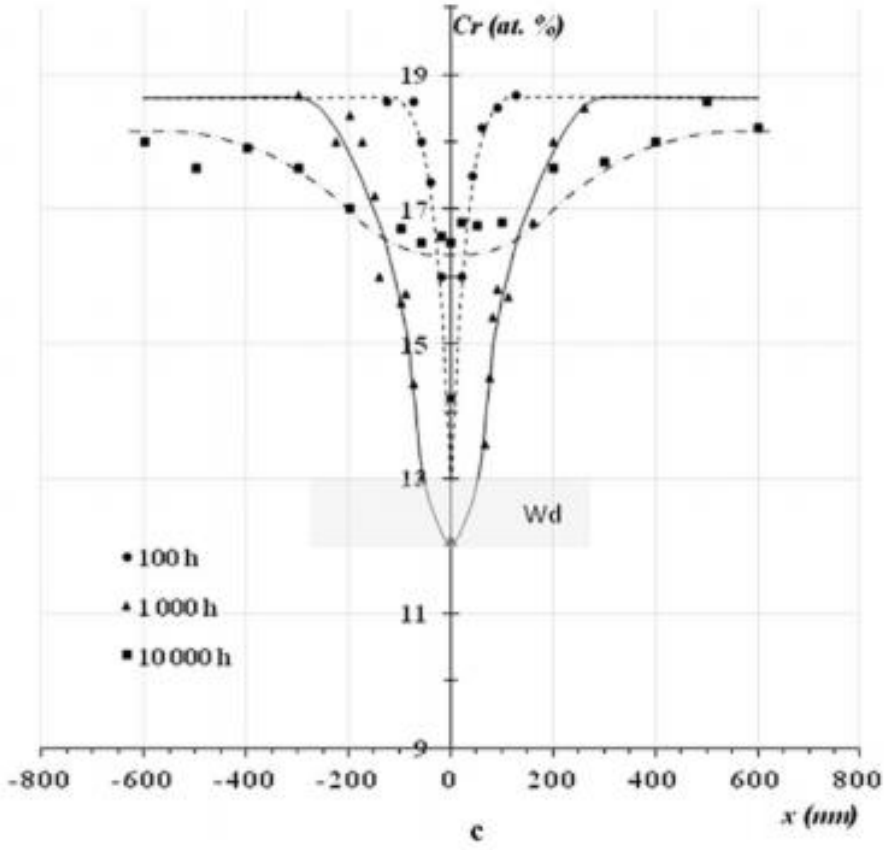


Figura 11: Evolução do perfil da concentração de cromo na vizinhança do contorno de grão austenitico envelhecido à 650 °C em aço AISI 316L [18].



No caso de tubos soldados, o aço inoxidável 316L deve sofrer sensitização na ocasião da soldagem, ou em serviço em altas temperatura. O estado sensitizado não corresponde a um estado de falha, uma vez que não necessariamente implica em perda de massa ou degradação de propriedades mecânicas em alta temperatura. Os efeitos deletérios da sensitização ocorrem em meio aquoso, e, portanto, em temperaturas moderadas, próximas à temperatura ambiente. Em plantas petroquímicas, os componentes de aço inoxidável austenítico sensitizado devem ser protegidos das reações interfaciais de corrosão durante as paradas, motivo pelo qual operações intermitentes são mais críticas. Na figura 12 observa-se um tubo de um feixe de trocador de calor diretamente conectado à tubulação deste estudo, mas exposto a temperaturas menores. O tubo de troca térmica fabricado de aço inoxidável austenítico foi sensitizado em serviço e mantido fora de operação por alguns meses em contato com a água utilizada na

sua lavagem e sofreu corrosão intergranular severa, com perda de massa pela desagregação dos grãos.

Figura 12a: Corte transversal de tubo de aço inoxidável austenítico 316 utilizado em trocador de calor na industria petroquímica.

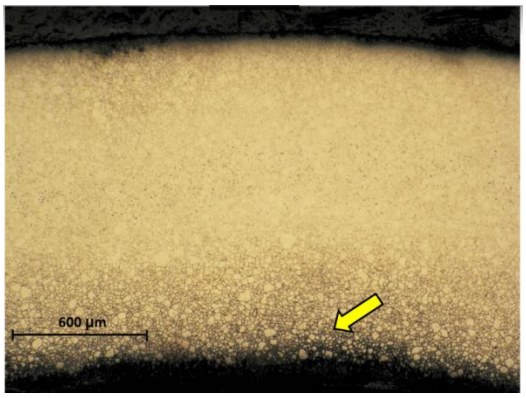
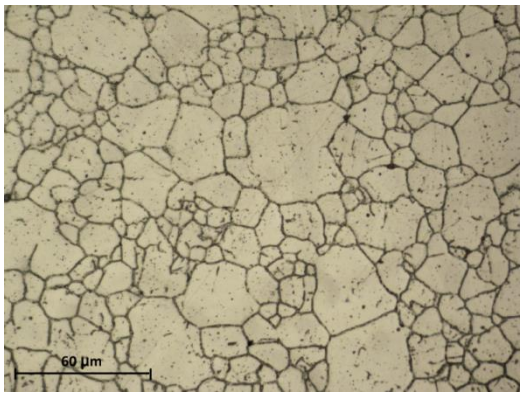


Figura 12b: Resultado do ensaio prática A ASTM A262 do material do tubo da figura anterior evidenciando a suscetibilidade à corrosão intergranular.



2.4.2 Corrosão sob tensão

Aços inoxidáveis austeníticos que estão susceptíveis à corrosão intergranular também estão sujeitos à corrosão sob tensão intergranular [24].

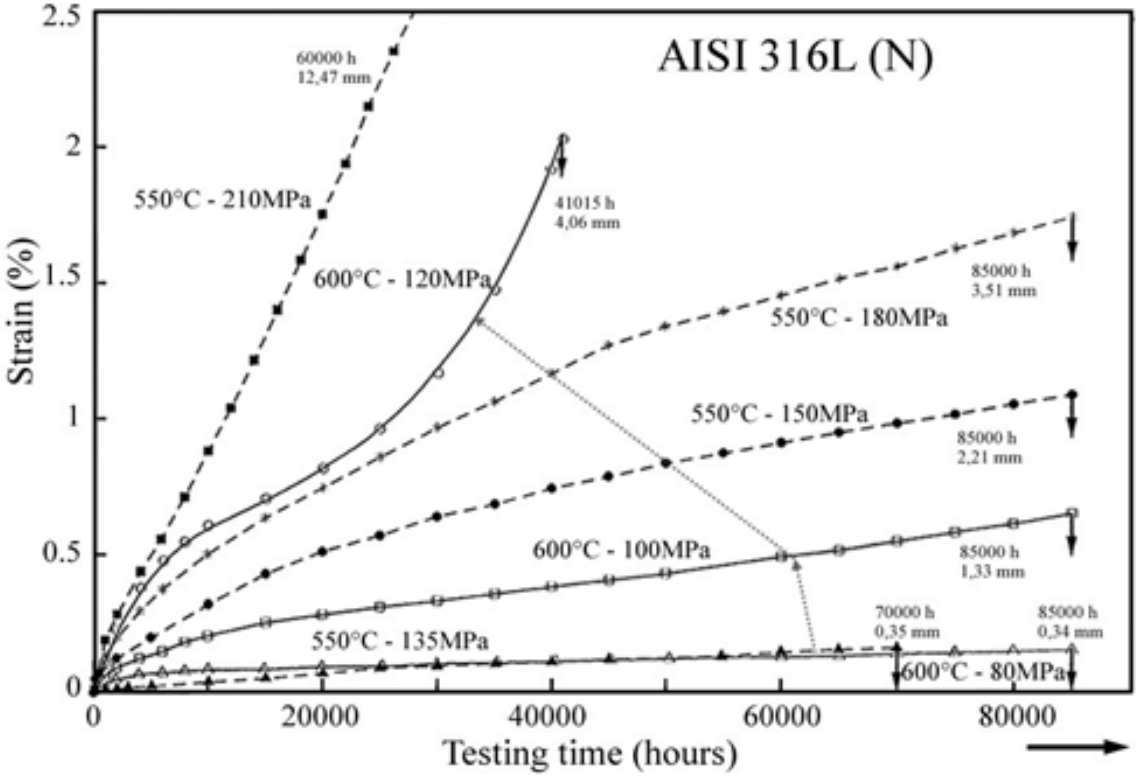
O aço inoxidável austenítico pode sofrer corrosão sob tensão na presença de meios especifico e tensões, principalmente tensões residuais de soldagem.

Em plantas petroquímicas onde as correntes de processo contem H_2S, a principal preocupação em relação a integridade de tubulações e vasos de pressão de aço inoxidável austeníticos é a corrosão sob tensão por ácidos politiônicos durante as paradas. Aços inoxidáveis sensitizados de todos os tipos trincam muito rapidamente na presença de ácido politiônico que se forma durante as paradas em unidades de dessulfuração na indústria de refino de petróleo [24]. Este mecanismo leva ao trincamento intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos. Uma condição necessária para a ocorrência de corrosão sob tensão por ácidos politiônicos é uma microestrutura sensitizada [26].

2.5 Falhas sob condições de fluência

Componentes de materiais metálicos usados por tempos longos em altas temperaturas estão sujeitos a três tipos de deterioração: degradação da microestrutura, fluência e ataques externos tais como oxidação, carburação e corrosão [27]. O comportamento em fluência de um determinado material depende fundamentalmente de três varáveis [28,29]: tensão aplicada, temperatura e tempo, conforme ilustra a Figura 13, para o aço AISI 316L(N). O aspecto mais preocupante do fenômeno de fluência para os engenheiros projetistas é a ocorrência de deformação plástica para tensões bem inferiores ao limite de escoamento na temperatura de uso. Em muitos casos, o componente é projetado para que ocorra uma deformação plástica mínima ou que nenhuma deformação plástica ocorra, como é o caso do tubo analisado na presente dissertação.

Figura 13: Curvas de fluência para o aço AISI 316L(N) [4].



As fraturas em fluência podem ser tanto transgranulares como intergranulares. Tensões aplicadas altas combinadas com temperaturas de uso mais baixas favorecem fraturas transgranulares, enquanto cargas mais baixas e temperaturas mais altas favorecem fraturas intergranulares [28]. Existe evidência [30] de que a presença de fase sigma em contornos de grão em aço 316 favorece a ocorrência de fratura intergranular e encurta a vida útil do componente.

2.6 Dissolução de precipitados durante o tratamento térmico de solubilização

Os estudos experimentais sobre precipitação no estado sólido em ligas metálicas são incomparavelmente mais numerosos do que os estudos sobre dissolução de precipitados. Embora alguns modelos matemáticos sejam disponíveis [31,32] sua utilização para estimativas não é trivial.

Uma temperatura típica para o tratamento térmico de solubilização de aços inoxidáveis austeníticos é 1050 ºC. Se tomarmos o coeficiente de difusão do cromo em aço inoxidável austenítico [13], podemos estimar, para uma dada distância de difusão, que o tempo de difusão do cromo a 1050 ºC é cerca de 30.000 vezes mais curto do que a 640 ºC. Portanto, não é surpreendente que a duração do tratamento térmico de solubilização seja de minutos e não de horas. Por outro lado, a velocidade média de migração de contornos de grãos em aço AISI 316L na temperatura de 1050 ºC é cerca de 10 μm/h [33]. Além disto, a dissolução de partículas e o desbloqueio de contornos de grão pode favorecer a ocorrência de crescimento anormal de grãos [34], também conhecido como recristalização secundária.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material e tratamentos térmicos

As amostras para análise foram retiradas da tubulação de saída do equipamento, junto a uma solda de topo. A temperatura na saída do reator é controlada pela vazão do líquido de resfriamento e mantida constante a 640°C, com pressão interna de 4,5 MPa. Esta tubulação tem diâmetro nominal de 8 polegadas e 15 mm de espessura, especificada pela norma ASTM A358 Grau TP 316, entrou em operação no ano de 2002. As composições químicas (% em massa) do material do tubo e a especificada são apresentadas na Tabela 1. Comparando-se os valores obtidos com a especificação pode-se afirmar que o material do tubo pode ser considerado como sendo do tipo AISI 316L.

Tabela 1. Composição química (% em massa) do tubo e a especificação.

Região	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
Tubo	0,018	0,28	1,69	17,03	2,32	12,58
AISI 316L	≤ 0,03	Si≤ 1,00	Mn ≤ 2,00	16,0 – 18,0	2,0 – 3,0	10,0 – 14,0

Foram também analisadas amostras submetidas a tratamentos térmicos de solubilização por 120 minutos em duas temperaturas: 1050 e 1200°C.

3.2 Técnicas de caracterização microestrutural

Para realização da análise metalográfica (óptica e eletrônica de varredura) as amostras foram lixadas, polidas mecanicamente e atacadas com o reagente de Vilella. As observações por microscopia óptica foram realizadas no IPEI (Instituto de Pesquisas da FEI.

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétrons secundários e elétrons retroespalhados, e de microanálise química por dispersão de energia foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do PMT-

EPUSP. Foram feitas análises adicionais com o MEV nas superfícies de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto Charpy.

As análises por difração de raios X foram realizadas na faixa de 2θ entre 20 e 120º utilizando radiação $CuK\alpha_1$ (λ = 0,154051 nm) [35] com 20KV. Foi utilizado um difratômetro de raios X instalado no PMI-EPUSP.

3.3 Ensaios mecânicos

Foram realizados três tipos de ensaios mecânicos: ensaio de dureza Vickers, ensaio de tração e ensaio de impacto [36].

O ensaio de dureza Vickers foi realizado em superfície polida e eventualmente após ataque metalográfico com Villela, com carga de 2 kg.

O ensaio de tração foi realizado na temperatura ambiente.

O ensaio de impacto Charpy foi realizado apenas na temperatura ambiente utilizando corpos de prova entalhados e com as dimensões padronizadas (10 x 10 x 55 mm).

3.4 Ensaios de corrosão

Para avaliação do grau de sensitização (corrosão intergragular) foi realizado o ensaio conhecido como prática “A”, de acordo com a norma ASTM A 262 [23]. O ataque eletrolítico foi realizado com ácido oxálico (10%) com uma densidade de corrente de 1 A/cm2 e duração de 90 segundos. Os ensaios mecânicos de tração e de impacto, assim como o ensaio de corrosão prática “A” foram realizados no IPEI.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

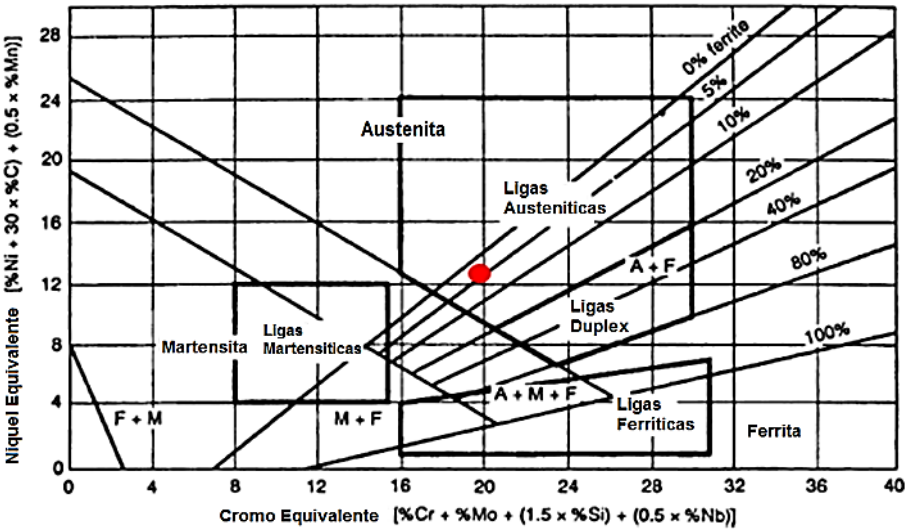
4.1 Considerações preliminares

Neste item inicial serão feitas algumas previsões sobre a presença de carboneto $M_{23}C_6$, ferrita delta e fase sigma na composição do aço 316L pesquisado nesta dissertação.

Conforme foi mencionado no item 2.1, a solubilidade do carbono no aço AISI 316 [11] na temperatura de 640 ºC é de apenas 8 ppm. Portanto, pode-se supor que praticamente todo o carbono do aço encontra-se como $M_{23}C_6$. Utilizando-se a fórmula $Cr_{23}C_6$, a quantidade (% em massa) de carboneto formada é 0,167%. Conhecendo-se a densidade do $Cr_{23}C_6$ (7,17 g/cm^3) e do aço (8,00 g/cm^3) pode-se estimar a % volumétrica máxima de $M_{23}C_6$ na microestrutura: 0,187%. Portanto, mesmo considerando as aproximações feitas no cálculo, pode-se afirmar que a porcentagem volumétrica de carboneto formado é inferior a 0,2%. Este valor situa-se abaixo do limite de detecção da difração de raios X [35].

Como não era disponível nenhuma amostra do aço no estado inicial e tampouco resultados de caracterização microestrutural, é relevante estimar a quantidade de ferrita delta inicialmente presente. O diagrama de Schaffler mostrado na figura 14 é um diagrama empírico muito utilizado em soldagem e que permite prever a ocorrência de ferrita delta nos aços inoxidáveis austeníticos.

Figura 14: Diagrama de Shaeffler mostrando o ponto de composição química do aço em estudo Cr_{eq} = 19,77% Ni_{eq} = 13,96% [5].



Usando a composição química da Tabela 1, verifica-se que pode ocorrer até cerca de 5% de ferrita delta retida na matriz austenítica.

Com base na composição química do aço, também é possível fazer previsões sobre a ocorrência de fases intermetálicas, especialmente de fase sigma, quando um aço inoxidável austenítico é exposto por tempos longos na faixa de 500 a 900 ºC. Hull [8] desenvolveu uma fórmula empírica baseada apenas na composição química para prever a ocorrência de fases intermetálicas em aços inoxidáveis austeníticos. Ele utilizou cerca de 450 composições preparadas por fusão por levitação (“levitation melting”), que após solidificação foram envelhecidas por 17, 100 e 1000 horas a 816ºC (1500ºF), para precipitação de fases intermetálicas. As faixas de composição (em % em massa) estudadas foram: Cr = 12-22%; Ni = 5-50%; Co = 0-35%; Si = 0-3%; Mn = 0-25%; Mo = 0-6%; W = 0-6%; V = 0-6%; Nb = 0-5%; Ta = 0-5%; Ti = 0-2,5%; Cu = 0-5%; C = 0-0,2% e N = 0-0,2%. A ocorrência de fases intermetálicas foi avaliada por meio de perda de tenacidade medida em ensaio de impacto modificado e com auxílio de técnicas complementares de caracterização microestrutural. Uma fórmula de “equivalente em cromo” em função da composição química (em % em massa) é apresentada na equação 3.

$$\text{“Equiv. Cr”} = Cr + 0{,}31\ Mn + 1{,}76\ Mo + 0{,}97\ W + 2{,}02\ V + 1{,}58\ Si + 2{,}44\ Ti + 1{,}70\ Nb + 1{,}22\ Ta - 0{,}226\ Ni - 0{,}177\ Co \quad (3)$$

A equação acima tem sido bastante utilizada [37] para comparar diferentes composições quanto à susceptibilidade à precipitação de fases intermetálicas. Além disto, Leitnaker e Bentley [38] sugeriram que um aço inoxidável austenítico é susceptível à precipitação de sigma se o valor de cromo equivalente calculado pela equação de Hull [8] estiver acima de 17,8. A simples substituição da composição químicas da Tabela 1 na equação acima levou ao valor de 19,2. Portanto, segundo o critério de Leitnaker e Bentley [38], o material do tubo estudado neste trabalho é susceptível à formação de fases intermetálicas, especificamente de fase sigma. O carbono também exerce forte influência na precipitação da fase sigma, uma vez que esta tem pouca capacidade de dissolver carbono. Alguns autores [39] normalizam o cromo equivalente pela quantidade de carbono na previsão da ocorrência de fase sigma, resultando em maior susceptibilidade dos aços com menor quantidade de carbono.

4.2 Verificação da possibilidade de deformação plástica por fluência

A deformação plástica durante a fluência pode ocorrer por movimentação de discordâncias, por difusão atômica ou por escorregamento de contornos de grãos [28,29]. A ocorrência de fluência pode afetar a precipitação e vice-versa. Por esta razão, é relevante verificar previamente se para as condições de temperatura e pressão interna do tubo ocorreu ou não deformação plástica. Além disto, no processo de fluência, especialmente no terceiro estágio, pode ocorrer a nucleação de cavidades nos contornos e grãos e ao redor dos precipitados acelerando a fratura e abreviando a vida do componente [40,41]. A nucleação e crescimento de cavidades de fluência nos contornos de grãos ocorre em associação com a evolução das transformações de fases nesses locais, sendo que a falha se manifesta pela evolução do coalescimento das cavidades em trincas intergranulares orientadas ortogonalmente à tensão principal. Conforme já foi mencionado, existe evidência de que a presença de fase sigma em

contorno de grão reduziu significativamente a vida de uma tubulação de aço 316 [30].

A tubulação submetida a pressão interna está no estado plano de tensões, sendo que a máxima tensão principal de 34,5 MPa se desenvolve na direção circunferencial do tubo. No presente caso não se observou cavidades ou trincas intergranulares por microscopia óptica ou eletrônica de varredura, assim como não é esperada a ocorrência de fluência devido ao estado de tensões moderado, e, portanto, as alterações nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão podem ser atribuídas apenas às transformações de fase no material.

A possibilidade de deformação permanente devido ao mecanismo de fluência foi verificada analiticamente pelo método de Larson Miller descrito no código de avaliação [42] utilizando valores referentes às curvas de fluência médias e mínimas de tempo para ruptura em função da temperatura e tensão atuante, segundo a equação 4.

$\log_{10}[L] = \frac{1000 \cdot LMP(\sigma)}{(T+460)} - C_{LMP}$	(4)

Onde:

L – Horas até a ruptura em fluência

LPM (σ) – Fator de Larson Miller em função do estado de tensões

T – Temperatura em °F

C_{LMP} – Parâmetro do material

Sendo que o cálculo de LMP(σ) é realizado com auxílio da equação 5 usando valores extraídos da referência [40] e apresentados na Tabela 2.

$LMP(\sigma) = A_0 + A_1\sigma + A_2\sigma^2 + A_3 \ln \sigma$	(5)

Tabela 2. Fatores do material para cálculo do parâmetro de Larson Miller, Tabela 10B.2 da referência [40]

A_{0min}	40,013821
A_{1min}	0,000000
A_{2min}	0,000000
A_{3min}	-3,279507
A_{0med}	40,734498
A_{1med}	-0,003719
A_{2med}	0,000000
A_{3med}	-3,232798

Obtendo-se como resultado os valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Vida em fluência e fator de uso do material com 100.700 horas de trabalho a 640 °C

	Parâmetro de Larson Miller	L [horas]	Fator de uso [%]
LPM Mínimo	34,936	1780999	5,7
LPM Médio	35,712	5276960	1,9

O resultado da avaliação mostrado na Tabela 3, onde apenas 1,9% da vida em fluência do material foi consumida (Larson Miller médio) depois de 100700 horas a 640 °C, demonstra que mesmo em temperatura elevada, as tensões no tubo são suficientemente moderadas para que a fluência não ocorra sendo possível aferir portanto que as mudanças detectadas nas propriedades mecânicas foram causadas apenas por modificações microestruturais oriundas das transformações de fases em alta temperatura.

4.3 Caracterização microestrutural do tubo

A micrografia mostrada na Figura 15 obtida no MEV com elétrons retroespalhados em amostra sem ataque oferece uma visão geral da microestrutura do tubo após 100.700 horas de exposição. Nesta micrografia pode-se observar a copiosa precipitação nos veios (“stringers”) de ferrita, nos contornos de grão, nos contornos de macla e no interior dos grãos. Nas Figuras 16 (microscopia óptica) e 17 (microscopia eletrônica de varredura) tem-se uma visão complementar da precipitação.

Figura 15: Micrografia obtida com MEV usando elétrons retroespalhados em amostra sem ataque extraída do tubo após exposição de 100.700 horas a 640 ºC.

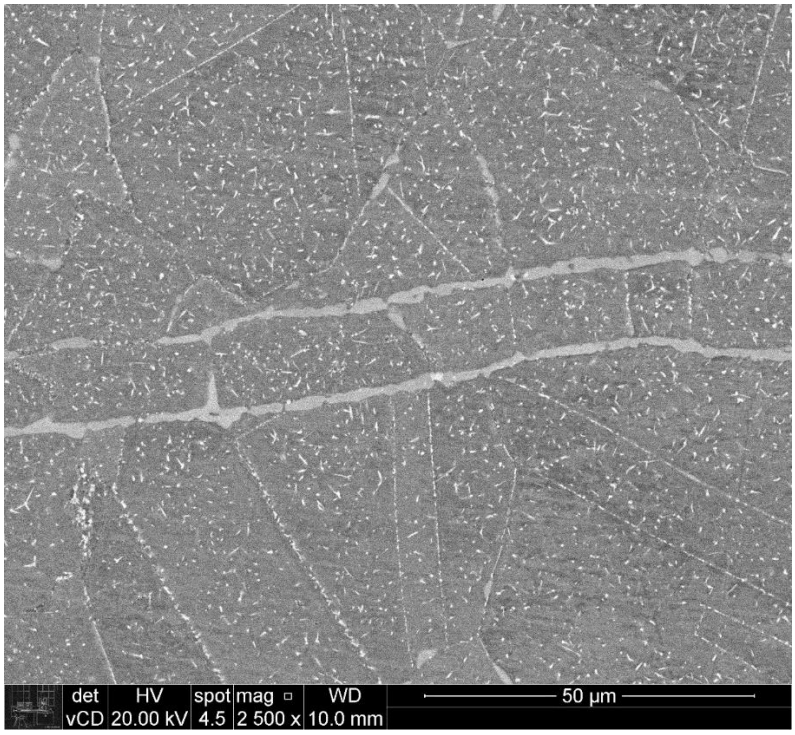


Figura 16: Micrografia óptica após ataque com Villela do tubo após exposição de 100.700 horas a 640ºC.

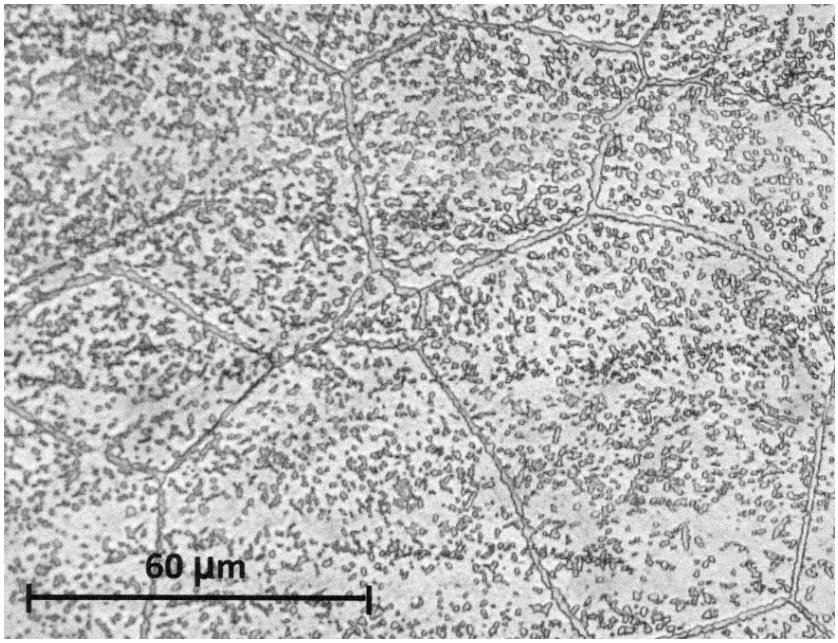
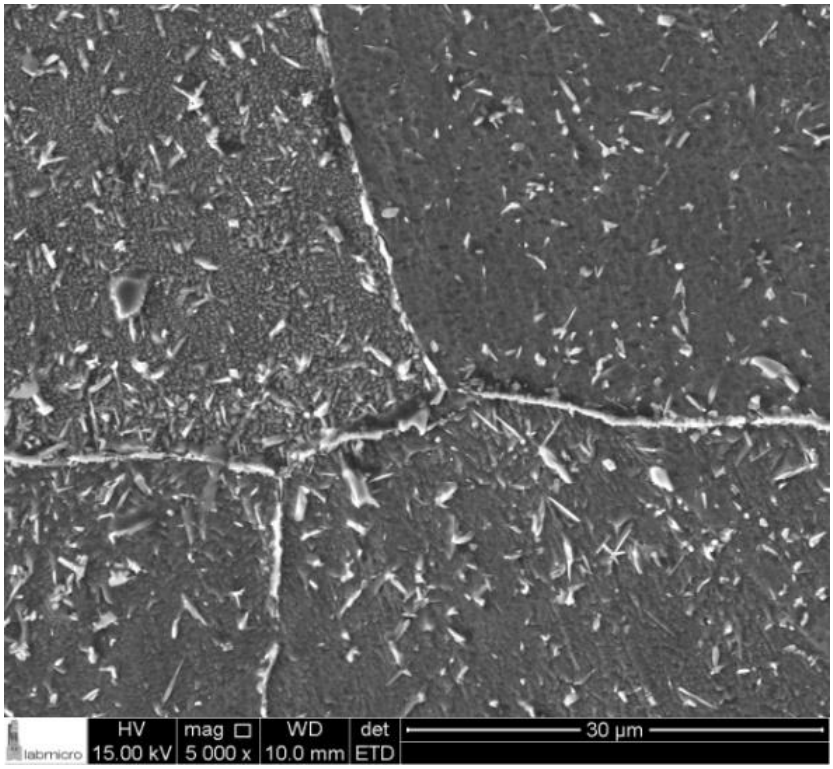
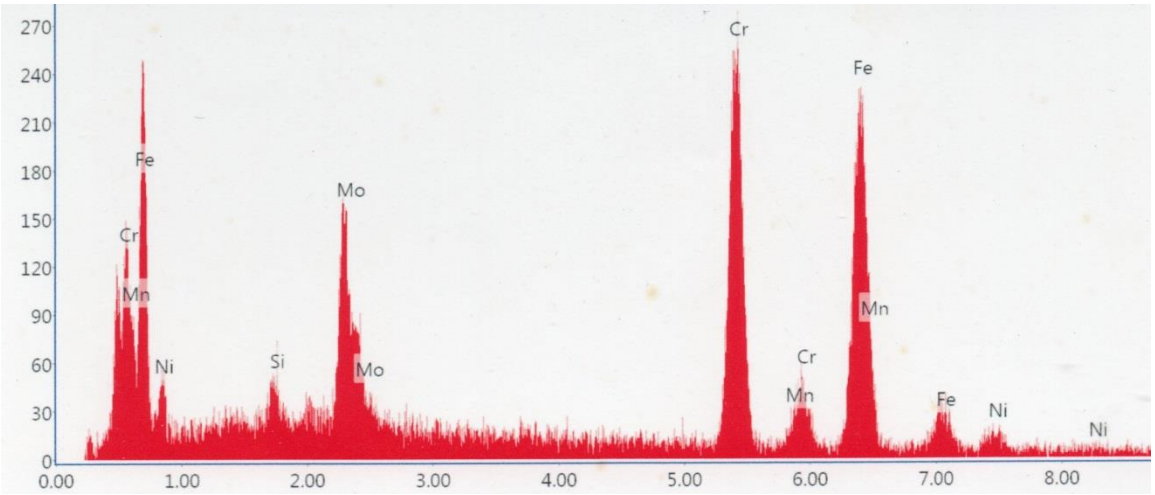


Figura 17: Micrografia obtida com MEV com elétrons secundários após ataque com Villela do tubo após exposição de 100.700 horas a 640ºC.



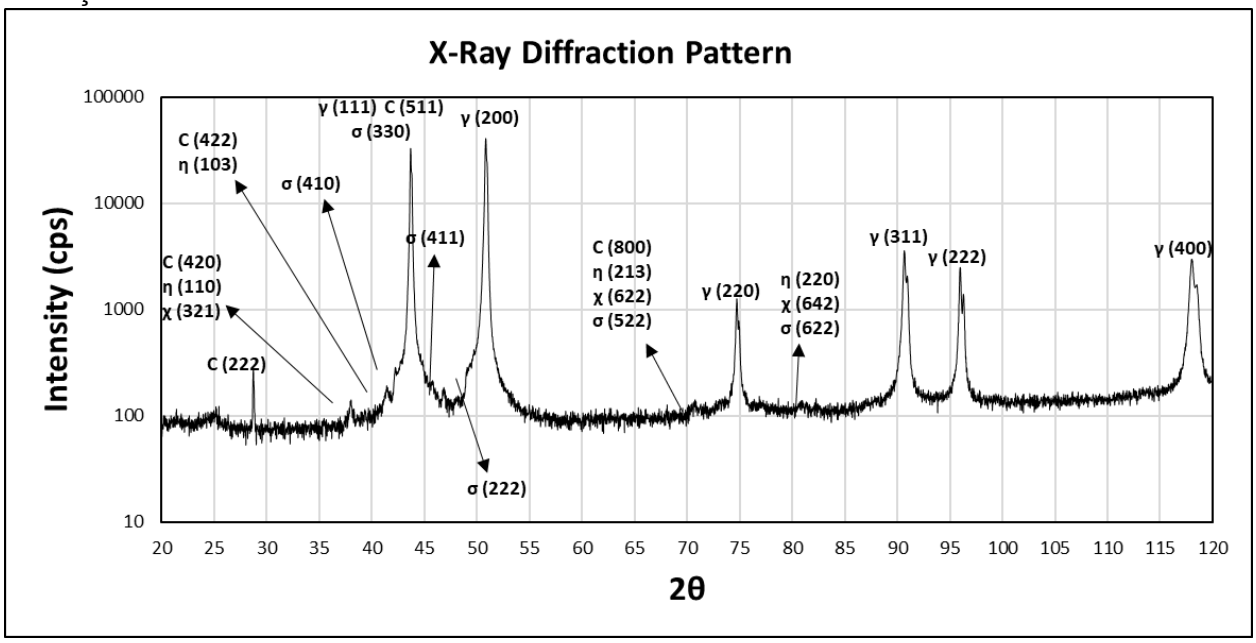
Os precipitados localizados nos contornos de grão, especialmente nas junções triplas, são maiores e permitem a microanálise química por dispersão de energia com menor interferência da matriz. Uma análise típica de uma partícula no contorno de grão revelou a composição química (% em massa) apresentada na Tabela 4.

Figura 18: Espectro de energia dispersiva (Intensidade em contagens por segundo *versus* energia em keV) de uma partícula de fase sigma.



Na figura 19 é apresentado um difratograma proveniente de análise por difração de raios X realizada em superfície polida.

Figura 19: Difratograma de raios X obtido em superfície polida e utilizando radiação CuKα1.



A comparação da composição desta partícula com resultados da literatura [5,7,43] permite afirmar que a partícula é de fase sigma. O teor de carbono do aço (0,018%; menos que 0,2% em volume de $M_{23}C_6$) é muito baixo para justificar a fração volumétrica da fase de contorno de grão como sendo $M_{23}C_6$, local preferido de precipitação deste carboneto.

A presença da fase de laves Fe_2Mo (η) na temperatura em teste já foi confirmada em vários trabalhos anteriores em aços do tipo 316 [7,17,19,20,43] e sua ocorrência neste trabalho não pode ser descartada.

Por outro lado, as presenças do carboneto M_6C e da fase qui (χ) são muito improváveis. No caso do carboneto. o teor de carbono é muito baixo e é consumido pela precipitação prévia de $M_{23}C_6$, que é favorecida cineticamente. No caso da fase χ, a concentração de molibdênio disponível para sua formação é baixa, pois foi parcialmente consumido na precipitação prévia de $M_{23}C_6$, sigma (σ) e eventualmente de Fe_2Mo (η). Além disto, a precipitação de fase χ ocorre preferencialmente em temperaturas mais altas do que a fase σ [5,7,43,44].

Tabela 4. Composição química (% massa) de partícula encontrada em contorno de grão em comparação com resultados da literatura [43].

Fase	Fe	Cr	Mo	Ni	Mn	Si
Partícula	50,10	32,70	8,88	5,09	2,36	0,87
Sigma	55	29	11	5	---	---
Qui	52	21	22	5	---	---
Laves	38	11	45	6	---	---
$M_{23}C_6$	18	63	14	5	---	---

Por fim, a Tabela 5 apresenta os resultados de simulação termodinâmica obtidos no Trabalho de Formatura de Alves Jr [45] para o mesmo aço e mesmas condições do presente trabalho, usando o software Thermocalc e o banco de dados TCFe9. A concordância entre as observações experimentais realizadas com várias técnicas de análise microestrutural com os resultados obtidos por simulação com o programa Thermocalc pode ser considerado muito boa.

Os resultados do presente trabalho também estão de acordo com a previsão experimental [44], segundo o ponto vermelho plotado na figura 20.

Figura 20: Diagrama TTT experimental do aço 316L, adaptado de [44]

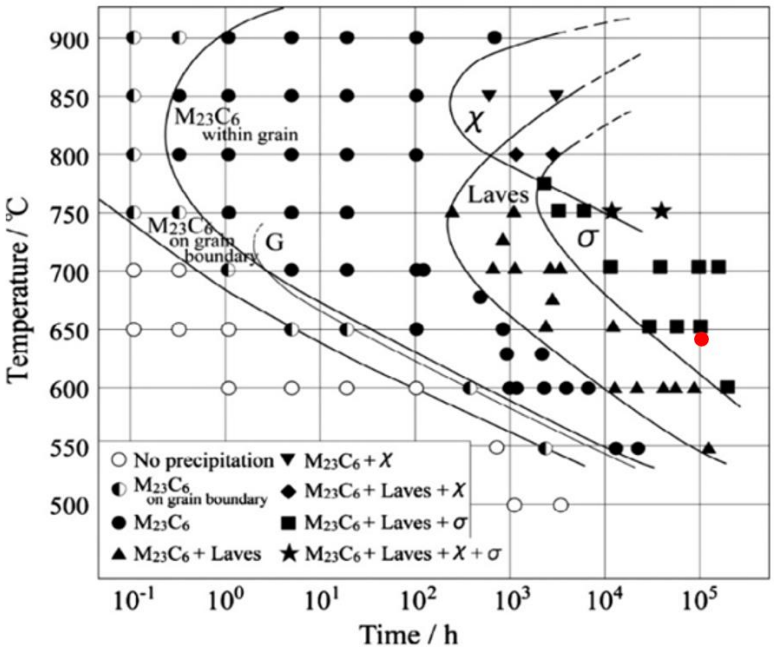


Tabela 5. Tabela com os resultados da simulação termodinâmica usando o programa Thermocalc, [45].

Fase	Austenita	Sigma	Laves	$M_{23}C_6$	Precipitados
Massa (%)	89,15	7,03	3,48	0,34	10,85
Volume (%)	89,29	7,14	3,21	0,36	10,71

4.4 Ensaios mecânicos de tração, impacto e dureza

Para uma avaliação prospectiva inicial, foram realizados apenas três ensaios (Charpy) de impacto, dois ensaios de tração e ensaios de dureza Vickers com carga de 2 kg, cujos resultados são apresentados na Tabela 6, ao lado de resultados típicos do aço AISI 316L na condição inicial solubilizada.

Tabela 6. Resultados de ensaios de impacto, de tração e de dureza realizados em amostras do tubo de AISI 316L após exposição a 640ºC e valores típicos para a condição solubilizada do mesmo aço.

Material	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento Total (%)	Energia Absorvida (J)	Dureza Vickers (Kg/mm^2)
Tubo	333/333	644/652	27/28	51/52/67	376
Solubilizado	205	515	40	100	220

Os resultados da Tabela 6 mostram claramente que o material sofreu, em comparação com o material solubilizado, aumento de dureza e de resistência mecânica, e diminuição de ductilidade e de tenacidade durante sua longa exposição à 640ºC. Os cálculos de vida em fluência realizados pelos dois métodos disponíveis na norma técnica API 579-1/ASME FFS-1 (Larson Miller e MPC Omega Project) reportam valores de 3.155.087 e 3.059.899 horas, respectivamente, não tendo sido detectadas deformações macroscópicas ou microscópicas no tubo. Portanto, as mudanças detectadas nas propriedades mecânicas devem ser atribuídas à precipitação ocorrida durante a exposição em

alta temperatura. As quedas de tenacidade e de ductilidade eram esperadas [8,46] e serão justificadas pelas análises das fraturas apresentadas no próximo item.

4.5 Análises das fraturas dos corpos de prova Charpy

Nas figuras 21, 22 e 23 são apresentadas micrografias obtidas nas superfícies de fratura dos corpos de prova Charpy, com auxílio de MEV com elétrons secundários.

As micrografias obtidas com o MEV na superfície de fratura dos corpos de prova Charpy revelam pelo menos três aspectos interessantes:

i) Aspecto intergranular da fratura;

ii) Presença de alvéolos (“dimples”), ou seja, evidências de ductilidade;

iii) Presença de fase sigma nos contornos de grão, que justifica as perdas de ductilidade e de tenacidade medidas nos ensaios mecânicos.

Figura 21: Visão geral da fratura do corpo de prova Charpy observada no MEV com eletrons secundários.

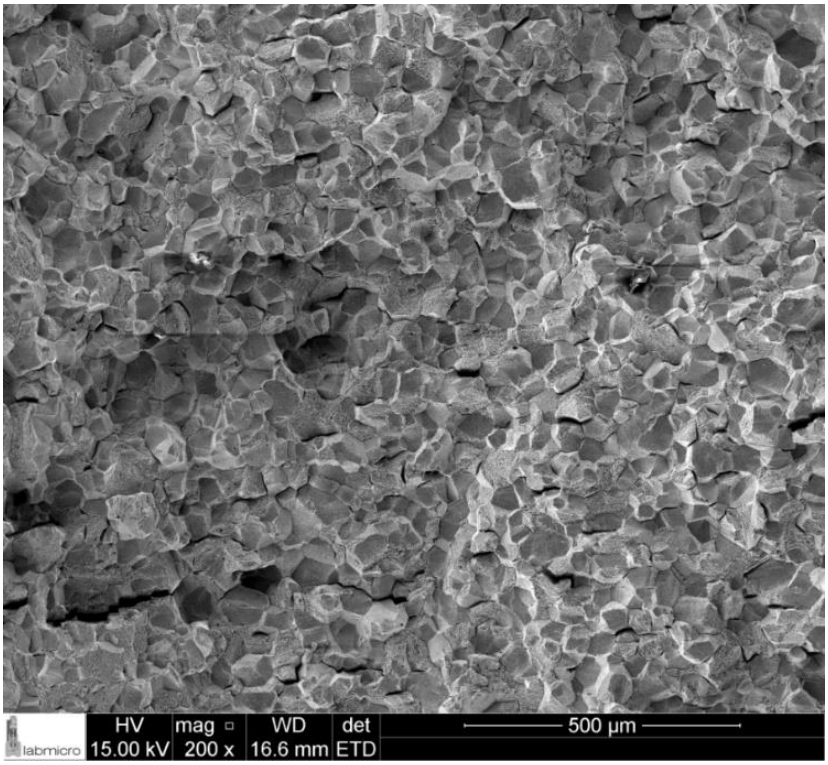


Figura 22: Detalhe da fratura dos corpos de prova Charpy observada ao MEV com elétrons secundários, mostrando a presença de alvéolos (“dimples).

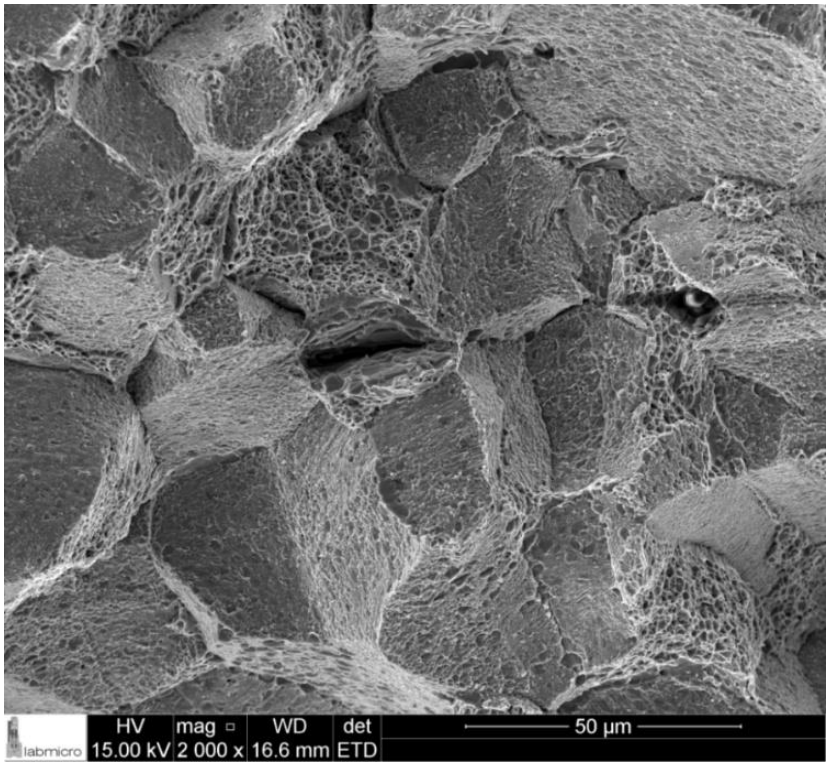
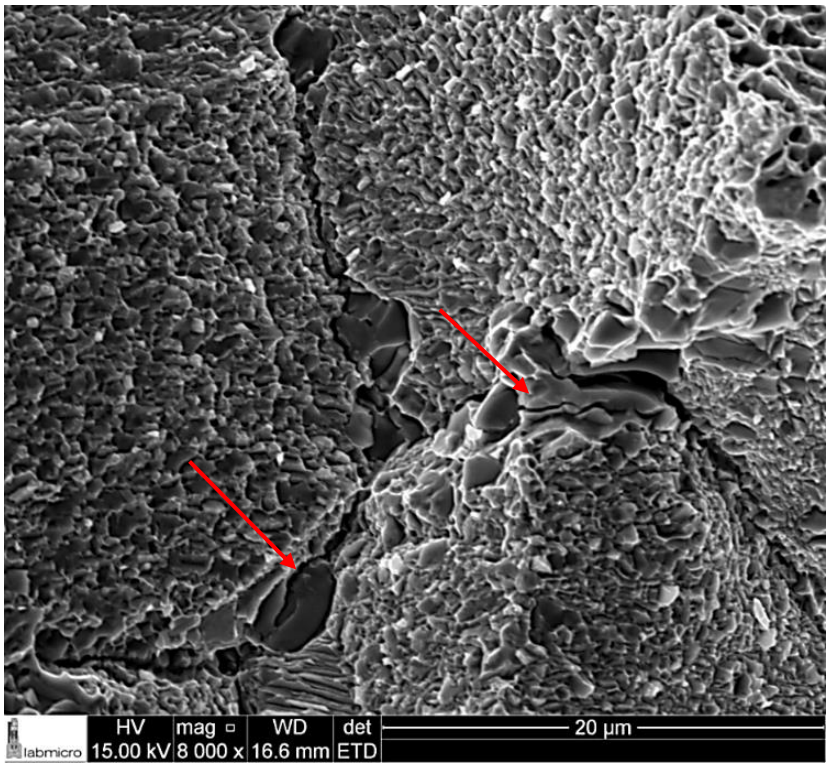


Figura 23: Detalhe da fratura dos corpos de prova Charpy observada ao MEV com elétrons secundários, mostrando a presença de fase sigma nos contornos de grão.



4.6 Resistência à corrosão intergranular (Prática “A”)

A prática “A” da norma ASTM A262 [23] é um teste que possibilita a avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular, que é resultado da sensitização em aços inoxidáveis austeníticos. As figuras a seguir mostram as imagens obtidas com microscopia óptica (figura 24), e com MEV (figura 25) da superfície após o ensaio.

Figura 24: Superfície atacada durante o ensaio da prática “A”, observada por microscopia óptica.

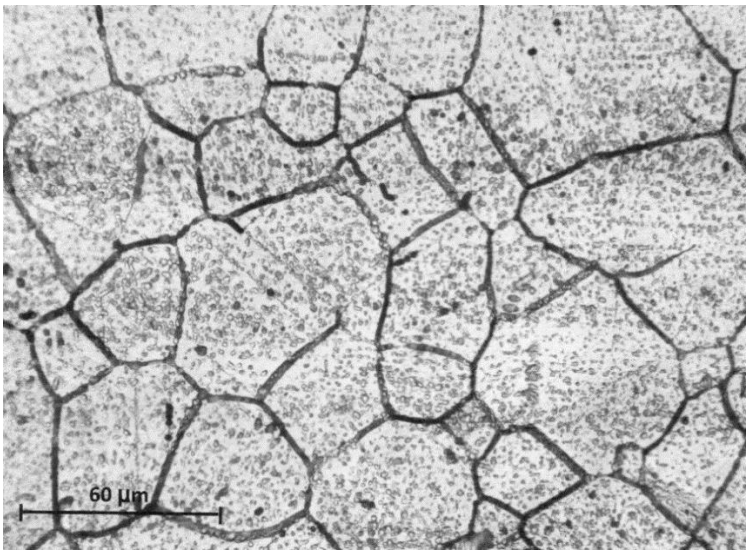
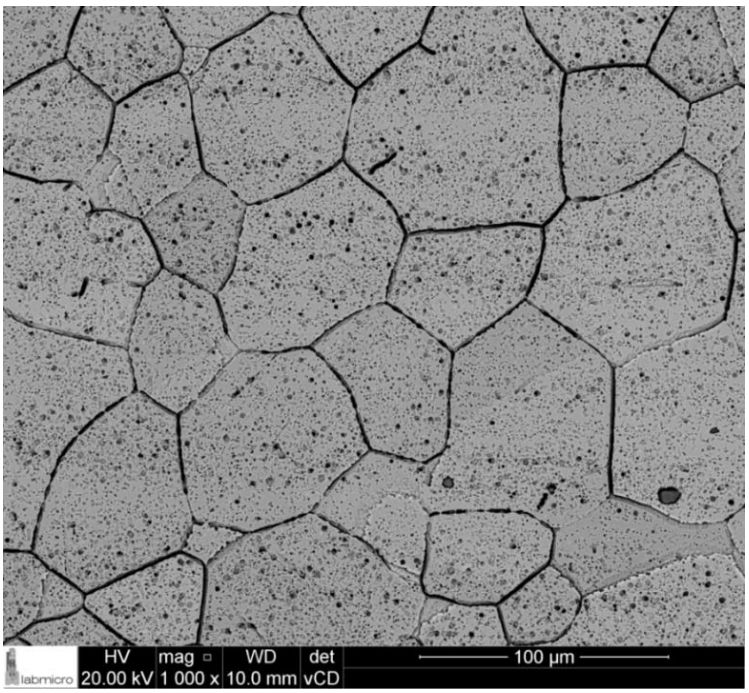
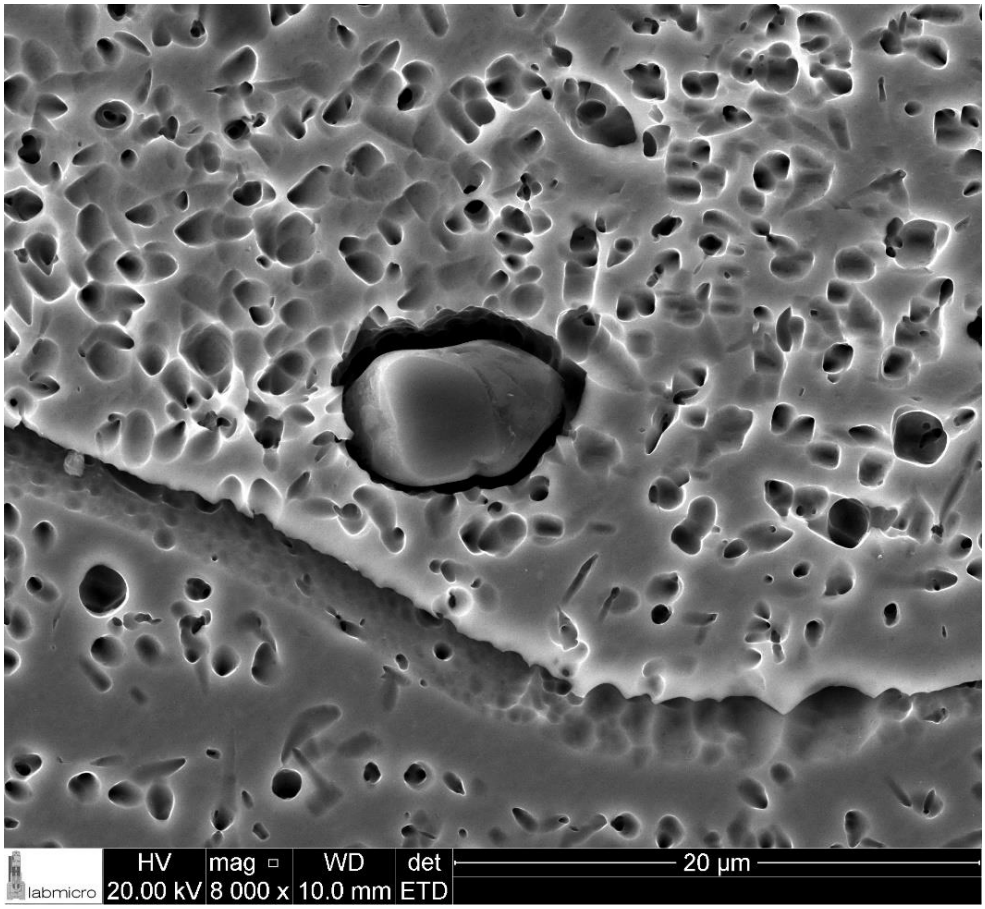


Figura 25: Superfície atacada durante o ensaio da prática “A”, observada no MEV.



A Figura 26 revela que ocorreu durante o ensaio o arrancamento ou dissolução tanto das partículas maiores situadas nos contornos como partículas mais finas no interior dos grãos.

Figura 26: Detalhe da figura anterior (Figura 25) com maior aumento.



O ataque dos contornos de grãos é bastante acentuado e foi classificado, segundo a norma ASTM a 262, na categoria: um ou mais grãos cercados por valas (“ditches”). É relevante destacar que não foram encontradas partículas de carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos, que estavam praticamente recobertos de fase sigma. Portanto, o empobrecimento em cromo nas vizinhanças dos contornos de grãos foi causado pela precipitação de fase sigma, confirmando trabalho anterior [10], que demonstrou que a precipitação de fases intermetálicas ricas em cromo e em molibdênio nos contornos de grãos de aços inoxidáveis austeníticos também pode causar corrosão intergranular. O ensaio da ASTM A262, prática “A” é uma triagem, ou seja, apenas o resultado negativo (não

sensitizado) é conclusivo. Assim, apesar da microestrutura resultante ser tipo “ditches”, não é possível afirmar que o material esteja sensitizado. Considerando a temperatura e o tempo de exposição, pode ter havido homogeneização da microestrutura e reversão da sensitização [18].

4.7 Tratamento térmico de solubilização

Foram realizados tratamentos térmicos com a finalidade de dissolver as partículas de segunda fase encontradas na matriz austenítica. Os parâmetros dos tratamentos e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5 e na Figura 27.

Tabela 5. Parâmetros de tratamento térmico e resultado em termos de dureza e tamanho de grão

Tempo (min)	**Temperatura (°C)**	**Dureza Vickers (Kg/mm^2)**	**Diâmetro médio de grão (μm)**
0	-	376	50
120	1050	150	120
120	1200	162	180

Figura 27a: Microestrutura do material solubilizado à 1200 °C por 2 horas.

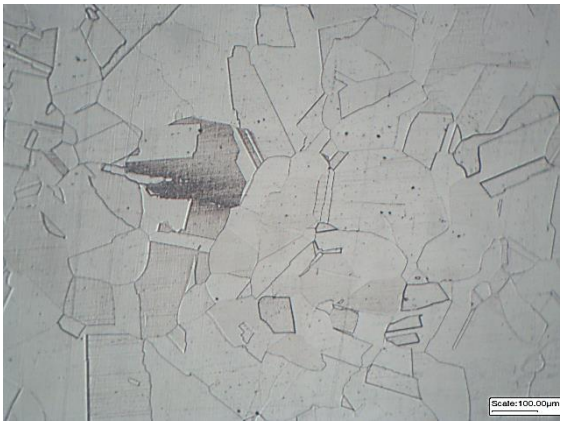
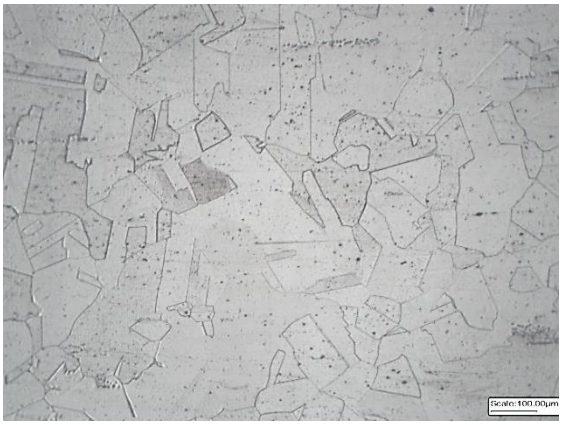
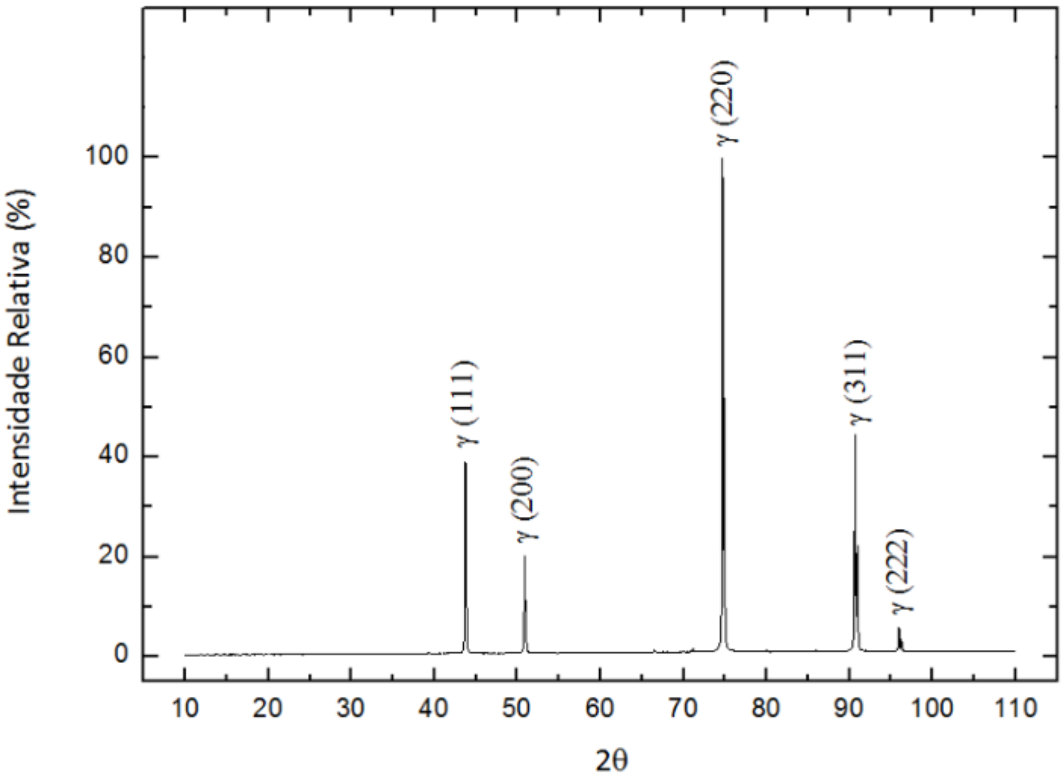


Figura 27b: Microestrutura do material solubilizado à 1050 °C por 2 horas.



Na amostra solubilizada à 1050 °C, os picos do difratograma (vide Figura 27) foram todos indexados como picos referentes à austenita, não tendo sido identificadas outras fases. É relevante mencionar que a área analisada por difração de raios X [35] é representativa (mais de 25 mm^2), todavia o limite de detecção é relativamente pobre (cerca de 1% em volume). De qualquer maneira, não há dúvidas de que um tratamento térmico de solubilização habitual (1050 ºC – 120 minutos) é eficaz para reconstituir a microestrutura inicial, embora algum crescimento de grão tenha ocorrido, conforme previsto [33,34].

Figura 28: Difratograma de raios X realizado em superfície polida e utilizando radiação CuKα1 da amostra solubilizada à 1050 °C por 120 minutos.



5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados e discussões apresentados, foi possível concluir que:

a) Cálculos e observações permitem descartar a ocorrência de deformação plástica por fluência no tubo durante sua utilização.

b) Ocorreu intensa precipitação nos contornos e no interior dos grãos, causando, em comparação com a condição solubilizada, aumentos da dureza, do limite de escoamento e do limite de resistência e diminuições da ductilidade (alongamento total) e da tenacidade (ensaio de impacto).

c) A principal fase formada durante a precipitação foi a fase sigma (σ). Os locais preferenciais de precipitação desta fase foram os contornos de grão da austenita e na ferrita delta presente na microestrutura inicialmente.

d) A fração volumétrica de precipitados está próxima à fração volumétrica prevista no equilíbrio via simulação, assim, é possível que o material esteja próximo da sua pior condição de ductilidade e tenacidade.

e) Foi identificada a presença de fase sigma nos contornos de grão, o que pode justificar o modo de fratura, as quedas de ductilidade e de tenacidade e a possível sensitização avaliada pela prática “A” da norma ASTM A262.

f) O ensaio da ASTM A262, pratica “A” causou arrancamento ou dissolução preferencial dos precipitados situados nos contornos e no interior dos grãos. Apesar da microestrutura resultante ser tipo “ditches”, não é possível afirmar que o material esteja sensitizado.

g) O tratamento térmico realizado à 1050 e 1200 °C com duração de 2 horas dissolveu a totalidade das partículas de segunda fase presentes na microestrutura e levou ao crescimento dos grãos austeníticos, que foi mais intenso para a temperatura maior. Essas afirmações são baseadas em observações por microscopia eletrônica de varredura e em análises por difração de raios X, que revelaram microestrutura austenítica monofásica para as duas temperaturas de solubilização testadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A disponibilidade de amostras relativamente raras, com mais de 100.000 horas de exposição, por si só, além do interesse tecnológico, justifica um detalhamento da caracterização microestrutural, utilizando-se para isto as seguintes análises e técnicas complementares:

a) Caracterização dos precipitados finos por microscopia eletrônica de transmissão, associada com a difração de elétrons em área selecionada e microanálise química dos precipitados;

b) Caracterização da subestrutura de discordâncias por microscopia eletrônica de transmissão;

c) Realização de ensaios eletroquímicos específicos visando entender os mecanismos de corrosão;

d) Estudo sistemático da cinética de dissolução dos precipitados e da ocorrência de crescimento de grão e recristalização secundária em ampla faixa de temperaturas (acima de 900 ºC) e tempos de solubilização;

e) Realização de ensaios mecânicos e de corrosão (Prática “A”) em amostras selecionadas do item c), visando verificar o grau de reconstituição das propriedades.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.R.Davis. **ASM Specialty Handbook Stainless Steel**. ASM International.1994
2. P Marshall. **Austenitic Stainless Steel Microstructure and Mechanical properties**. Elsevier Applied Science Publishers .1984
3. The European Stainless Steel Development Association, **Stainless Steel at high temperatures**, Materials and application Series, Volume 18, 2012, Brussels
4. Plaut RL, Herrera C, Escriba DM, Rios PR, Padilha AF. **A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance**. Materials Research (S. Carlos, Brazil). 2007;10(4):453-460.
5. Padilha AF, Rios PR. **Decomposition of austenite in austenitic stainless steels (Review)**. ISIJ International (Japan). 2002;42(4):325-337.
6. Lo KH, Shek CH, Lai JKL. **Recent developments in stainless steels**. Materials Science and Engineering R. 2009; 65(4-6): 39-104.
7. Weiss B, Stickler R. **Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel**. Metallurgical Transactions. 1972;3(4):851-866.
8. Hull FC. **Effects of composition on embrittlement of austenitic stainless steels**. Welding Research (Supplement to the Welding Journal). 1973;52(3):104-s – 113-s.
9. Terada M, Escriba DM, Costa I, Materna-Morris E, Padilha AF. **Investigation on the intergranular corrosion resistance of the AISI 316L(N) stainless steel after long time creep testing at 600 °C**. Materials Characterization. 2008;59 (6):663-668.
10. American Petroleum Institute (API). **API-942 Material, Fabrication, and Repair Considerations for Austenitic Alloys Subject to Embrittlement and Cracking in High Temperature 565 °C to 760 °C (1050 °F to 1400 °F) Refinery Services**, 2017.
11. Deighton M. **Solubility of $M_{23}C_6$ in type 316 stainless steel**. Journal of The Iron and Steel Institute (London). 1970;208 (11):1012-1014.
12. Shewmon P. **Diffusion in solids**. Second Edition, TMS, Warrendale (PA), USA, 1989.
13. Padilha AF, Guedes LC. **Aços inoxidáveis austeníticos**. Hemus Editora Limitada, São Paulo, 1994.

14. Le May I, White WE. **Precipitation in austenitic stainless steels**. Metallography. 1972;5(6):566-569.

15. Martin JW, Doherty RD. **Stability of microstructure in metallic systems**. Cambridge University Press, Cambridge, 1976.

16. Rios PR, Padilha AF. **Transformações de fase**. Artliber Editora, São Paulo, 2007.

17. Padilha AF, Escriba DM, Materna-Morris E, Rieth M, Klimenkov M, **Precipitation in AISI 316L(N) during creep tests at. 550 and 600 °C up to 10 years**. Journal of Nuclear Materials. 2007; 362 (1): 132–138.

18. Rhouma AB, Amadou T, Sidhom H, Braham C. **Correlation between microstructure and intergranular corrosion behavior of low delta-ferrite content AISI 316L aged in the range 550-700 °C**, Journal of Alloys and Compounds. 2017; 708 (6):871-889.

19. Minami Y, Kimura H, Ihara Y. **Microstructural changes in austenitic stainless steels during long-term aging**. Materials Science and Technology (London). 1986;2(8):795-806.

20. Lai JKL. **A study of precipitation in AISI type 316 stainless steel**. Materials Science and Engineering. 1983;58 (2):195-209.

21. Sahlaoui H, Sidhom H. **Experimental investigation and analytical prediction of σ-phase precipitation in AISI 316L austenitic stainless steel**. Metallurgical and Materials Transactions A. 2013;44A (7):3077-3083.

22. H.S Khatak HS, Baldev Raj B. **Corrosion of austenitic stainless steel, mechanism, mitigation and monitoring**. Woodhead Publishing Limited, 2002.

23. American Society for Testing Materials (ASTM). **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels (ASTM A 262-02a**. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2008.

24. **Corrosion in the petrochemical industry**. Second Edition - ASM International, 2015.

25. Kina Y, Souza VM, Tavares SSM, Pardal JM, Souza JA. **Microstructure and intergranular corrosion resistance evaluation of AISI 304 steel for high temperature service**. Materials Characterization. 2008; 59 (5):651 – 655.

26. Bradley SA, Mucek MW, Anada H, Osuki T. **Alloy for resistance to polythionic acid stress corrosion cracking for hydroprocessing applications**. Materials and Design. 2016; 110 (11): 296-303.

27. Dienst W. **Hoch-Temperatur-Werkstoffe**. Werkstoffetechnische Verlagsgessellschaft mbH, Karlsruhe (BRD), 1978.

28. Dieter GE. **Mechanical metallurgy**. Chapter 13: Creep and stress rupture. Second Edition, McGraw-Hill, 1976.

29. Meyers MA, Chawla KK. **Princípios de metalurgia mecânica**. Capítulo 14: Fluência. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1982.

30. Chastell DJ, Flewitt PEJ. **The formation of the σ phase during long term high temperature creep of type 316 austenitic stainless steel**. Materials Science and Engineering. 1979;38(2):153-162.

31. Aaron HB, Kotler GR. **Second phase dissolution**. Metallurgical Transactions. 1971;2(2):393-408.

32. Vermolen FJ, Vuik C, van der Zwaag S. **A mathematical model for the dissolution of stoichiometric particles in multi-component alloys**. Materials Science and Engineering A. 2002;328(1-2):14-25.

33. Kashyap BP, Tangri K. **Grain growth behaviour of type 316L stainless steel**. Materials Science and Engineering A. 1992;149(2): L13-L16.

34. Padilha AF, Dutra JC, Randle V. **Interaction between precipitation, normal grain growth, and secondary recrystallisation in austenitic stainless steel containing particles**. Materials Science and Technology. 1999;15(9):1009-1014.

35. Cullity BD. **Elements of X-Ray diffraction**. Adison-Wesley Publishing company, 1978.

36. Souza SA. **Ensaios mecânicos de materiais metálicos**. 5ª Edição, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1982.

37. Sasmal B. **Critical appraisal of the concept of "equivalent chromium" for sigma-phase formation in austenitic stainless steels**. Journal of Materials Science Letters. 1987; 6(1):100-102.

38. Leitnaker JM, Bentley J. **Precipitate phases in type 321 stainless steel after aging 17 years at 600ºC**. Metallurgical Transactions A. 1977;8A (10):1605-1613.

39. Gill TP, Vijayalakshmi M, Gnanamoorthy JB, Padmanabhan KA. **Transformation of delta-ferrite during the post weld heat treatment of type 316L stainless steel weld metal**. Welding Research (Supplement to the Welding Journal). 1986; 65(5):122s-128s.

40. Choi BG, Nam SW, Ginsztler J. **Life extension by cavity annihilation heat treatment in AISI 316 stainless steel under creep-fatigue interaction conditions**. Journal of Materials Science. 2000; 35 (4):1699-1705.

41. Burnett TL, Geurts R, Northover SM, McDonald SA, Haigh SJ, Bouchard PJ, Withers PJ. Multiscale 3D analysis of creep cavities in AISI type 316 stainless steel. Materials Science and Technology. 2015; 31 (5): 522-534.

42. The American society of Mechanical Engineers, American Petroleum Institute, **API 579-1/ASME FFS-1 Fitness for Service**, 2016.

43. Weiss B, Hughes CW, Stickler R. **SEM-Techniques for the microcharacterization of metals and alloys II**. Praktische Metallographie. 1971;8(9):528–542.

44. Yang Y, Busby JT. **Thermodynamic modeling and kinetics simulation of precipitate phases in AISI 316 stainless steels**. Journal of Nuclear Materials. 2013; 448 (1-3): 282-293.

45. Alves Jr SF. **Caracterização microestrutural de um tubo de aço inoxidável austenítico AISI 316L após 100.000 horas de exposição a 640°C**. Trabalho de Formatura (PMT), EPUSP, São Paulo, 2019.

46. Tseng CC, Shen Y, Thompson SW, Mataya MC, Krauss. **Fracture and formation of sigma phase, M23C6 and austenite from delta-ferrite in an AISI 304L stainless steel**. Metallurgical and Materials Transactions A. 1994; 25 ():1147-1158.