



Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL APLICADA AO DESENVOLVIMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS COM BAIXO TEOR DE NÍQUEL

Victor H. M. M. Ferreira^{1*}, Francisco G. Coury¹, Diego A. Santana¹, Guilherme Y. Koga^{1,2}

1 - Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.

2 - Universidade Federal de São Carlos, Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP. São Carlos-SP.

victormonfredo@estudante.ufscar.br

RESUMO

O níquel é elemento fundamental em aços inoxidáveis austeníticos da classe 3xx, que geralmente possuem entre 8 a 10 % em teor deste elemento, devido à sua capacidade austenitizante. Entretanto, o níquel é um elemento notório por possuir preços altos e flutuantes, afetando diretamente a indústria de aço inoxidável e seus consumidores. Diante disso, percebe-se a necessidade do desenvolvimento de um aço inoxidável austenítico com a substituição parcial de níquel por outros elementos austenitizantes, como manganês, nitrogênio e cobre, porém o efeito sinérgico da adição e, conjunto destes elementos permanece pouco avaliado. Este trabalho tem como objetivo desenvolver composições de aços inoxidáveis austeníticos com baixo teor de níquel por meio de métodos computacionais. O método termodinâmico computacional de alto desempenho – CALPHAD – foi utilizado para selecionar ligas no espaço composicional, utilizando a ferramenta high-throughput calculation (HTC), implementada no software comercial PandatTM, o qual permite que, em um espaço composicional definido, sejam executados milhares de cálculos termodinâmicos. As composições de liga foram selecionadas através da inserção de critérios pré-definidos baseados na literatura e em ligas comerciais. Dessa maneira, através da aplicação de métodos computacionais e ferramentas preditivas, foi possível explorar eficientemente o sistema Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Cu-Si evitando assim o método experimental da tentativa e erro e outros métodos dispendiosos. Tais resultados são fundamentais para indicar campos composicionais austeníticos, permitindo maior versatilidade e menor dependência do níquel como elemento de liga.

Palavras-chave: Método CALPHAD; Aço Inoxidável Austenítico; High-Throughput Calculation; Baixo Níquel.

INTRODUÇÃO

O níquel é um elemento notório por possuir preços altos e flutuantes, devido a fatores do mercado de ações. Atualmente, os preços do níquel atingiram níveis sem precedentes, afetando diretamente a indústria dos aços inoxidáveis, especialmente os aços inoxidáveis austeníticos (normalmente contendo entre 8 a 10% de níquel)⁽¹⁾. Entretanto, a capacidade do níquel em formar e estabilizar a austenita é essencial para o processamento de aços inoxidáveis austeníticos e, para que o teor de níquel seja reduzido, outros elementos austenitizantes como carbono, manganês, nitrogênio e cobre devem ser adicionados para a substituição parcial do níquel⁽²⁾.

Contudo, analisar experimentalmente os efeitos da substituição parcial do níquel é algo economicamente inviável. Diante disso, o método termodinâmico computacional, CalPhaD, vem sendo amplamente utilizado para prever a formação e dissolução de fases, além da influência de elementos de liga, e em que proporções, resultarão em um liga com desempenho satisfatório em determinada condição⁽³⁾.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo encontrar composições de aços inoxidáveis austeníticos com teores de níquel inferiores ao do aço inoxidável austenítico comercial 304. Para tal propósito, cálculos termodinâmicos de alto desempenho serão utilizados para investigar composições ideais partindo de elementos que influenciem na formação e estabilização da fase austenítica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os cálculos termodinâmicos computacionais foram realizados através do método CALPHAD com o auxílio do software PandatTM. A base de dados comercial para ligas a base de ferro utilizada foi a PanFe2022a, devido à base de dados abranger 96% dos binários do sistema Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Si-Cu.

Atualmente, a abordagem CALPHAD o único método usado para obter diagramas de sistemas multicomponentes com precisão suficiente para aplicações práticas sem a necessidade de trabalho experimental. A aplicação do método CALPHAD requer tanto o banco de dados termodinâmico para fornecer as energias de Gibbs (em função da pressão, temperatura e composição) para as fases individuais quanto o software computacional para calcular o estado de equilíbrio por um procedimento de minimização de energia. Uma ferramenta de *high-throughput calculation* (HTC) foi desenvolvida e implementada no PandatTM. Esta ferramenta HTC baseada em CALPHAD permite que milhares de cálculos em um espaço de composição definido sejam executados automaticamente. As composições de liga que atendem aos critérios definidos pelo usuário podem ser identificadas através da filtragem dos milhares de resultados simulados. Sua velocidade e eficiência são notavelmente melhoradas e significativamente vantajosas em relação ao método CALPHAD convencional.

O objetivo principal na etapa de cálculos termodinâmicos foi selecionar composições ideais no espaço composicional, utilizando a ferramenta *high-throughput calculation* (HTC), implementada no software comercial PandatTM.

As composições de liga foram selecionadas através da inserção de critérios pré-definidos baseados na literatura e em ligas comerciais. Primeiro, foram selecionados os

elementos de liga partindo das ligas comerciais, buscando na literatura a influência dos elementos de liga nas propriedades dos aços. A Tabela 1 demonstra a composição química do aço inoxidável 304.

Tabela 1: Composição química em % mássica do aço inoxidável austenítico 304.

Tipo	Elementos						
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
304	0,08	2	0,045	0,03	0,75	20,0*	11,0*

*-Teor máximo

O objetivo do trabalho atual é projetar ligas com teores de níquel inferiores à do aço inoxidável austenítico 304. Diante disso, alguns critérios como diretrizes para o HTC foram selecionados a partir da análise desta liga comercial:

- I. Temperatura máxima (T_{Max}) de $f(s) = 750$ °C;
- II. $T_{Max} f(CCC) < 600$ °C;
- III. Temperatura mínima (T_{Min}) para $f(CFC) > 97$ %
- IV. $T_{Max} f(M23C6) < 960$ °C;

Onde $f(\sigma)$, $f(CCC)$, $f(CFC)$, $f(M23C6)$ referem-se às frações molares das fases σ , CCC, CFC e carboneto M23C6, respectivamente.

O primeiro e segundo critério garantem que as fases σ e CCC sejam estáveis somente a temperatura designada. O terceiro critério garante a existência de um campo monofásico CFC enquanto o quarto critério assegura que os carbonetos existam em temperaturas semelhantes aos do aço 304. O fluxograma HTC e os resultados estão resumidos na Fig. 1. Na Fig. 1b-e, a Área 1 atende apenas ao critério I. A Área 2 atende aos critérios I e II, e a Área 3 atende aos três critérios.

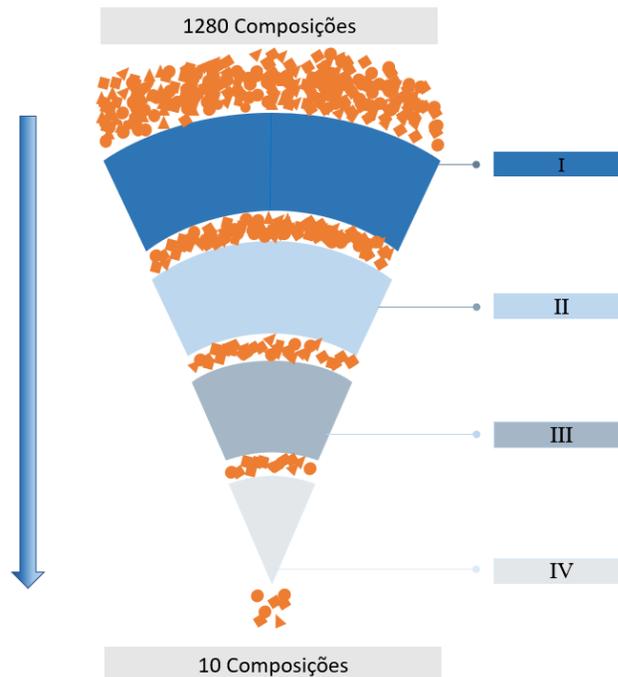


Figura 1: Esquema da triagem de alto rendimento das composições ideais no sistema Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Cu-Si.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 demonstra a isopleta para a composição obtida através da triagem de alto desempenho.

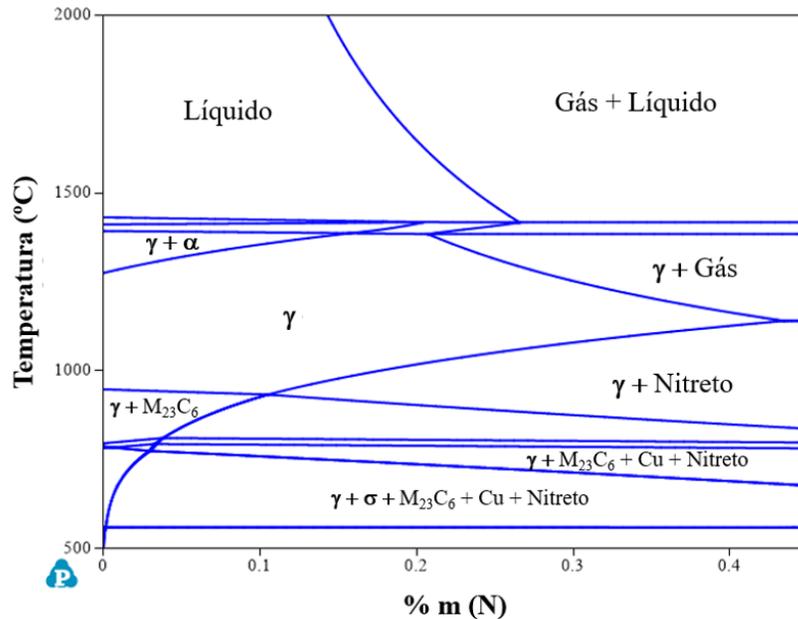


Figura 2: Isopleta para o aço inoxidável austenítico.

Através da análise da Figura 2, é possível afirmar que através do método CalPhaD foi possível obter um aço inoxidável austenítico através da adição de outros elementos austenizantes. Entretanto, a adição de manganês no aço pode acarretar na diminuição da resistência a corrosão, devido a formação de inclusões não metálicas, como sulfetos (MnS) e óxidos (MnO), que atuam como sítios de nucleação para corrosão localizada. Contudo, devido aos mecanismos de transformações martensíticas/maclagem, relacionados à sua baixa energia de falha de empilhamento, é possível que esta liga obtenha propriedades mecânicas comparáveis a família 200 e até mesmo superiores aos aços inoxidáveis da família 300^(4,5).

O nitrogênio, além de ser um forte estabilizador de austenita, é soluto mais eficaz em endurecimento por solução sólida que o níquel, aumentando o limite de escoamento de aços e os tornando mais resistente ao desgaste e fadiga⁽⁶⁾. Entretanto, trabalhar com teores superiores que 0,1 %m de N pode acarretar na formação de poros e vazios devido ao fenômeno de desgaseificação de acordo com a Figura 2, podendo-se observar isso pela formação de uma fase gasosa no líquido em teores de N acima de 0,2% em massa.

A Figura 3 apresenta o gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura para esta liga com 1% m de N. Pode-se observar que na liga contendo 1 %m de N a fase primária é a austenita (CFC), seguido da formação de ferrita (CCC) e da fase sigma.

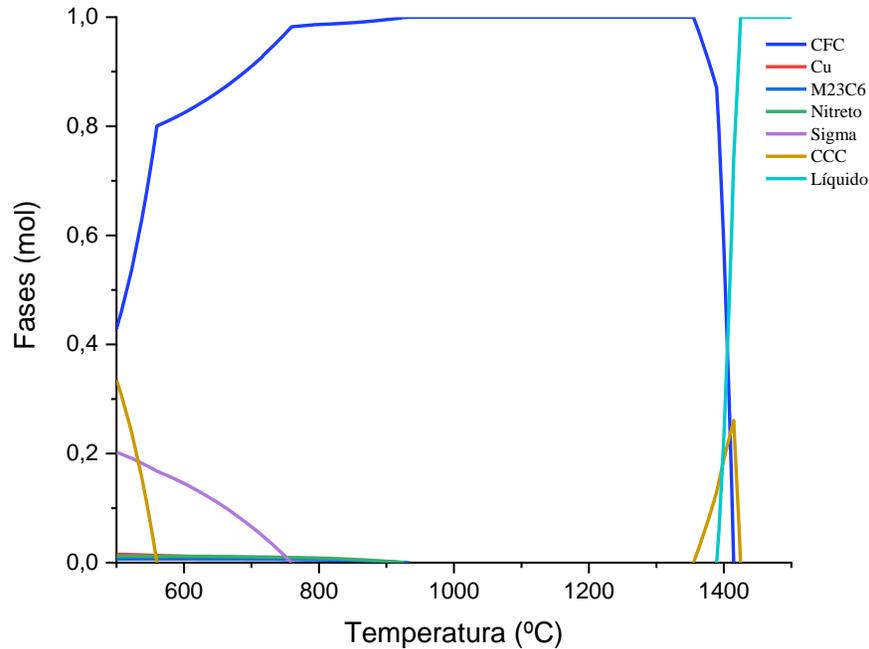


Figura 3: Gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura da liga

CONCLUSÕES

Através da aplicação de diversos parâmetros, uma composição ideal de um aço inoxidável austenítico foi desenvolvida com base em cálculos termodinâmicos de alto desempenho baseados no método CalPhaD. As fases presentes foram comparadas com o aço inoxidável austenítico comercial 304, demonstrando que o método produziu previsões bem-sucedidas, acarretando na possível substituição parcial de níquel.

AGRADECIMENTOS paul

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil

REFERÊNCIAS

1. BADDOO, N. R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. **Journal of Constructional Steel Research**, [S. l.], v. 64, n. 11, p. 1199–1206, 2008. DOI: 10.1016/j.jcsr.2008.07.011.
2. BERTOLI, Gustavo. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS EQUILÍBRIO DE FASES E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA DE ELEMENTO MULTIPRINCIPAL Cr40Co40Ni20**. [s.l.] : Universidade Federal de São Carlos, 2021. . Acesso em: 5 ago. 2022.

3. FARIA, Guilherme Abreu; SC, M.; RAMIREZ, Antonio; ZHANG, Wei; FINK, Carolin. **Investigation of a CalPhaD Approach for the Prediction of Solidification Segregation and its Effect on Solid State Transformations.** [s.l: s.n.]. . Acesso em: 5 ago. 2022.
4. GABER, Ghalia A.; MOHAMED, Lamiaa Z.; JÄRVENPÄÄ, Antti; HAMADA, Atef. Enhancement of corrosion protection of AISI 201 austenitic stainless steel in acidic chloride solutions by Ce-doped TiO₂ coating. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 423, p. 127618, 2021. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127618.
5. HA, Heon-Young; JANG, Min-Ho; LEE, Tae-Ho. Influences of Mn in solid solution on the pitting corrosion behaviour of Fe-23 wt%Cr-based alloys. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 191, p. 864–875, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.118.
6. SPEIDEL, M. O. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, [S. l.], v. 37, n. 10, p. 875–880, 2006. DOI: 10.1002/mawe.200600068.

COMPUTATIONAL THERMODYNAMIC APPLIED TO THE DEVELOPMENT OF AUSTENITIC LOW-NICKEL STAINLESS STEEL

ABSTRACT

Nickel is a fundamental element in austenitic stainless steels of class 3xx, which generally have between 8 and 10% of the content of this element, because of its austenitization capability. However, nickel is a well-known component of high and fluctuating prices, directly affecting the stainless steel industry and its consumers. Therefore, there is a need to develop an austenitic stainless steel with the partial replacement of nickel by other austenitizing elements, such as manganese, nitrogen and copper, but the synergistic effect of the addition and set of these elements remains poorly evaluated. The purpose of this work is to develop compositions of austenitic stainless steels with a low nickel content by calculation methods. The high-performance computational thermodynamic method – CALPHAD – was used to select alloys in the compositional space, using the high-throughput calculation (HTC) tool, implemented in the commercial software PandatTM, which allows thousands of thousands to be executed in a defined compositional space of thermodynamic calculations. Alloy compositions were chosen by including predefined criteria based on literature and commercial alloys. In this way, through the application of computational methods and predictive tools, it was possible to efficiently explore the Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Cu-Si system, thus avoiding the experimental method of trial and error and other expensive methods. These results are fundamental in indicating austenitic composition fields, enabling greater versatility and less dependence on nickel as an alloying element.

Keywords: CALPHAD Method; Austenitic Stainless Steel; High-Throughput Calculation; Low Nickel.