

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas –
Mestrado Profissional**

Fabício César de Mendonça Cordeiro

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO
TÉRMICO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AISI 430, LAMINADO A QUENTE E
RECOZIDO, NA DISSOLUÇÃO DE CARBONETOS DE CROMO E NO ATAQUE
CORROSIVO À SUPERFÍCIE**

Belo Horizonte

2023

Fabício César de Mendonça Cordeiro

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO
TÉRMICO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AISI 430, LAMINADO A QUENTE E
RECOZIDO, NA DISSOLUÇÃO DE CARBONETOS DE CROMO E NO ATAQUE
CORROSIVO À SUPERFÍCIE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Mestrado Profissional – da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Dr. Leandro de Arruda Santos

Co-orientador: Dr. Wilian da Silva Labiapari

Belo Horizonte

2023

C794a

Cordeiro, Fabrício César de Mendonça.

Avaliação da influência da temperatura de tratamento térmico de um aço inoxidável AISI 430, laminado a quente e recozido, na dissolução de carbonetos de cromo e no ataque corrosivo à superfície [recurso eletrônico] / Fabrício César de Mendonça Cordeiro. - 2023.

1 recurso online (77 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Leandro de Arruda Santos.

Coorientador: Wilian da Silva Labiapari.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 75-77.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Aço - Tratamento térmico - Teses. 4. Aço inoxidável - Teses. 5. Aço inoxidável - Corrosão - Teses. I. Santos, Leandro de Arruda. II. Labiapari, Wilian da Silva. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da UFMG - Mestrado Profissional

UFMG

**AValiação DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE
TRATAMENTO TÉRMICO DE UM AÇO INOXIDÁVEL
AISI 430 LAMINADO A QUENTE E RECOZIDO NA
DISSOLUÇÃO DE CARBONETOS DE CROMO E NO
ATAQUE CORROSIVO À SUPERFÍCIE**

FABRÍCIO CÉSAR DE MENDONÇA CORDEIRO

Dissertação de mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Aprovada em 04 de abril de 2023 .

Por:

Prof. Dr. Leandro de Arruda Santos (UFMG)
Orientador

Dr. Wilian da Silva Labiapari (Aperam)
Coorientador

Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono (UFMG)

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus e à N. S. Aparecida por me conceder saúde e vida para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Leandro Arruda e ao Wilian Labiapari pela orientação, direcionamento e contribuições.

À minha esposa, Gisele, pelo incentivo e apoio contínuo e pelas discussões técnicas.

Aos meus pais e irmãos por sempre me incentivarem e acreditarem no meu potencial.

À Aperam, em especial aos gestores José Sérgio Ferreira, Edalmo Magalhães e Paulo Bálamo, por permitirem, incentivarem e acreditarem no desenvolvimento técnico industrial através do estudo formal.

Aos colegas do Centro de Pesquisa da Aperam, em especial ao Cláudio Moreira de Alcântara, pelo apoio na realização e discussões dos experimentos.

Aos colegas da Metalurgia Integrada por direta ou indiretamente terem oferecido o suporte necessário para realização deste trabalho.

RESUMO

Os aços inoxidáveis AISI 430 não estabilizados apresentam carbonetos de cromo em sua microestrutura que ficam dispersos na matriz ferrítica do aço. Dependendo do ciclo térmico a que o aço é submetido, estes carbonetos precipitam preferencialmente nos contornos de grãos, gerando uma região empobrecida de cromo em suas adjacências, ou seja, um processo de sensitização. Estas regiões sensitizadas são mais suscetíveis a ataques corrosivos. Neste sentido, avaliou-se a dissolução de carbonetos de cromo no aço AISI 430 após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e qual foi a influência na microestrutura da superfície do material após ataque corrosivo. Após caracterização inicial, amostras do aço laminadas a quente e recozidas foram tratadas termicamente em forno elétrico e utilizando um dilatômetro. As temperaturas variaram de 750 a 1050°C, de 50 em 50°C, em ciclos de 80s e com resfriamento rápido. A partir de 950°C, há uma diminuição da quantidade de carbonetos à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico; A partir de 1000°C, tem-se um aumento na dureza do material e há a presença de martensita em sua microestrutura, sendo que a transformação de fase durante o resfriamento ocorre em aproximadamente 200°C. Algumas amostras tratadas termicamente foram submetidas a ataque eletrolítico; outras foram atacadas com ácido sulfúrico. Não foi observada influência da temperatura de tratamento térmico no ataque eletrolítico, porém no ataque com ácido sulfúrico, quanto maior a temperatura de tratamento, menor foi o ataque corrosivo.

Palavras-chave: Aço inoxidável. AISI 430. Sensitização. Ataque corrosivo.

ABSTRACT

Non-stabilized stainless steel AISI 430 presents chromium carbides in its microstructure that are dispersed in the ferritic matrix of the steel. Depending on the thermal cycle used in the steel, these carbides preferentially precipitate in grain boundaries, generating a region poor in chromium next to them, what is a sensitization process. These sensitized regions are more susceptible to corrosive attacks. This way, chromium carbides dissolution in AISI 430 had been evaluated after heat treatments in different temperatures as well as what was the influence on the material's surface microstructure after corrosive attacks. After an initial characterization, hot rolled and annealed samples had been heat treated in an electrical furnace and using a dilatometer. Temperatures varied from 750 to 1050°C, in 80s cycles and with fast cooling. From 950°C on, there is a decrease in the amount of carbides as the temperature of heat treatment increases. From 1000°C on, there is an increase in material hardness and martensite is present in the microstructure. Phase transformation during cooling occurs around 200°C. Some heat treated samples had been electrolytically attacked; others, had been attacked with sulfuric acid. It was not observed any influence of heat treatment temperature in the electrolytic attack; otherwise, in the samples attacked by sulfuric acid, the higher the heat treatment temperature, the smaller was the corrosive attack.

Keywords: Stainless steel. AISI 430. Sensitization. Corrosive attack.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de aplicações dos aços inoxidáveis ³	16
Figura 2: Aços inoxidáveis ferríticos em função das diferenças de composição química a partir do AISI 430 ⁷	18
Figura 3: O diagrama de fases ferro-cromo ⁵ . Fase ferrita indicada em vermelho e a fase austenita em azul.	18
Figura 4: Fluxo produtivo do 430 em uma indústria siderúrgica.	20
Figura 5: Sensitização de aço inoxidável, devido à precipitação de carbonetos de cromo (esquemático). Adaptada ¹³	23
Figura 6: Conforme norma ASTM A262, (a) Aço AISI 310 reprovado, devido à corrosão intergranular e (b) Aço AISI 321 aprovado, ausência de corrosão intergranular ¹³	24
Figura 7: Precipitados de carboneto de cromo em diferentes tipos de fronteiras em um aço inoxidável AISI304 ²	25
Figura 8: Cinética de precipitação de carbonetos em um aço inoxidável 304 contendo 0,05%C e originalmente temperado a partir de 1250°C ²	26
Figura 9: (a) Precipitados na amostra recozida a 950°C e resfriada no forno. (b) Espectro do EDS, confirmando que as partículas são ricas em carbonetos de cromo ⁹	27
Figura 10: Variação do grau de sensitização com a temperatura de recozimento e o meio de resfriamento ⁹	28
Figura 11: Variação da fração volumétrica de carbonetos (a) com o aumento do tempo de encharque e (b) com aumento da temperatura de tratamento térmico ⁶	29
Figura 12: Microestrutura após tratamento térmico: (a) 875°C, 60min; (b) 900°C, 15min; (c) 975°C, 3 min ¹⁶	30
Figura 13: Microestrutura do metal base de AISI 430 não estabilizado ¹⁸	32
Figura 14: Exemplos de desvios de linearidade em trechos de curvas dilatométricas ²¹ ..	34
Figura 15: Resumo do planejamento experimental.	36
Figura 16: Curvas planejadas para a realização dos ensaios dilatométricos.	41

Figura 17: Microscopia ótica da superfície da amostra evidenciando a presença de uma camada descarbonetada (setas vermelhas).	43
Figura 18: Microscopia ótica da superfície da amostra após desbaste, evidenciando a ausência da camada descarbonetada.....	43
Figura 19: Microscopia ótica da região central, em relação à espessura, da amostra inicial. Ataque: Vilela.....	44
Figura 20: Microscopia ótica da região próxima à superfície da amostra inicial. Ataque: Vilela.	44
Figura 21: Superfície da amostra sem tratamento térmico (a) antes e (b) após ataque eletrolítico. MEV.....	45
Figura 22: Superfície da amostra sem tratamento térmico (a) antes e (b) após ataque com ácido sulfúrico. MEV.	46
Figura 23: Análise do precipitado utilizando EDS.....	47
Figura 24: Momento em que uma das amostras é retirada do forno elétrico durante o tratamento térmico.....	47
Figura 25: (a) Equipamento utilizado para medição e acompanhamento da temperatura da amostra de sacrifício dentro do forno; (b) Termopar soldado em uma das amostras de sacrifício.	48
Figura 26: Curvas temperatura (°C) x tempo (s) dos tratamentos térmicos realizados..	48
Figura 27: Amostras de antes (“P”) e após tratamento térmico, com suas respectivas temperaturas de ensaio.....	49
Figura 28: Gráfico da Dureza Rockwell B das amostras antes e após tratamento térmico.	50
Figura 29: Metalografia das amostras variando temperatura de 750 a 850°C e sem tratamento térmico (TT). Região central. Ataque: Vilela.....	51
Figura 30: Metalografia das amostras variando temperatura de 900 a 1050°C. Região central. Ataque: Vilela.....	52
Figura 31: Metalografia das amostras variando temperatura de 750 a 850°C e sem tratamento térmico (TT). Região próxima à borda. Ataque: Vilela.	53

Figura 32: Metalografia das amostras variando temperatura de 900 a 1050°C. Região próxima à borda. Ataque: Vilela.....	54
Figura 33: Diagrama de fases previsto pelo software Thermo-Calc. Destaque em azul escuro para a fase ferrita; em vermelho, austenita; em azul claro, o Cr ₂₃ C ₆	56
Figura 34: Presença de martensita (M) na amostra de 1000°C.	57
Figura 35: Presença de martensita (M) na amostra de 1050°C.	57
Figura 36: Curvas temperatura (°C) x tempo (s) dos tratamentos térmicos realizados no dilatômetro.....	58
Figura 37: Metalografia das amostras após dilatométrie variando temperatura de 750 a 850°C e sem tratamento térmico (TT). Ataque: Vilela.....	60
Figura 38: Metalografia das amostras após dilatométrie variando temperatura de 900 a 1050°C. Ataque: Vilela.	61
Figura 39: Gráfico da Dureza Vickers das amostras antes e após dilatométrie.	62
Figura 40: Comparativo entre as microestruturas das amostras de 850°C (a) e 900°C (b), com destaque para a região onde se percebe a dissolução dos contornos de grãos alongados.	63
Figura 41: Curva dilatométrica referente ao resfriamento da amostra de 1000°C.	64
Figura 42: Curva dilatométrica referente ao resfriamento da amostra de 1050°C.	64
Figura 43: Curvas dilatométricas referentes aos resfriamentos das amostras de 750 a 950°C.	65
Figura 44: Amostras após ataque eletrolítico, com suas respectivas temperaturas de tratamento térmico (ST = sem tratamento térmico).....	66
Figura 45: Superfícies, observadas no MEV, após o ataque eletrolítico das amostras tratadas termicamente entre 750 e 950°C e da amostra sem tratamento (TT).	67
Figura 46: Amostras após ataque com ácido sulfúrico, com suas respectivas temperaturas de tratamento térmico (ST = sem tratamento térmico).....	68
Figura 47: Superfícies, observadas no MEV, após o ataque com ácido sulfúrico das amostras tratadas termicamente entre 750 e 950°C e da amostra sem tratamento (TT).....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de alguns aços inoxidáveis ferríticos ²	17
Tabela 2: Composição química (%) do aço AISI 430 ⁸	20
Tabela 3: Fração volumétrica e tamanho médio dos carbonetos para três as condições de tratamento térmico ¹⁶	30
Tabela 4: Composição química (%) da amostra industrial do aço AISI 430	35
Tabela 5: Taxa de aquecimento dos CPs	40
Tabela 6: Dureza Rockwell B das amostras ensaiadas.....	50
Tabela 7: Dureza Vickers das amostras ensaiadas por dilatométrica.....	62

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	OBJETIVOS.....	14
	2.1 Gerais.....	14
	2.2 Específicos.....	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
	3.1 Aços Inoxidáveis	15
	3.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos	17
	3.3 Aço AISI 430.....	20
	3.4 Difusão	22
	3.5 Sensitização e precipitação de carbonetos.....	23
	3.6 Dilatometria	33
4.	METODOLOGIA.....	35
	4.1 Caracterização inicial	37
	4.2 Tratamentos térmicos	39
	4.3 Ensaios de dilatométrica.....	40
	4.4 Ensaios de corrosão	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
	5.1 Caracterização do material antes dos tratamentos térmicos	43
	5.2 Tratamentos térmicos realizados no forno elétrico.....	47
	5.3 Tratamentos térmicos realizados no dilatômetro.....	58
	5.4 Efeito dos tratamentos térmicos no ataque corrosivo à superfície	66
6.	CONCLUSÕES	72
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	74
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas metálicas de grande importância e utilização na engenharia, sendo sua principal característica a proteção contra a corrosão. Associada à esta característica, devem ser levadas em consideração as suas propriedades mecânicas, térmicas, físicas e químicas para a seleção do melhor material a ser utilizado em cada aplicação.

Um dos aços inoxidáveis mais conhecidos é o AISI 430, um aço da família dos ferríticos que, por ter custo relativamente baixo e com uma boa resistência à corrosão, responde por grande parte da comercialização de inoxidáveis no mundo. Suas principais aplicações estão na indústria de cutelaria, pias, baixelas e linha branca.

Os AISI 430 não estabilizados apresentam carbonetos de cromo em sua microestrutura que ficam dispersos na matriz ferrítica do aço. A depender do ciclo térmico a que o aço é submetido, estes carbonetos precipitam preferencialmente nos contornos de grãos, gerando uma região empobrecida de cromo em suas adjacências, num processo conhecido por sensitização. Estas regiões empobrecidas de cromo são mais suscetíveis a ataques corrosivos.

Este trabalho teve o intuito de melhor compreender o comportamento dos carbonetos de cromo em um aço AISI 430 laminado a quente e recozido quando tratado termicamente em diferentes temperaturas e qual a consequência na microestrutura superficial após ser submetido a processos corrosivos. Baseado nos resultados, adequações nos processos de fabricação e aplicação poderão ser desenvolvidas para um melhor desempenho do aço.

A infraestrutura dos laboratórios do Centro de Pesquisa da Aperam foi utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. As caracterizações das superfícies e das microestruturas foram realizadas em microscópios ótico e eletrônico de varredura. Já a influência em propriedades mecânicas foi avaliada por medição de dureza.

2. OBJETIVOS

2.1 Gerais

Avaliar a dissolução dos carbonetos de cromo após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas no aço inoxidável ferrítico AISI 430 e a influência na microestrutura próxima à superfície do material após ataque corrosivo.

2.2 Específicos

1. Caracterizar a condição dos carbonetos de cromo e da superfície da bobina laminada a quente e recozida nas condições iniciais.
2. Correlacionar o comportamento dos carbonetos de cromo após tratamento térmico em diferentes temperaturas.
3. Compreender o efeito da temperatura de tratamento térmico no ataque corrosivo à superfície.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas de ferro que contém um mínimo 10,5% de cromo e que previnem a corrosão em atmosferas pouco agressivas. Estas ligas atingem sua característica de inoxidáveis devido à formação de uma camada fina e aderente de óxido rica em cromo sobre a superfície. Essa camada se forma e se regenera na presença de oxigênio¹. O cromo é, portanto, o elemento de liga que confere resistência à corrosão aos aços inoxidáveis, porém vários outros elementos podem ser adicionados à liga no intuito de estabilizar outras fases, aumentar a resistência à corrosão ou melhorar as propriedades mecânicas². Alguns desses elementos são o níquel, molibdênio, titânio, alumínio, silício, nióbio e nitrogênio, cada um associado à melhora de características específicas¹.

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco famílias. Quatro delas são baseadas na estrutura cristalográfica (microestrutura) característica da liga: ferrítica, austenítica, martensítica ou duplex. A quinta família, os inoxidáveis endurecíveis por precipitação, é baseada no tipo de tratamento térmico usado, ao invés da microestrutura¹.

Aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex usualmente não podem ser endurecidos por tratamento térmico, logo, elementos de liga são adicionados e processos termo-mecânicos são inseridos no processamento destes aços para minimizar a formação de fases que sejam prejudiciais à proteção contra corrosão ou à dureza. Nos austeníticos, a resistência mecânica é consideravelmente aumentada por trabalho a frio ou pela formação de martensita induzida por deformação. Aços inoxidáveis martensíticos podem ser termicamente tratados por têmpera e revenimento para obter maiores resistências mecânica e dureza².

A seleção do aço inoxidável a ser utilizado deve ser baseada na resistência à corrosão, condições de fabricação (corte, dobra, solda), disponibilidade, propriedades mecânicas em faixas de temperatura específicas e custo. Entretanto, resistência à corrosão e propriedades mecânicas são usualmente os fatores mais importantes ao selecionar um material para determinada aplicação¹.

Os aços inoxidáveis podem ser utilizados em aplicações de diversos segmentos, a citar¹:

- a) Indústrias químicas e de energia: vasos de reatores nucleares, trocadores de calor, tubos da indústria de óleo e gás, componentes para processos químicos, de polpas e de indústrias de papéis, partes de fornos e caldeiras.
- b) Indústria alimentícia e de bebidas: estruturas e componentes utilizados para produção, estocagem e preparação de alimentos e bebidas.
- c) Indústria de transporte: partes de automóveis, tais como acabamentos, fixadores, tampas de roda, suportes de espelho, braços do limpador de pára-brisa, coletores de escapamento; Vagões ferroviários; Caminhões tanque; Petroleiros; Componentes aeroespaciais.
- d) Arquitetura: Utilizado em diversas estruturas conhecidas em todo o mundo.
- e) Bens de consumo: cutelaria, pias, máquinas de lavar, aparelhos eletro-eletrônicos.

A Figura 1 ilustra algumas destas aplicações.



Figura 1: Exemplos de aplicações dos aços inoxidáveis³.

3.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem este nome devido à sua estrutura cristalográfica ser cúbica de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente, assim como o ferro. Estes aços são magnéticos e, usualmente, não podem ser endurecidos por tratamento térmico. Suas principais vantagens são sua resistência à corrosão sob tensão na presença de cloreto, à corrosão atmosférica e à oxidação a um custo relativamente baixo. Suas principais aplicações são os sistemas de exaustão automobilísticos, utensílios domésticos e cutelaria¹. São comumente chamados de série 400.

A Tabela 1 apresenta a composição química de alguns aços inoxidáveis ferríticos. Já a Figura 2 apresenta, de forma didática, a nomenclatura de alguns aços inoxidáveis ferríticos em função das diferenças de composição química, tomando como referência o AISI 430, que é o tipo de aço ferrítico mais comum e considerado o centro desta família de aço⁴.

Tabela 1: Composição de alguns aços inoxidáveis ferríticos²

AISI	Composição nominal (%)			
	C	Mn	Cr	Outros
430	0,08 máx.	1,0	16,0 - 18,0	...
430F	0,12 máx.	1,25	16,0 - 18,0	0,6 Mo máx
446	0,20 máx.	1,5	23,0 - 27,0	0,25 N máx.

A Figura 3 apresenta um diagrama de fases ferro-cromo, base dos aços inoxidáveis. Pode-se perceber que a fase ferrita (α) é bem extensa, enquanto a fase austenita (γ) fica restrita e fechada em um loop. Os aços inoxidáveis ferríticos contêm cromo variando de aproximadamente de 12 a 27%^{5,6}. Além do cromo, elementos como molibdênio, silício e nióbio são alfacêneos e estabilizam a ferrita².

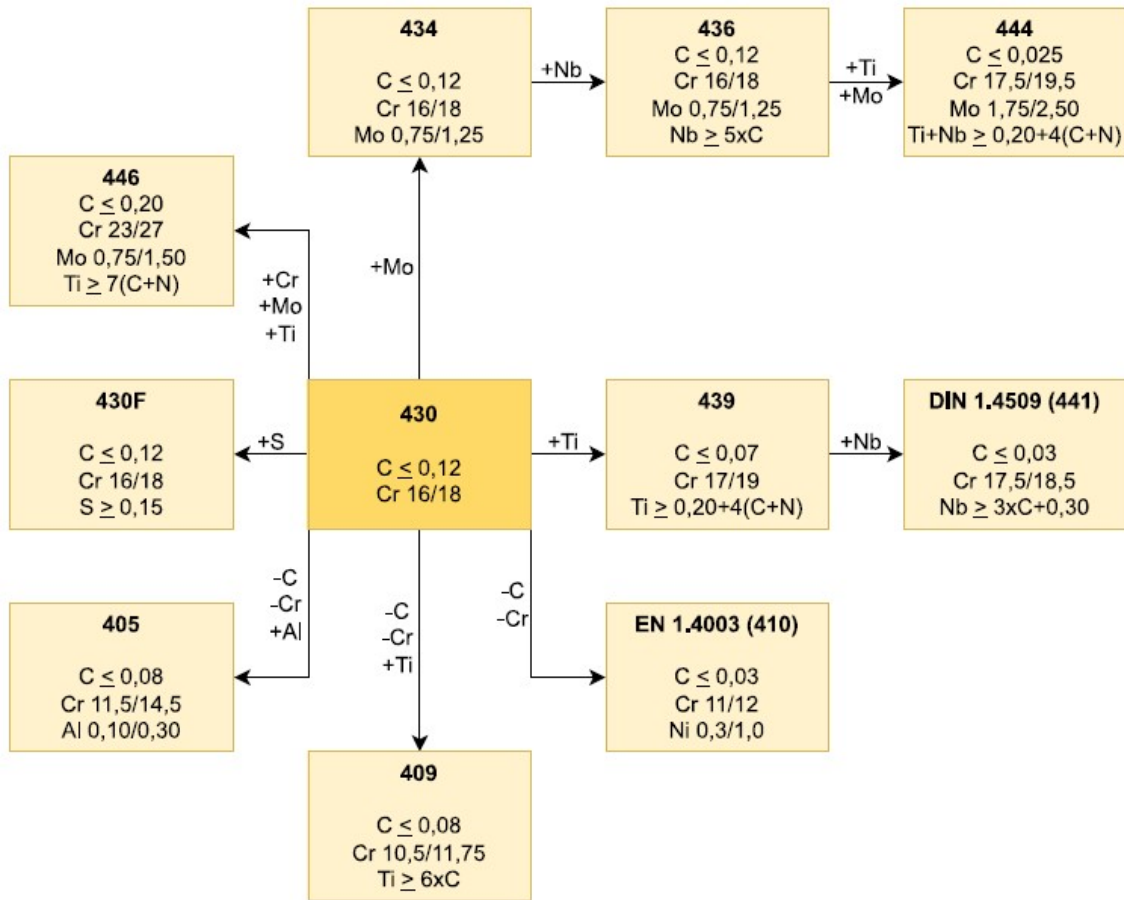


Figura 2: Aços inoxidáveis ferríticos em função das diferenças de composição química a partir do AISI 430⁷.

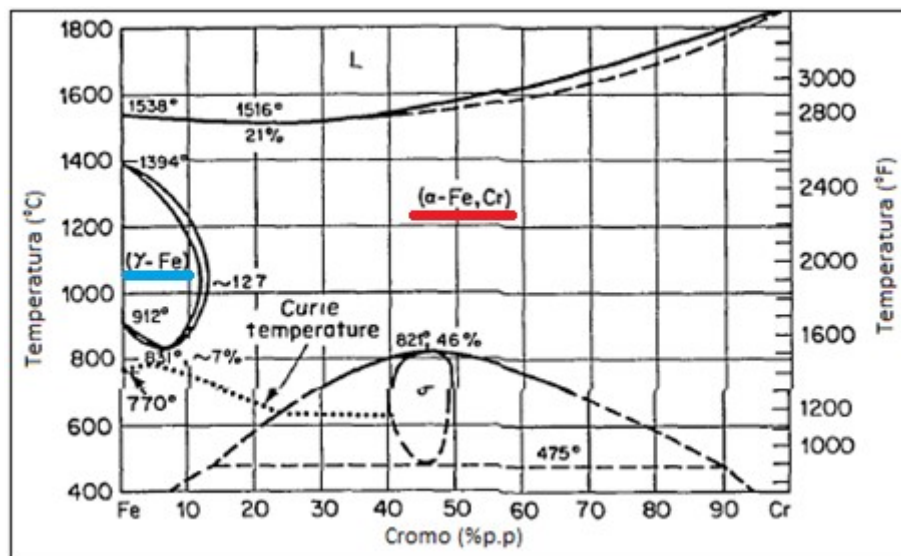


Figura 3: O diagrama de fases ferro-cromo⁵. Fase ferrita indicada em vermelho e a fase austenita em azul.

No diagrama da Figura 3, pode-se perceber que a partir de aproximadamente 12% de cromo não há transformação de fases, em condição de equilíbrio, até o ponto de fusão e, por isso, é que os aços inoxidáveis ferríticos usualmente não podem ser endurecidos por tratamento térmico. Entretanto, eles podem ser endurecidos por trabalho a frio e recozidos. Por causa da composição química dessas ligas, elas têm boa resistência à oxidação e à corrosão e também podem ser utilizadas em aplicações em altas temperaturas. Elas estão sujeitas a crescimento de grãos quando submetidas a temperaturas acima de 1008°C por longos tempos. Em comparação a outros tipos de aços inoxidáveis, os ferríticos são mais resistentes à corrosão do que os martensíticos, mas geralmente inferiores aos austeníticos⁵.

Além de um preço relativamente mais baixo do que os austeníticos, os aços inoxidáveis ferríticos têm uma condutividade térmica relativamente maior e expansão térmica menor. Esta última os faz mais atrativos do que os aços austeníticos em aplicações onde há ciclos térmicos presentes. Os aços ferríticos possuem um limite de escoamento ligeiramente maior do que os austeníticos, entretanto, apresentam um menor alongamento quando submetidos à tração⁴.

Considerando o fato de que os aços inoxidáveis ferríticos possuem uma soldabilidade inferior à dos austeníticos, eles não são muito utilizados para este fim. A sua soldabilidade é limitada porque a fusão durante soldagem causa um decréscimo em sua tenacidade, ductilidade e resistência à corrosão devido ao crescimento dos grãos, precipitação de carbonetos e formação de martensita em sua microestrutura. Além disso, aços inoxidáveis ferríticos são susceptíveis a corrosão intergranular devido ao fenômeno de sensitização, que é resultado do ciclo térmico ao qual é submetido durante soldagem ou durante tratamento térmico pós-soldagem. A precipitação de carbonetos também ocorre muito mais rapidamente em aços ferríticos do que austeníticos, devido ao maior teor de carbono e uma solubilidade muito menor do carbono na matriz ferrítica⁴.

3.3 Aço AISI 430

Um dos principais aços ferríticos é o AISI 430, cuja composição química, conforme a Norma ASTM A240/A240M, é a apresentada na Tabela 2:

Tabela 2: Composição química (%) do aço AISI 430⁸

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
0,12	1,0	1,0	0,04	0,03	16 - 18	0,75

O AISI 430 é um dos mais populares aços inoxidáveis ferríticos. Embora outros aços ferríticos mais modernos tenham sido desenvolvidos, a produção do AISI 430 ainda é muito elevada devido ao seu baixo custo e boas propriedades de proteção contra corrosão⁹.

Suas principais aplicações estão na indústria de cutelaria e linha branca, o que exige um apelo visual muito grande do aço, traduzido em brilho, além, é claro, de propriedades mecânicas adequadas à aplicação.

Seu fluxo produtivo em uma indústria siderúrgica está esquematizado na Figura 4.

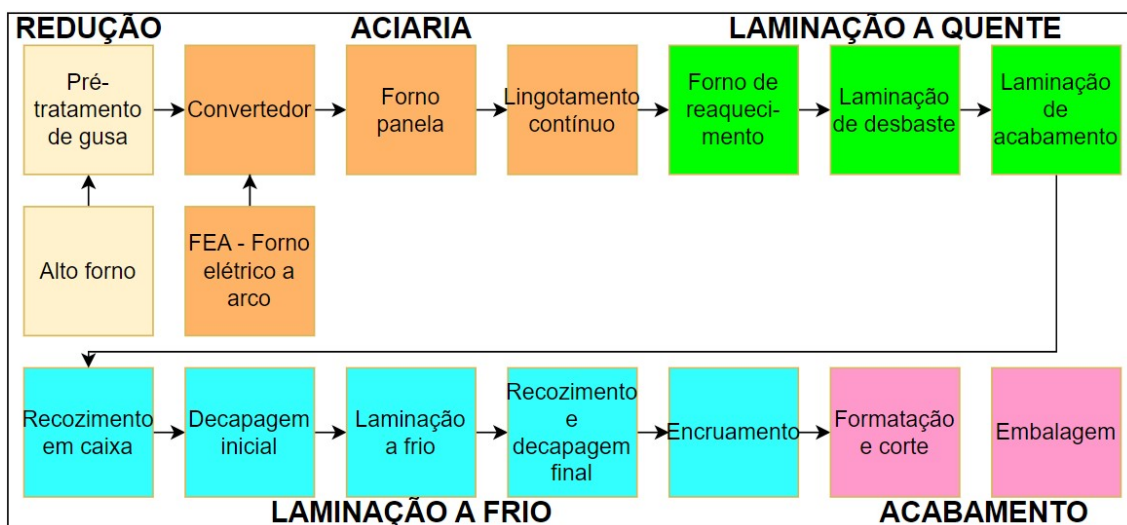


Figura 4: Fluxo produtivo do 430 em uma indústria siderúrgica.

De forma resumida, o ferro-gusa líquido oriundo dos alto-fornos ou a sucata fundida oriunda dos FEAs – Fornos Elétricos a Arco – é transformado em aço AISI 430 na aciaria, passando pelas etapas de refino primário e secundário no convertedor AOD e no forno panela, respectivamente. Após a composição química ser conferida através de análise laboratorial, o aço líquido é solidificado em placas no lingotamento contínuo.

As placas seguem para a laminação a quente, onde são primeiramente reaquecidas em forno *Walking Beam*. Ao atingirem determinada temperatura passam por etapas de laminação, sendo a primeira delas no laminador desbastador, tipo *Rougher Mill*, onde a espessura é reduzida de aproximadamente 250mm para em torno de 28mm. A segunda etapa de laminação a quente acontece no laminador acabador, tipo *Steckel Mill*, onde a espessura final pode chegar de 3 a 8mm. O material é então resfriado e bobinado, transformando-se em uma bobina laminada a quente (BQ), cuja morfologia apresenta ferrita, martensita e carbonetos.

A BQ segue para a planta de Laminação a Frio, onde o primeiro processo é o recozimento inicial, onde se objetiva transformar a martensita gerada durante processo de laminação a quente em ferrita e carbonetos. Essa etapa é realizada através de recozimento em caixa. Durante este processo de recozimento, uma fina camada descarbonetada é formada na superfície da tira em função da reação do carbono da matriz com o oxigênio e umidade (H₂O) da carepa e com o hidrogênio da atmosfera em alta temperatura¹⁰.

Na sequência, a BQ é decapada em linha contínua para remoção da carepa sobre a superfície (a camada descarbonetada gerada no processo anterior pode ser removida) e segue para o laminador a frio, onde a espessura pode chegar a valores entre 0,4 e 4mm. Esta etapa é feita em laminador reversível tipo Sendzimir e a bobina passa a ser uma bobina laminada a frio (BF).

A BF, que apresenta microestrutura encruada neste ponto em função da alta deformação promovida pelo processo e laminação, é então direcionada para uma linha contínua de recozimento e decapagem, onde é recozida em um forno com atmosfera oxidante e depois é decapada para remoção da fina camada de óxidos que é formada no forno. Ela é, então, processada em um laminador de encruamento (*skin pass*), onde é submetida a uma carga e alongamento suficientes para eliminação do patamar de escoamento.

Por fim, a BF é direcionada para a planta de Acabamento a Frio, onde será formatada de acordo com a solicitação dos clientes e será embalada para ser despachada.

3.4 Difusão

Átomos em um sólido são capazes de deixar seus locais na rede cristalina, por ativação térmica, para se moverem através do cristal. Esse fenômeno é chamado de difusão no estado sólido. A difusão não é um processo que resulta de uma força específica, mas sim é o resultado de um movimento aleatório de átomos¹¹.

Desconsiderando a natureza atômica da partícula em difusão, vamos definir a sua quantidade pela concentração C , ou seja, o número de partículas por unidade de volume (cm^{-3})¹¹.

De acordo com a observação clássica de Fick, um gradiente de concentração causa um fluxo de partículas de forma que o gradiente de concentração vai se tornando menor, até ser eliminado. O fluxo que difunde J_D ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), que é definido pelo número de partículas que passa através de uma unidade de área em uma unidade de tempo, é proporcional ao gradiente de concentração (dC/dx). Essa relação é conhecida como a Primeira Lei de Fick e é dada pela equação:

$$J_D = -D \frac{dC}{dx}$$

onde D (m^2/s) é o coeficiente de difusão ou difusividade, que determina a densidade do fluxo de difusão para determinado gradiente de concentração. O sinal negativo indica que o fluxo de difusão acontece no sentido contrário do gradiente de concentração^{11,12}.

Porém, em geral, a densidade de fluxo é de pouco interesse, porque geralmente quer-se saber qual a mudança na concentração em determinado espaço com o tempo. Sendo assim, considerando que o número total de partículas é conservado, a diferença de fluxos entrando e saindo de determinado volume corresponde à mudança na concentração dentro deste determinado volume, que é dada pela equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

conhecida como a Segunda Lei de Fick¹¹.

3.5 Sensitização e precipitação de carbonetos

Determinados elementos podem segregar para os contornos de grão do aço em determinadas temperaturas. Adicionalmente, os contornos de grão são regiões de mais alta energia e, por isso, sítios preferenciais para a precipitação de segundas fases. Em algumas condições, isso pode deixar os contornos de grãos de aços inoxidáveis muito reativos, dando origem à chamada corrosão intercrystalina ou intergranular. Tanto aços austeníticos como ferríticos são suscetíveis a este tipo de corrosão. Acredita-se que o principal mecanismo causador da sensitização seja a precipitação de carbonetos de cromo, que empobrece a região à sua volta do cromo necessário para a passivação, como pode ser observado esquematicamente na Figura 5¹³.

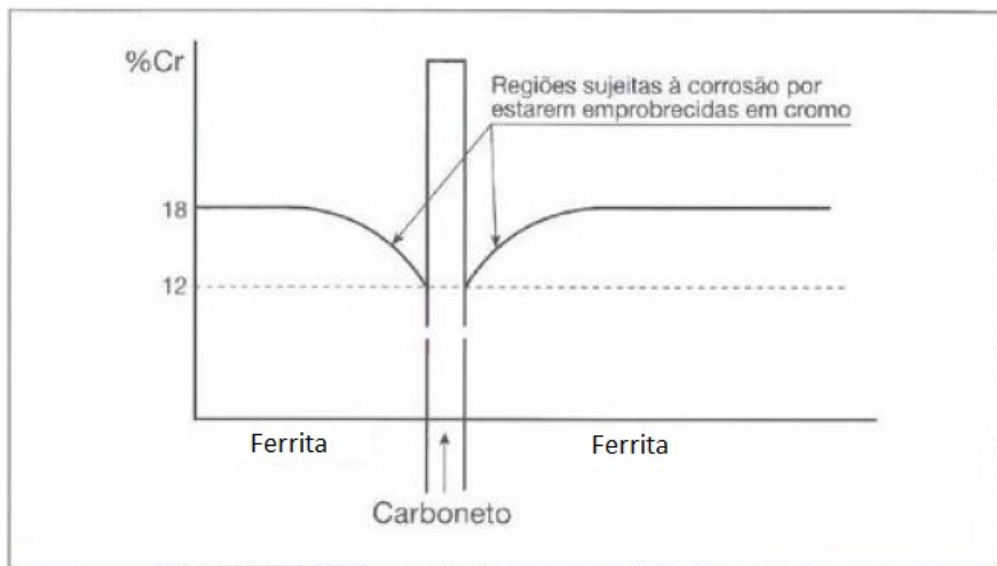


Figura 5: Sensitização de aço inoxidável, devido à precipitação de carbonetos de cromo (esquemático). Adaptada¹³.

Duas medidas comuns para reduzir ou evitar a sensitização são o uso de elementos estabilizadores (titânio e nióbio, por formarem carbonetos mais estáveis que o cromo) e a redução drástica do teor de carbono do aço¹³.

A Figura 6 mostra uma avaliação metalográfica de resultados de testes de sensitização, realizados conforme a norma ASTM A262.

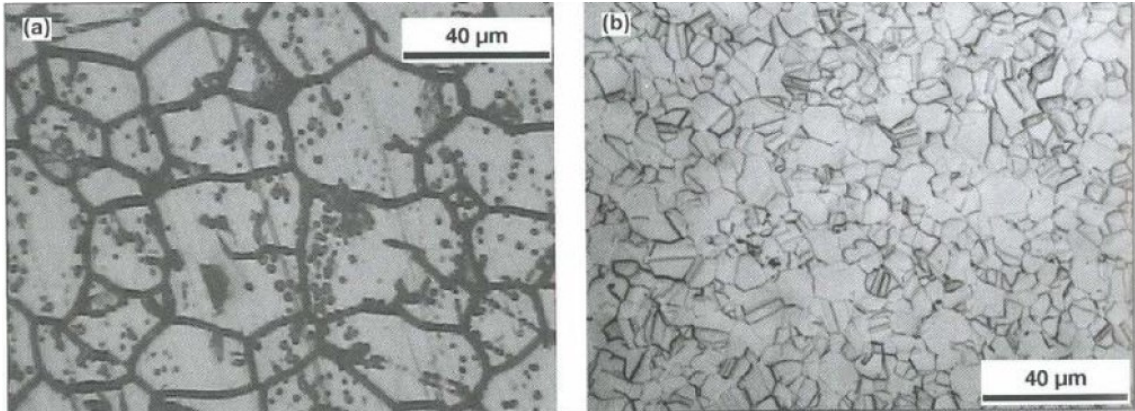


Figura 6: Conforme norma ASTM A262, (a) Aço AISI 310 reprovado, devido à corrosão intergranular e (b) Aço AISI 321 aprovado, ausência de corrosão intergranular¹³.

Contornos de grão com grandes ângulos são locais preferenciais para a precipitação e difusão por causa da desordem atômica relativamente alta, onde grãos de diferentes orientações se encontram. Sendo assim, partículas de carbonetos prontamente nucleiam e crescem, deixando as regiões adjacentes severamente empobrecidas de cromo. Já as maclas, que também são uma fronteira em relação à continuidade cristalográfica, apresentam orientações atômicas mais similares e, por isso, são menos suscetíveis à precipitação e crescimento das partículas de carbonetos do que os contornos de grão².

A Figura 7 mostra uma micrografia de um aço AISI304 sensitizado, onde podemos observar três tipos de fronteiras com comportamentos diferentes em relação à precipitação de carbonetos. Enquanto os maiores carbonetos são apontados pelas setas superiores à esquerda, em uma região de contornos de grão de grandes ângulos, os carbonetos menores são apontados no centro da imagem, onde temos macla incoerente (IT). Já na região onde há macla coerente (CT), apontada pela seta mais à direita, não se percebe a presença de carbonetos².

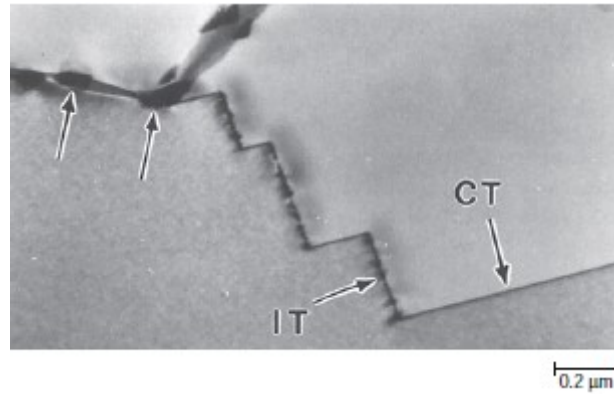


Figura 7: Precipitados de carboneto de cromo em diferentes tipos de fronteiras em um aço inoxidável AISI304².

A Figura 8 apresenta curvas de precipitação de carbonetos para um aço inoxidável AISI304. A cinética mostra o comportamento em uma curva-C, com a precipitação mais rápida ocorrendo entre 800 e 900°C. Acima de 950°C, cromo e carbono estão dissolvidos como átomos na estrutura cristalina da austenita, e não há força motriz termodinâmica para a formação de carbonetos de cromo. Abaixo de 500°C, a difusão dos átomos de cromo requerida para a formação dos carbonetos é muito lenta, e a sua formação essencialmente para².

Baseado nessa cinética de precipitação de carbonetos, os produtos de aços inoxidáveis austeníticos são recozidos ou solubilizados em temperaturas entre 1040 e 1150°C e depois são resfriados para eliminar a sensitização. O tratamento térmico dissolve os carbonetos e o resfriamento rápido previne a reprecipitação dos carbonetos na faixa de temperaturas próximas ao nariz da curva-C².

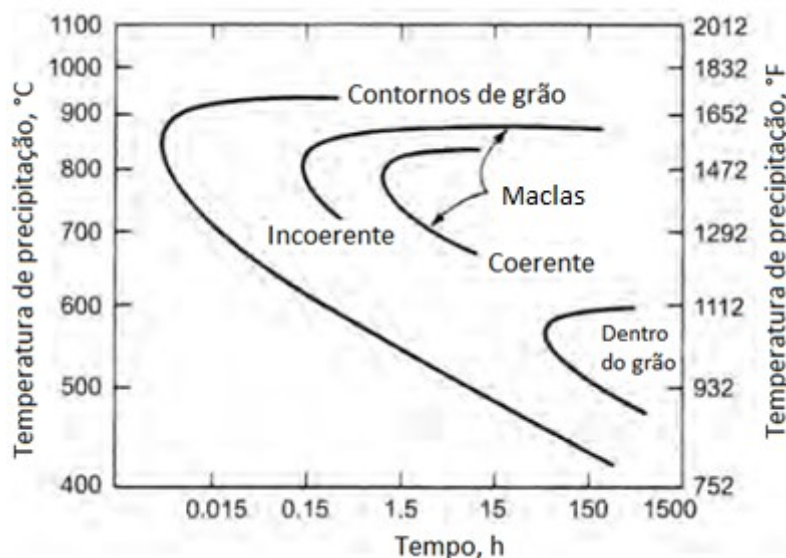


Figura 8: Cinética de precipitação de carbonetos em um aço inoxidável 304 contendo 0,05%C e originalmente temperado a partir de 1250°C².

Tavares et al.⁹ estudaram a influência de tratamentos térmicos na microestrutura e no grau de sensitização do metal base e solda de um aço inoxidável AISI 430. Os autores realizaram recozimentos com temperaturas de 900°C, 950°C e 1000°C, com diferentes taxas de resfriamento (meios: água, ar e forno), e depois caracterizam as microestruturas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), mediram o grau de sensitização e mediram a resistência à corrosão por pites.

Os autores observaram que o resfriamento mais lento (em forno) promoveu uma maior formação de carbonetos e nitretos de cromo, enquanto que o resfriamento mais rápido (água) parcialmente suprimiu a formação destes precipitados, porém introduziu martensita na microestrutura.

De acordo com os autores, a difusão de carbono e nitrogênio é tão rápida na fase ferrítica que não é possível suprimir completamente a precipitação dos carbonetos e nitretos e que eles são tão finos que não foi possível observá-los no microscópio ótico (MO), somente no MEV, conforme se observa na Figura 9.

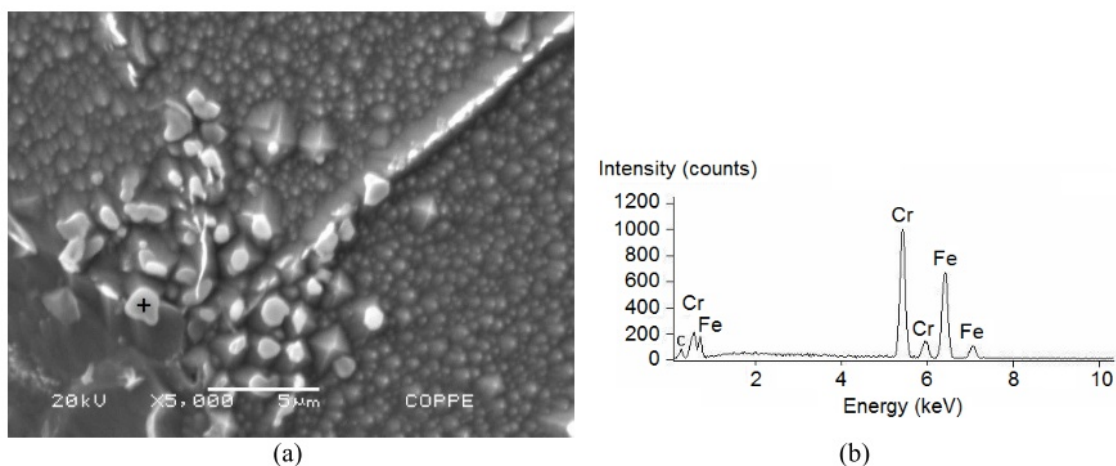


Figura 9: (a) Precipitados na amostra recozida a 950°C e resfriada no forno. (b) Espectro do EDS, confirmando que as partículas são ricas em carbonetos de cromo⁹.

Em relação ao grau de sensitização, os autores observaram que o resfriamento lento, que produziu uma microestrutura de ferrita e precipitados, apresentou um maior grau, ou seja, uma maior susceptibilidade à corrosão devido ao empobrecimento de cromo. Já a microestrutura ferrítica-martensítica (resfriamento mais rápido), com menor densidade de precipitados, apresentou menor grau de sensitização.

Esse comportamento pode ser observado na Figura 10, onde o grau de sensitização foi medido através da razão entre I_r e I_a , sendo I_r o pico de densidade de corrente anódica na etapa de reversão e I_a o pico de densidade de corrente anódica na etapa de ativação em um ensaio DL-EPR (ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo). Quanto maior a relação, maior o grau de sensitização⁹.

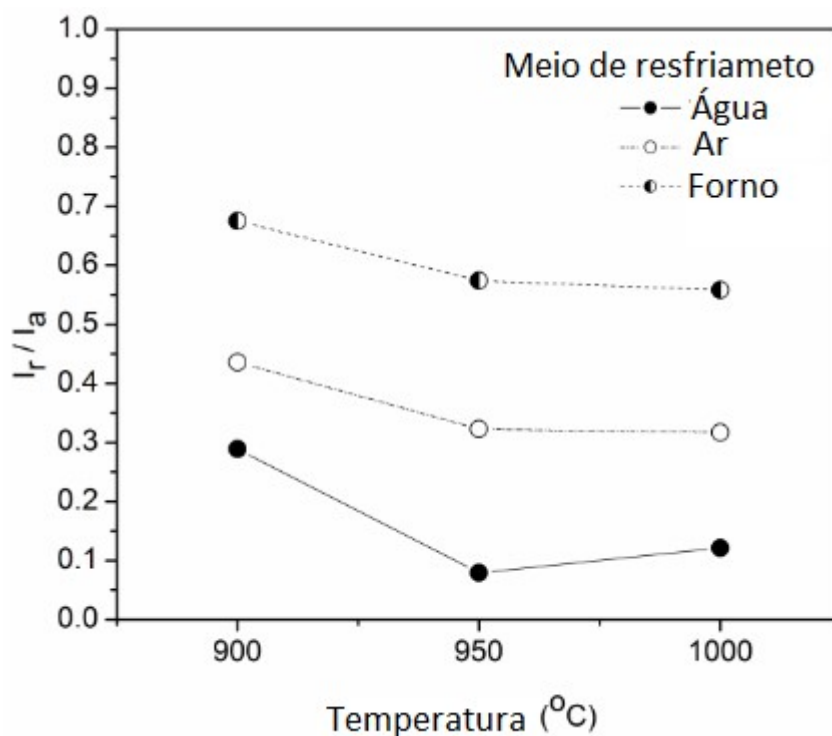


Figura 10: Variação do grau de sensitização com a temperatura de recozimento e o meio de resfriamento⁹.

Já em relação ao potencial de pites medido nas amostras recozidas nas diferentes temperaturas propostas e resfriadas em água, os autores observaram que aquela recozida a 950°C foi a que apresentou maior resistência à corrosão por pites, enquanto que a 900°C apresentou a menor.

Os autores também realizaram alguns ensaios de revenimento em amostras recozidas a 950°C e resfriadas em água, que apresentavam microestrutura ferrítica-martensítica. Eles observaram, coerentemente, um aumento na tenacidade e uma diminuição na dureza das amostras. Eles comentam, entretanto, que o revenimento pode aumentar o grau de sensitização devido à intensa precipitação de carbonetos, fato este, porém, não analisado neste estudo.

Huang et al.¹⁴ estudaram o efeito de precipitados na resistência à corrosão intergranular em aços inoxidáveis ferríticos 430. Os autores compararam um aço 430 padrão com um aço 430 estabilizado ao titânio e nióbio. O que os autores provaram foi que com a adição de Nb e Ti ao aço 430 os carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) foram substituídos por TiC e NbC . Com isso, a precipitação de compostos contendo cromo nos contornos de grãos é restrita e a quantidade de precipitados reduz significativamente. Com isso, a temperatura de sensitização foi elevada e a

corrosão intergranular reduzida. Isso prova que quanto menor a quantidade de precipitados, menor é o ataque corrosivo na superfície do aço.

Com foco no aço 430 padrão, material de estudo desta dissertação de mestrado, podemos verificar no artigo de Huang et al.¹⁴ algumas informações importantes:

- Usando o software JMatPro para calcular diagramas de fases, os autores comprovaram que os precipitados encontrados nas amostra eram do tipo $M_{23}C_6$ e $M_2(C,N)$, onde M representa Fe, Cr, Mn, Ti e Nb.
- Foi também observado que o range de temperatura de transição destes precipitados nos diagramas de fases está entre 839°C e 924°C.
- A composição química também foi confirmada por EDS no MEV e MET e, utilizando difração de raio-X (XRD), foi comprovado que a maioria dos precipitados eram de $Cr_{23}C_6$.
- Vários precipitados são observados nos contornos de grãos, assim como uma região de depleção de cromo, onde a corrosão intergranular é, em seguida, desenvolvida.

A influência do tratamento térmico na resistência mecânica e no comportamento à fratura de um aço inoxidável ferrítico Fe-12Cr-6Al foi estudado por Sastry et al.⁶. Em seus ensaios, os autores evidenciaram que quanto maior a temperatura do tratamento térmico, maior foi a dissolução dos carbonetos (Figura 11-b) e maior foi o tamanho dos grãos. Observaram também que, aumentar o tempo de permanência nesta temperatura ajudou na dissolução dos carbonetos (Figura 11-a) e no aumento do tamanho dos grãos.

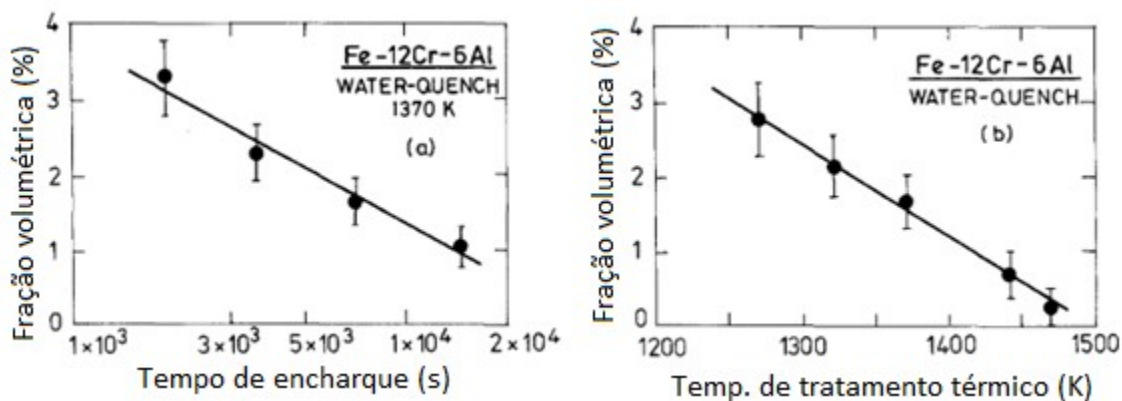


Figura 11: Variação da fração volumétrica de carbonetos (a) com o aumento do tempo de encharque e (b) com aumento da temperatura de tratamento térmico⁶.

Bénéteau et al.¹⁵ comentam em seu trabalho que tratamentos térmicos em altas temperaturas envolvem a dissolução parcial de carbonetos e nitretos primários, o que é benéfico para a resistência à corrosão, pois a quantidade de cromo na matriz aumenta e o tamanho dos precipitados, preferenciais para corrosão por pites, diminui.

Em seu trabalho sobre ferrita residual em aços inoxidáveis martensíticos, Bettanini et al.¹⁶ comentam que a presença de carbonetos $M_{23}C_6$ ($M = Fe, Cr$) grosseiros é prejudicial para resistência à corrosão, propriedades mecânicas e soldabilidade. E que, portanto, a fração volumétrica de carbonetos grosseiros deve ser minimizada através da otimização das condições de tratamento térmico. No caso do material estudado por Bettanini et al.¹⁶, um aço inoxidável 410, foi possível observar uma diminuição na fração volumétrica e no tamanho dos carbonetos com o aumento da temperatura de recozimento, que pode ser comprovada qualitativamente através das imagens da Figura 12 ou quantitativamente através dos dados da Tabela 3.

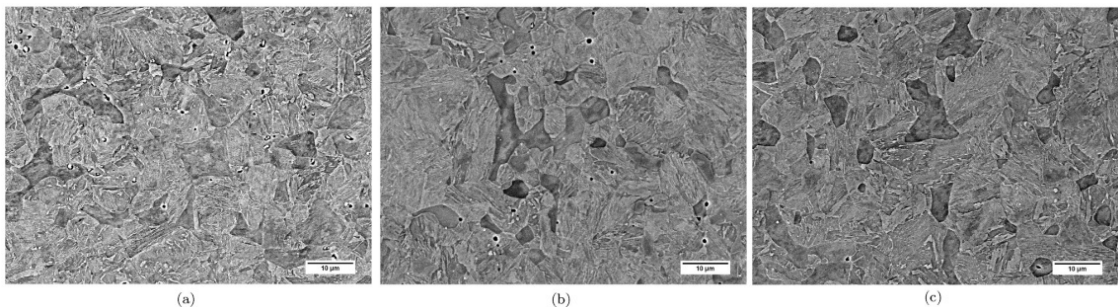


Figura 12: Microestrutura após tratamento térmico: (a) 875°C, 60min; (b) 900°C, 15min; (c) 975°C, 3 min¹⁶.

Tabela 3: Fração volumétrica e tamanho médio dos carbonetos para três as condições de tratamento térmico¹⁶

Tratamento térmico	$M_{23}C_6$ vol. %	$M_{23}C_6$ (μm)
875°C, 60min	0,5	0,35
900°C, 15min	0,3	0,28
975°C, 5min	0,1	0,24

Em seu trabalho sobre a sensitização em soldas de aços inoxidáveis ferríticos, Amuda e Mridha¹⁷ fizeram uma revisão geral sobre este assunto e sobre as técnicas industrialmente e comercialmente existentes para remediá-la. Os autores descrevem a sensitização como a suscetibilidade de um aço Fe-Cr-C à corrosão intergranular quando o teor de cromo em determinada área da matriz é depletada abaixo da concentração necessária para manter a passividade do aço. Conforme os autores, a depleção do teor de cromo é indicada pela precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão como $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 (M = metal), produzindo uma zona contínua depletada, que é mais suscetível ao ataque corrosivo.

Amuda e Mridha¹⁷ revisaram vários mecanismos propostos para o fenômeno da sensitização, que chamaram de: (1) teoria do empobrecimento de cromo, (2) teoria da tensão, (3) teoria eletroquímica e (4) teoria da segregação de soluto. Porém, o único mecanismo teórico que eles encontraram validação experimental foi na teoria da depleção de cromo. Por isso, não surpreende que ela seja a teoria mais largamente aceita.

Os autores também abordaram técnicas exploradas, desenvolvidas e comercialmente praticadas para se prevenir a sensitização de juntas soldadas: (1) controle de elementos intersticiais no aço (C + N), (2) ter um número de ferrita alto, (3) técnica de estabilização e (4) controle das taxas de aquecimento e resfriamento, sendo esta última a opção mais utilizada na soldagem, pois, aparentemente, uma alta taxa de aquecimento seguida de uma taxa lenta de resfriamento é essencial para reduzir e/ou controlar a sensitização em aços inoxidáveis ferríticos. Isso se dá porque estas condições permitem uma recuperação das regiões depletadas em cromo ao redor dos precipitados. Esse fenômeno é conhecido como desensitização.

A técnica de estabilização descrita no trabalho de Amuda e Mridha¹⁷ foi também estudada por Gonçalves et al.¹⁸, que avaliaram o efeito da adição de Ti, Nb e Ti+Nb na microestrutura e susceptibilidade à sensitização de aços inoxidáveis ferríticos submetidos à soldagem TIG, comparados ao aço não estabilizado.

Em relação ao aço não estabilizado, objeto de estudo deste trabalho, os autores comentam que um problema de corrosão desses aços comumente encontrado após sua soldagem está relacionado com a dissolução de carbonetos e nitretos de cromo em regiões expostas a temperaturas superiores a 900-1000°C. Estes compostos voltam a precipitar em um resfriamento posterior preferencialmente ao longo dos contornos de grão. Ao analisarem o metal base, anterior à soldagem, eles encontraram na amostra de AISI 430 não estabilizado a presença de precipitados, em geral, arredondados dispersos pela matriz (Figura 13). Devido

aos seus tamanhos, os autores não conseguiram identificar a composição química dos precipitados por EDS. Contudo, com base em dados da literatura, eles estimaram que estes precipitados sejam carbonetos e/ou nitretos de cromo, principalmente Cr_{23}C_6 e Cr_2N .

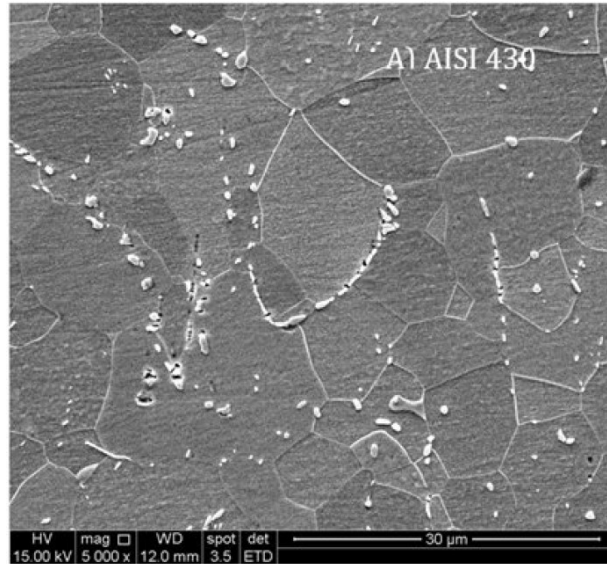


Figura 13: Microestrutura do metal base de AISI 430 não estabilizado¹⁸.

Após soldagem, os autores relatam que a região de solda foi composta por martensita nos contornos de grão da ferrita nas regiões da zona fundida (ZF) e na zona termicamente afetada (ZTA) e a presença de precipitados finos de carbonetos e carbonitretos de cromo.

3.6 Dilatometria

Dilatometria é uma das mais poderosas técnicas para estudo de transformações de fase de sólidos, pois ela permite monitoramento em tempo real da evolução das transformações em termos de mudanças dimensionais ocorrendo no corpo de prova pela aplicação do ciclo térmico. A técnica consiste na medição das variações dimensionais do corpo de prova em ciclos térmicos que incluem a faixa de transformação de fases do material em análise através do equipamento dilatômetro. Informações quantitativas sobre a evolução da formação dos constituintes podem ser obtidas com ótima precisão¹⁹.

A aplicação da dilatometria na pesquisa da transformação de fase se faz possível devido à mudança no volume específico dos materiais associada a essa transformação. Quando o material passa pela mudança de fase, a estrutura cristalina se modifica e este fato é acompanhado pela modificação do volume específico¹⁹.

As variações dimensionais das amostras aquecidas por indução e resfriadas naturalmente ou por um gás (N, Ar ou He) são transmitidas a um transdutor LVDT (Linear Variational Differential Transducer) através de hastes refratárias de sílica ou alumina em contato com a amostra. Os ensaios são realizados em uma câmara que permite a realização de testes sob vácuo ou em uma atmosfera inerte, para minimizar a oxidação e/ou decarbonetação da amostra durante aquecimento a alta temperatura¹⁹⁻²¹.

Devido à diferença volumétrica das fases, as temperaturas de início e fim de transformação são detectadas através dos desvios de linearidade observados nas curvas registradas durante o aquecimento ou resfriamento²⁰. Na Figura 14-a, por exemplo, é possível observar as temperaturas Ac1 e Ac3 determinadas pelos desvios de linearidade durante o aquecimento de uma amostra. Outro exemplo, na Figura 14-b podemos observar as temperaturas Ar1 e Ar3 determinadas pelos desvios de linearidade durante o resfriamento de uma outra amostra.

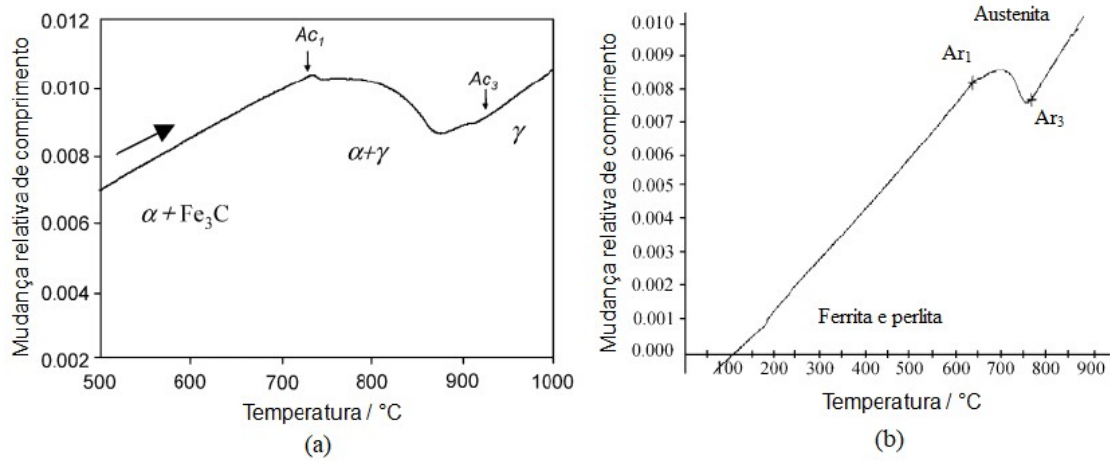


Figura 14: Exemplos de desvios de linearidade em trechos de curvas dilatométricas²¹.

4. METODOLOGIA

O material utilizado nesta pesquisa foi o aço inoxidável ferrítico AISI 430 não estabilizado produzido pela Aperam South América em sua planta industrial de Timóteo/MG.

Foram obtidas, no processo produtivo, amostras de bobinas laminadas a quente e recozidas em caixa, na espessura de 3,5mm, cuja composição química é apresentada na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Composição química (%) da amostra industrial do aço AISI 430

C	Mn	Si	P	Cr	Ni
0,04	0,19	0,30	0,03	16,13	0,19

Após obtenção das amostras industriais, elas foram cortadas nas dimensões de 50x50mm para permitir a execução dos ensaios e análises laboratoriais.

O planejamento experimental está resumido na Figura 15.

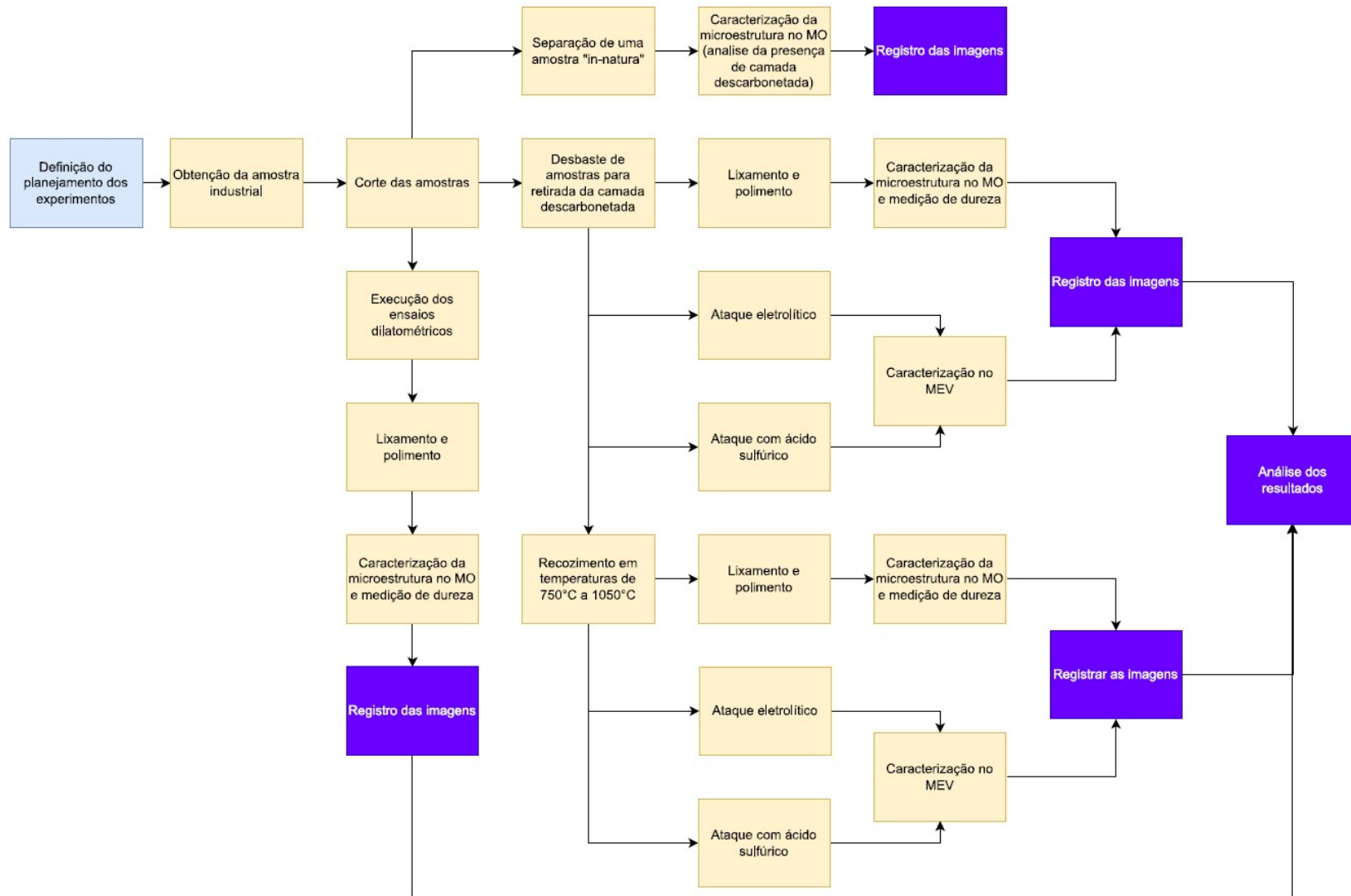


Figura 15: Resumo do planejamento experimental.

4.1 Caracterização inicial

Uma amostra “in natura” foi caracterizada através de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Esta amostra representa o estado inicial (“base line”) do projeto de pesquisa. Pôde ser observado se há presença de uma fina camada descarbonetada próximo às superfícies da amostra. Esta camada é típica do material após recozimento em caixa (em fornos tipo BAF – *box annealing furnace*, em batelada) da bobina laminada a quente (BQ).

Uma segunda amostra foi desbastada no intuito de se remover esta camada descarbonetada, de modo que ela não interferisse nos ensaios e nas análises que se seguiram. Posteriormente, ela foi lixada e polida para avaliação em microscópio ótico, quando foi observado se a camada descarbonetada foi realmente removida.

O lixamento foi realizado manualmente por sucessivas lixas de granulometrias decrescentes, mudando de direção (90°) em cada lixa subsequente, até desaparecerem os traços da lixa anterior. A seqüência de granulometria utilizada foi de 120, 220, 320, 500 e 600. O polimento da amostra após a etapa de lixamento também foi realizado manualmente, utilizando-se pano macio na seqüência de granulometria de 9, 3 e 1 micra.

A amostra foi então atacada utilizando o reagente Vilela para caracterização, em microscópio ótico, da microestrutura e presença de carbonetos.

Foi também realizada a medição de dureza da amostra inicial utilizando um durômetro Instron Wolpert GmbH Testor 930, com carga de 10kgf.

Em seqüência da caracterização, a amostra desbastada foi atacada eletroliticamente. Utilizou-se um banho sintético de Na₂SO₄ (sulfato de sódio), a 150g/L, a uma temperatura de 45°C e pH 5,5, onde a amostra foi imersa por 72s, com corrente de 4A.

Após o ataque eletrolítico, a amostra foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde a superfície foi analisada e a condição dos carbonetos de cromo observada.

Outra amostra, nas mesmas condições de preparação da anterior, foi submetida a um ataque com ácido sulfúrico. Utilizou-se um banho sintético de H₂SO₄ (ácido sulfúrico), com concentração de 24% em massa, a uma temperatura de 85°C, onde a amostra foi imersa por 60s. Em seqüência, sua superfície também foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Nos dois ensaios os parâmetros utilizados foram definidos com base nos valores a que o material é submetido no processo industrial.

As análises de microscopia foram executadas no Laboratório de Métodos Físicos do Centro de Pesquisa da Aperam. Foram utilizados um Microscópio Ótico Leica DMRM utilizando software Leco IA3001 e um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), FEI – QuantaFEG 250.

Estes procedimentos foram necessários para caracterizar na amostra inicial da BQ:

- 1- A superfície com e sem a camada descarbonetada;
- 2- A microestrutura;
- 3- A presença de carbonetos, qualitativamente;
- 4- O efeito de ataques corrosivos eletrolítico e com ácido sulfúrico na sua superfície.

Estes dados foram utilizados comparativamente aos dados obtidos com a realização das etapas descritas a seguir.

4.2 Tratamentos térmicos

Nos ensaios que se seguiram também foram utilizadas amostras 50x50mm, já desbastadas para remoção da camada descarbonetada.

Para avaliação da influência da temperatura de tratamento térmico na dissolução dos carbonetos, as amostras foram tratadas em temperaturas variando entre 750°C e 1050°C, de 50°C em 50°C. Os ensaios foram realizados em um forno elétrico de câmara do tipo global, modelo FEG-25/60/20, fabricado pela Combustol Indústria e Comércio Ltda, no Laboratório de Ensaio Termomecânicos do Centro de Pesquisa da Aperam. A temperatura do forno foi mantida 10°C acima da temperatura objetivada das amostras. O tempo de ciclo foi de 80s e o resfriamento em água. Para cada ensaio, foi utilizada uma amostra de sacrifício soldada a um termopar para medição da temperatura. Para cada temperatura, o ensaio foi realizado em três amostras

Após o tratamento térmico, uma amostra de cada temperatura foi lixada, polida e atacada com o reagente Vilela para caracterização, no microscópio ótico, da microestrutura e presença de carbonetos. As imagens foram analisadas comparativamente entre si e em relação à amostra inicial.

A dureza das amostras também foi medida e comparada entre si e com a amostra inicial.

4.3 Ensaio de dilatométrie

Para realização dos ensaios dilatométricos foram utilizados corpos de prova (CPs) planos, com 10 mm de comprimento (no sentido de laminação), 4 mm de largura e espessura original da amostra do material, isto é, 3,5mm.

Os corpos de prova foram aquecidos sobre vácuo por indução e resfriados com jatos de gás hélio (He), controlados de forma precisa através de um termopar Pt/Pt-Rh, soldado por percussão na superfície do corpo de prova, na metade do seu comprimento.

Os ciclos térmicos realizados foram similares aos da seção 4.2, aquecendo amostras em temperaturas que variaram de 750 a 1050°C, de 50 em 50°C. O tempo de aquecimento foi de 80s, gerando taxas de aquecimento diferentes para cada temperatura proposta, conforme Tabela 5. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 100°C/s.

A Figura 16 apresenta as curvas que foram planejadas para a realização dos ensaios dilatométricos.

Tabela 5: Taxa de aquecimento dos CPs

Temperatura da amostra (°C)	Taxa de aquecimento (°C/s)
750	9,38
800	10,00
850	10,63
900	11,25
950	11,88
1000	12,50
1050	13,12

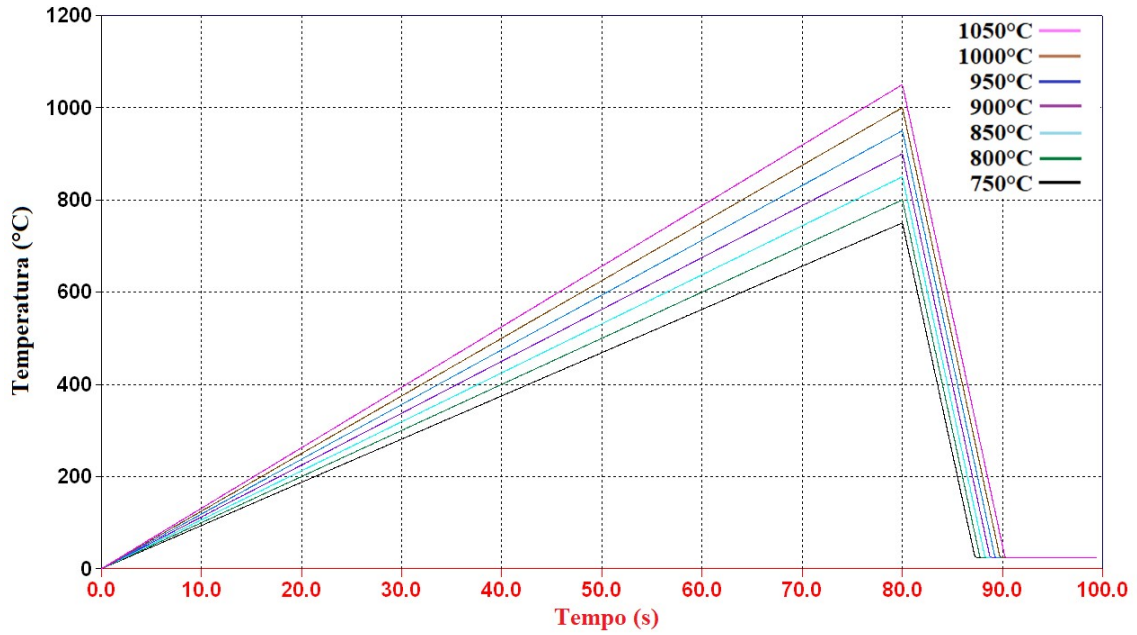


Figura 16: Curvas planejadas para a realização dos ensaios dilatométricos.

Após os ensaios dilatométricos, realizados em um dilatômetro BÄRH DIL 805 A/D, os CPs foram cortados, embutidos, lixados, polidos e atacados com o reagente Vilela para caracterização no microscópio ótico. As microestruturas foram analisadas comparativamente entre si e em relação à amostra inicial.

A dureza das amostras foi medida (carga de 1kgf) e as curvas dilatométricas analisadas.

4.4 Ensaio de corrosão

Amostras ensaiadas no item 4.2, de temperaturas variando entre 750 e 950°C, foram submetidas aos mesmos ataques corrosivos a que foi submetida a amostra inicial: eletrolítico e com ácido sulfúrico.

Os parâmetros utilizados nos testes foram os mesmos descritos no item 4.1.

Após a realização dos ensaios, as amostras foram caracterizadas no microscópio eletrônico de varredura e as imagens comparadas entre si e com a da amostra inicial para avaliar a condição da superfície e dos carbonetos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do material antes dos tratamentos térmicos

A amostra inicial antes de ser lixada é apresentada na Figura 17 abaixo. Conforme esperado, podemos observar a presença da camada descarbonetada próximo à sua superfície.

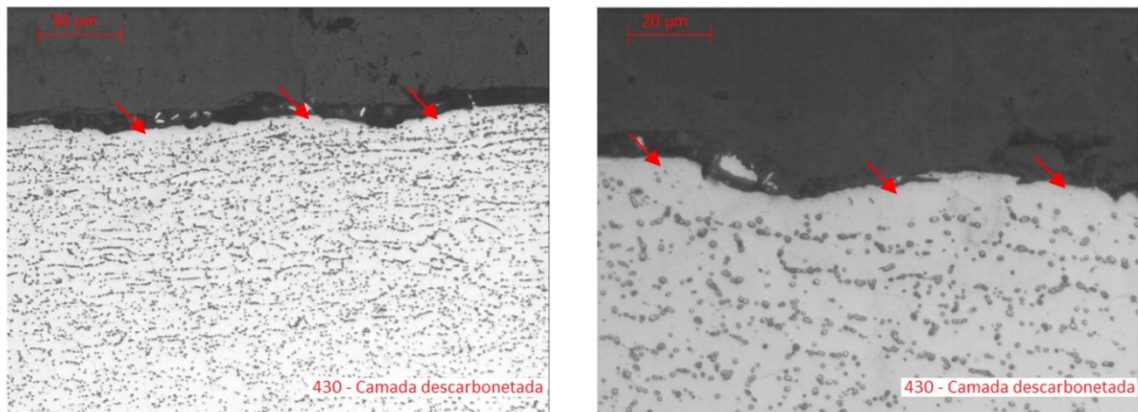


Figura 17: Microscopia ótica da superfície da amostra evidenciando a presença de uma camada descarbonetada (setas vermelhas).

Como o intuito deste trabalho é avaliar o comportamento dos carbonetos no aço e a microestrutura próxima à superfície do material antes e após ataque corrosivo, é importante garantir que esta região da superfície onde há a camada descarbonetada seja removida.

Podemos observar na Figura 18 que, após desbaste, a camada descarbonetada da amostra foi removida e, assim, não exerceu influência sobre os resultados deste trabalho.

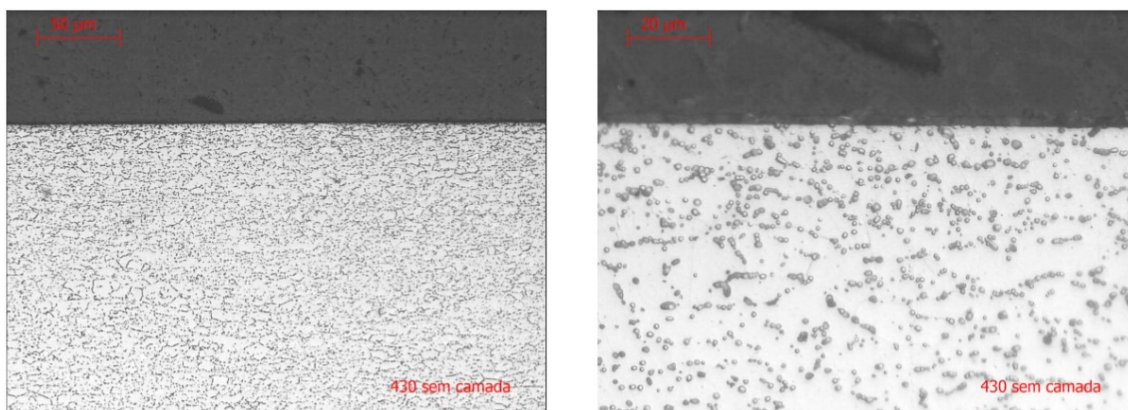


Figura 18: Microscopia ótica da superfície da amostra após desbaste, evidenciando a ausência da camada descarbonetada.

As microestruturas na região central e próxima à superfície da amostra inicial podem ser observadas nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

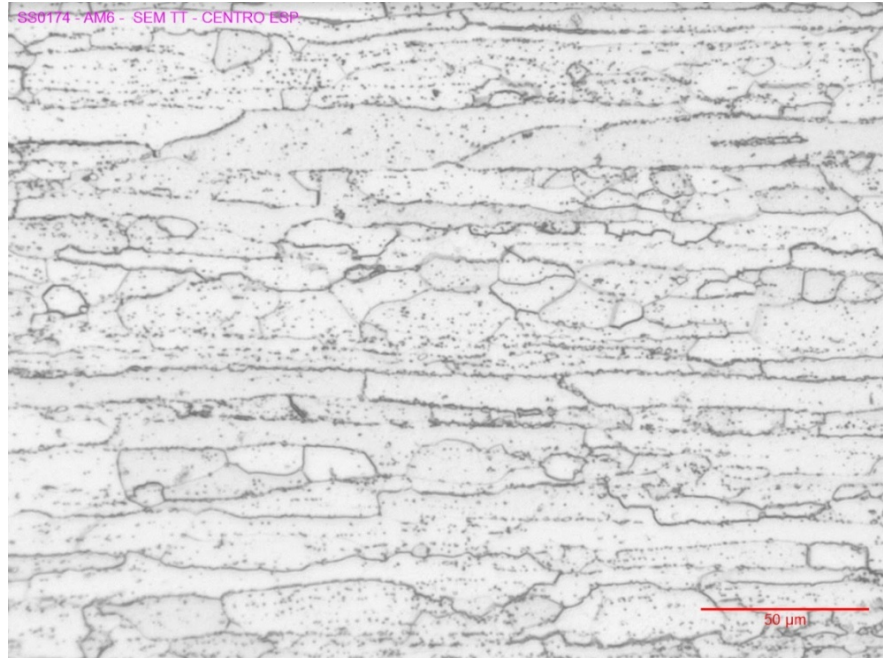


Figura 19: Microscopia ótica da região central, em relação à espessura, da amostra inicial. Ataque: Vilela.

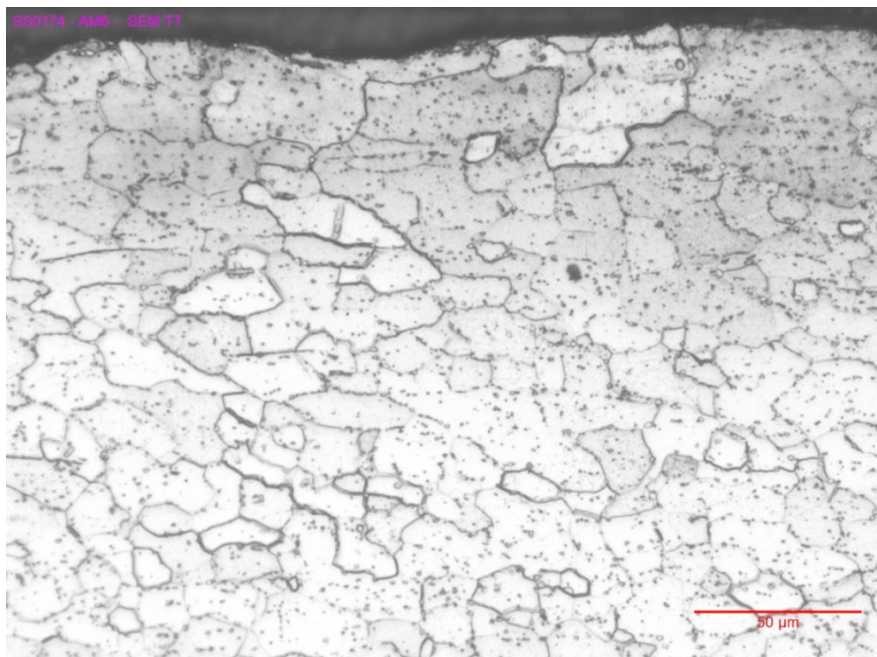


Figura 20: Microscopia ótica da região próxima à superfície da amostra inicial. Ataque: Vilela.

Podemos observar que os grãos da região próxima à superfície estão mais bem recristalizados do que os centrais, onde observamos ainda muitos grãos alongados, característicos do processo de laminação a quente. Isso mostra que o processo de recozimento em caixa não foi suficiente para recristalizar por completo o material ao longo de toda sua espessura. Em ambas as regiões, porém, podemos observar a presença dos carbonetos, que ficam dispersos na matriz (pontos pretos).

Após a realização do ataque eletrolítico na amostra ainda sem tratamento térmico, observamos que os carbonetos são dissolvidos e seus sítios ficam evidenciados na superfície observada no MEV, conforme indicado na Figura 21-b, nos permitindo ter uma percepção qualitativa da quantidade carbonetos que estavam presentes.

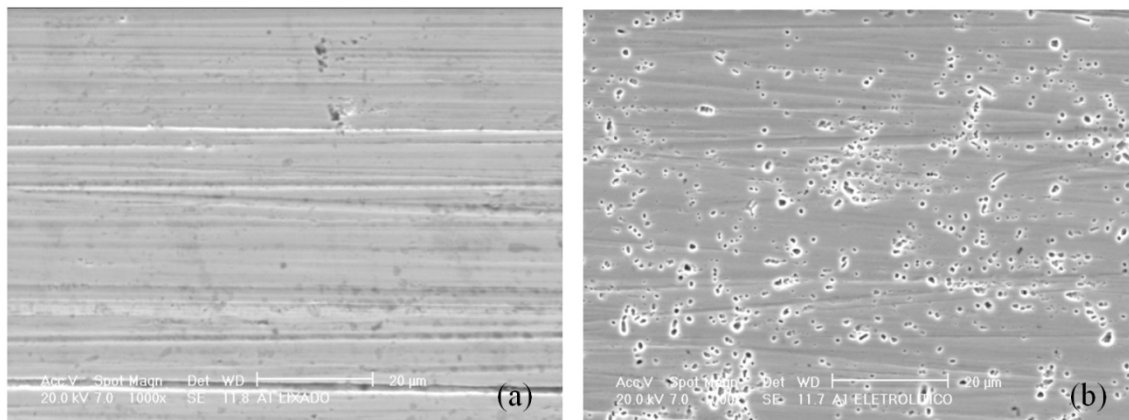


Figura 21: Superfície da amostra sem tratamento térmico (a) antes e (b) após ataque eletrolítico. MEV.

Já após o ataque com ácido sulfúrico, podemos observar na Figura 22-b que os contornos de grão ficaram evidenciados sob a forma de valetas, indicando que a região foi preferencialmente atacada. Podemos também observar na mesma Figura 22-b vários precipitados ao longo da micrografia.

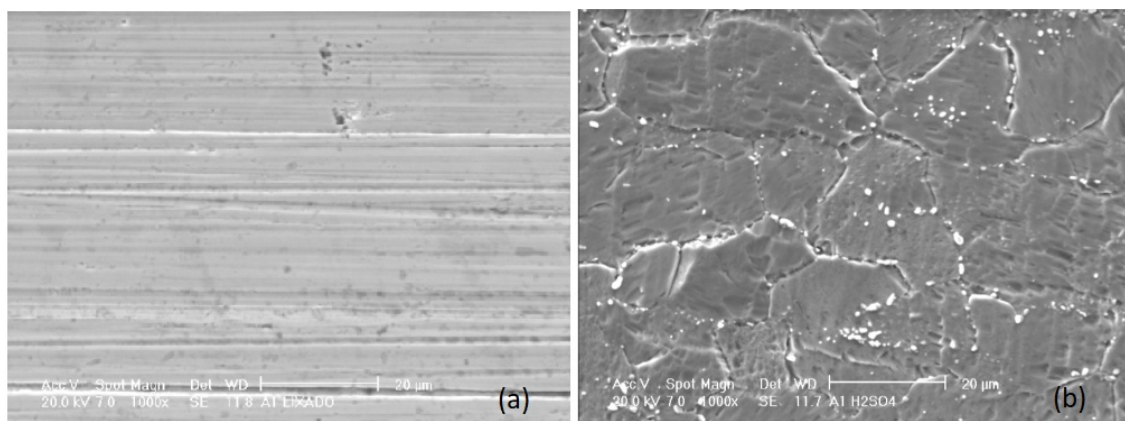


Figura 22: Superfície da amostra sem tratamento térmico (a) antes e (b) após ataque com ácido sulfúrico. MEV.

Essas valetas são similares às encontradas por Gonçalves et al.¹⁸ na zona fundida e termicamente afetada de um aço 430 com adição de Ti que não foi completamente estabilizado. Segundo os autores, a formação de carbonitreto de titânio contendo cromo resulta na formação de zonas com depleção de Cr ao redor dos precipitados, levando à sensitização. No material de estudo deste trabalho, por não haver Ti adicionado à liga, o efeito da sensitização seria ainda mais forte.

Além disso, estudos de Tavares et al.⁹ comprovaram que o aço AISI 430 recozido e resfriado ao ar, que é o caso das amostras utilizadas neste trabalho, realmente apresentam um certo grau de sensitização e Huang et al.¹⁴ também observaram o desenvolvimento de corrosão intergranular em regiões de depleção de cromo próximas aos precipitados nos contornos de grão.

Estes resultados e os estudos supracitados corroboram com a afirmação de Sarkari et al.⁴ de que aços inoxidáveis ferríticos são susceptíveis a corrosão intergranular devido ao fenômeno de sensitização.

Na Figura 23 observamos o resultado da análise de EDS de um precipitado encontrado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise nos comprova que realmente se trata de um carboneto de cromo, assim como encontrado por Tavares et al.⁹ e Huang et al.¹⁴. Este resultado também complementa os estudos de Gonçalves et al.¹⁸, que não conseguiram identificar a composição química dos precipitados por EDS devido aos tamanhos reduzidos.

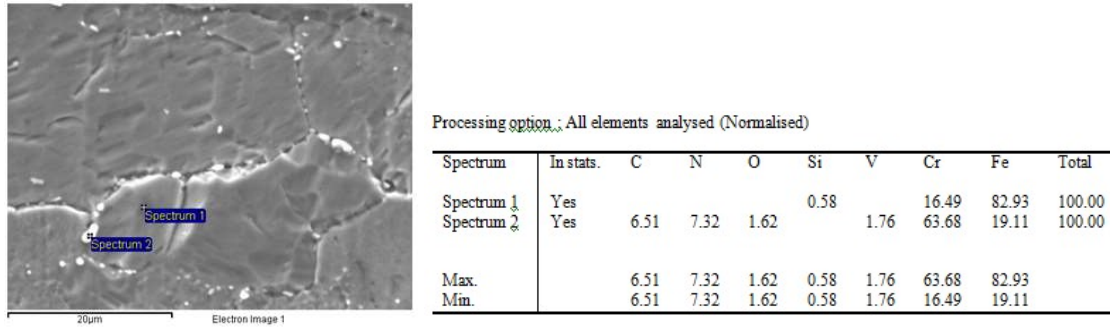


Figura 23: Análise do precipitado utilizando EDS.

Para finalizar a caracterização do material de estudo antes dos tratamentos térmicos, foi realizada a medição da dureza da amostra inicial e o valor médio encontrado foi de 83,1HRB.

5.2 Tratamentos térmicos realizados no forno elétrico

Os tratamentos térmicos foram realizados conforme planejado. A Figura 24 registra o momento em que uma das amostras estava sendo retirada de dentro do forno elétrico para ser resfriada. Já a Figura 25 apresenta o equipamento (a) utilizado para medição e acompanhamento da temperatura da amostra de sacrifício dentro do forno, na qual o termopar estava soldado (b).



Figura 24: Momento em que uma das amostras é retirada do forno elétrico durante o tratamento térmico.

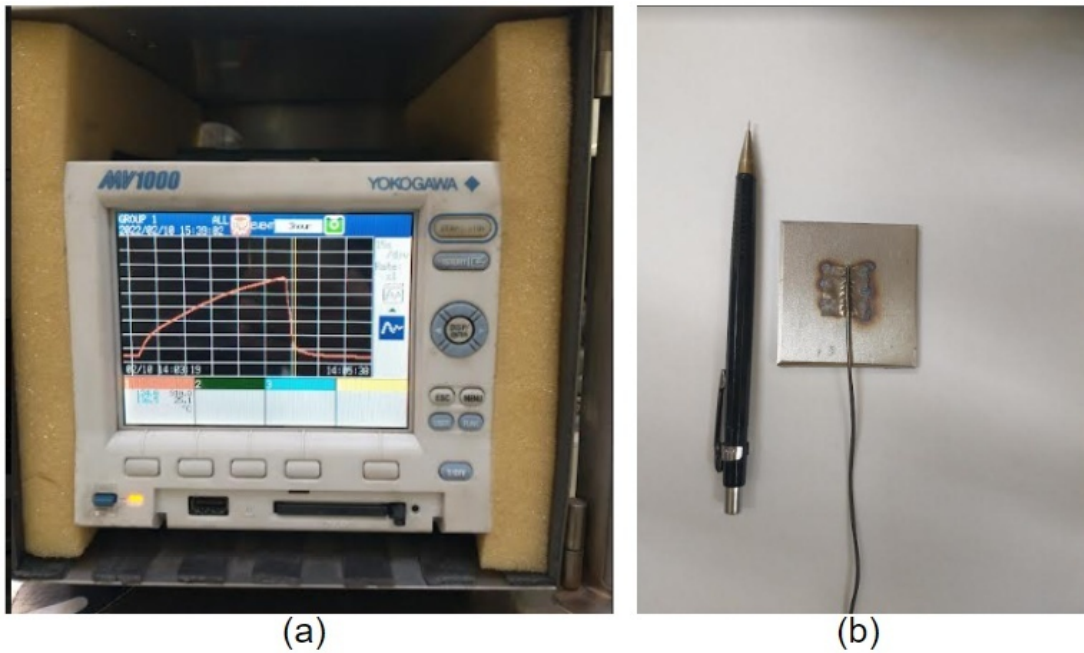


Figura 25: (a) Equipamento utilizado para medição e acompanhamento da temperatura da amostra de sacrifício dentro do forno; (b) Termopar soldado em uma das amostras de sacrifício.

As curvas de tratamento térmico obtidas durante a realização dos ensaios estão registradas na Figura 26 abaixo. Conforme planejado, foram realizados os tratamentos em temperaturas variando de 750 a 1050°C.

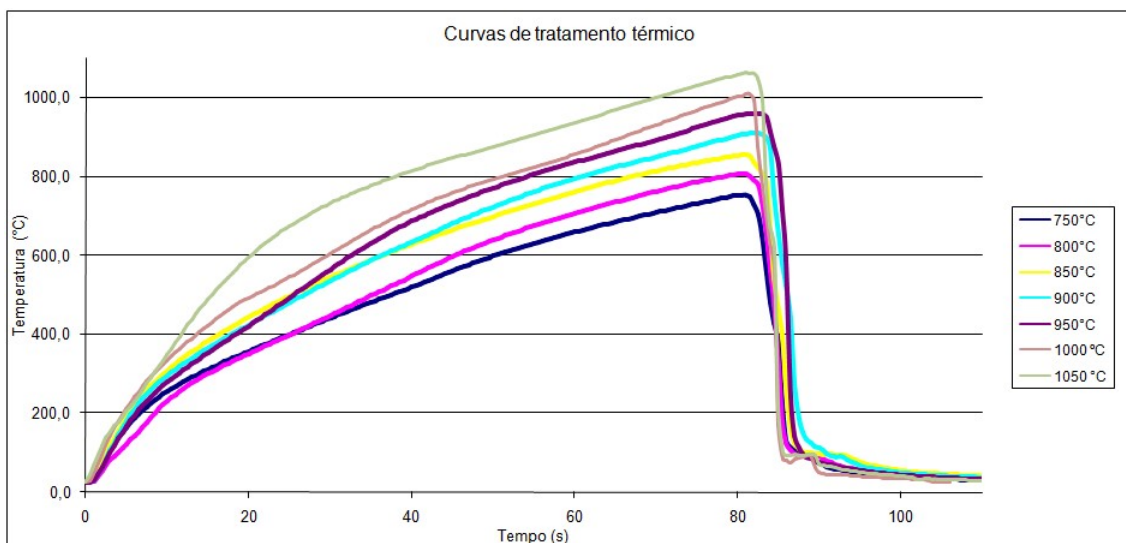


Figura 26: Curvas temperatura (°C) x tempo (s) dos tratamentos térmicos realizados.

Naturalmente, as taxas de aquecimento foram diferentes para garantir que a temperatura desejada fosse atingida com o tempo de ciclo de 80s, que foi seguido rigorosamente para todos os ensaios. A queda repentina das curvas aos 80s indica o momento do resfriamento rápido em água.

As amostras após tratamento térmico, com suas respectivas temperaturas de ensaio e a amostra sem o tratamento (indicada pela letra P) são apresentadas na Figura 27.

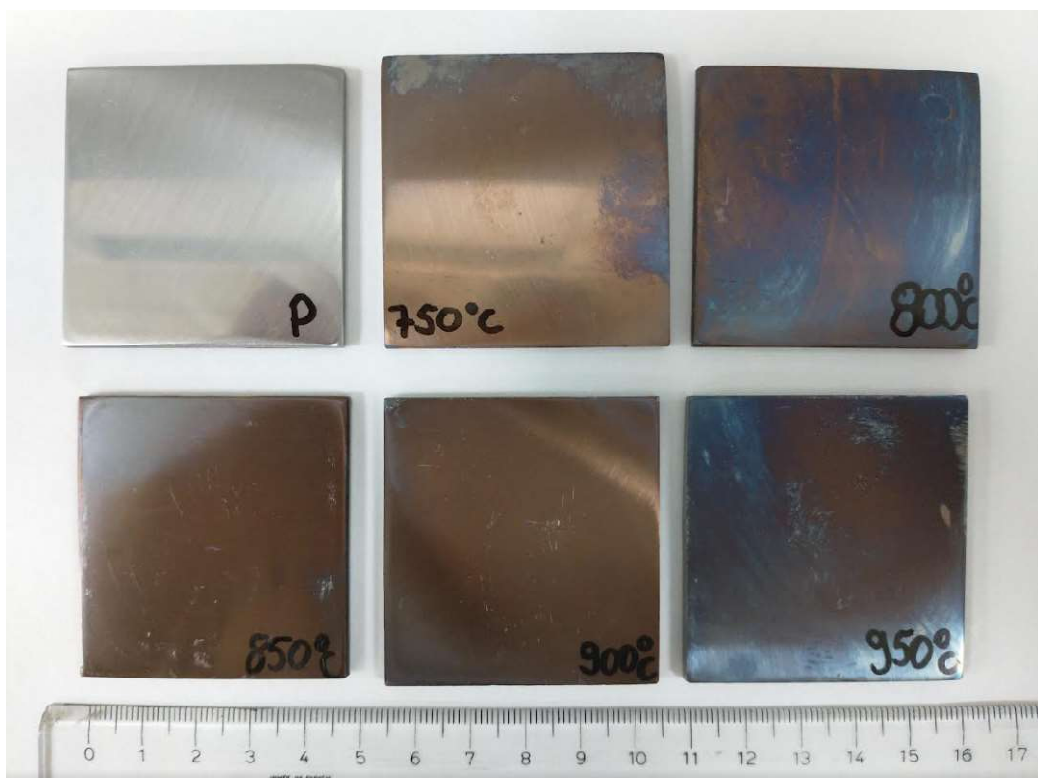


Figura 27: Amostras de antes (“P”) e após tratamento térmico, com suas respectivas temperaturas de ensaio.

A dureza das amostras foi medida e os resultados encontrados são apresentados na Tabela 6. Ao compararmos a amostra sem tratamento térmico com as amostras tratadas, percebemos que inicialmente há uma redução na dureza, que permanece estável entre 750°C e 900°C e começa a aumentar a partir de 950°C. Aos 1050°C observamos um aumento mais acentuado da dureza. Esse comportamento pode ser mais bem visualizado no gráfico da Figura 28.

Tabela 6: Dureza Rockwell B das amostras ensaiadas

Temperatura (°C)	Média (HRB)	Desvio padrão
Sem TT	83,1	0,63
750	79,0	0,47
800	79,6	0,17
850	79,2	0,21
900	80,0	0,50
950	81,9	0,68
1000	83,6	1,94
1050	91,4	0,1

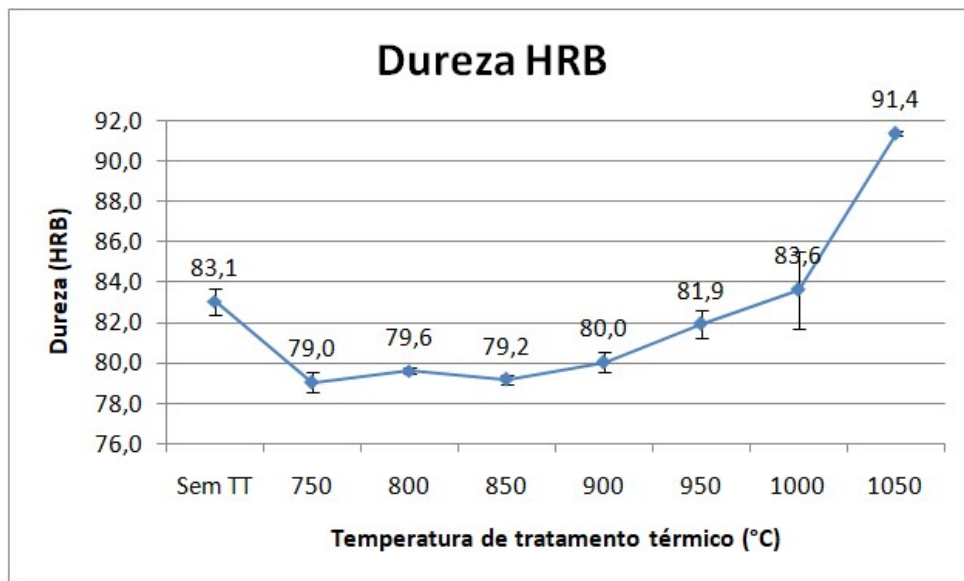


Figura 28: Gráfico da Dureza Rockwell B das amostras antes e após tratamento térmico.

A metalografia das amostras nas diferentes temperaturas pode ser observada nas Figuras 29, 30, 31 e 32 a seguir. Nas colunas temos as diferentes temperaturas de tratamento térmico e nas linhas as diferentes ampliações no microscópio ótico.

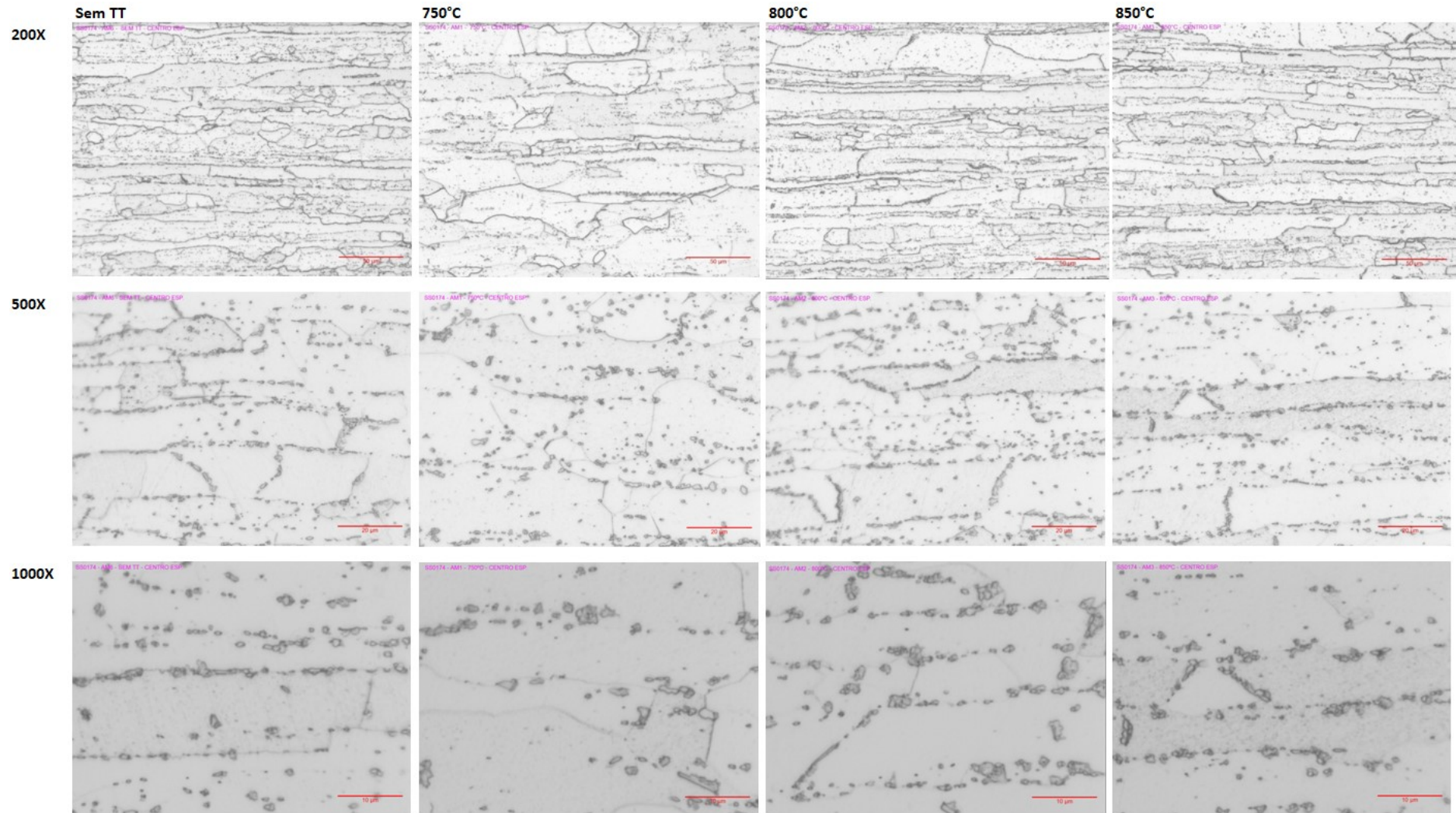


Figura 29: Metalografia das amostras variando temperatura de 750 a 850°C e sem tratamento térmico (TT). Região central. Ataque: Vilela.

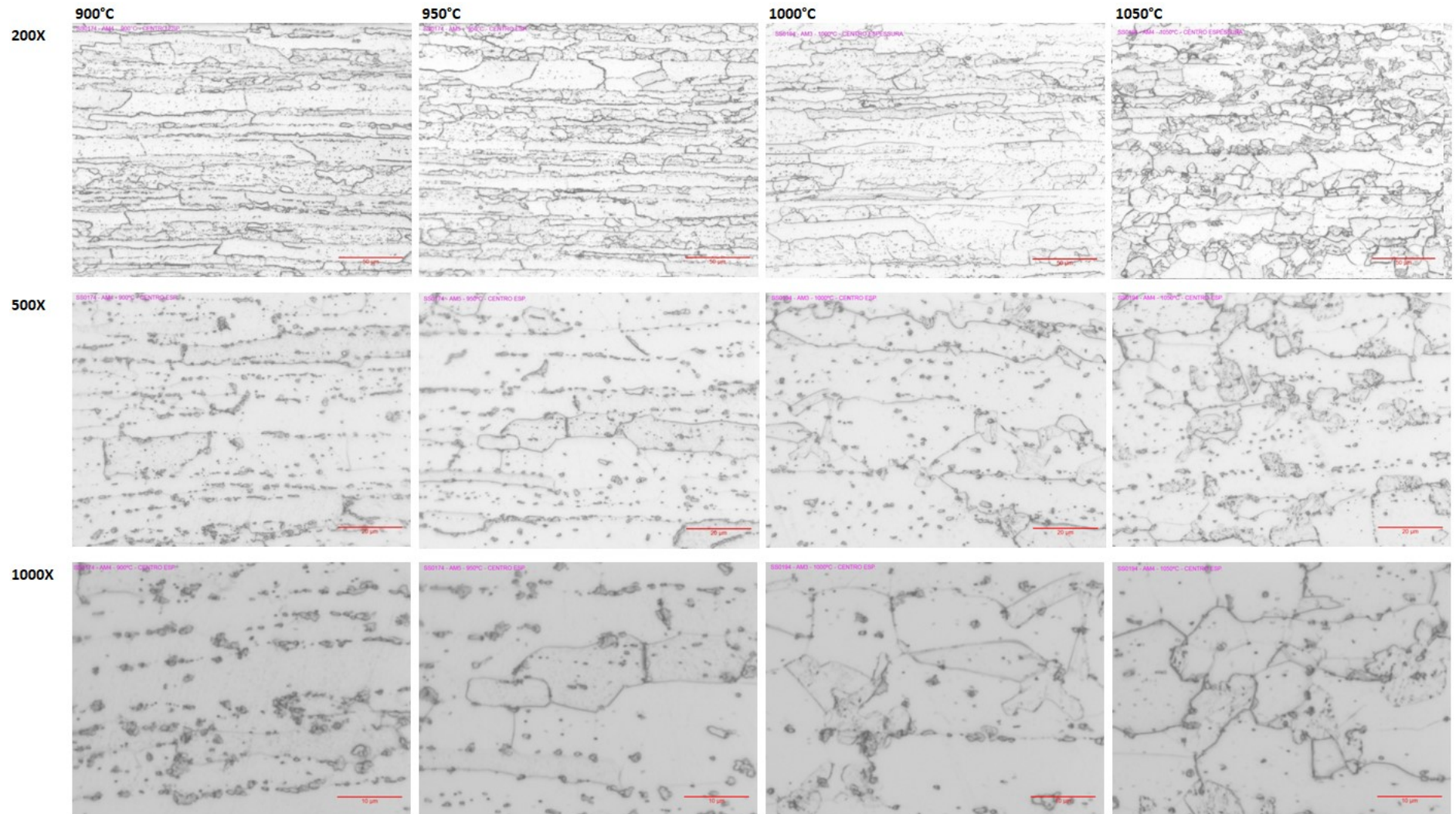


Figura 30: Metalografia das amostras variando temperatura de 900 a 1050°C. Região central. Ataque: Vilela.

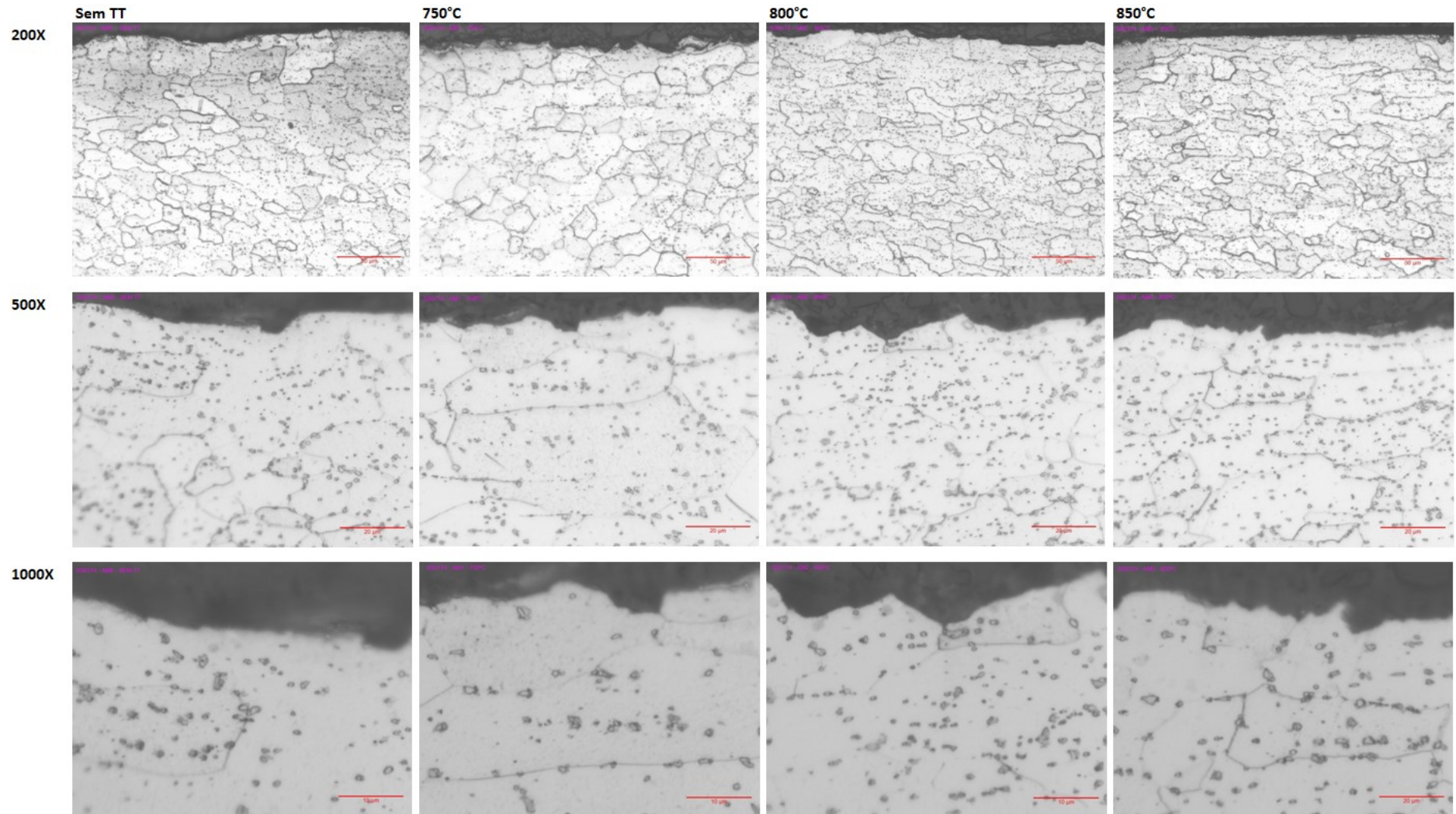


Figura 31: Metalografia das amostras variando temperatura de 750 a 850°C e sem tratamento térmico (TT). Região próxima à borda. Ataque: Vilela.

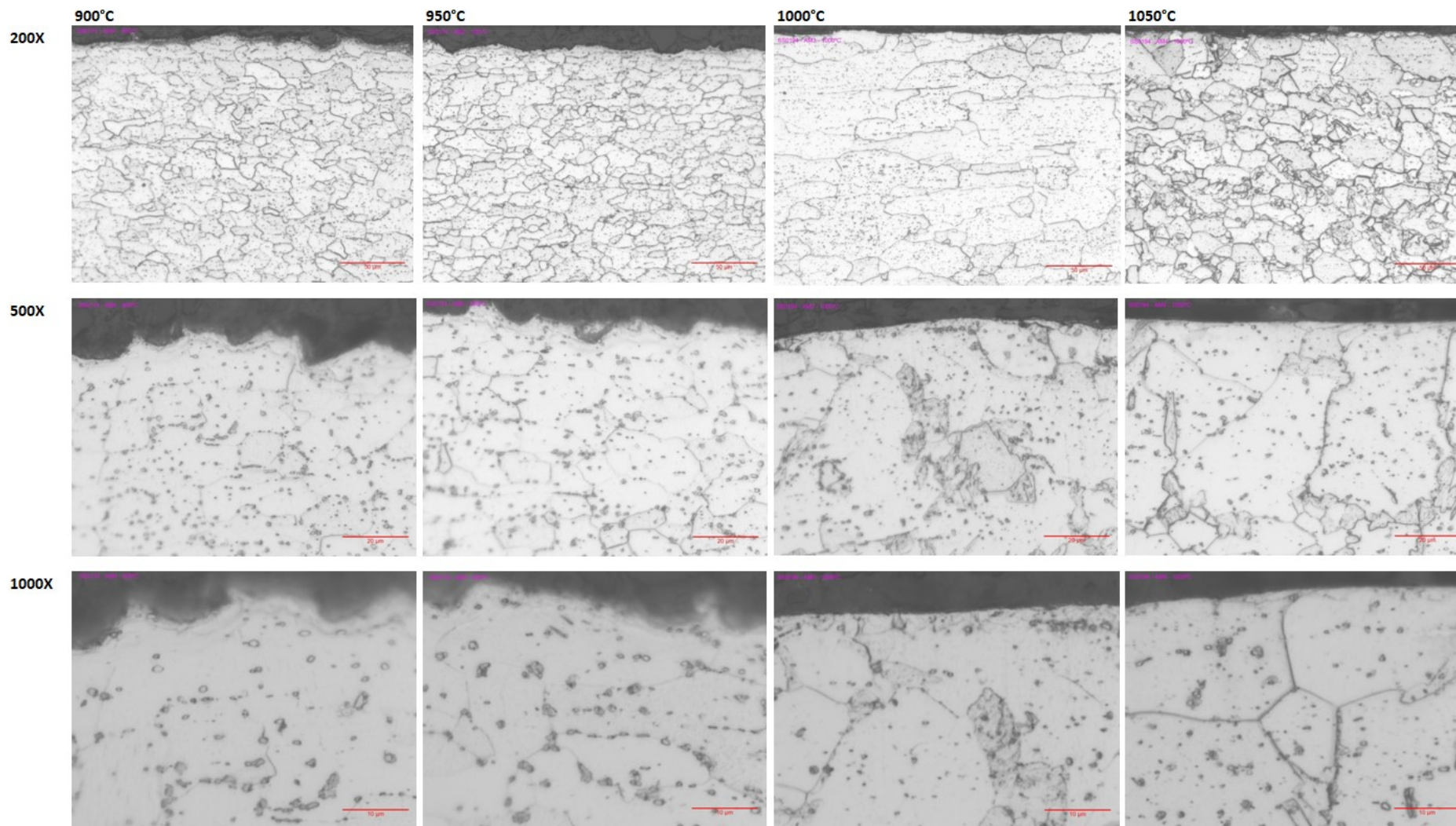


Figura 32: Metalografia das amostras variando temperatura de 900 a 1050°C. Região próxima à borda. Ataque: Vilela.

Ao observarmos as microestruturas, não é possível identificar uma diferença clara entre a amostra sem tratamento térmico e as amostras tratadas entre 750°C e 950°C. Provavelmente, a redução na dureza comparada à amostra inicial se deva a um alívio de tensões. Aos 950°C é observado um ligeiro aumento na dureza, mas não há mudança perceptível na microestrutura.

Aos 1000°C, porém, observamos uma diferença significativa na microestrutura. Na região próxima à borda da amostra podemos perceber um aumento acentuado no tamanho dos grãos e na região central percebemos que os contornos de grãos estão desaparecendo, indicando que se iniciou um processo de recristalização, que não ocorreu completamente no recozimento da amostra inicial, conforme discutido no item 5.1.

Já aos 1050°C, observamos que na região próxima à borda da amostra houve um refinamento dos grãos, provavelmente devido ao início de uma nova recristalização, e na região central observamos menos grãos alongados e mais regiões com grãos equiaxiais nucleados.

O aumento de dureza a partir dos 1000°C é justificado pela presença de martensita na microestrutura, que é explicada pelos teores de elementos intersticiais (C+N) suficientemente elevados para possibilitar a formação de austenita em temperaturas em torno de aproximadamente 900 e 1200 °C. Desta forma, o aço sofre transformação parcial da ferrita em altas temperaturas apresentando estrutura bifásica, ferrita/austenita, e estrutura ferrita/martensita após um resfriamento suficientemente rápido¹⁸.

Esta formação da fase austenita também é prevista ao analisarmos o diagrama de fases gerado pelo *software* Thermo-Calc, que leva em consideração a composição química das amostras utilizadas neste trabalho e é apresentado na Figura 33. No diagrama, a fase austenita está destacada na cor vermelha. Seu início de transformação durante resfriamento se dá por volta de 1231°C e o fim de transformação por volta de 854°C. O diagrama é uma previsão termodinâmica e, portanto, não leva em consideração a cinética das reações, fato que justifica as diferenças de temperaturas encontradas entre o *software* e os experimentos.

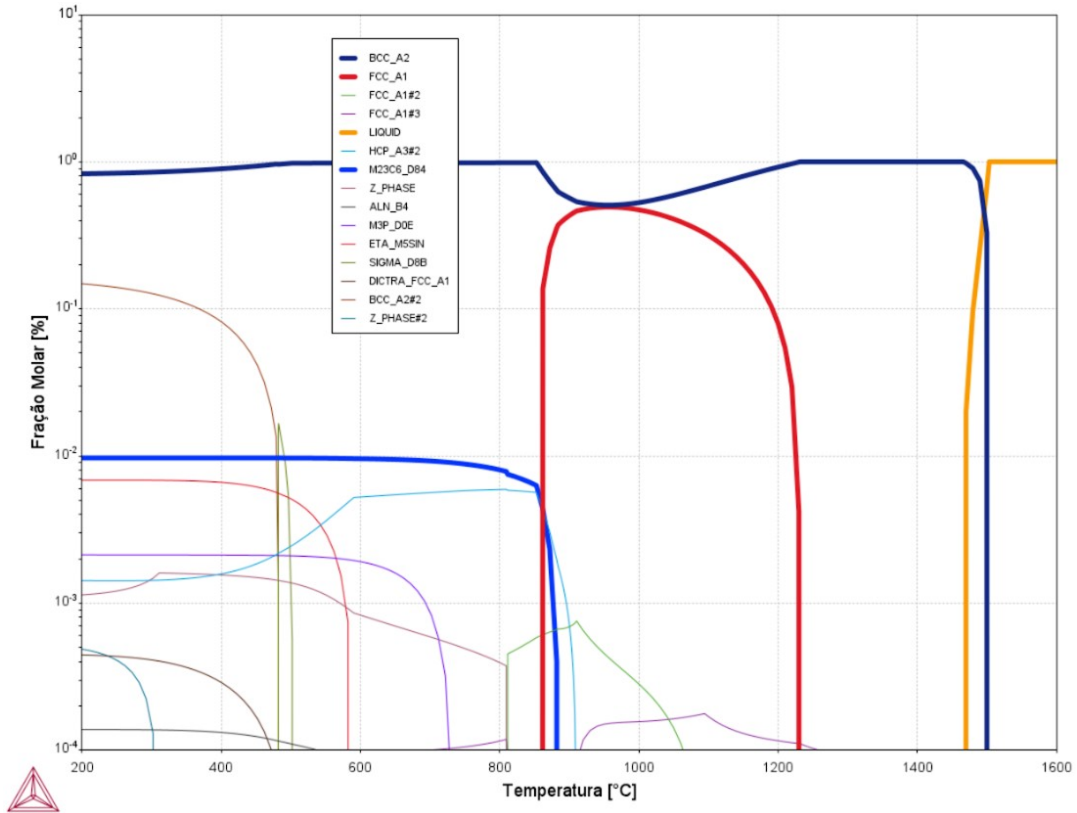


Figura 33: Diagrama de fases previsto pelo software Thermo-Calc. Destaque em azul escuro para a fase ferrita; em vermelho, austenita; em azul claro, o Cr_{23}C_6 .

De acordo com Gonçalves et al.¹⁸, uma outra maneira de prever a microestrutura do AISI 430 é através do “Kaltenhauser ferrite factor” (KFF), cuja equação é a seguinte:

$$KFF = Cr + 6.Si + 8.Ti + 4.Mo + 2.Al - 40.(C + N) - 2.Mn - 4.Ni$$

Sendo, os símbolos dos elementos os teores em porcentagem de peso dos mesmos no aço.

De acordo com sua composição química real, o aço AISI 430 utilizado neste trabalho possui KFF de 13,1, valor inferior ao limite de 17, que é o valor desse índice acima do qual não se espera a formação da austenita a alta temperatura¹⁸. Desta forma, a presença de martensita na microestrutura resultante está coerente com o previsto por essa equação.

Nas Figuras 34 e 35, podemos observar no Microscópio Eletrônico de Varredura a morfologia da martensita formada nas amostras ensaiadas com temperaturas de 1000 e 1050°C, respectivamente.

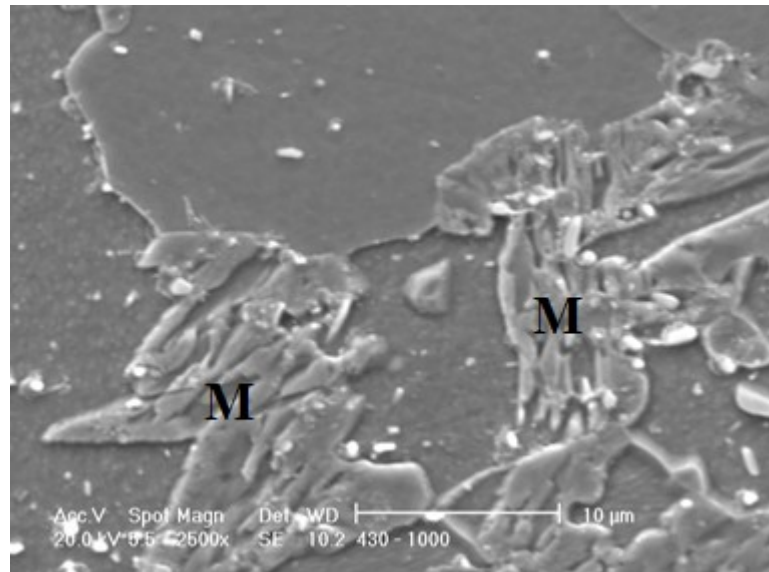


Figura 34: Presença de martensita (M) na amostra de 1000°C.

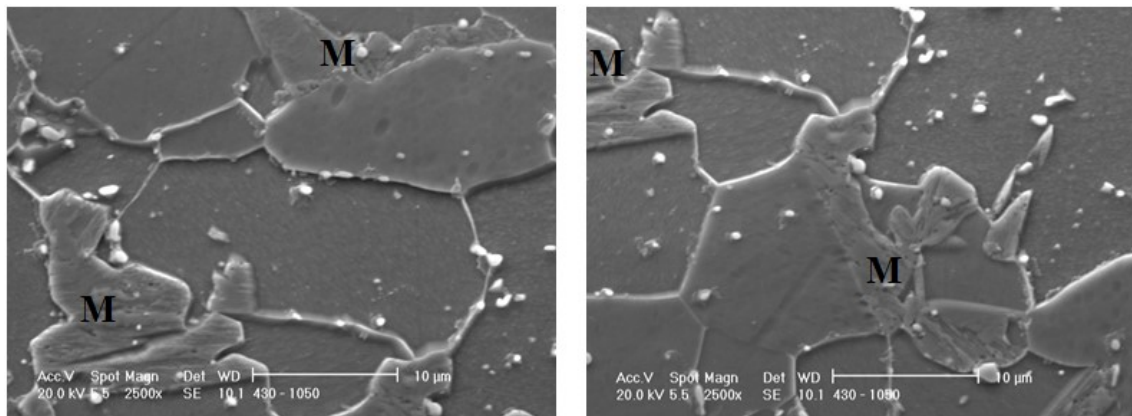


Figura 35: Presença de martensita (M) na amostra de 1050°C.

Em relação aos carbonetos precipitados, no estudo de Sastry et al.⁶ os autores evidenciaram que quanto maior a temperatura do tratamento térmico, maior foi a dissolução dos carbonetos, porém, além de utilizarem uma liga diferente do AISI 430 desde trabalho, eles trabalharam com temperaturas mais altas (930°C a 1230°C).

Bettanini et al.¹⁶, assim como Sastry et al.⁶, também observaram uma diminuição na fração volumétrica e no tamanho dos carbonetos com o aumento da temperatura de recozimento, porém trabalhando com um aço inoxidável 410.

No caso deste trabalho, foi possível perceber qualitativamente que a partir de 950°C houve uma diminuição da quantidade e uma redução no tamanho dos carbonetos à medida que se aumentou a temperatura de ensaio, comportamento similar aos estudos supracitados.

Ao observarmos a região de estabilidade do carboneto de cromo, Cr_{23}C_6 , destacada em azul claro no diagrama de fases da Figura 33, podemos perceber que acima de aproximadamente 873°C não é mais prevista a presença destes carbonetos. Como o diagrama se trata de uma previsão termodinâmica e não considera a cinética das reações, a diminuição da quantidade e tamanho dos carbonetos a partir de 950°C percebida qualitativamente neste trabalho é um fato metalurgicamente coerente.

5.3 Tratamentos térmicos realizados no dilatômetro

As curvas de tratamento térmico efetivamente realizadas pelo dilatômetro durante a realização dos ensaios estão registradas na Figura 36, onde pode-se perceber a precisão do equipamento, que realizou os ensaios rigorosamente conforme planejado, apresentando taxas de aquecimento constantes em todo o ciclo.

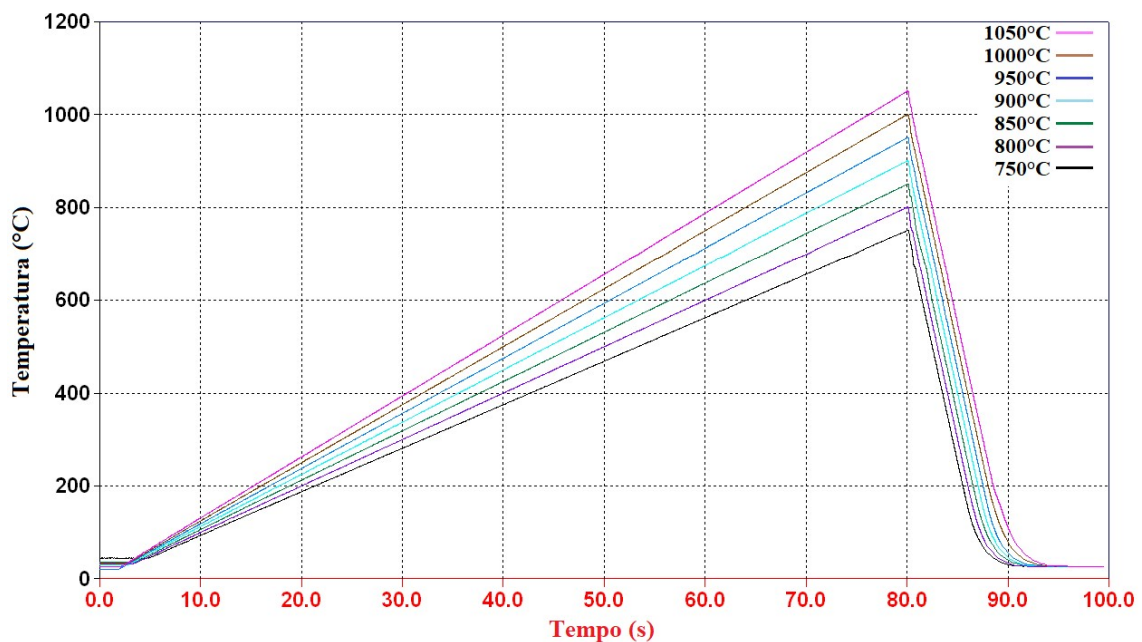


Figura 36: Curvas temperatura (°C) x tempo (s) dos tratamentos térmicos realizados no dilatômetro.

As microestruturas das amostras obtidas após a realização dos ciclos térmicos no dilatômetro podem ser observadas nas Figuras 37 e 38. Nas colunas temos as diferentes temperaturas de tratamento térmico e nas linhas as diferentes ampliações no microscópio ótico. As imagens foram obtidas em $\frac{1}{4}$ da espessura de cada amostra.

O resultado da medição de dureza das amostras é apresentado na Tabela 7 e no gráfico da Figura 39.

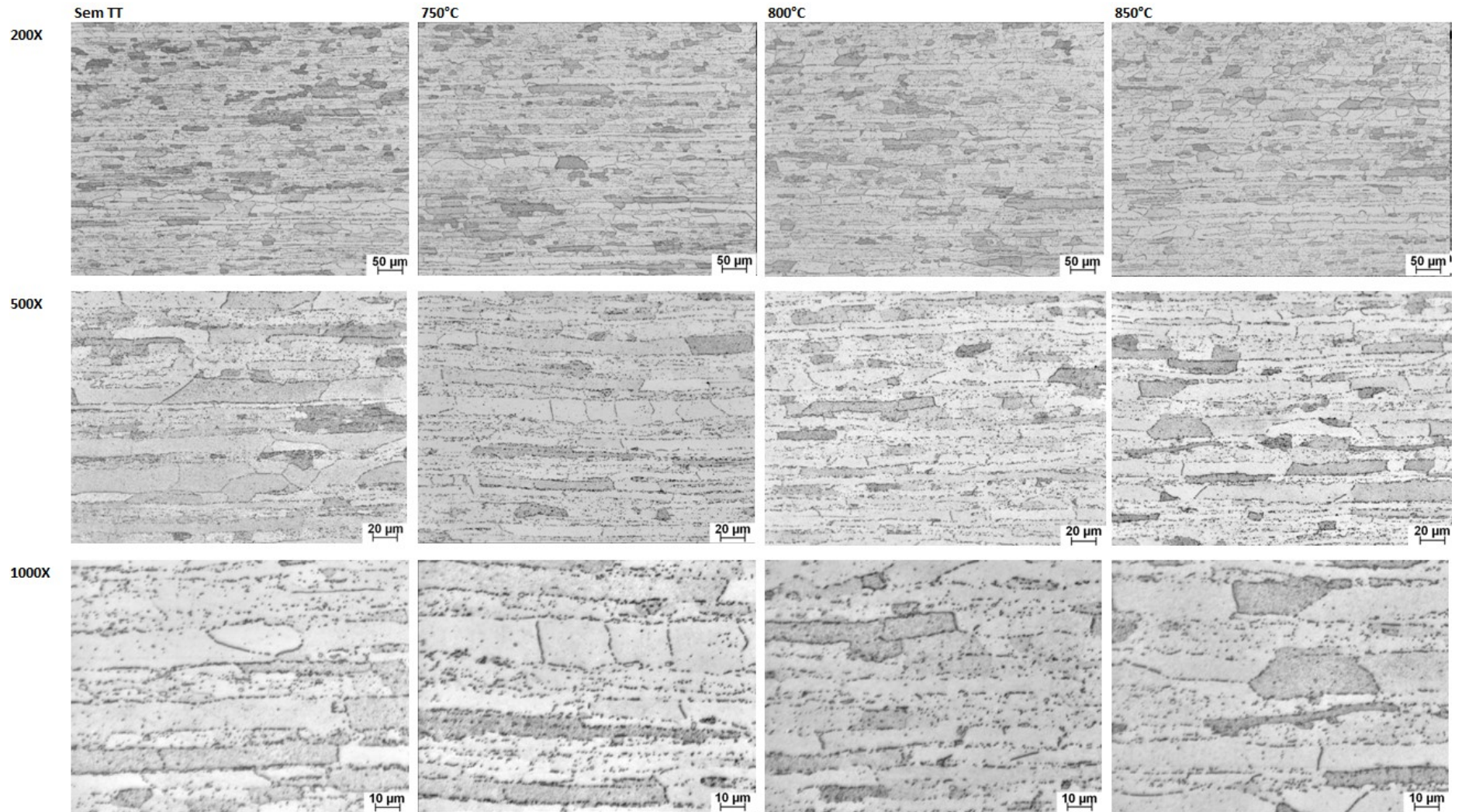


Figura 37: Metalografia das amostras após dilatométria variando temperatura de 750 a 850°C e sem tratamento térmico (TT). Ataque: Vilela.

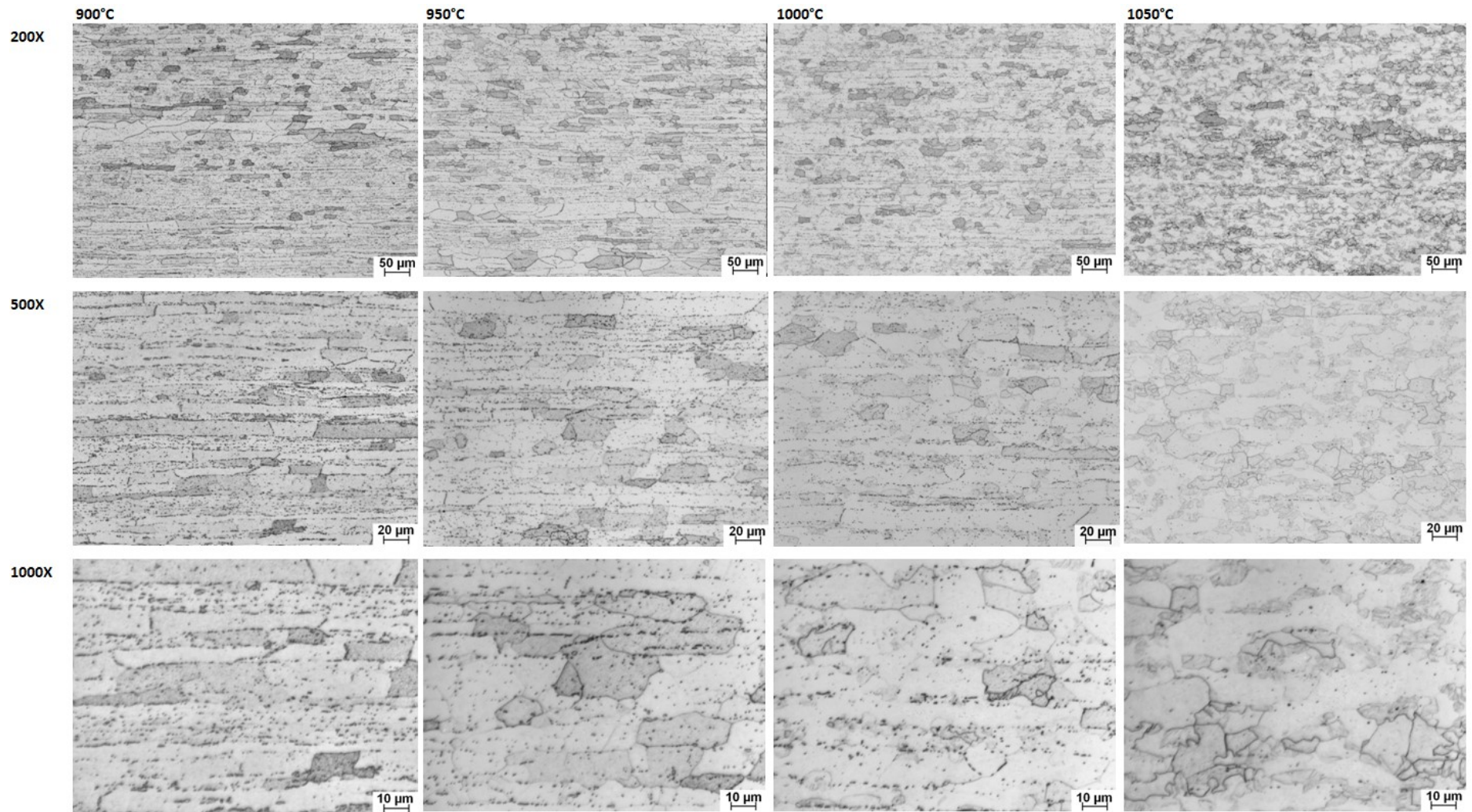


Figura 38: Metalografia das amostras após dilatometria variando temperatura de 900 a 1050°C. Ataque: Vilela.

Tabela 7: Dureza Vickers das amostras ensaiadas por dilatometria

Temperatura (°C)	Média (HV)	Desvio padrão
Sem TT	160,8	5,68
750	155,0	3,39
800	154,2	3,87
850	157,6	3,36
900	158,7	4,34
950	162,7	2,37
1000	194,6	5,13
1050	266,3	7,01

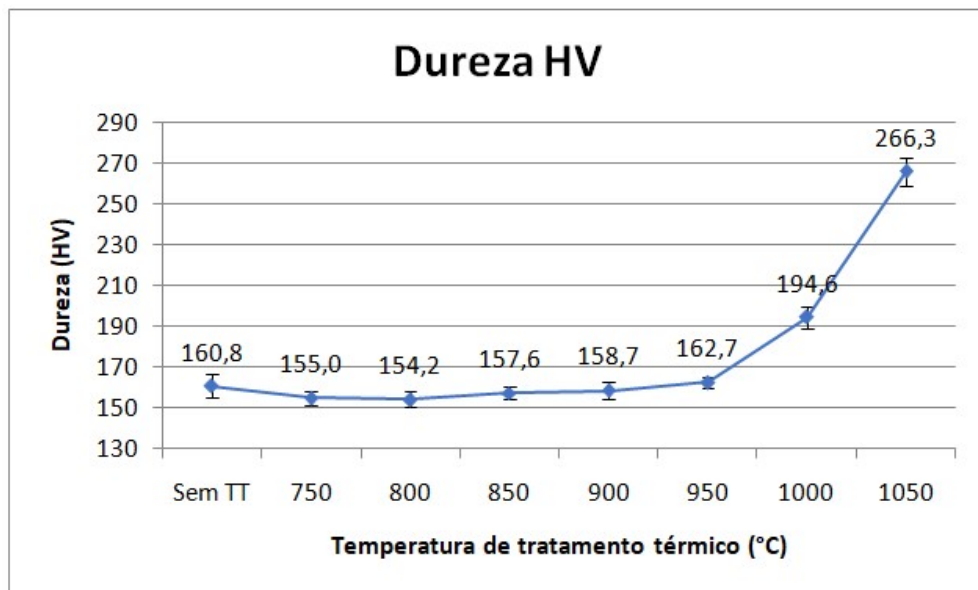


Figura 39: Gráfico da Dureza Vickers das amostras antes e após dilatometria.

Podemos observar que entre a amostra inicial e a amostra tratada termicamente a 850°C não é perceptível nenhuma variação significativa nas microestruturas. Já aos 900°C podemos perceber que os grãos alongados, resquícios do recozimento incompleto do material (conforme discutido no item 5.1), começam a se dissolver. Este fato pode ser mais bem evidenciado na Figura 40, onde comparamos a microestrutura da amostra de 850°C (a) com a de 900°C (b).

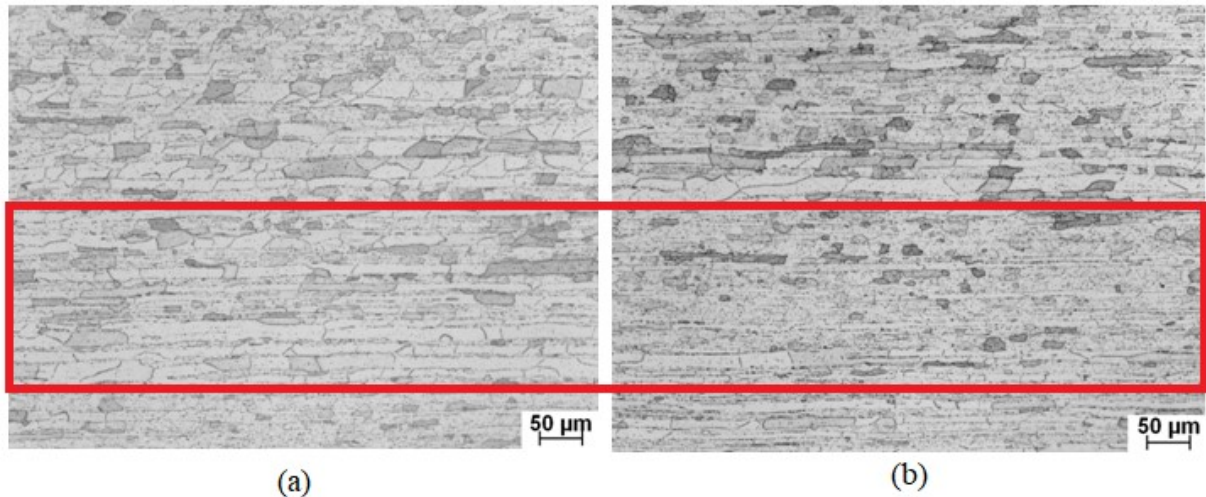


Figura 40: Comparativo entre as microestruturas das amostras de 850°C (a) e 900°C (b), com destaque para a região onde se percebe a dissolução dos contornos de grãos alongados.

Na amostra da temperatura de 950°C, já percebemos grãos equiaxiais mais evidentes e observamos crescimento maior de alguns de grãos. Até esta temperatura temos que o comportamento da dureza não apresenta variação significativa, como podemos observar no gráfico da Figura 39.

Aos 1000°C percebemos uma microestrutura mais bem recristalizada e com alguns contornos de grãos mais escurecidos. Nesta temperatura percebemos um aumento significativo da dureza.

Já aos 1050°C observamos muitos grãos equiaxiais, com muitos contornos de grãos bem escurecidos. A dureza tem um salto em relação às anteriores.

Este aumento na dureza a partir dos 1000°C se dá pela presença de martensita (contornos de grão mais escuros citados acima), que é justificada pelos mesmos argumentos apresentados na seção 5.2 e comprovada pelas curvas dilatométricas (Dilatação x Temperatura) apresentadas nas Figuras 41 e 42 para as temperaturas de 1000°C e 1050°C, respectivamente.

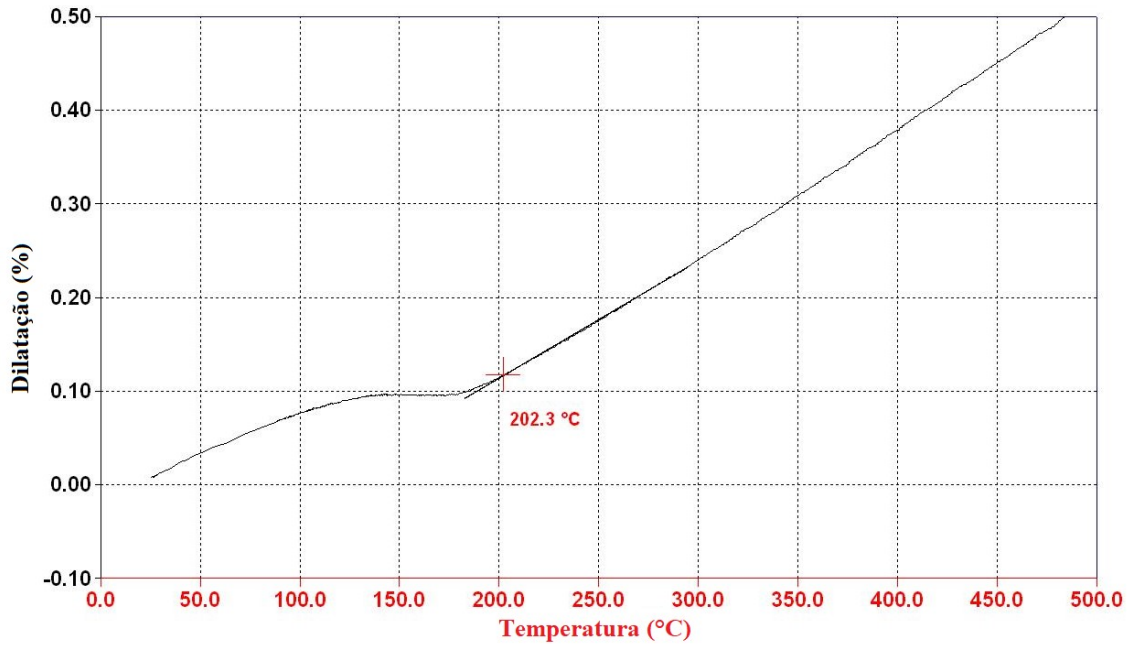


Figura 41: Curva dilatométrica referente ao resfriamento da amostra de 1000°C.

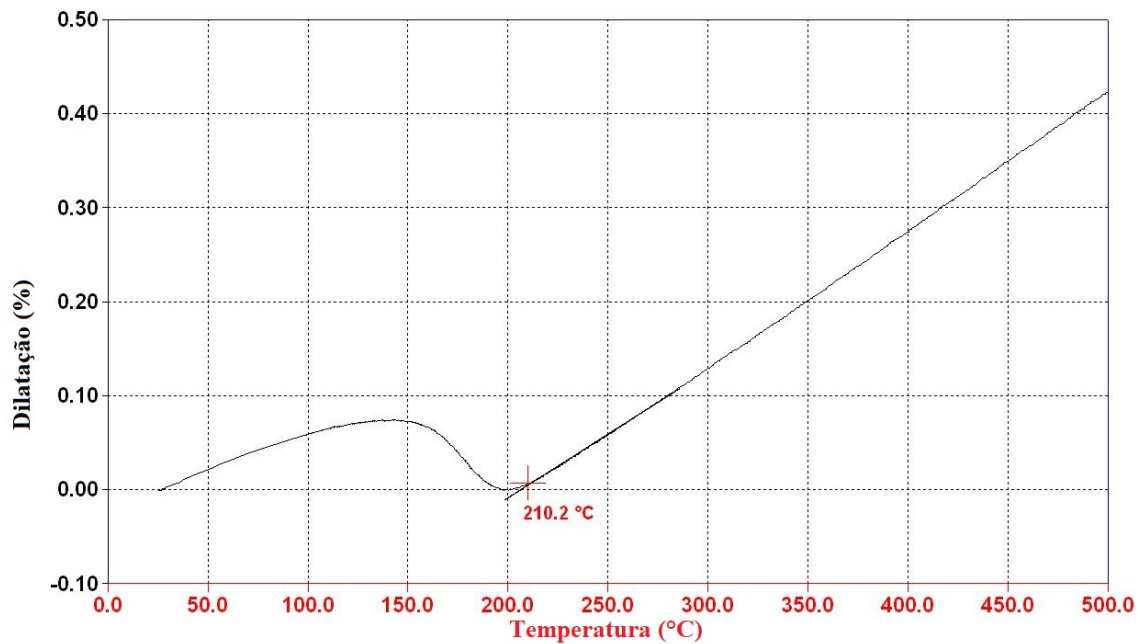


Figura 42: Curva dilatométrica referente ao resfriamento da amostra de 1050°C.

Pode-se observar em ambas as curvas que há um desvio de linearidade no resfriamento, indicando que houve transformação de fase iniciada em aproximadamente 200°C. O desvio mais intenso na amostra de 1050°C indica que houve maior variação volumétrica no material nesta temperatura.

Para as demais temperaturas não foi observado desvio de linearidade nas curvas dilatométricas, conforme podemos observar na Figura 43, o que nos permite concluir que até 950°C não há transformação martensítica.

Não foi possível observar desvios de linearidade significativos durante o aquecimento das amostras que identificassem as temperaturas em que houve a transformação da ferrita em austenita.

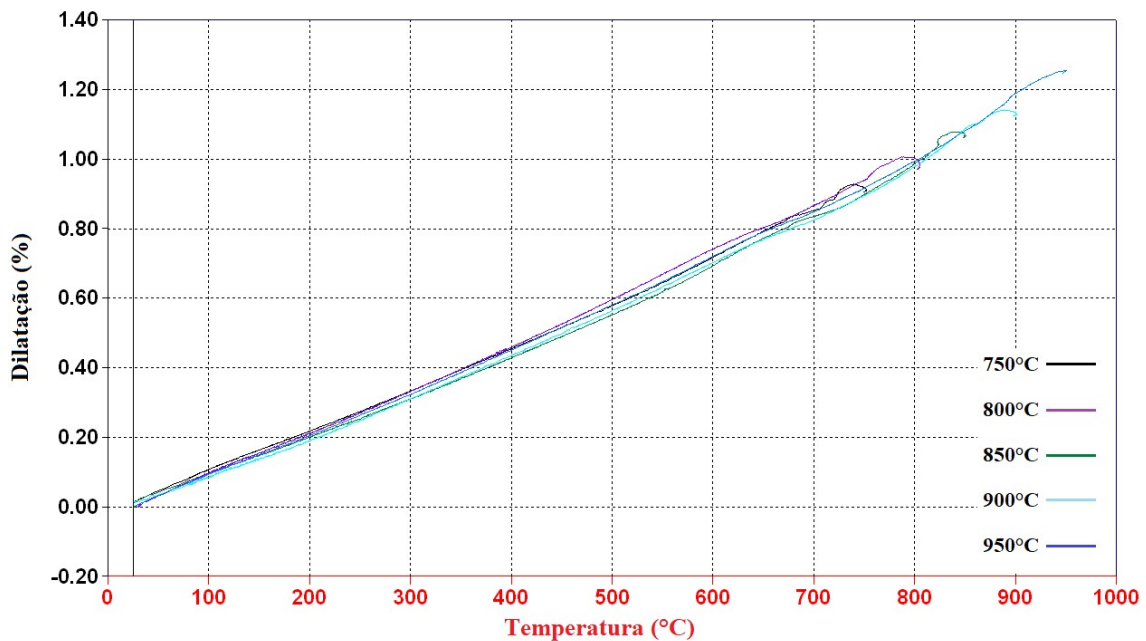


Figura 43: Curvas dilatométricas referentes aos resfriamentos das amostras de 750 a 950°C.

Em relação ao comportamento dos carbonetos precipitados, assim como no resultado observado nos tratamentos térmicos discutidos na seção 5.2, foi possível identificar qualitativamente nas microestruturas apresentadas na Figura 38 que a partir da temperatura de 950°C a quantidade de carbonetos precipitados diminui à medida que se aumenta a temperatura do material, o que está de acordo com os estudos de Gonçalves et al.¹⁸, que citam a dissolução de carbonetos em regiões expostas a temperaturas superiores a 900-1000°C, e corroborando com os resultados obtidos por Sastry et al.⁶ e Bettanini et al.¹⁶ em seus respectivos trabalhos.

5.4 Efeito dos tratamentos térmicos no ataque corrosivo à superfície

As amostras após o ataque eletrolítico, com suas respectivas temperaturas de tratamento térmico (sendo ST a amostra sem tratamento), podem ser visualizadas na Figura 44.

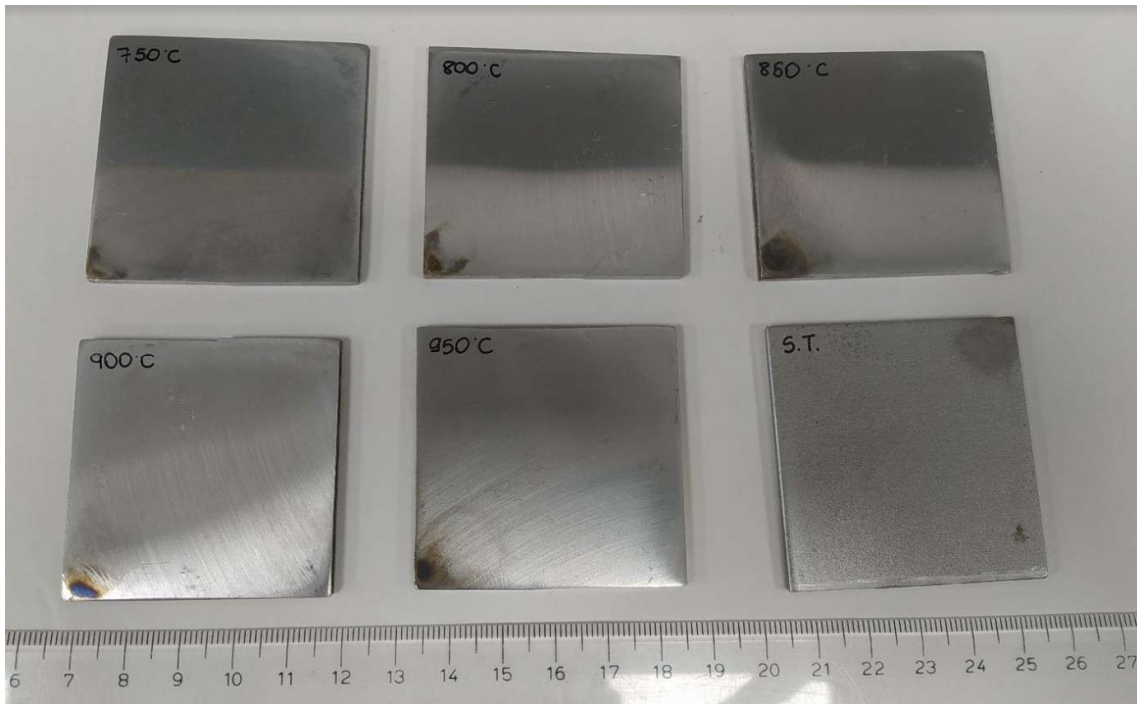


Figura 44: Amostras após ataque eletrolítico, com suas respectivas temperaturas de tratamento térmico (ST = sem tratamento térmico).

A Figura 45 apresenta as superfícies analisadas em MEV, em várias ampliações, da amostra sem tratamento térmico e das amostras em cada uma das temperaturas ensaiadas após o ataque eletrolítico. Nas colunas temos as diferentes temperaturas de tratamento térmico e nas linhas os diferentes aumentos no microscópio eletrônico de varredura.

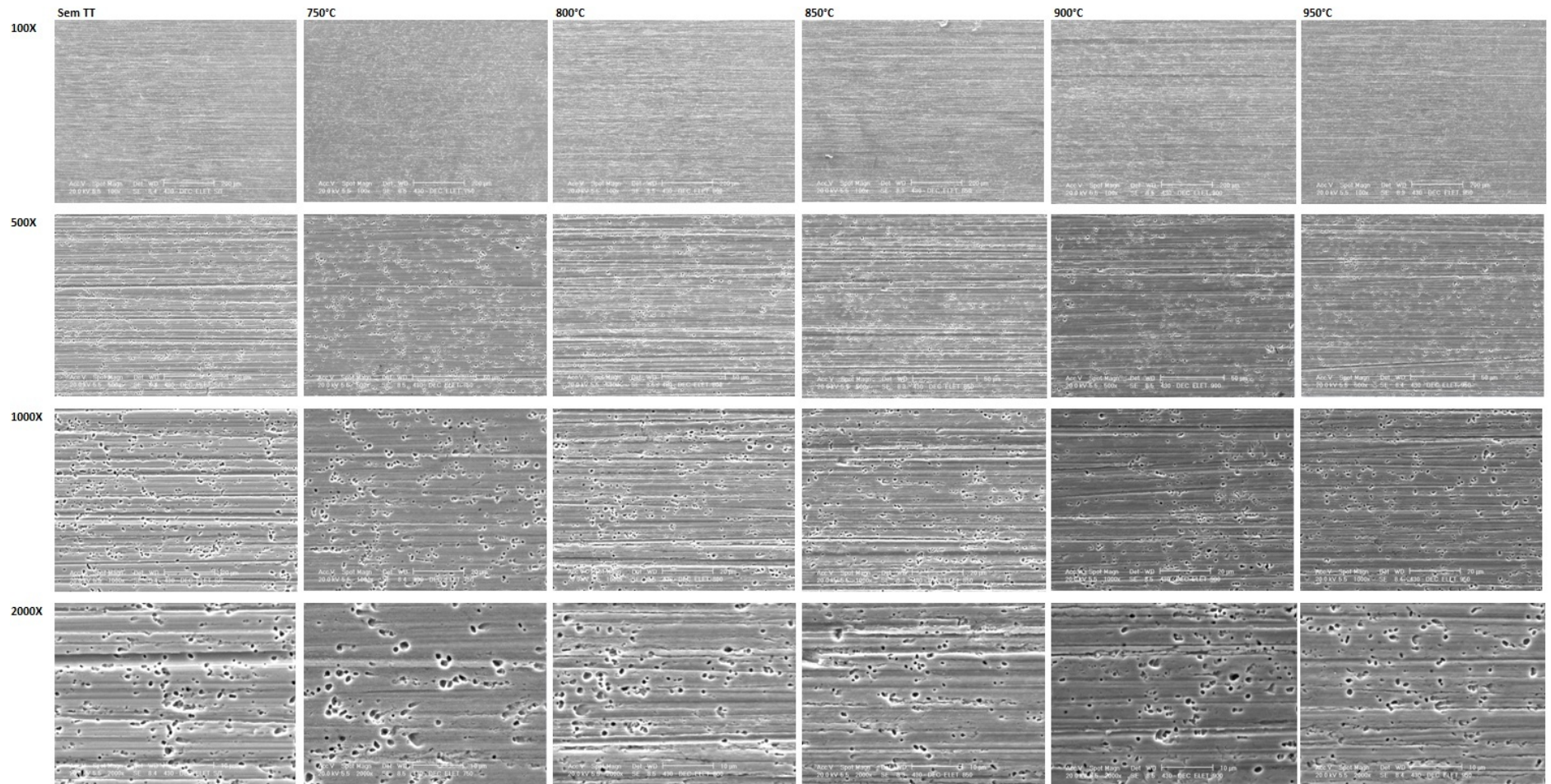


Figura 45: Superfícies, observadas no MEV, após o ataque eletrolítico das amostras tratadas termicamente entre 750 e 950°C e da amostra sem tratamento (TT).

Ao observar as micrografias obtidas no MEV após o ataque eletrolítico, não conseguimos perceber uma diferença significativa nas superfícies quando observamos amostras com diferentes temperaturas de tratamento térmico, nem quando elas são comparadas com a superfície da amostra sem o tratamento. Apenas podemos perceber que os carbonetos foram dissolvidos pelo ataque, deixando, em seus lugares, vazios na superfície.

Não foi possível concluir apenas qualitativamente se houve alteração na quantidade de vazios, sendo esta uma indicação da quantidade de carbonetos situados ali anteriormente ao ataque eletrolítico.

Já em relação ao ataque com ácido sulfúrico, as amostras após os ensaios podem ser visualizadas na Figura 46.

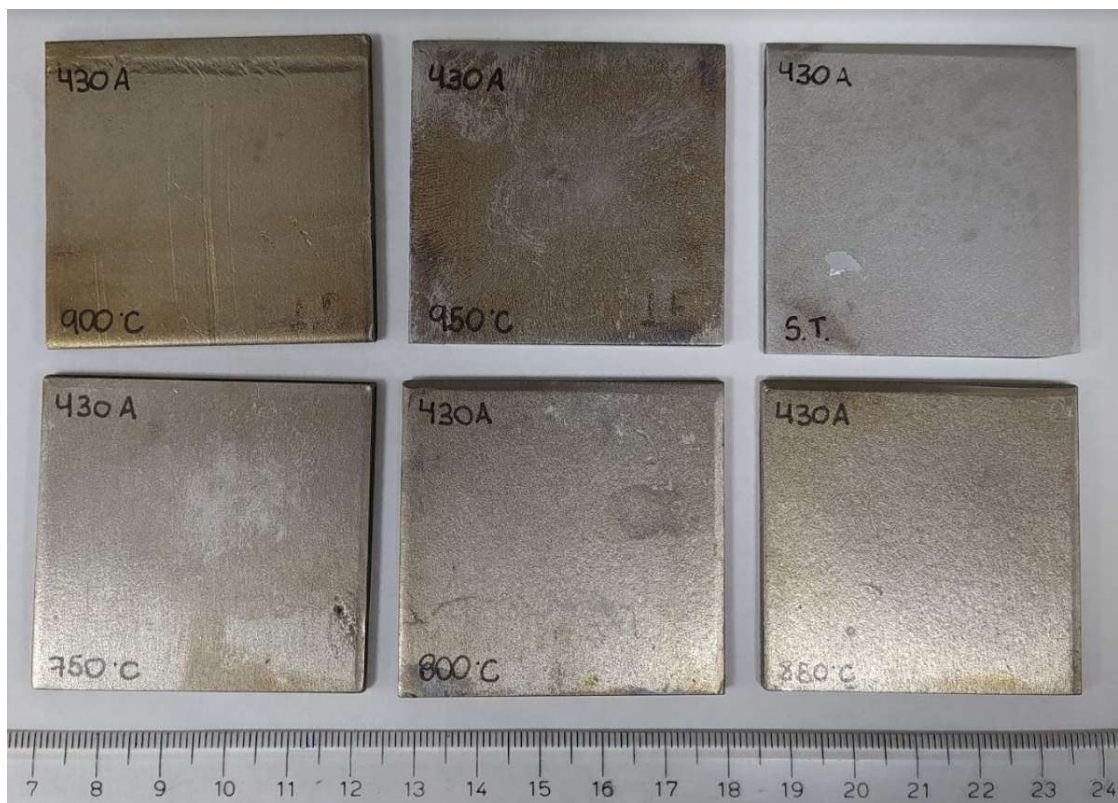


Figura 46: Amostras após ataque com ácido sulfúrico, com suas respectivas temperaturas de tratamento térmico (ST = sem tratamento térmico).

Ao realizar o ataque corrosivo utilizando ácido sulfúrico, podemos observar nas microestruturas que a superfície sem tratamento térmico apresenta contornos de grão

evidenciados sob a forma de valetas e também a presença de vários precipitados, conforme já havíamos discutido no item 5.1 deste trabalho. Porém, as amostras tratadas termicamente apresentaram um comportamento bem diferente: os contornos de grão não ficaram evidenciados e não observamos a presença de carbonetos na superfície, que foi corroída preferencialmente em alguns sítios. A quantidade destes sítios foi reduzindo à medida que se aumentou a temperatura de tratamento térmico. As micrografias obtidas estão evidenciadas na Figura 47, onde temos nas colunas as diferentes temperaturas de tratamento térmico e nas linhas os diferentes aumentos no MEV.

Aparentemente, ao tratar termicamente as amostras, houve uma redistribuição do cromo, por difusão, através da matriz do aço, fazendo com que as regiões empobrecidas deste elemento próximas aos contornos de grão fossem reabastecidas, inibindo o processo de sensitização.

Percebe-se também que à medida que a temperatura de tratamento térmico foi aumentando, menos regiões foram atacadas. Considerando que o tempo de ciclo foi sempre o mesmo (80s), entende-se que temperaturas mais altas favoreceram a uma difusão mais rápida e, assim, a uma maior redução no gradiente dos teores de cromo ao longo da matriz, reduzindo a sensitização e gerando menores graus de corrosão intergranular.

No trabalho de Amuda e Mridha¹⁷, os autores descrevem como uma das técnicas para se evitar a sensitização em juntas soldadas como sendo o controle das taxas de aquecimento e resfriamento. Porém os autores citam que aparentemente seria essencial uma alta taxa de aquecimento seguida de uma taxa lenta de resfriamento para reduzir e/ou controlar a sensitização em aços inoxidáveis ferríticos.

No caso deste trabalho, como utilizamos o mesmo tempo de ciclo, as taxas de aquecimento foram diferentes, aumentando à medida que se solicitava uma temperatura maior. Além disso, o resfriamento feito em água apresenta uma alta taxa, ao contrário do que propuseram os autores supracitados.

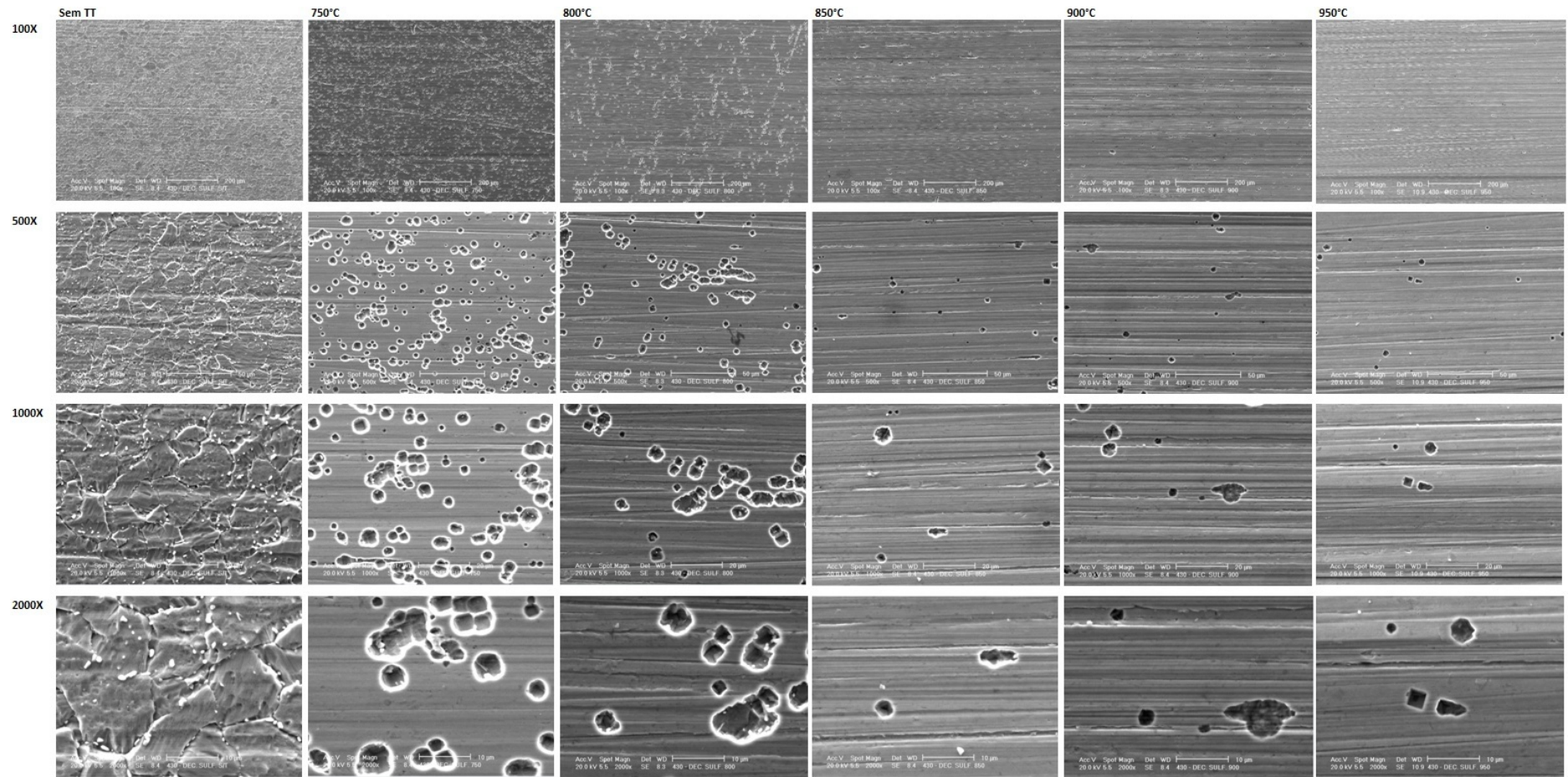


Figura 47: Superfícies, observadas no MEV, após o ataque com ácido sulfúrico das amostras tratadas termicamente entre 750 e 950°C e da amostra sem tratamento (TT).

Conforme observado na Figura 47, aparentemente o fenômeno de dessensitização citado por Amuda e Mridha¹⁷ foi favorecido por ciclos térmicos com temperaturas mais altas e a altas taxas de resfriamento.

Já Gonçalves et al.¹⁸ citam a dissolução de carbonetos em regiões expostas a temperaturas superiores a 900-1000°C, coerente com os resultados encontrados neste tópico do trabalho, isto é, à medida que a temperatura de tratamento térmico foi aumentando, pode-se observar uma redução no ataque sulfúrico, justificado por uma dissolução cada vez maior de carbonetos, que permite que mais cromo fique disponível na matriz do aço, evitando o ataque corrosivo. Esta dissolução de carbonetos também foi observada neste trabalho e discutida nas seções 5.2 e 5.3.

Por fim, os carbonetos não estão mais visíveis ao MEV nas amostras tratadas termicamente como estavam na amostra sem tratamento, porque após a redistribuição do cromo, não houve ataque à superfície suficiente para revelá-los. Houve ataque preferencial a algumas regiões, provavelmente ainda mais empobrecidas de cromo, onde o ataque mais severo fez com que os carbonetos presentes perdessem sustentação e se soltassem da matriz, gerando os vazios observados na Figura 47.

6. CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos com a realização deste trabalho chegamos às seguintes conclusões:

1. Em relação à amostra inicial, laminada a quente e recozida:
 - a. O lixamento realizado em sua superfície foi suficiente para remoção da camada descarbonetada.
 - b. Os grãos mais próximos à superfície foram recristalizados no recozimento, mas os grãos centrais ainda se apresentam alongados.
 - c. O aço apresenta certo grau de sensitização, que pode ser percebido pelo ataque químico preferencial nos contornos de grãos.
 - d. Os precipitados encontrados na amostra se tratam de carbonetos de cromo.

2. Em relação aos tratamentos térmicos:
 - a. A microestrutura não passa por modificações significantes entre 750°C e 900°C e a dureza se mantém estável até os 950°C.
 - b. Aos 950°C podemos perceber o início de recristalização dos grãos alongados.
 - c. Até 950°C não há transformação martensítica durante o resfriamento rápido.
 - d. A partir de 1000°C, com resfriamento rápido, tem-se um aumento na dureza do material e há presença de martensita na microestrutura.
 - e. Como a martensita não foi identificada, após resfriamento, nos ensaios até 950°C, mas sim a partir de 1000°C, entende-se que a transformação da ferrita para austenita (para posterior transformação em martensita no resfriamento) se inicia em algum ponto entre estas duas temperaturas, porém não foi possível identificar desvios de linearidade nas curvas dilatométricas que comprovem esta transformação.
 - f. A transformação de fase durante o resfriamento rápido ocorre aproximadamente em 200°C.
 - g. A partir de 950°C, com resfriamento rápido, há uma diminuição da quantidade de carbonetos à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico.

3. Em relação aos ataques corrosivos:
 - a. Não foi possível observar influência da temperatura de tratamento térmico no ataque eletrolítico. Talvez seja necessário um tempo maior de encharque para que seja visto essa influência.
 - b. À medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico há uma maior difusão do cromo para a região inicialmente empobrecida deste elemento. Associado à dissolução dos carbonetos, que disponibiliza mais cromo para a matriz, tem-se um fenômeno de reversão da sensitização, de forma que quanto maior a temperatura de tratamento térmico, menor foi o ataque químico à superfície.
 - c. Para ter-se este fenômeno de reversão da sensitização foi necessária uma alta taxa de resfriamento após os tratamentos térmicos.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar quantitativamente os carbonetos de cromo.
- Evidenciar a variação da susceptibilidade à sensitização do aço AISI 430 nas diversas temperaturas testadas utilizando a Prática W da ASTM 763 (qualitativa) e a técnica de DL-EPR (quantitativa).
- Avaliar a influência do tempo de encharque (cinética de reação) no comportamento dos carbonetos, na sensitização e no ataque eletrolítico à superfície.
- Realizar a dilatométrica com as mesmas temperaturas, porém mantendo a taxa de aquecimento constante e, conseqüentemente, variando o tempo.
- Estudar a temperatura de início de transformação da ferrita em austenita durante o aquecimento na dilatométrica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DAVIS, J. . *ASM Specialty Handbook - Stainless Steels*. (Materials Park: ASM International, 1999).
2. Krauss, G. *Steels : Processing, Structure, and Performance*. (ASM International, 2015).
3. Abinox - Associação Brasileira do Aço Inoxidável. <https://www.abinox.org.br/>. Acessado em 15/01/2022 às 15:30.
4. Sarkari Khorrami, M., Mostafaei, M. A., Pouraliakbar, H. & Kokabi, A. H. Study on microstructure and mechanical characteristics of low-carbon steel and ferritic stainless steel joints. *Mater. Sci. Eng. A* **608**, 35–45 (2014).
5. Peckner, D. & Bernstein, I. M. *Handbook Of Stainless Steels*. (McGraw-Hill, 1977).
6. Sastry SD, Rohatgi PK, Abraham KP, P. Y. *Influence of heat treatment , on the strength and fracture behaviour of Fe - 12 Cr - 6 Al ferritic stainless steel*. *Journal of Materials Science* vol. 17 (1982).
7. Aperam South America. Caderno Técnico Aperam: Aços Inoxidáveis - Aplicações e especificações. **1**, 32.
8. American Society for Testing and Materials. ASTM A240: Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate , Sheet , and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. *ASTM Int.* **I**, 12 (2020).
9. Tavares, S. S. M., de Souza, L. F. G., Chuvás, T. de C. & Machado, C. L. da C. Influence of heat treatments on the microstructure and degree of sensitization of base metal and weld of aisi 430 stainless steel. *Rev. Mater.* **22**, (2017).

10. Labiapari, W. da S. *et al.* Desenvolvimento do aço P430A em espessuras ate 1,20mm. *Cosis - Semin. Técnico da Aperam* 13 (2009).
11. Gottstein, G. *Physical Foudations of Materials Science. Nature* vol. 282 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004).
12. Reed-Hill, R. E. *Princípios de Metalurgia Física GUANABARA DOIS.* (1973).
13. Colpaert, H. Metalografia dos produtos siderurgicos comuns. vol. 4 652 at (2008).
14. Huang, X.-Z., Wang, D. & Yang, Y.-T. Effect of Precipitation on Intergranular Corrosion Resistance of 430 Ferritic Stainless Steel. *J. Iron Steel Res. Int.* **22**, 1062–1068 (2015).
15. Bénéteau, A., Weisbecker, P., Geandier, G., Aeby-Gautier, E. & Appolaire, B. Austenitization and precipitate dissolution in high nitrogen steels: An in situ high temperature X-ray synchrotron diffraction analysis using the Rietveld method. *Mater. Sci. Eng. A* **393**, 63–70 (2005).
16. Miotti Bettanini, A. *et al.* Residual ferrite in martensitic stainless steels: The effect of mechanical strength contrast on ductility. *Mater. Sci. Eng. A* **731**, 495–505 (2018).
17. Amuda, M. O. H. & Mridha, S. An overview of sensitization dynamics in ferritic stainless steel welds. *Int. J. Corros.* **2011**, (2011).
18. Gonçalves, C. N., Modenesi, P. J., Esteves, L. & Campos, W. R. da C. Avaliação da Adição de Ti, Nb e (Ti+Nb) na Microestrutura e Susceptibilidade à Sensitização de Aços Inoxidáveis Ferríticos Submetidos à Soldagem TIG. *Soldag. Inspeção* **24**, 1–10 (2019).

19. Barbosa, J. V. Estudo do Amaciamento de um Aço Ultrabaixo Carbono Microligado ao Titânio após Deformação a Quente e a Morno. (Universidade Federal de Minas Gerais, 2019).
20. Guimarães, K. de B. Efeito das condições de resfriamento após a laminação a quente sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de um aço bifásico da classe de resistência de 800 MPa. (Universidade Federal de Minas Gerais, 2019).
21. García De Andrés, C., Caballero, F. G., Capdevila, C. & Álvarez, L. F. Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels. *Mater. Charact.* **48**, 101–111 (2002).