M 2020

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO DA LIGA ASTM A890 3A NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

JOSÉ MIGUEL PINTO CARNEIRO DE OLIVEIRA
DISSERTAÇÃO REALIZADA NO ÂMBITO DO MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ORIENTADOR:
PROFESSOR DOUTOR CARLOS ALBERTO SILVA RIBEIRO

Porto, outubro de 2020

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Aluno	José Miguel Pinto Carneiro de Oliveira [201504074]		
Título	Influência do Processamento da Liga ASTM A890 3A na Resistência à Corrosão		
Data	Sexta-feira, 16 de Outubro de 2020		
Local	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – EaD – 10h30		
Júri	*Presidente*	Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	Arguente	Rui Jorge de Lemos Neto	DEMec/FEUP
	Orientador	Carlos Alberto Silva Ribeiro	DEMM/FEUP

Agradecimentos

São inúmeras as pessoas a quem tenho de agradecer.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, o Professor Carlos Silva Ribeiro, pela disponibilidade e orientação que sempre mostrou no decorrer da Dissertação.

Em segundo lugar, agradeço à FAL, S.A. pela oportunidade e pelos recursos fornecidos. Agradeço o auxílio prestado pelo Eng. José Fonseca e Eng. Inês Carvalho.

Agradeço ainda ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela total disponibilização de equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Um sincero agradecimento a todos os meus amigos que me acompanharam ao longo destes anos.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus pais, família e namorada por todo o apoio que sempre tive.

(página em branco intencionalmente)

Resumo

O objetivo desta Dissertação consistiu no estudo da influência do processamento e, posterior, tratamento térmico na resistência à corrosão da liga ASTM A890 3A. A temperatura de solubilização foi o parâmetro cujo estudo foi mais aprofundado. Este trabalho surgiu da colaboração entre a empresa FAL, S.A., a FEUP e o CINFU.

A liga de estudo é uma liga de aço inoxidável duplex. Esta família de liga apresenta uma microestrutura composta por ferrite e austenite em proporções idênticas. A microestrutura obtida depende da composição química e do tratamento térmico a que é sujeita. A microestrutura controla as propriedades finais dos aços inoxidáveis duplex. A liga em questão apresenta alta resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, levando a que esta liga seja aplicada na indústria química, nuclear e petrolífera.

A liga ASTM A890 3A foi sujeita a recozimentos de solubilização a diferentes temperaturas de 1070, 1120 e 1170 ºC. A duração do estágio de solubilização empregues foram 1, 2 e 3 horas e foram utilizados dois meios de arrefecimento distintos, a água e o ar forçado. Realizou-se uma comparação com o tratamento térmico já implementado pela Empresa. Este ciclo térmico consiste numa temperatura de solubilização de 1100 ºC, duração de 1,5 horas e um arrefecimento realizado em água.

A análise metalográfica comportou duas etapas, uma análise microestrutural e uma quantificação fásica. A resistência à corrosão foi estudada através da condução de ensaios de corrosão descritos na norma ASTM G49 – 03, método A.

Os resultados obtidos revelaram que a duração do estágio e o meio de arrefecimento não desencadeiam alterações significativas no material. Por sua vez, a temperatura de solubilização foi o parâmetro que promoveu mais modificações na microestrutura final e, consequentemente, a resistência à corrosão do material.

Após a realização deste trabalho, foi possível constatar que a composição química especificada pelo cliente leva à produção de uma liga com frações de ferrite superiores ao recomendado pela norma ASTM A890. O presente trabalho também permitiu identificar qual a temperatura de solubilização mais indicada para se maximizar as propriedades anticorrosivas da liga em questão, que é de 1070 ºC.

Em suma, a composição química deveria ser ajustada de forma a produzir uma liga com igual fração de ferrite e austenite. O tratamento térmico careceria de ser também ajustado, privilegiando temperaturas de solubilização em torno dos 1070 ºC.

Palavras-chave

Aços inoxidáveis duplex vazados, recozimento de solubilização, microestrutura, composição química, corrosão por picada.

(página em branco intencionalmente)

Abstract

The objective of this Dissertation was to study the influence of processing and subsequent heat treatment on the corrosion resistance of ASTM A890 3A alloy. The solubilization temperature was the parameter whose study was more in-depth. This work arose from the collaboration between the company FAL, S.A., FEUP and CINFU.

The ASTM A890 3A alloy is included in the duplex stainless steel family. This alloy family has a microstructure composed of ferrite and austenite in identical proportions. The microstructure obtained depends on the chemical composition and the heat treatment to which it is subjected. The microstructure controls the final properties of duplex stainless steels. This alloy has a high corrosion resistance and good mechanical properties, leading to this alloy being applied in the chemical, nuclear, and oil industries.

The heat treatments carried out were annealing solubilizations at different temperatures of 1070, 1120, and 1170 ºC. The duration of the solubilization stage was 1, 2 and 3 hours, and two different cooling media were used, water and forced air. A comparison was made with the heat treatment already implemented by FAL. This thermal cycle consists of a solubilization temperature of 1100 ºC, a duration of 1,5 hours and a colling carried out in water.

The metallographic analysis included two stages, a microstructural analysis and phasic quantification. Corrosion resistance was studied by conducting corrosion tests described in ASTM G49 - 03, method A.

The results revealed that the duration of the stage and the cooling medium do not trigger significant changes in the material. In turn, the solubilization temperature was the parameter which promotes the most changes in the final microstructure and, consequently, the corrosion resistance of the material.

After carrying out this experiment, it was found that the chemical composition specified by the customer leads to the production of an alloy with ferrite fractions higher than recommended by the ASTM A890 standard. This work also made it possible to identify the most suitable solubilization temperature to maximise the corrosion resistance of the above-mentioned alloy, which is 1070 ºC.

In conclusion, the chemical composition should be adjusted to produce an alloy with equal fraction of ferrite and austenite. The company's heat treatment would also need to be adjusted, prioritizing solubilization temperatures around 1070 ºC.

Keywords

Cast duplex stainless steels, solution annealing, microstructure, chemical composition, pitting corrosion.

(página em branco intencionalmente)

Índice

Agradecimentos I
Resumo III
Palavras-chave III
Abstract V
Keywords V
Índice de Figuras IX
Índice de Tabelas XI
Abreviaturas XIII
1. Introdução 1
1.1. Objetivos 1
1.2. Motivação 1
1.4. Estrutura da dissertação 1
2. Síntese Bibliográfica 3
2.1. Aços inoxidáveis 3
2.2. Aços inoxidáveis duplex 3
2.2.1. Contextualização histórica 3
2.2.2. Composições químicas típicas dos aços inoxidáveis duplex 4
2.2.3. Efeito dos elementos químicos nos aços inoxidáveis duplex 4
2.3. Aços inoxidáveis vazados 5
2.4. Liga A890 3A 6
2.4.1. Aplicações características da liga 6
2.4.2. Microestrutura típica 7
2.4.3. Fases secundárias 8
2.4.4. Propriedades Mecânicas 10
2.5. Processamento da liga A890 3A na FAL 11
2.5.1. Constituição da carga 11
2.5.2. Carregamento 11
2.5.3. Condução da fusão 11
2.6. Desoxigenação 13
2.6.1. Desgaseificação e desoxigenação no forno 13
2.6.2. Desoxigenação na colher 14
2.7. Diagrama de Schoefer 16

2.8. Tratamento Térmico 17
2.9. Resistência à Corrosão 19
2.9.1. Resistência à corrosão por picada 19
2.9.2. Testes de corrosão 21
3. Materiais e Métodos Experimentais 23
3.1. Processamento 23
3.2. Tratamentos Térmicos 24
3.3. Análise Metalográfica 25
3.3.1. Análise Microestrutural 25
3.3.2. Quantificação Fásica 26
3.4. Ensaio de corrosão de acordo com a norma ASTM G48-03 28
4. Apresentação e Discussão de Resultados 31
4.1. Elaboração dos banhos e corpos de prova 31
4.2. Análise Microestrutural 32
4.3. Quantificação fásica 39
4.4. Ensaios de Corrosão 43
5. Conclusões 47
6. Sugestões para trabalhos futuros 49
Referências 51
Anexos 53
Anexo A. Fotomicrografias retiradas da norma ASTM A923 – 03. 53
Anexo A.1. Fotomicrografia de uma *Estrutura Não Afetada* com ampliação 400X... 53
Anexo A.2. Fotomicrografia de uma *Estrutura Possivelmente Afetada* com ampliação 400X. 53
Anexo A.3. Fotomicrografia de uma *Estrutura Afetada* com ampliação 400X. 54
Anexo A.4. Fotomicrografia de uma *Estrutura Afetada na Linha Central* com ampliação 500X. 54
Anexo B. Fotografias da amostra AC e amostra SFI após a realização do ensaio de corrosão ASTM G48 – 03, método A. 55
Anexo B.1. Figura da Amostra AC com ampliação 20X. 55
Anexo B.2. Figura da Amostra SFI com ampliação 20X. 55

Índice de Figuras

Figura 1 - Teores em crómio e níquel presentes nas ligas tipo C segunda a ACI (retirado de [1]). 6
Figura 2 - Secções pseudobinárias do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. (a) 70% Fe. (b) 60% Fe. (retirado de [10])..... 7
Figura 3 - Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex em condições as-cast. (retirado de [11])..... 8
Figura 4 - Microestrutura de uma liga AID. Estão representadas a fase sigma (preto), a ferrite (cinzento escuro) e a austenite (cinzento claro) (retirado de [2]). 9
Figura 5 - Cinética da formação da fase σ de diversas ligas. Quanto maior o campo, a liga é mais suscetível à formação da fase sigma (retirado de [9]). 9
Figura 6 - Fluxograma simplificado do processo de fusão da FAL (retirado de [13]). 13
Figura 7 – Esquema do comportamento do banho quando se inicia o purgamento com árgon (esquerda), e formação da camada protetora (direita) (adaptado de [13])..... 14
Figura 8 – Esquema do transporte por parte do árgon das impurezas, para a superfície (esquerda) e da formação e remoção da camada de escória após a adição do coagulante (direita) (adaptado de [13]). 14
Figura 9 – Comparação dos poderes desoxidantes de vários elementos a 1600 ºC. (adaptado de [17]). 15
Figura 10 - Diagrama de Schoefer (retirado de [18]). 16
Figura 11 - Diagrama ternário de solidus Fe-Cr-Ni (adapatado de [20]). 17
Figura 12– Diagrama ternário Fe-Cr-Ni à temperatura de 900 ºC (retirado de [20]). 18
Figura 13 – Esquema do processo de corrosão por picada (adaptado de [21]). 20
Figura 14 - Vistas frontal (esquerda) e lateral (direita) do *Keel Block* (retirado de [26]). Corte longitudinal representado a vermelho. 23
Figura 15 – Diagrama de Schoefer e respetivas linhas auxiliares correspondentes às 3 fusões. 27
Figura 16 - Esquema Ilustrativo do Ensaio de Corrosão da Norma G48 - 03 (retirado de [25]). 29
Figura 17 - Microestrutura da amostra AC (ampliação 200X). 31
Figura 19 - Microestrutura da amostra SFI. 33
Figura 18 - Microestrutura da amostra AC. 33
Figura 20 - Microestrutura da amostra SH11. 33
Figura 21 – Microestrutura da amostra SH12. 33
Figura 22 – Microestrutura da amostra SH13. 33
Figura 23 – Inclusão identificada na microestrutura da amostra SH12. 34
Figura 24 - Microestrutura da amostra SH21. 35
Figura 25 - Microestrutura da amostra SH22. 35
Figura 26 - Microestrutura da amostra SH23. 35
Figura 27 - Exemplo de porosidade presente na amostra SH22. 35
Figura 28 - Microestrutura da amostra SH31. 36
Figura 29 - Microestrutura da amostra SH32. 36
Figura 30 - Microestrutura da amostra SH33. 36

Figura 31 - Microestrutura da amostra SA21. 37
Figura 32 - Microestrutura da amostra SA22. 37
Figura 33 - Microestrutura da amostra SH23. 37
Figura 34 - Microestrutura da amostra SH21. 38
Figura 35 - Microestrutura da amostra SA21. 38
Figura 36 - Gráficos de %Ferrite em função da duração do estágio. 40
Figura 37 - Gráfico de %Ferrite em função da Temperatura de Solubilização. 41
Figura 38 - Gráfico de %Ferrite em função do meio de arrefecimento. 42
Figura 39 – Gráfico da perda de massa em função da condição da amostra. 44

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição química (% peso) de diversas ligas de aço inoxidável (adaptado de [2]). 4
Tabela 2 - Diferentes designações da liga A890 3A (adaptado de [2]). 5
Tabela 3 - Composição química da liga A980 grade 3A (adaptado de [2]). 7
Tabela 4 - Propriedades mecânicas de ligas AID e da liga 316L (adaptado de [1] – primeiras duas linhas – e de [12] – últimas duas linhas). 11
Tabela 5 - Valor de PREN de ligas AID e da liga 316L (retirado de [2]). 21
Tabela 6 - Composições Químicas e Respetiva Temperatura de Vazamento das diferentes Fusões. 23
Tabela 7 - Designações das Amostras Resultantes das Fusões. 24
Tabela 8 – Plano dos Tratamentos Térmicos de Solubilização Realizados e Respetiva Designação da Amostra. 25
Tabela 9 - Valor médio de %Ferrite e respetivo desvio padrão de todas as amostras. A previsão de %Ferrite por Schoefer está presente para comparação. 39
Tabela 10 – Perda de massa das amostras sujeitas ao ensaio de corrosão ASTM G48 – 03. 44
Tabela 11 – Percentagem de ferrite e respetiva perda de massa das amostras. 45

(página em branco intencionalmente)

Abreviaturas

FAL	Fundição Alto da Lixa
CINFU	Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição
AID	Aço Inoxidável Duplex
UNS	*Unified Numbering System*
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
ACI	*Alloy Casting Institute*
PREN	*Pitting Resistance Equivalent Number*
CP	Corpo de prova

(página em branco intencionalmente)

1.Introdução

O presente trabalho corresponde à última tarefa antes de terminar o Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (MIEMM) realizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). Este trabalho consistiu no estudo da influência do processamento da liga ASTM A890 3A na resistência à corrosão.

1.1. Objetivos

Este trabalho foi realizado com diversos objetivos, sendo o principal, avaliar a influência do processamento da liga em questão e posterior tratamento térmico, de forma a promover a dissolução de fases prejudiciais, como, por exemplo, a fase sigma, para aumentar a resistência à corrosão. Os principais parâmetros do processamento estudados foram a composição química e a temperatura de vazamento. Por sua vez, os parâmetros dos tratamentos térmicos estudados foram a temperatura de solubilização, a duração do estágio de solubilização e ainda o meio de arrefecimento.

A presente Dissertação é interessante para a FAL, S.A. devido ao requisito da resistência à corrosão a cumprir imposto pelos seus clientes.

1.2. Motivação

A motivação para a realização deste trabalho advém do facto de a Empresa ser frequentemente confrontada pelos clientes para que a liga em questão cumpra os requisitos de resistência à corrosão localizada descritos na norma ASTM G48 – 03. Atendendo também aos objetivos impostos pela FAL, S.A., estabeleceram-se algumas variáveis, tais como a temperatura e duração do estágio do tratamento de solubilização.

1.3. Descrição do trabalho realizado

No âmbito de desenvolvimento do tema da Dissertação, o trabalho prático consistiu no controlo do processamento dos banhos metálicos e no aperfeiçoamento do tratamento térmico de solubilização, tendo em vista o aumento da resistência à corrosão. As variáveis estudadas foram a duração e temperatura do estágio de solubilização e o meio de arrefecimento. As durações de estágio escolhidas foram 1, 2 e 3 horas. As temperaturas de solubilização selecionadas foram 1070, 1120 e 1170 ºC. Os meios de arrefecimento utilizados foram a água e ar forçado. As temperaturas e estágios de solubilização e os meios de arrefecimento foram escolhidos com base na norma ASTM A890 e no processamento implementado na Empresa.
Os corpos de prova provenientes do processamento foram analisados metalograficamente com recurso a um microscópio ótico. A resistência à corrosão foi avaliada através do ensaio de corrosão segundo a norma ASTM G48 método A.

A componente experimental foi elaborada em parceria com o CINFU, a FAL e a FEUP.

1.4. Estrutura da dissertação

O presente trabalho foi dividido em seis capítulos.

Capítulo 1: componente introdutória, nesta estão apresentados os objetivos, motivação e uma breve descrição do trabalho realizado.

Capítulo 2: corresponde à síntese bibliográfica necessária para a realização deste trabalho. Neste capítulo são abordados conteúdos como, por exemplo, aços inoxidáveis duplex, microestrutura desta classe de aços inoxidáveis, tratamentos térmicos de solubilização e, por último, o fenómeno de corrosão por picada.

Capítulo 3: está descrita a metodologia da componente experimental.

Capítulo 4: são exibidos os resultados e respetiva discussão dos mesmos. Os resultados são apresentados na forma de fotomicrografias, gráficos de fração de ferrite e ainda tabelas de perda de massa.

Capítulo 5: estão reunidas as conclusões que surgiram da realização deste trabalho.

Capítulo 6: são apresentadas algumas recomendações para continuação deste trabalho.

2. Síntese Bibliográfica

Neste capítulo está exposta uma breve introdução aos aços inoxidáveis vazados. De seguida, é apresentada com maior detalhe a classe dos aços inoxidáveis duplex, nomeadamente, contextualização histórica, composições químicas típicas e ainda a denominação a que os aços inoxidáveis vazados são sujeitos. Seguido de um estudo pormenorizado da liga ASTM A890 3A e respetivo processamento. Por último, são abordados os tratamentos térmicos empregues na liga em questão e ainda os fenómenos de corrosão a que é frequentemente sujeita.

2.1. Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são aços com um teor mínimo de 11% de crómio para prevenir a formação de óxido de ferro em meios não poluídos. Estes aços não formam óxido de ferro devido à formação de um filme rico em óxido de crómio que é aderente e invisível. A formação e autorregeneração deste óxido ocorre na presença de oxigénio. Algumas propriedades dos aços inoxidáveis podem ser melhoradas através da adição de diversos elementos químicos, como o níquel, molibdénio, azoto e silício. O teor em carbono está limitado, mas encontra-se em teores comuns entre 0,03% e 1,0% [1].

Devido à existência de diversas classes de ligas de aço inoxidável, estas ligas podem ser fabricadas e trabalhadas por diversos métodos. As ligas em questão podem ser produzidas e usadas em condições bruto de fundição; podem também ser trabalhadas a frio e/ou a quente, como são o caso da extrusão e laminagem; podem ainda sofrer processos de ligação como a soldadura e a brasagem [1].

2.2. Aços inoxidáveis duplex

2.2.1. Contextualização histórica

Os aços inoxidáveis duplex, tal como o nome sugere, apresentam microestruturas duplex compostas por austenite e ferrite numa proporção 50-50%. Esta classe de aços inoxidáveis já existe há cerca de 70 anos e foi desenvolvida para colmatar a necessidade de aços com resistência à corrosão intergranular superior à dos aços inoxidáveis austeníticos de alto carbono. Já na Segunda Guerra Mundial, os AID eram usados em tubagens de permutadores de calor em meios ácidos e, nos anos seguintes, estas ligas eram usadas em diversas aplicações como bombas e corpos de válvulas, assim como tanques pressurizados. Em meados de 1968, a refinação de aço inoxidável através do processo AOD (*argon oxygen decarburization*) abriu um vasto leque de aplicações e permitiu também o uso do azoto como elemento de liga, melhorando a soldabilidade deste tipo de ligas. Na década de 70, com o crescimento da indústria petrolífera, eram necessários aços inoxidáveis com excelente resistência à corrosão em ambientes cloretados, fácil processamento e elevada resistência mecânica, parâmetros estes que certos aços inoxidáveis duplex cumpriam, ganhando grande destaque até aos dias de hoje [2].

2.2.2. Composições químicas típicas dos aços inoxidáveis duplex

A interação dos elementos de liga das ligas AID são algo complexas e daí devem resultar microestruturas compostas por austenite e ferrite, mas são necessárias também outras considerações a ter como a possível formação de fases intermetálicas prejudiciais, sendo estas, por exemplo, a fase sigma (σ) e a fase chi (x). Os elementos que, geralmente, integram a composição química de um AID são o ferro, crómio, níquel, molibdénio e azoto, assim como outros elementos químicos em teores reduzidos [2].

As composições químicas dos AID, de um modo geral, variam. Os teores em crómio estão compreendidos entre 17 e 30%, no caso do níquel entre 3 e 13%. Na maioria das ligas, os teores em crómio estão na metade superior do intervalo (por exemplo: 24% Crómio) e os teores em níquel estão na metade inferior (por exemplo: 5% Níquel), tendo sempre em vista o equilíbrio entre a ferrite e a austenite. O molibdénio também costuma integrar a composição química [3].

As composições químicas de três ligas de aço inoxidável duplex, bem como de uma liga de aço inoxidável austenítico, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química (% peso) de diversas ligas de aço inoxidável (adaptado de [2]).

Número UNS	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu
S31803	0,03	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,20	2,0	-
S32750	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	1,2	0,5
J93371 (A890 3A)	0,06	24,0-27,0	4,0-6,0	1,75-2,5	0,15-0,25	1	-
J92800(316L)	0,03	17,0-21-0	9,0-13,0	2,0-3,0	-	1,5	-

2.2.3. Efeito dos elementos químicos nos aços inoxidáveis duplex

A microestrutura de uma dada liga é determinada por diversos fatores, tais como a composição química e o tratamento térmico a que esta foi sujeita. Nesta secção será destacada a influência da composição química na microestrutura final. O crómio (Cr), molibdénio (Mo) e silício (Si) são alfagéneos, ou seja, promovem a formação de ferrite (fase magnética), enquanto o carbono (C), níquel (Ni), azoto (N) e manganês (Mn) são gamagéneos, isto é, favorecem a formação de austenite (fase paramagnética) [1].

Carbono: O carbono é um elemento gamagéneo muito forte e aumenta a resistência mecânica dos aços, mas nos aços inoxidáveis duplex, este elemento surge em baixos teores (0,005% a 0,03%) para se alcançar a resistência à corrosão desejada. O efeito do carbono na resistência à corrosão é determinado pela maneira como este está presente na liga, quando combinado com o crómio na forma de carboneto de crómio, tem um efeito

negativo na resistência à corrosão, pois os carbonetos precipitam nas fronteiras de grão, sensibilizando estas zonas [4].

Crómio: O crómio é o elemento químico que mais influencia a resistência à corrosão dos AID. O crómio é um elemento de liga eficiente devido à sua alta reatividade. Como já foi enunciado, este elemento promove a formação de um filme aderente e insolúvel que é resistente aos agentes corrosivos, protegendo o substrato metálico. Para teores de crómio superiores a 11%, a resistência à corrosão e a resistência à oxidação a altas temperaturas aumentam. Teores elevados em crómio promovem a formação de fases intermetálicas e levam obrigatoriamente a um aumento do teor em níquel para que se forme uma microestrutura duplex [2, 4].

Níquel: É um elemento químico fortemente gamagéneo. A adição de níquel não tem influência direta no filme passivo, mas exerce um papel importante na resistência à corrosão em ambientes onde está presente ácido sulfúrico. Este elemento químico diminui a velocidade de formação de fases intermetálicas que prejudicam as propriedades dos AID, mas este efeito diminui na presença de azoto. O níquel integra também a composição química pois aumenta a resistência mecânica desta família de ligas [2, 4].

Molibdénio: Para teores de crómio superiores a 18%, as adições de molibdénio são três vezes mais eficazes no aumento da resistência à corrosão por picada em ambientes cloretados. O molibdénio reduz a tendência de o filme passivo quebrar. O elemento químico em questão promove a formação de compostos intermetálicos prejudiciais, devido a este fator, o teor de molibdénio não é superior a 4% [2, 4].

Azoto: Nos aços inoxidáveis duplex, o teor de azoto aumenta a resistência à corrosão localizada como, por exemplo, intergranular e por picada. Tal é possível devido à precipitação do nitreto de crómio (Cr_2N) em vez do carboneto de crómio ($Cr_{23}C_6$). O azoto é o elemento mais eficaz no endurecimento por solução sólida, o que leva ao aumento da resistência mecânica das ligas. Sendo um elemento de baixo custo e também fortemente gamagéneo, este é capaz de substituir parcialmente o níquel na estabilização da austenite. O azoto não evita a precipitação de fases intermetálicas, mas atrasa significativamente a formação desses compostos, permitindo assim um melhor e mais facilitado processamento deste tipo de ligas [2, 4].

2.3. Aços inoxidáveis vazados

Os aços inoxidáveis vazados são especificados por várias entidades, o que leva a que a mesma liga possua diversas designações. O mesmo acontece com a liga que é alvo de estudo neste trabalho. Algumas das designações da liga estão apresentadas na Tabela 2 [5].

Tabela 2 - Diferentes designações da liga A890 3A (adaptado de [2]).

Associação	ASTM	ACI	Nº UNS
Designação	A890 3A	CD6MN	J93371

O sistema de designações da associação americana ASTM (American Society for Testing and Materials) consiste numa letra (“A” no caso de materiais ferrosos) seguida de um número arbitrário que corresponde a uma determinada liga, neste caso em particular, a liga A890 3A, sendo que “3A” representa o grau (grade) que remete para uma composição química específica e para um intervalo de propriedades mecânicas que a liga tem de apresentar após tratamento térmico [5].

Os aços inoxidáveis vazados são, frequentemente, especificados com base na composição química, utilizando o sistema de designação da associação americana High Alloy Product Group of the Steel Founders' Society of America, esta associação veio substituir a antiga ACI (Alloy Casting Institute). A primeira letra da designação indica se a liga se destina ao serviço em meios com líquidos corrosivos (C) ou se se destina ao serviço a altas temperaturas (H). A segunda letra indica o teor de crómio e de níquel da liga, como se pode observar na Figura 1. O número que se encontra após as duas primeiras letras dividido por 100, representa o teor máximo de carbono presente na liga. Por último, se a liga em questão contiver outros elementos de liga, estes estão indicados por uma ou mais letras. A classificação das ligas do tipo C baseiam-se, essencialmente, na composição química, mas é de salientar que para iguais composições, podem resultar microestruturas diferentes [1].

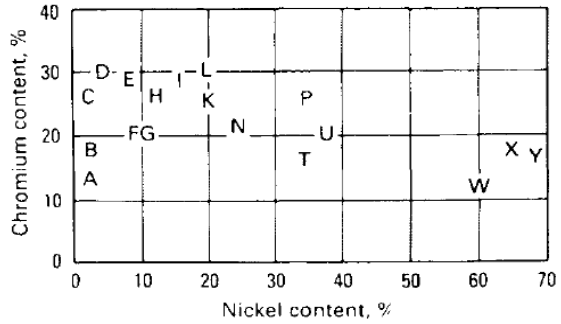


Figura 1 - Teores em crómio e níquel presentes nas ligas tipo C segunda a ACI (retirado de [1]).

A liga usada para exemplificar este sistema vai ser a liga CD6MN. Como a designação começa pela letra “C”, sabe-se que a liga vai estar em serviço em meios líquidos corrosivos; pela presença da letra “D” e observando a Figura 1, reconhece-se que o teor em crómio é, aproximadamente, 30% e o teor em níquel se encontra em torno dos 5%; ao efetuar a divisão do algarismo “6” por cem, sabe-se que o teor em carbono da liga é, no máximo, 0.06%; as letras “MN” dão a conhecer que molibdénio (M) e azoto (N) integram a composição química da liga [1].

2.4. Liga A890 3A

2.4.1. Aplicações características da liga

A liga cuja designação, segundo a *ASTM*, é A890 *grade* 3A tem a seguinte composição química:

Tabela 3 - Composição química da liga A980 grade 3A (adaptado de [2]).

Designação	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si
A890 3A	0,06	24,0-27,0	4,0-6,0	1,75-2,5	0,15-0,25	1,0	1,0

A liga em questão apresenta excelente resistência à corrosão, especialmente em ambientes marítimos, e boa resistência mecânica. Devido às propriedades enunciadas, esta liga desempenha inúmeras aplicações, tais como tubagens e corpos de válvulas nas mais variadas indústrias, como a indústria petroquímica, nuclear e do papel [6, 7, 8].

2.4.2. Microestrutura típica

A estrutura ideal de uma liga AID seria um equilíbrio estável entre austenite e ferrite no intervalo de temperaturas na qual a liga deve ser usada, sem que haja precipitação de fases. A austenite estaria presente em ilhas predispostas numa matriz de ferrite, em que cada fase exibiria igual resistência à corrosão, apesar de ter diferentes composições químicas [9].

Na Figura 2 está presente um diagrama Fe-Cr-Ni. Como é possível observar, é complexo obter uma microestrutura duplex pois o campo ferrite + austenite é estreito, devido ao pequeno intervalo de teores de crómio e níquel. Também é possível deduzir que a composição química da austenite e da ferrite são bastante diferentes [9].

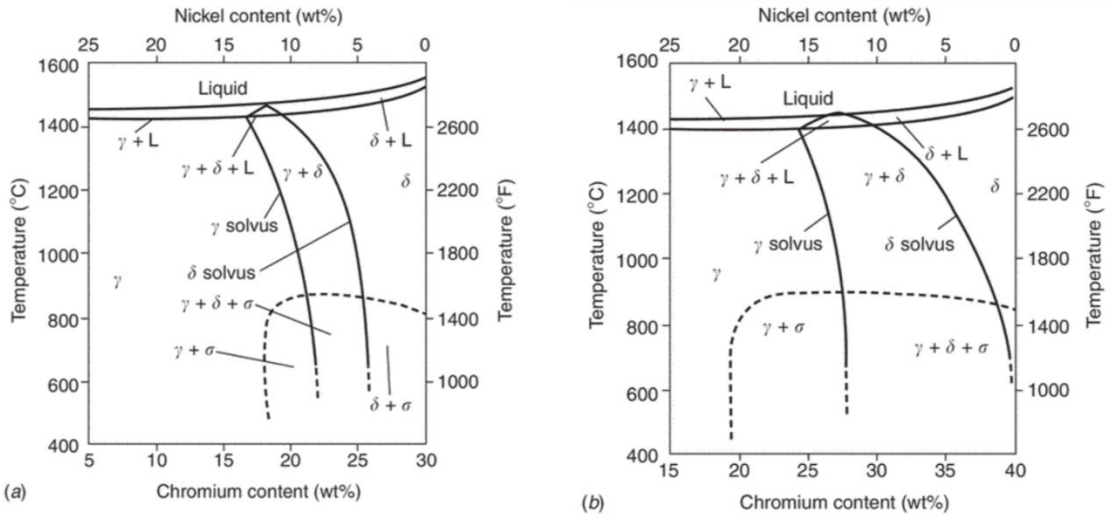


Figura 2 - Secções pseudobinárias do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. (a) 70% Fe. (b) 60% Fe. (retirado de [10]).

A ferrite contém muito mais crómio do que a austenite, devido a este fator, a contribuição do crómio na resistência à corrosão da ferrite é muito superior quando comparada com a austenite [9].

Devido a esse fator, justifica-se a utilização de azoto. As adições de azoto concentram-se quase na totalidade na austenite, isto leva a uma diminuição da atividade do crómio, pelo

que a austenite enriquece em crómio. Desta forma, a austenite fica estabilizada, sendo possível manter a proporção de ferrite e austenite constante com a variação da temperatura, como acontece, por exemplo, em situações de tratamento térmico [9].

A resistência à corrosão da austenite aumenta significativamente, tornando-se semelhante à da ferrite. Em certos casos, a resistência à corrosão da austenite pode ser superior à ferrite [9].

À medida que os aços inoxidáveis duplex solidificam, a microestrutura contém 100% de ferrite. A partir dos 1300 ºC, a austenite nucleia nas fronteiras dos grãos ferríticos e, de seguida, cresce segundo direções cristalográficas preferenciais. É possível observar uma microestrutura típica na condição bruto de fundição na Figura 3 em que a ferrite está representada a escuro e a austenite apresenta-se com uma tonalidade mais clara [11].

A difusão dos vários elementos de liga ocorre à medida que a transformação de ferrite para austenite prossegue, com os elementos gamagéneos (carbono, níquel, azoto) presentes em maiores concentrações na austenite e os elementos alfagéneos (crómio, molibdénio e tungsténio) concentrados, maioritariamente, na ferrite [9].

A extensão da transformação depende não só do equilíbrio complexo entre os elementos alfagéneos e os elementos gamagéneos, mas também do tempo disponível para que a difusão de certos elementos ocorra [9].

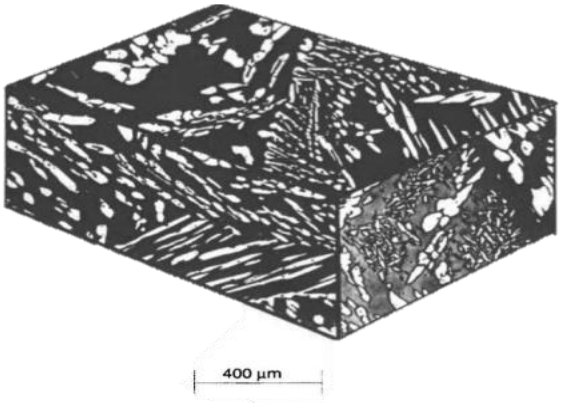


Figura 3 - Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex em condições as-cast. (retirado de [11]).

2.4.3. Fases secundárias

Quando se efetua o processamento de um aço inoxidável duplex é importante impedir a precipitação de fases indesejadas. Os AID's exibem a potencial formação de fases que fragilizam os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, dado que apresentam austenite e ferrite na microestrutura. A ferrite pode formar, predominantemente, duas fases de elevada dureza, sendo estas a fase alfa linha (α′) e a fase sigma (σ) [9].

Crê-se que α′ seja o resultado de uma lacuna na miscibilidade presente em sistemas de ferro-crómio, em que a ferrite se decompõe em ferrite rica em ferro (ferrite alfa) e em ferrite rica em crómio (α′), a última é uma fase ordenada e frágil. Níveis mais altos de crómio ou a presença de cobre e/ou molibdénio agravam a reação em questão. A

transformação da ferrite para α′ é lenta e ocorre para temperaturas inferiores a 525 ºC. Desta forma, a transformação em questão é favorecida em situações cuja velocidade de arrefecimento é lenta. Uma situação em que o arrefecimento da liga é lento é no momento que é vazada. Apesar das ligas AID exibirem boa resistência à oxidação e boa resistência a altas temperaturas, a possível formação de α′ pode limitar o uso destas ligas [2, 9].

A fase mais perigosa é a σ, cuja estrutura cristalina é tetragonal. Esta fase é prejudicial pois é muito frágil e forma-se nas fronteiras de grão, resultando, de forma imediata, num decréscimo da tenacidade da liga. Sigma é mais rica em crómio e molibdénio do que a ferrite a partir da qual se forma. As zonas circundantes aos precipitados σ apresentam, portanto, carência de crómio e molibdénio, diminuindo a resistência à corrosão nas zonas em questão. É possível observar a fase sigma na Figura 4 [2, 9].

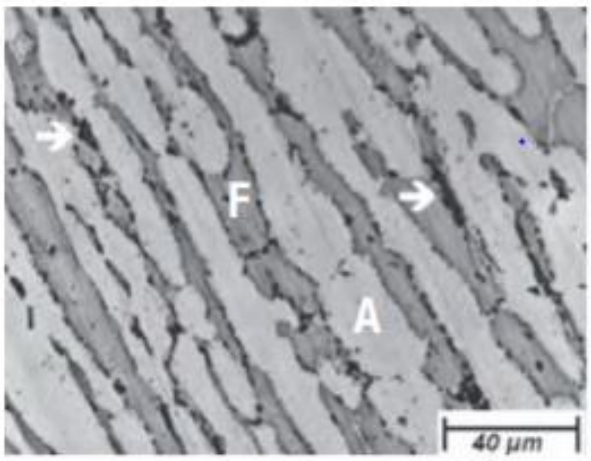


Figura 4 - Microestrutura de uma liga AID. Estão representadas a fase sigma (preto), a ferrite (cinzento escuro) e a austenite (cinzento claro) (retirado de [2]).

Esta fase forma-se a partir da ferrite em casos cujo arrefecimento é lento na gama de temperaturas entre os 700 e os 1000 ºC, ou seja, temperaturas abaixo da formação da austenite. Nesta gama de temperaturas, uma situação onde é verificado um arrefecimento lento é, por exemplo, no arrefecimento das peças após vazamento [2, 9].

A Figura 5 apresenta um diagrama TTT (transformação temperatura e tempo) de diversas ligas de diferentes famílias de aços inoxidáveis de alta liga. É possível observar que todas as ligas que apresentam alto teor em crómio e molibdénio são suscetíveis à formação da

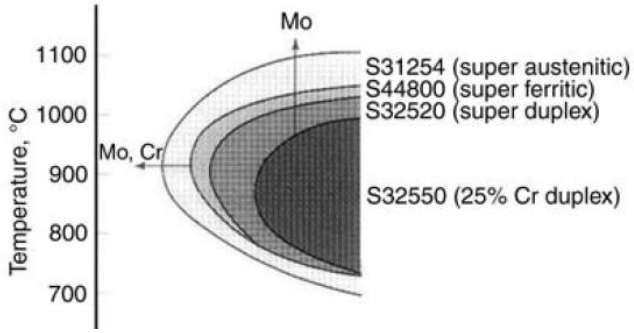


Figura 5 - Cinética da formação da fase σ de diversas ligas. Quanto maior o campo, a liga é mais suscetível à formação da fase sigma (retirado de [9]).

fase sigma. A suscetibilidade das ligas à formação da fase intermetálica é proporcional ao teor de crómio e molibdénio. Pode-se combater esta problemática tornando a liga menos ligada, com a adição de azoto e redução do teor em molibdénio [9].

Existem outras fases intermetálicas além das referidas, tais como a fase chi (X), a fase Laves (R) e outras. Estas fases não são tão relevantes no contexto prático pois a velocidade de formação é lenta e a influência destas nas ligas AID não apresentam efeitos tão nefastos como, por exemplo, a fase σ [9].

Como as ligas AID contêm carbono e azoto, são suscetíveis à formação de carbonetos e nitretos. O nitreto Cr_2N pode-se formar quando a ferrite saturada sofre uma têmpera a alta temperatura ou em situações cujo arrefecimento é lento no intervalo de temperaturas dos 600 aos 900 ºC. A formação desses compostos pode resultar numa diminuição do teor de crómio em torno dos nitretos e, consequentemente, numa diminuição da resistência à corrosão [2, 9].

As ligas AID, como é o caso da liga A890 *grade* 3A, apresentam teores de carbono tão baixos que, geralmente, a formação de carbonetos não constitui uma preocupação. Estes precipitados não afetam as propriedades mecânicas e/ou a resistência a corrosão [2, 9].

2.4.4. Propriedades Mecânicas

A importância das propriedades mecânicas na seleção de aços inoxidáveis vazados é, maioritariamente, secundária. A propriedade fulcral é a resistência à corrosão ao meio em que a liga vai desempenhar o serviço [9].

Em vários aspetos, as ligas AID representam o melhor dos dois mundos no que toca à combinação de características da ferrite e da austenite. Estas ligas apresentam não só alta resistência após recozimento, assim como boa tenacidade e ductilidade [9].

A propriedade mais assinalável é a resistência à tração das ligas AID, cuja propriedade é, aproximadamente, o dobro quando comparadas com as ligas de aço inoxidável austeníticas [9].

A resistência da classe duplex é impulsionada pela resistência da ferrite. O endurecimento desta fase deve-se a múltiplos fatores, tais como:

- Endurecimento por solução sólida proporcionado por elementos de liga substitucionais como, por exemplo, o níquel, molibdénio, crómio e manganês;
- Endurecimento por solução sólida através de elementos de liga intersticiais, tais como o carbono e o azoto;
- Refinamento de grão.

É importante destacar a influência do azoto, para teores inferiores a 0,1%, a austenite é a fase com menor resistência mecânica. Quando os teores de azoto são superiores a 0,2%, há um endurecimento da austenite. Desta forma, as propriedades mecânicas da austenite podem apresentar valores semelhantes à ferrite [9].

Como se pode observar na Tabela 4, os aços inoxidáveis duplex apresentam propriedades mecânicas superiores à liga de aço inoxidável austenítica alvo de comparação (316L vazado), exceto no elongamento (A). O elongamento superior da liga 316L é explicado com a maior fração de austenite.

A liga A890 3A apresenta resistência à tração (Rm) um tanto menor quando comparado com as restantes ligas AID presentes na Tabela, isto deve-se ao facto da liga objeto de estudo ser uma liga vazada, enquanto as restantes são ligas de trabalho a quente e/ou a frio.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas de ligas AID e da liga 316L (adaptado de [1] – primeiras duas linhas – e de [12] – últimas duas linhas).

Liga	Rm (MPa)	Rp0.2 (MPa)	A (%)	Dureza (HBW)
S31803	*620*	*450*	*25*	*290*
S32750	*800*	*550*	*15*	*310*
J93371 (A890 3A)	*655*	*450*	*25*	*230*
J92800 (316L vazado)	*485*	*205*	*30*	*150*

2.5. Processamento da liga A890 3A na FAL

Nos pontos seguintes irão ser descritas as diferentes etapas que integram o processamento da liga em questão assim como as variáveis presentes em cada etapa.

2.5.1. Constituição da carga

A liga A890 3A é processada num forno de indução com uma capacidade nominal de 300 kg. O revestimento do forno é aluminoso [13].

A constituição da carga tem em mente a composição química a alcançar. Sabendo a composição química da sucata e das ferro-ligas, sabendo também a quantidade de liga a produzir, recorre-se a um software de cálculo de cargas para saber a quantidade de sucata e de ferro-ligas a adicionar. É de salientar que o tipo de sucata é previamente ponderado, ou seja, através da afinação da composição química recorrendo ao uso de ferro-ligas, seja possível obter a composição química da liga que se quer produzir [13, 14].

2.5.2. Carregamento

Antes de se introduzir carga no forno, realiza-se uma inspeção visual. Esta inspeção serve para garantir a conformidade do mesmo. De seguida, efetua-se o carregamento do forno, primeiro introduz-se a sucata e, posteriormente, adicionam-se as ferro-ligas necessárias [13, 14].

2.5.3. Condução da fusão

Há medida que a carga funde, adiciona-se mais sucata até perfazer a quantidade pretendida. Ao longo da fusão adiciona-se um agente escorificante, denominado por *Slax*, que promove a limpeza do banho metálico. O *Slax* é um produto constituído à base de silicatos e fomenta o aumento da viscosidade e do volume da camada de escória, sendo esta mais fácil de remover do banho metálico com auxílio de uma vara metálica [13, 14].

Após a fusão de toda a carga e recorrendo a um pirómetro, mede-se a temperatura do banho metálico. Caso a temperatura se encontre dentro da gama de temperaturas 1560-1580 ºC, retira-se uma amostra do banho e efetua-se uma análise à composição química, recorrendo a um espectrómetro. Recorrendo novamente ao software de cálculo de cargas, determina-se a quantidade e que tipo de ferro-ligas a introduzir no forno, visando o acerto da composição química. As ferro-ligas utilizadas para afinar as ligas AID processadas pela FAL são: crómio azotado, ferro-crómio super afinado, silício, manganês e níquel [13, 14].

A FAL serve-se de uma ferro-liga em particular para efetuar a adição de azoto ao banho. O azoto é introduzido no banho através da adição de crómio azotado. A adição desta ferro-liga efetua-se o mais tardiamente possível pois o azoto é facilmente removido devido à temperatura elevada e à agitação do banho. Posteriormente, baixa-se a potência do forno para manter a temperatura e insufla-se árgon pelo fundo do cadinho. Na Secção 2.6.1. estão descritos os efeitos da insuflação de árgon [13, 14].

As ferro-ligas necessárias são adicionadas ao banho e a potência do forno é elevada com o objetivo de elevar a temperatura do metal líquido. Ao fim de alguns minutos, executa-se uma nova análise à composição química. Se esta estiver dentro dos intervalos predefinidos, não é necessária a adição de mais ferro-ligas. Durante estas etapas de afinação da composição química, purifica-se o banho metálico através da execução de várias escorificações [13, 14].

Procede-se ainda à redução da potência do forno para estabilizar a temperatura. Efetua-se uma nova medição da temperatura do banho e se estiver dentro do intervalo programado, executa-se a sangria para a colher de vazamento [13, 14].

É necessário salientar que, antes de se realizar a sangria, a colher de vazamento é aquecida com um queimador de propano para remover a possível humidade presente e para minimizar o decréscimo de temperatura do metal líquido quando este entrar em contacto com a colher. De seguida, desloca-se a colher para junto do forno para se efetuar a sangria [13, 14].

Interrompe-se o fluxo de árgon no cadinho e verte-se o banho para a colher. Com o banho metálico já na colher, efetua-se a desoxigenação, que consiste na adição de alumínio granulado ao banho. Enquanto o metal líquido se encontra na colher, é medida a temperatura uma última vez e a superfície do banho é coberta com um pó cuja designação é *Ladle Cover*. O pó tem como objetivo reduzir as perdas térmicas do banho a altas temperaturas. Se a temperatura medida for, aproximadamente, de 1610-1630 ºC, realiza-se o vazamento para as moldações de areia autossecativa. Na Figura 6 encontra-se um fluxograma representativo do processo [13, 14].

No processamento em questão, é necessário precisar que o tipo de colher de vazamento utilizada pela Fundição do Alto da Lixa para os AID são colheres de vazamento pelo fundo (*bottom pour ladles*). Este tipo de colher é indicado quando se pretende alcançar um elevado controlo da velocidade do fluxo do banho metálico, quando comparado com outros métodos. Existe ainda outra vantagem, sendo o metal vazado pela

pelo fundo da colher, este sai mais "limpo", pois a escória fica retida no metal restante que não abandona a colher [13, 14].

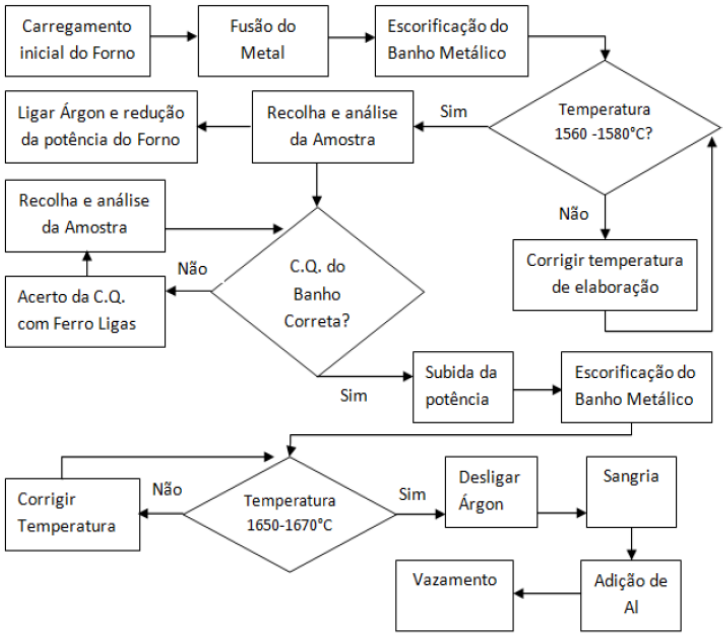


Figura 6 - Fluxograma simplificado do processo de fusão da FAL (retirado de [13]).

2.6. Desoxigenação

2.6.1. Desgaseificação e desoxigenação no forno

Existem diferentes técnicas de desgaseificação e desoxigenação estabelecidas industrialmente. A FAL utiliza um processo algo singular desenvolvido pela *Capital Refractories Limited*, no qual a desgaseificação e desoxigenação no forno são realizadas de forma simultânea [13].

Neste processo utiliza-se um cadinho com um fundo poroso, no qual tem acoplado um difusor de gás. O facto de o refratário ser poroso, permite que o gás injetado atravesse os poros e percorra a coluna de metal líquido. O gás insuflado, como já foi mencionado anteriormente, é o árgon [13, 15].

Antes de se insuflar o gás no banho metálico, este último incorpora gases como O_2, H_2 e N_2 resultantes do contacto entre a superfície do banho com a atmosfera. Devido à presença de O_2, dá-se a formação de variados óxidos, tais como, MnO, SiO_2 e Al_2O_3. É possível observar os fenómenos descritos na Figura 7 (à esquerda) [13].

Para compreender o efeito protetor que o árgon desempenha no banho metálico, é importante reconhecer que a densidade do gás nobre é de 1,782 Kg/m3 e a densidade do ar é de 1,292 Kg/m3. Devido à densidade superior do árgon, este forma uma camada protetora na superfície do banho. A camada protetora, representada na Figura 7 (à direita), vai impedir a incorporação de oxigénio no banho, evitando, desta forma, a oxidação do mesmo [13, 16].

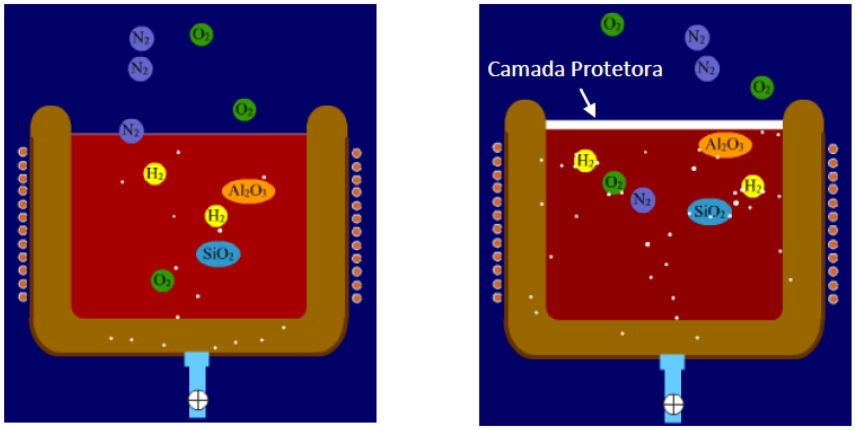


Figura 7 – Esquema do comportamento do banho quando se inicia o purgamento com árgon (esquerda), e formação da camada protetora (direita) (adaptado de [13]).

Após a formação da camada protetora, as bolhas de árgon aderem às impurezas, tais como óxidos e sulfuretos, presentes no banho e estas vão ascender até à superfície do banho. Com a migração e aglutinação das impurezas na superfície do banho ocorre a formação de uma camada de escória como é possível observar na Figura 8 (à esquerda). Adiciona-se um agente denominado por *Slax* e remove-se a camada de escória. Finalmente, se as etapas supracitadas correrem em conformidade, o banho encontra-se idóneo para ser vazado, representado na Figura 8 (à direita) [13].

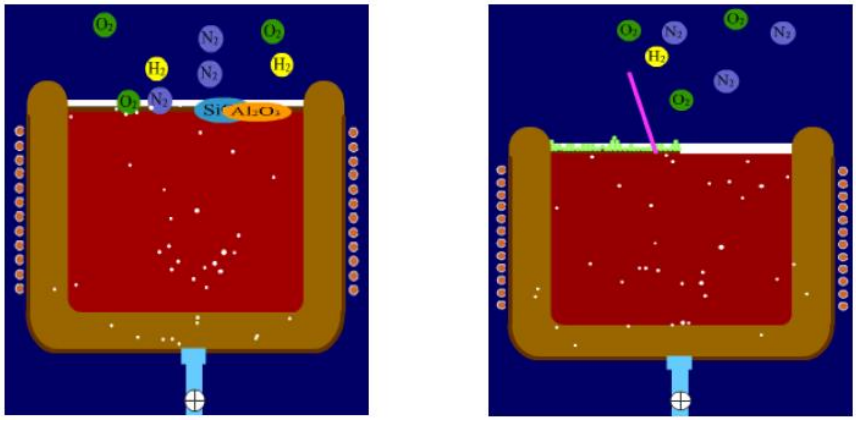


Figura 8 – Esquema do transporte por parte do árgon das impurezas, para a superfície (esquerda) e da formação e remoção da camada de escória após a adição do coagulante (direita) (adaptado de [13]).

O sistema descrito e utilizado pela FAL caracteriza-se pela eficaz transmissão dos benefícios da difusão do árgon no banho metálico. Os benefícios principais são a homogeneização do banho, a eficiente remoção de impurezas e ainda a desgaseificação. Um aspeto relevante na adoção deste sistema passa também pelo aumento da vida útil do cadinho [15].

2.6.2. Desoxigenação na colher

A produção de aço é realizada em condições oxidantes, sendo o oxigénio forçado a dissolver-se no aço fundido. A solubilidade do oxigénio no aço fundido a uma temperatura

de 1600ºC é de 0,23%. Com a diminuição da temperatura, quando o aço já se encontra solidificado, a solubilidade do oxigénio passa para os 0,003%. Devido à descida drástica da solubilidade do oxigénio, este fica aprisionado no interior do aço na forma de gás, podendo originar a formação de poros, mas também pode combinar-se com os elementos de liga, promovendo a formação de inclusões não metálicas. Ambas as situações levam à produção de aço com qualidade inferior. Desta forma, torna-se vital a redução do teor de oxigénio presente nos aços inoxidáveis [17].

O processo que visa a redução do teor de oxigénio designa-se por desoxigenação. Este processo consiste na adição de elementos com maior afinidade para o oxigénio do que o ferro, resultando na formação de compostos insolúveis. Esses compostos migram para a superfície do banho e são removidos na forma de escória. Os elementos adicionados são denominados por desoxigenantes e a sua escolha depende de diversos fatores [17].

Termodinamicamente, o melhor desoxigenante é aquele que, após a sua adição, resulta no menor teor de oxigénio dissolvido possível e no menor teor de desoxidante dissolvido no aço. É possível observar o poder desoxidante de diferentes elementos na Figura 9 [17].

Após a análise da Figura 9 é possível depreender que o alumínio é um desoxidante muito eficaz, além disso apresenta um custo reduzido, tornando este elemento químico num dos desoxidantes mais utilizados na indústria. Existem outros elementos com alguma relevância no contexto prático, tais como o silício e o manganês. Podem ser adicionados outros elementos como o zircónio e o titânio, mas apresentam um custo superior ao desoxidantes previamente enunciados [17].

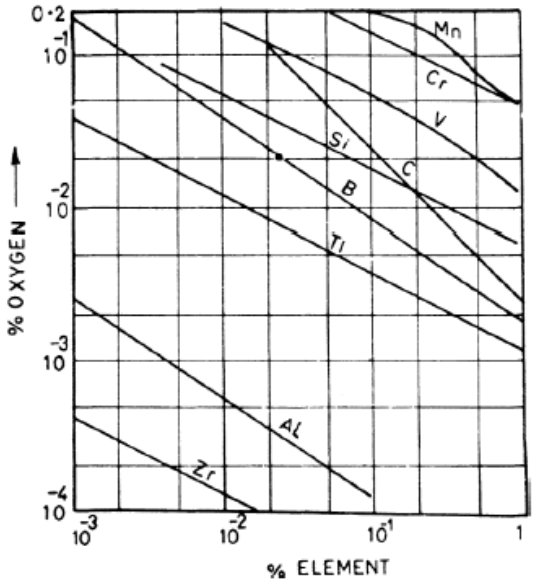


Figura 9 – Comparação dos poderes desoxidantes de vários elementos a 1600 ºC. (adaptado de [17]).

Quimicamente, o teor de desoxidante residual não deve originar efeitos adversos nas propriedades do aço, quer isto dizer que os teores residuais têm de estar contidos dentro da especificação do material [17].

A FAL pratica a desoxigenação na colher. Esta etapa consiste na adição de alumínio granulado ao metal. O alumínio reage com o oxigénio formando alumina (Al_2O_3). O teor residual se for superior ao especificado pode formar diversos tipos de inclusões que afetam negativamente as propriedades do aço inoxidável duplex [13, 17].

2.7. Diagrama de Schoefer

A relação entre a composição química e a microestrutura em aços inoxidáveis vazados tem sido exaustivamente estudada ao longo dos tempos. Estes estudos permitem que se consiga prever e controlar o teor de ferrite de uma liga, bem como suas propriedades finais, através do ajuste da composição química. Existe alguma incerteza na previsão do teor de ferrite. A mesma está associada a diversos fatores, sendo os principais, o historial térmico do material e a possível variação de espessura das peças [18].

Um dos diagramas mais utilizados para ligas AID é o diagrama de Schoefer.

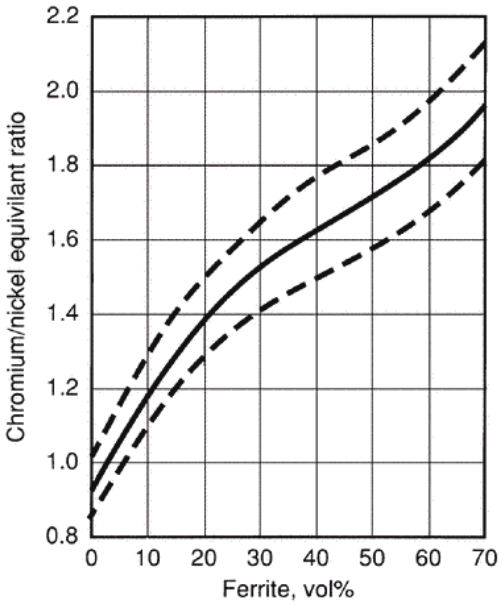


Figura 10 - Diagrama de Schoefer (retirado de [18]).

O diagrama de Schoefer (Figura 10) foi proveniente de um diagrama desenvolvido por Schaeffler. Para prever corretamente o teor de ferrite utilizando o diagrama de Schoefer, em primeiro lugar é necessário calcular o crómio e o níquel equivalentes. Os elementos químicos que entram no cálculo do crómio equivalente são os elementos alfagéneos, cujos coeficientes representam o seu poder ferritizante. O cálculo do níquel equivalente serve-se dos teores dos elementos gamagéneos cujos coeficientes refletem o seu poder austenitizante. As Equações do crómio (Equação 1) e níquel (Equação 2) equivalentes são as seguintes:

$$Cr_e = \%Cr + 1{,}5(\%Si) + 1{,}4(\%Mo) + \%Nb - 4{,}99 \qquad \textbf{(Equação 1)}$$

$$Ni_e = \%Ni + 30(\%C) + 0{,}5(\%Mn) + 26(\%N - 0{,}02) + 2{,}77 \qquad \textbf{(Equação 2)}$$

Após o cálculo do crómio e níquel equivalentes, calcula-se o rácio entre os mesmos, de forma a ser possível prever o teor de ferrite para uma dada composição química [18].

Existem vários diagramas que permitem calcular o crómio e níquel equivalentes que contêm diversos elementos químicos e são aplicados para diferentes composições químicas. Contudo, o diagrama de Schoefer tornou-se no diagrama padrão utilizado pela indústria para se prever o teor de ferrite em fundidos de aço inoxidável [18].

2.8. Tratamento Térmico

Tratamento térmico é definido como o aquecimento e arrefecimento controlado de uma liga metálica, de forma a modificar a microestrutura para se alcançar as propriedades desejadas. O tratamento térmico ocorre abaixo da temperatura de *solidus* da liga [19].

A capacidade de se modificarem as propriedades através da realização de tratamentos térmicos é de extrema importância, como se verifica no caso dos aços inoxidáveis duplex [19].

Através da análise da Figura 11, é possível observar que a solidificação das ligas de aço que incorporam Fe-Cr-Ni na sua composição química ocorre entre o intervalo de temperaturas 1400-1500 ºC [20].

A interseção das linhas auxiliares (Figura 11) permite identificar com maior precisão a temperatura de solidificação da liga ASTM A890 3A.

O arrefecimento após vazamento dá-se no interior das moldações, sendo um arrefecimento significativamente lento. Quando as ligas AID são sujeitas a arrefecimentos lentos pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas indesejáveis [20].

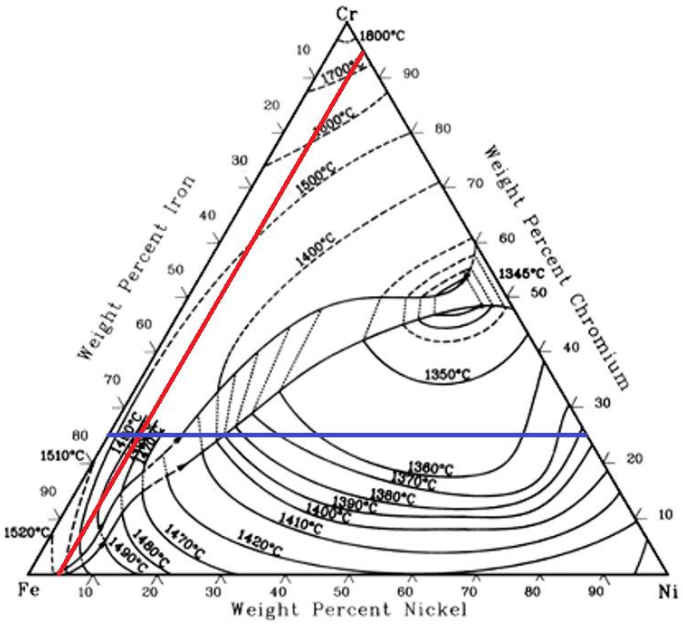


Figura 11 - Diagrama ternário de solidus Fe-Cr-Ni (adapatado de [20]).

Observando uma secção do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a uma temperatura de 900 ºC que corresponde à Figura 12, é possível identificar as diferentes fases que se formam. Para a liga em questão, a liga A890 *grade* 3A, é possível deduzir que a liga poderá apresentar ferrite, austenite e ainda a fase sigma. Como já foi descrito em capítulos anteriores, a última fase enunciada reduz substancialmente algumas das propriedades interessantes da liga. Desta forma, um dos principais objetivos da realização do recozimento de solubilização é a eliminação da fase sigma [20].

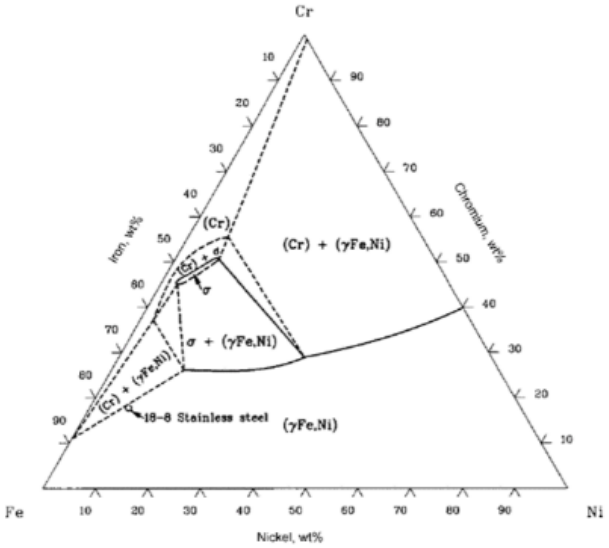


Figura 12- Diagrama ternário Fe-Cr-Ni à temperatura de 900 ºC (retirado de [20]).

Depois de se efetuar o vazamento e posterior arrefecimento é realizado o tratamento térmico. O material é aquecido novamente até uma temperatura de, pelo menos, 1070 ºC. O estágio deve garantir uma temperatura uniforme no fundido. Utilizando esta metodologia, é possível alcançar uma dissolução completa dos carbonetos e precipitados intermetálicos e alcançar a máxima resistência à corrosão. A duração do estágio é dependente da relação de espessuras do fundido que está a sofrer o tratamento térmico, pois este pode apresentar as mais variadas dimensões e morfologia. Geralmente, o estágio deve apresentar uma duração de 0,5 a 1 h/polegada de espessura de secção das peças [20, 21].

Após o estágio, a peça deve ser temperada. O meio de arrefecimento, na maioria dos casos, é a água. O arrefecimento rápido evita a formação de fases indesejadas, requalifica a estrutura e afina a percentagem das várias fases presentes na microestrutura. É importante salientar o facto de o meio de arrefecimento, por vezes, não conseguir ser agressivo o suficiente para impedir a formação de fases prejudicais. Esta eventualidade ocorre, geralmente, quando os fundidos apresentam uma elevada espessura [20, 21].

A temperatura de solubilização é uma variável de extrema importância. A seleção de uma temperatura de solubilização superior a 1200 ºC destabiliza o equilíbrio ferrite/austenite, assim como:

- Provoca aumento excessivo da fração de ferrite;
- Retarda a formação de fases prejudiciais, mas promove um aumento da sensibilidade à formação de austenite secundária e de nitreto de crómio (Cr_2N);
- Torna a ferrite mais pobre em crómio, enriquecendo esta última em níquel;
- Com o aumento da temperatura de solubilização, as fronteiras de grão sofrem alterações como, por exemplo, passam de formas irregulares e angulosas para formas mais regulares e curvilíneas [20].

2.9. Resistência à Corrosão

A corrosão, de um modo geral, consiste na deterioração de um material, metálico ou não, através de reações com o meio em que está inserido, envolvendo processos que não sejam apenas mecânicos ou térmicos.

A corrosão de metais corresponde à deterioração do material através de reações químicas ou eletroquímicas que foram estabelecidas com o meio [22]. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis prende-se com a capacidade de estes materiais conseguirem manter o filme passivo. As ligas de AID exibem elevada resistência a diferentes formas de corrosão em diferentes meios, como, por exemplo, clorídricos. A liga em estudo durante o serviço é, frequentemente, sujeita ao fenómeno de corrosão por picada [2, 20, 23].

2.9.1. Resistência à corrosão por picada

2.9.1.1. Processo

A corrosão por picada é um ataque localizado onde a corrosão dissolve o metal, formando pequenos orifícios. Este tipo de corrosão é perigoso por diferentes razões. A deteção deste fenómeno de corrosão é difícil. Uma outra razão é que pode inutilizar totalmente as peças, ainda que estas tenham apenas sofrido uma reduzida perda de massa [20].

Existem vários fatores que potenciam esta forma de corrosão. Caso as peças sofram algum dano físico como, por exemplo, um arranhão, este danifica o filme promovendo a corrosão por picada. Existem ainda outros fatores, tais como a presença de inclusões, fases secundárias ou mesmo a presença de sujidade [20, 24].

A perfuração do filme protetor dá origem a uma célula galvânica. O ânodo corresponde ao fundo da picada e o cátodo coincide com a zona superficial do material. A reação anódica está representada pela Equação 3, ao passo que a reação catódica está evidenciada na Equação 4 [24].

$$Reação\ catódica\ (redução): \quad \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH^-) \qquad \textbf{(Equação 4)}$$

$$Reação\ anódica\ (oxidação): \quad Fe \rightarrow 2e^- + Fe^2 \qquad \textbf{(Equação 3)}$$

A corrosão por picada em meios clorados é ainda mais agreste para o material, pois o aumento de iões de ferro atrai iões cloreto para alcançar a neutralidade. Analisando a Equação 5, observam-se que os produtos de reação, neste caso, são o ácido clorídrico e o

hidróxido de ferro. A produção de ácido clorídrico torna o processo autocatalítico, dado que diminui o pH no interior da cavidade formada e aumenta a velocidade da reação anódica [20].

$$MCl + H_2O \rightarrow MOH + HCl \quad \textbf{(Equação 5)}$$

Na Figura 13 é possível observar um esquema do processo de corrosão por picada em meio clorídrico [20].

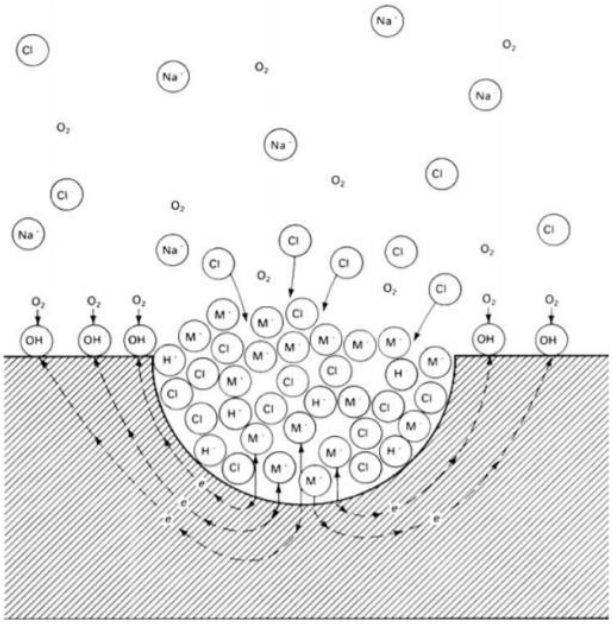


Figura 13 – Esquema do processo de corrosão por picada (adaptado de [21]).

2.9.1.2. *Pitting Resistance Equivalent Number* (PREN)

O parâmetro mais comum para classificar as ligas AID quanto à sua resistência à corrosão é o PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*). Ligas com PREN's mais elevados apresentam maior resistência à corrosão [2].

Para ligas duplex, o PREN é calculado pela seguinte equação:

$$PREN = \%Cr + 3{,}3\%\, Mo + 16\%N \quad \textbf{(Equação 6)}$$

Esta equação é muito utilizada, mas é necessário salientar que não tem em conta o efeito que alguns elementos de liga desempenham na resistência à corrosão por picada. Por exemplo, a equação apresentada não inclui o teor de tungsténio, que, quando presente, possui metade da eficácia do molibdênio. O cálculo do PREN também negligencia o efeito do carbono, visto que este não altera, frequentemente, as propriedades anticorrosivas. A equação também não abrange a influência negativa de elementos como o enxofre [9].

O PREN é alvo de ainda mais um fator que não tem em conta, o de processamento do material. Um processamento incorreto das ligas, como, por exemplo, um tratamento térmico mal conduzido pode levar à formação de fases intermetálicas que diminuem a

resistência à corrosão. Na Tabela 5 estão expostos os PREN's de algumas ligas AID e de uma liga de aço inoxidável austenítico (316L) para fins comparativos [2].

Tabela 5 - Valor de PREN de ligas AID e da liga 316L (retirado de [2]).

Liga AID	*PREN*
S31803	33-35
S32750	40-43
J93371 (A890 3A)	35-37
316 L (vazado)	24-25

2.9.2. Testes de corrosão

O estudo da resistência à corrosão das ligas AID baseia-se na condução de diversos ensaios de corrosão devidamente normalizados. O ensaio de resistência à corrosão, por picada e fenda, de aços inoxidáveis e ligas relacionadas com recurso a uma solução de cloreto de ferro, descrito na norma ASTM G48 – 03 (*Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution*), é dos ensaios mais utilizados pela indústria devido às informações que produz.

O ensaio consiste na imersão de uma amostra numa solução de cloreto de ferro por um período de 72 horas a uma temperatura controlada de 22 ou 50 ºC. Após o período de imersão, as amostras são sujeitas a uma limpeza e uma pesagem. A subtração do peso antes e após o ensaio indica a perda de massa que as amostras sofreram [20, 25].

(página em branco intencionalmente)

3.Materiais e Métodos Experimentais

Ao longo deste capítulo serão enunciados os materiais utilizados, os métodos empregues e os equipamentos necessários para o estudo da liga A890 3A.

3.1. Processamento

A empresa produz um pequeno volume de peças da liga ASTM A890 3A. O forno de indução dedicado à produção desta liga tem uma capacidade nominal de 300 Kg. Foram então realizadas 3 fusões para a obtenção de todas as amostras. Não foi possível a recolha da totalidade das amostras com apenas um vazamento, pois estas eram vazadas com o excedente de material destinados à produção de peças. Os corpos de prova (CP) foram obtidos através do corte da parte inferior de 7 *Keel Blocks*. Os *Keel Blocks* obedeceram aos itens da norma ASTM A703M – 03. Na Figura 14 estão representadas as dimensões e a morfologia dos *Keel Blocks*.

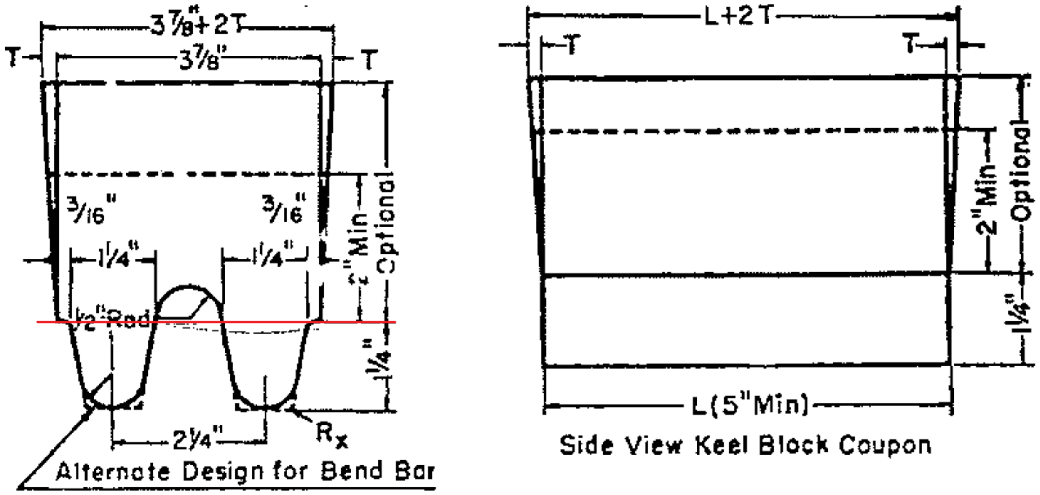


Figura 14 - Vistas frontal (esquerda) e lateral (direita) do *Keel Block* (retirado de [26]). Corte longitudinal representado a vermelho.

A composição química e temperatura de vazamento das três fusões donde se produziram as amostras para ensaio, estão na Tabela 6. As composições químicas da liga ASTM A890 3A foram analisadas com auxílio de um espectrómetro de emissão ótica *Spectromax*. As 3 composições químicas estão de acordo com os teores estipulados pela norma.

Tabela 6 - Composições Químicas e Respetiva Temperatura de Vazamento das diferentes Fusões.

Fusão	*%C*	*%Mn*	*%Si*	*%Cr*	*%Ni*	*%Mo*	*%N*	*Temperatura de vazamento (ºC)*
1	0,02	0,59	0,85	25,9	5,12	1,93	0,22	1596
2	0,04	0,66	0,74	25,2	5,21	2,10	0,19	1584
3	0,02	0,63	0,68	25,3	5,07	2,02	0,18	1601

Durante o processamento da liga, todas as fusões estiveram sujeitas à injeção de árgon durante 15 minutos com um débito entre 3 e 5 L/min, a uma pressão de 6 bar. A desoxigenação na colher foi realizada com a adição de alumínio granulado.

3.2. Tratamentos Térmicos

Das três fusões vazaram-se sete *Keel Blocks*. Destes, colheram-se 14 CP de secção aproximadamente quadrada, com 32 mm de aresta e 213 mm de comprimento. Após esta etapa, procedeu-se ao seu corte. Cada CP deu origem a duas amostras. Uma amostra para análise em microscópio e a outra para ensaio de corrosão. A Tabela 7 apresenta a designação e a sua proveniência.

Tabela 7 - Designações das Amostras Resultantes das Fusões.

Fusão	***Designação das Amostras***
1	SFI
2	AC
	SH11
	SH12
	SH13
	SH21
	SH22
3	SH23
	SA21
	SA12
	SA23
	SH31
	SH32
	SH33

As amostras em bruto de fundição foram sujeitas ao tratamento térmico de solubilização. A amostra AC foi a única que não sofreu qualquer tipo de tratamento térmico. Os parâmetros das solubilizações tiveram em conta os objetivos propostos e as recomendações da bibliografia. Os tratamentos térmicos foram realizados de forma a estudar a influência de diferentes parâmetros na microestrutura e na resistência à corrosão por picada da liga ASTM A890 3A.

De forma a analisar o efeito da temperatura de solubilização, realizaram-se tratamentos térmicos a 1070, 1120 e 1170 ºC. Estas temperaturas surgiram do estudo da norma ASTM A890 bem como do tratamento térmico já implementado pela Empresa.

Para que seja possível compreender a influência da duração de estágio, foram realizadas solubilizações com 1, 2 e 3 horas. A duração do estágio mais curta foi definida tendo em

conta a bibliografia que recomenda um estágio com uma duração de 0,5 a 1 h/polegada [20, 21].

Por último, estudou-se a influência do meio de arrefecimento, água e o ar forçado. A água utilizada para arrefecer as amostras encontrava-se à temperatura ambiente. A norma ASTM A890 sugere que o arrefecimento após a solubilização deve ser rápido. Desta forma, pode ser utilizado como meio de arrefecimento a água ou outro tipo de meio que impeça a formação de fases prejudiciais.

Os tratamentos térmicos foram realizados numa mufla Hobersal 12 PR/300 com um controlador FE PXR-4, presente no laboratório da FAL.

Foi ainda realizado um tratamento térmico no forno industrial com os parâmetros já praticados pela empresa. O estudo deste ciclo térmico permitiu a comparação com os tratamentos térmicos realizados em laboratório. A temperatura de solubilização adotada na FAL é de 1100 ºC com uma duração de 90 minutos, em que o arrefecimento é realizado em água. O CP que sofreu este tratamento térmico foi tratado em conjunto com um lote de peças da mesma liga. Este lote e o CP em questão foram produzidas no mesmo vazamento. A lei de aquecimento imposta foi lenta, aproximadamente de 1,9 ºC/min, de forma a promover um aquecimento uniforme da carga. Os tratamentos térmicos realizados e respetiva designação das amostras estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Plano dos Tratamentos Térmicos de Solubilização Realizados e Respetiva Designação da Amostra.

Tratamento térmico	*Temperatura do estágio (º C)*	*Meio de arrefecimento*	*Duração do estágio (horas)*	*Designação da amostra*
Sem tratamento	-	-	-	AC
Solubilização	1100	Água	1,5	SFI
	1070	Água	1	SH11
			2	SH12
			3	SH13
	1120	Água	1	SH21
			2	SH22
			3	SH23
	1120	Ar forçado	1	SA21
			2	SA22
			3	SA23
	1170	Água	1	SH31
			2	SH32
			3	SH33

3.3. Análise Metalográfica

3.3.1. Análise Microestrutural

As amostras obtidas foram marcadas com auxílio de um punção e um martelo. Assim, foi possível rastreá-las ao longo de todo o processo.

O procedimento realizado para a preparação metalográfica das amostras foi realizado segundo a norma ASTM A923 – 03 (*Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels*). Esta norma explica como se deve executar a verificação da existência de fases prejudiciais, como, por exemplo, a fase sigma, presentes em ligas AID. A norma descreve 5 métodos, sendo que foi escolhido o método A, que consiste em realizar um ataque eletrolítico com uma solução de hidróxido de sódio. Após a análise do material, as microestruturas podem ser classificadas como *Estrutura Não Afetada; Estrutura Possivelmente Afetada; Estrutura Afetada; Estrutura afetada na Linha Central*. A classificação das microestruturas foi efetuada através da comparação com as fotomicrografias representadas na norma ASTM A923 – 03. As fotomicrografias da norma em questão estão apresentadas anexo A [27].

Efetuou-se o desbaste húmido das amostras com recurso a lixas de carboneto de silício, com uma velocidade de 300 rpm. A granulometria das lixas utilizadas foi 120, 180, 320 e 600 mesh, por ordem de utilização. Após o desbaste, procedeu-se à etapa de acabamento, utilizando panos impregnados com solução abrasiva de diamante de 6 µm e 1 µm, com velocidade de rotação de 150 rpm. Cada vez que se avançava para a lixa/pano seguinte, as amostras eram sujeitas a uma lavagem em água corrente com sabão, lavagem por ultrassons em banho de acetona e secas com recurso a um secador. As etapas de limpeza tinham como objetivo a redução de contaminações que podiam acontecer entre etapas de desbaste e acabamento.

A etapa seguinte consistiu na execução de um ataque eletrolítico com uma solução com uma concentração molar de 0,01 M de NaOH e água. A solução em causa encontrava-se à temperatura ambiente. Os CP foram sujeitos a um tempo de exposição de 13 segundos e um potencial de 3V.

A seguir, as microestruturas foram alvo de análise com auxílio de um microscópio ótico (*ZEISS Axiotech 100 HD)* que possui uma câmara digital *Leica DFC420*, software de análise de imagem *LAS V4.4*. Esta etapa consistiu na análise das fases ferrite e austenite, assim como na verificação da existência de fases prejudiciais. A análise microestrutural envolve o estudo da morfologia da ferrite e da austenite e a verificação da presença de defeitos, como, por exemplo, porosidade e/ou inclusões.

3.3.2. Quantificação Fásica

As amostras foram também alvo de uma quantificação fásica. Nesta etapa, estudou-se a evolução da fração de ferrite e a modificação da microestrutura por efeito dos tratamentos térmicos que foram realizados. Por amostra, foram avaliados 30 campos escolhidos aleatoriamente, com recurso ao microscópio supracitado. Com a obtenção dos campos necessários, foi calculada a fração de ferrite de cada amostra.

A norma ASTM A890 estipula os teores dos elementos químicos que integram a composição química da liga de estudo. Contudo, os teores de alguns elementos químicos foram determinados por um cliente. Os *Keel Blocks* que deram origem aos CP respeitam a composição química ajustada pelo cliente em questão.

Recorrendo ao diagrama de *Schoefer*, foi calculada a fração de ferrite que as microestruturas deveriam apresentar após tratamento térmico. Como foram realizadas três fusões, o procedimento descrito abaixo foi repetido para as fusões 2 e 3.

Em primeiro lugar, foram calculados o crómio e níquel equivalentes. O crómio equivalente apresentou um valor de 24,9, ao passo que o valor do níquel equivalente foi de 14,0. De seguida, linhas auxiliares foram traçadas para facilitar a previsão da fração de ferrite. O quociente entre o crómio e níquel equivalentes foi de 1,78. Na Figura 15 está apresentado o diagrama e respetivas linhas auxiliares. A previsão pelo diagrama de *Schoefer* sugere microestruturas provenientes da fusão 1 deverão apresentar 57 % de ferrite. As composições químicas das três fusões são idênticas, pelo que os quocientes entre o crómio e níquel equivalentes das três fusões são semelhantes. O quociente da fusão 2 foi de 1,75, logo, a microestrutura deverá apresentar 55 % de ferrite. Por último, o quociente da fusão 3 apresentou um valor de 1,86. Assim sendo, as microestruturas provenientes da fusão 3 deverão apresentar 63 % de ferrite.

A norma ASTM A890 recomenda que as ligas AID apresentem uma %Ferrite entre os 30 e 60 %. As previsões segundo o diagrama de *Schoefer* estão muito próximas do limite superior recomendado. Recapitulando, a composição química estipulada pelo cliente pode levar a microestruturas com uma fração de ferrite superiores ao recomendado pela norma. Para validar as previsões do diagrama de *Schoefer*, realizaram-se quantificações fásicas em todas as amostras.

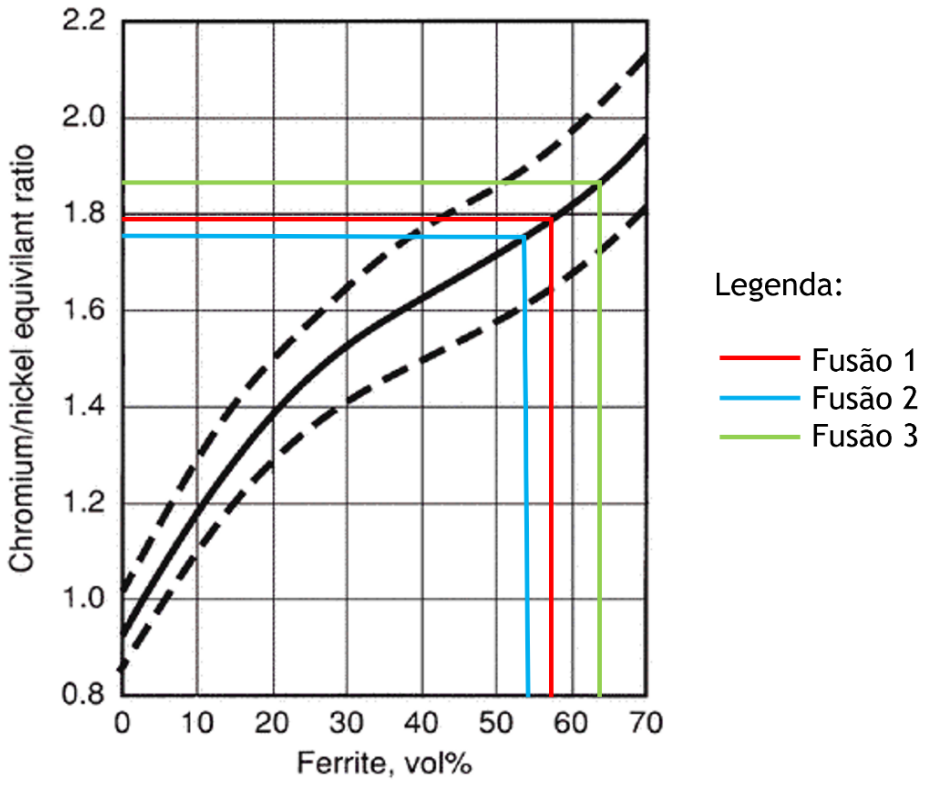


Figura 15 – Diagrama de Schoefer e respetivas linhas auxiliares correspondentes às 3 fusões.

3.4. Ensaio de corrosão de acordo com a norma ASTM G48-03

Os ensaios de corrosão foram executados no CINFU, com o intuito de avaliar a influência da temperatura de solubilização na resistência à corrosão na liga ASTM A890 3A. Acrescendo a este facto, era objetivo estudar a influência da duração do estágio e do meio de arrefecimento. No entanto, por causa da pandemia e devido à falta de tempo e de recursos, nem todos os ensaios puderam ser realizados.

De modo a contornar a situação pandémica, foi necessário conhecer qual o parâmetro crítico no processamento da liga de estudo. Recorrendo aos resultados provenientes da análise microestrutural e da quantificação fásica, constatou-se que a temperatura de solubilização era o parâmetro crítico. Tal é justificado, por este ser o parâmetro que mais alterações desencadeava na microestrutura.

O estudo da influência da temperatura de solubilização na resistência à corrosão, foi alcançado com a fixação dos restantes parâmetros. Assim, as amostras selecionadas e sujeitas ao ensaio de corrosão foram a AC, SFI, SH11, SH21, SH31.

A amostra em bruto de fundição foi escolhida para ensaio de corrosão, de forma a avaliar a resistência à corrosão antes e após a realização dos tratamentos térmicos. A escolha da amostra SFI tornou possível a comparação do ciclo térmico já implementado pela FAL com os tratamentos térmicos realizados na mufla laboratorial. Por fim, as amostras SH11, SH21 e SH31 foram sujeitas ao ensaio por apresentaram o menor tempo de solubilização (1 hora).

A norma supracitada expõe seis métodos para o estudo da resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex. O método inicialmente escolhido foi o método E (ensaio de temperatura crítica de picada em aços inoxidáveis). Após a execução deste ensaio, determinar-se-ia a temperatura crítica de picada de cada amostra. Temperaturas críticas de picada mais elevadas correspondem a uma resistência à corrosão superior. Desta forma seria possível ordenar as amostras quanto à sua resistência à corrosão. Permitindo assim identificar qual o tratamento térmico mais eficiente quando se pretende aumentar resistência à corrosão da liga ASTM A890 3A. Como a realização do método E não foi possível, executou-se o método A. O método A consiste no teste por picada utilizando uma solução de cloreto de ferro. Este método permite determinar a resistência à corrosão por picada dos aços inoxidáveis quando expostos a um meio agressivo. Neste caso, a temperatura escolhida para o ensaio foi de 50 ºC. Esta escolha teve como base a temperatura em que a liga de estudo desempenha em serviço. Na Figura 16 está apresentado um esquema ilustrativo do ensaio descrito pela norma ASTM G48-03, método A.

Cada CP que foi sujeito a um tratamento térmico particular deu origem a duas amostras. Uma das amostras destinou-se a uma análise microestrutural e quantificação fásica, a outra foi submetida a um ensaio de corrosão. A adoção desta prática permitiu estudar a resistência à corrosão de um determinado tratamento térmico e, posteriormente,

relacionar esse resultado com a microestrutura que sofreu esse mesmo tratamento térmico. As amostras que foram submetidas aos ensaios de corrosão com geometria dum prisma retangular com um comprimento de 50 mm, largura de 25 mm e uma altura de 5 mm.

Para que todos os CP apresentassem as mesmas dimensões, estes foram maquinados. O processo de maquinagem garantiu um acabamento superficial idêntico em todas as amostras.

As amostras foram previamente pesadas para se determinar a sua massa inicial. De seguida foram colocadas num suporte de vidro e imersas na solução de cloreto de ferro a 50 ± 1 ºC ao longo de 72 horas. O passo seguinte consistiu em retirar as amostras da solução e sujeitá-las a uma limpeza por ultrassons para remover produtos resultantes da corrosão. Finalmente, as amostras foram enxaguadas com água e etanol. Após a condução dos ensaios de corrosão, as amostras foram pesadas novamente para se determinar a perda de massa. Por último, os CP foram alvo de uma inspeção com recurso a uma lupa com uma ampliação de 20x.

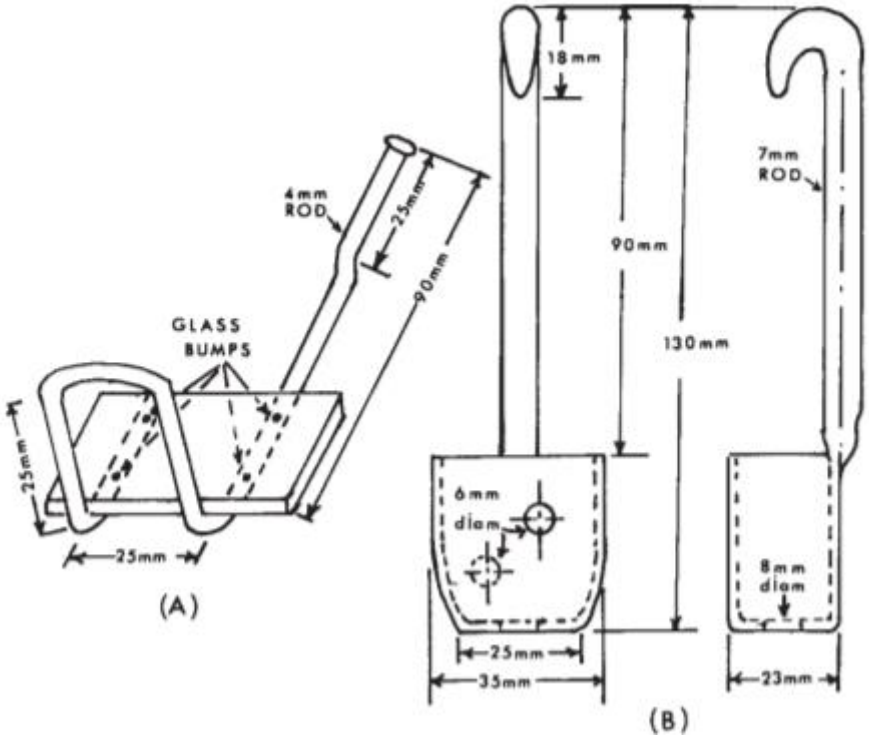


Figura 16 - Esquema Ilustrativo do Ensaio de Corrosão da Norma G48 - 03 (retirado de [25]).

(página em branco intencionalmente)

4. Apresentação e Discussão de Resultados

Nesta secção serão apresentados os resultados bem como a discussão dos mesmos.

4.1. Elaboração dos banhos e corpos de prova

O processamento da liga ASTM A890 3A praticado pela Empresa em questão é um processo fiável. As etapas que envolvem o processamento estão bem estruturadas e implementadas.

Na elaboração de um banho metálico, a primeira etapa a ter em conta, passa pela seleção da matéria prima. No caso de estudo em concreto, a matéria prima utilizada foi sucata de aço inoxidável duplex. A sucata é proveniente do mesmo fornecedor, o que permite a realização do carregamento e correção da composição do banho seja realizado de uma forma simplificada. Por exemplo, apesar da volatilidade do azoto, a adição de crómio azotado revelou ser uma prática eficaz quando se pretende introduzir azoto na liga em questão. Assim, é possível garantir que a composição química da liga ASTM A890 3A, se encontra dentro dos intervalos recomendados pela norma.

A desoxigenação com alumínio de alta pureza contribui para a produção de peças e CP com porosidade residual e reduzida presença de inclusões não metálicas. Nos campos analisados, na Figura 17 inclusive, é possível observar a ausência de porosidade e inclusões na microestrutura. Contudo, é sempre importante caracterizar as inclusões que foram identificadas ao longo do trabalho. A caracterização destas partículas deveria ter sido realizada com recurso a um SEM (*Scanning electron microscope*) em que estaria acoplado um EDX (*Energy dispersive X-ray analysis*). Todavia, não foi possível recorrer a um equipamento do género devido à situação pandémica que vivemos.

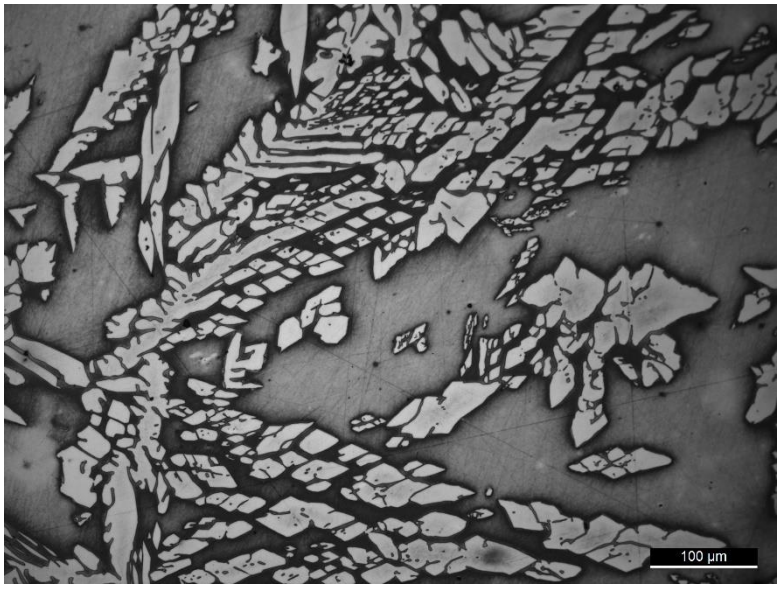


Figura 17 - Microestrutura da amostra AC (ampliação 200X).

Variáveis como o sobreaquecimento e o aquecimento da colher de vazamento contribuem para que a temperatura de vazamento seja idêntica entre vazamentos.

O vazamento é realizado com uma colher de vazamento pelo fundo (*Bottom pour ladle*). Este tipo de colher permite um elevado controlo do caudal do banho, promovendo um fluxo com pouca turbulência, minimizando assim a incorporação de oxigénio no banho. Estes fatores contribuem para que as peças apresentem porosidade residual e evitam o aparecimento de microrrechupes.

Após o controlo das etapas anteriormente referidas, foi necessário conhecer as composições químicas de todas as fusões realizadas (Tabela 6). Por comparação das composições químicas, foi possível verificar que as três fusões eram similares. Assim, foi exequível garantir que as ligeiras diferenças nas composições químicas não influenciaram os resultados evidenciados nas secções seguintes.

4.2. Análise Microestrutural

A verificação da fase sigma seguiu os itens da norma ASTM A923 – 03. Da observação de todos os CP, constatou-se que nenhuma microestrutura revelou a fase sigma, nem mesmo na condição de bruto de fundição. Desta forma, todas as estruturas foram classificadas como *Estruturas Não Afetadas*.

A análise microestrutural evidenciou variações na gama de cinzentos, como podemos verificar nas Figuras presentes nesta secção. Este fenómeno advém dos diferentes intervalos de tempo de exposição dos CP ao ataque eletrolítico. Períodos de ataque mais extensos traduzem-se num maior escurecimento das microestruturas.

As inclusões e a porosidade presentes nas microestruturas não foram alvo de um estudo detalhado. Assim sendo, não se efetuou a visualização destes defeitos sem a contrastação providenciada pelo ataque eletroquímico.

Na Figura 18 está representada a microestrutura em bruto de fundição (amostra AC). Nesta, é possível identificar uma estrutura dendrítica, característica de peças obtidas por fundição e não tratadas termicamente. As fases presentes nesta amostra são a ferrite (matriz cinzento escuro) e austenite (fase cinzenta clara). As partículas de austenite da amostra em bruto de fundição apresentam um formato anguloso e grosseiro. O arrefecimento do metal após vazamento é lento. Leis de arrefecimento lentas, principalmente a temperaturas abaixo do 1050 ºC, favorecem a precipitação de fases indesejadas. A ausência da fase sigma na condição *as cast* destaca a importância da incorporação de azoto na composição química. O azoto tem um efeito retardante na formação de fases prejudiciais. Desta forma, a velocidade de formação de fases indesejadas é mais lenta do que a lei de arrefecimento. Em suma, graças a este elemento, não há precipitação de fases prejudiciais [2, 4].

A microestrutura da amostra SFI está apresentada na Figura 19. Quando comparado com a amostra AC, é possível observar que a fase austenítica apresenta um maior arredondamento; as ilhas de austenite apresentam menor dimensão; a estrutura dendrítica não foi eliminada.

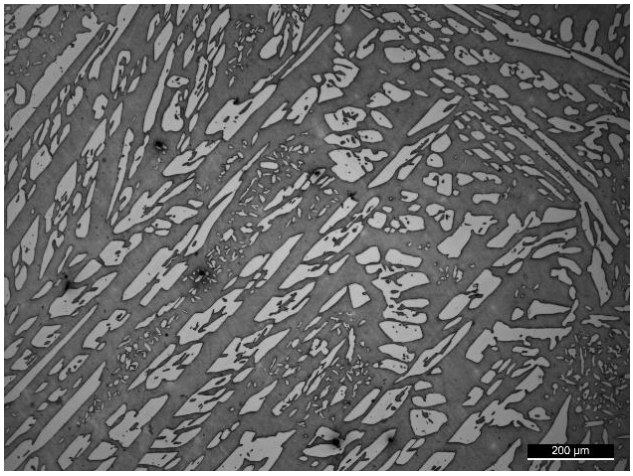


Figura 19 - Microestrutura da amostra AC.

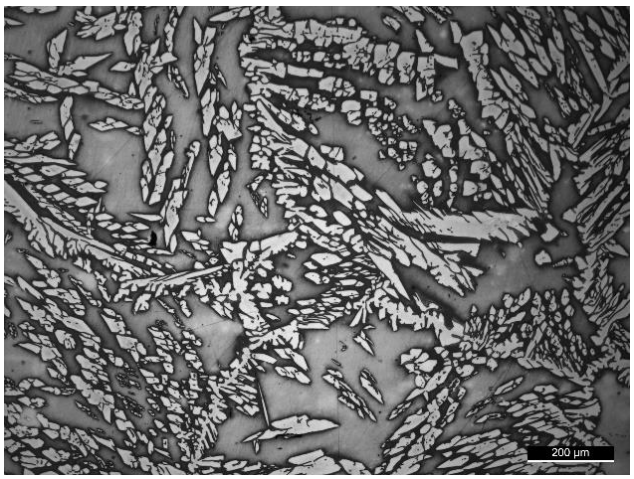


Figura 18 - Microestrutura da amostra SFI.

As Figuras 20, 21 e 22 correspondem às amostras submetidas a uma solubilização a 1070 ºC com arrefecimento em água, com diferentes durações de estágio, cujo valor foi de, respetivamente, 1 hora (amostra SH11), 2 horas (amostra SH12) e de 3 horas (amostra SH13). Nas três amostras apenas estão presentes uma matriz ferrítica e partículas de austenite.

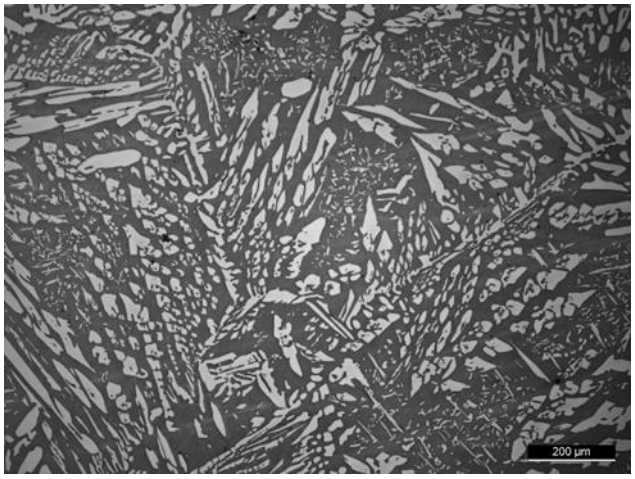


Figura 20 - Microestrutura da amostra SH11.

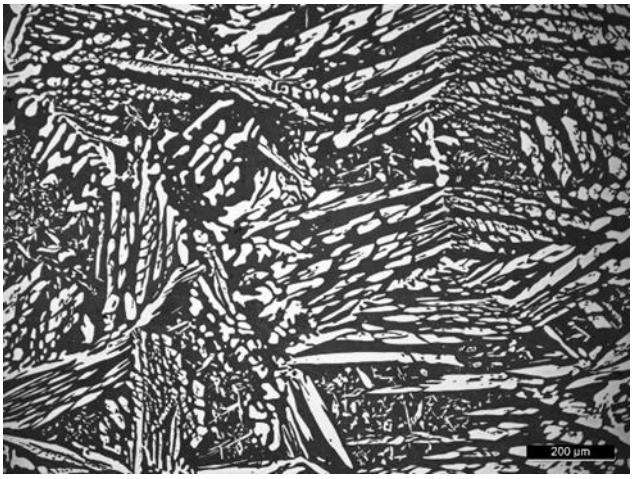


Figura 21 – Microestrutura da amostra SH12.

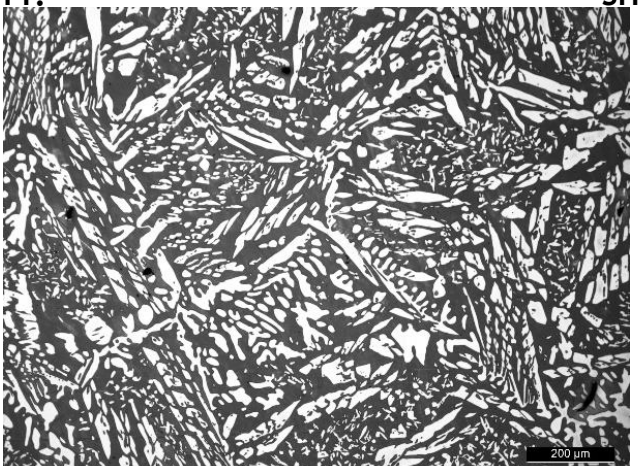


Figura 22 – Microestrutura da amostra SH13.

Foi possível identificar porosidade residual e reduzido número de inclusões presentes nas três microestruturas. Para exemplificar a morfologia das inclusões presentes nas amostras, na Figura 23 está assinalada uma inclusão observada na amostra SH12. A estrutura dendrítica não foi dissolvida nas amostras que sofreram uma solubilização a 1070 ºC.

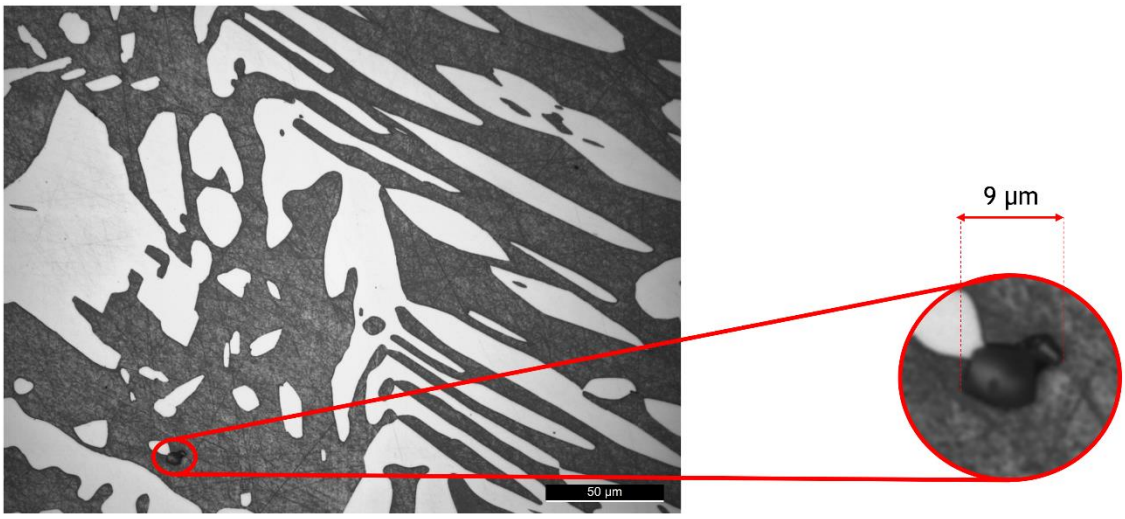


Figura 23 – Inclusão identificada na microestrutura da amostra SH12.

Para estudar o efeito da duração do estágio na microestrutura final, efetuou-se a análise e comparação das três amostras. Após a realização da análise, foi possível observar que as microestruturas são similares. A ligeira diferença entre as microestruturas reside no arredondamento das partículas de austenite. O arredondamento foi tanto maior quanto mais longo for o estágio de solubilização. Em determinadas zonas da amostra SH13 estava presente uma estrutura globular. Desta forma, é possível inferir que o aumento da duração do estágio de solubilização não desencadeia alterações assinaláveis. A estrutura dendrítica prevaleceu nestas microestruturas porque a austenite não se dissolveu totalmente na ferrite.

Comparando-se a Figura 18 com as Figuras 20, 21 e 22, foi possível percecionar que as microestruturas solubilizadas a 1070 ºC são mais finas do que a microestrutura em bruto de fundição.

As Figuras 24, 25 e 26 representam as microestruturas das amostras sujeitas uma temperatura de solubilização de 1120 ºC e um arrefecimento em água, novamente com tempos de duração de estágio de 1, 2, e 3 horas, respetivamente. Neste conjunto de amostras podemos observar a escassa presença de poros e inclusões. Um exemplo representativo da porosidade que foi observada nas amostras está assinalada na Figura 27.

A estrutura dendrítica presente nas microestruturas das amostras SH21, SH22 e SH23 foi parcialmente eliminada. O efeito da duração do estágio promoveu alterações microestruturais semelhantes às das amostras tratadas a 1070 ºC e arrefecidas no mesmo meio. A alteração mais relevante foi a globulização da austenite. A globulização da austenite foi estimulada com o aumento da duração do estágio de solubilização. Quando se efetuou uma comparação deste conjunto de amostras com a amostra AC, verificou-se

a fragmentação das ilhas de austenite. Essa fragmentação levou a uma redução de tamanho das partículas de austenite.

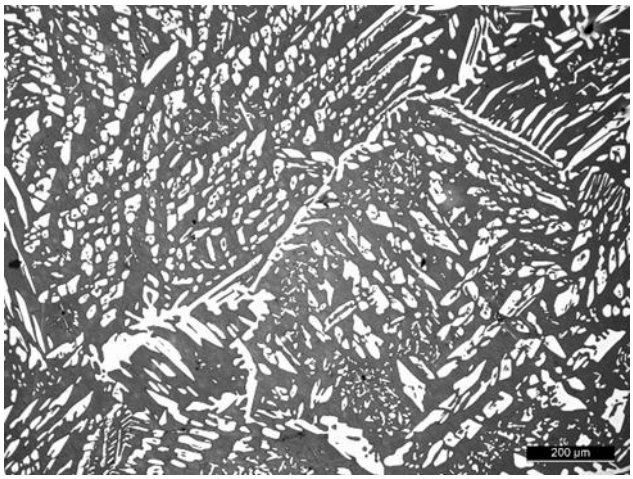


Figura 24 - Microestrutura da amostra SH21.

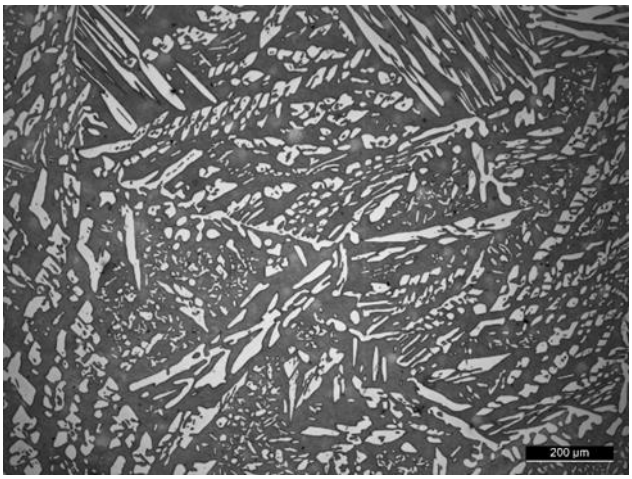


Figura 25 - Microestrutura da amostra SH22.

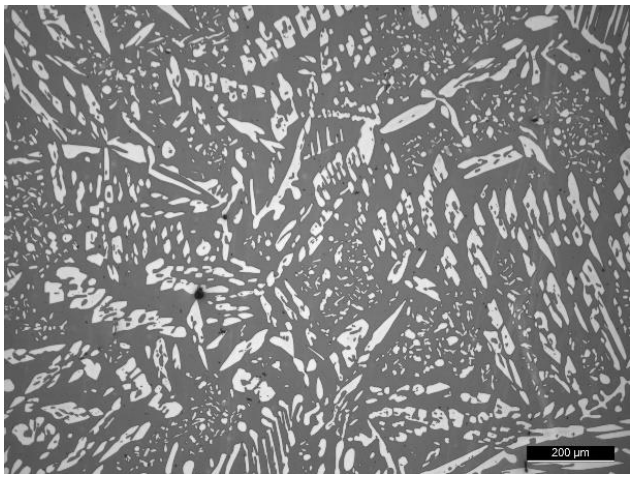


Figura 26 - Microestrutura da amostra SH23.

As microestruturas das amostras SH21, SH22 e SH23 são semelhantes. A influência da duração do estágio não originou modificações significativas na microestrutura final.

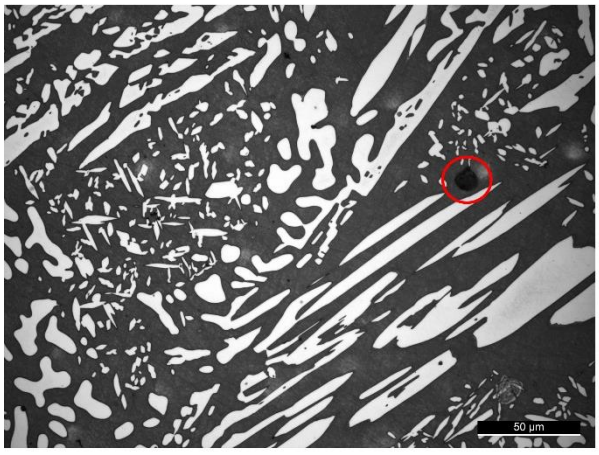


Figura 27 - Exemplo de porosidade presente na amostra SH22.

As microestruturas das amostras cuja temperatura de solubilização foi de 1170 ºC e arrefecidas em água estão presentes nas Figuras 28, 29 e 30. A porosidade e inclusões estavam presentes em reduzido número neste conjunto de amostras. Os defeitos enunciados são provenientes do processo de fundição, pelo que não são afetados pelo tratamento térmico. Os ciclos térmicos efetuados com uma temperatura de solubilização a 1170 ºC foram, provavelmente, mais eficazes na eliminação da estrutura dendrítica do que os tratamentos térmicos previamente enunciados. Observando as microestruturas das três amostras em questão, identificou-se uma elevada globulização da fase austenítica. Uma comparação expedita das amostras SH31, SH32, SH33 com a amostra AC, revelou uma franca fragmentação da austenite. Tendo em conta apenas as amostras tratadas a 1170 ºC, é possível afirmar que houve uma pequena influência da duração do estágio na microestrutura final.

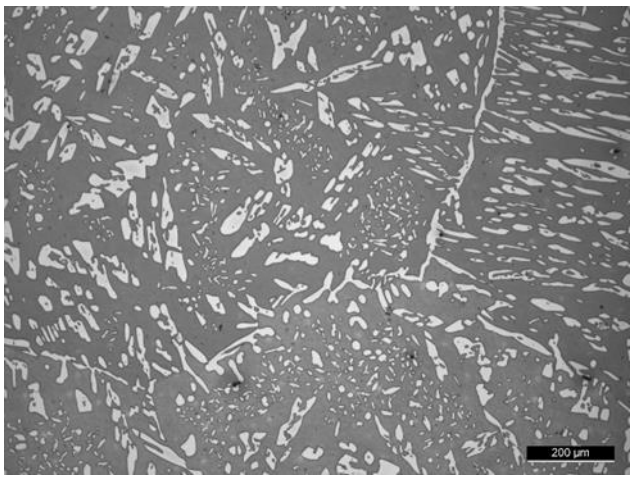


Figura 28 - Microestrutura da amostra SH31.

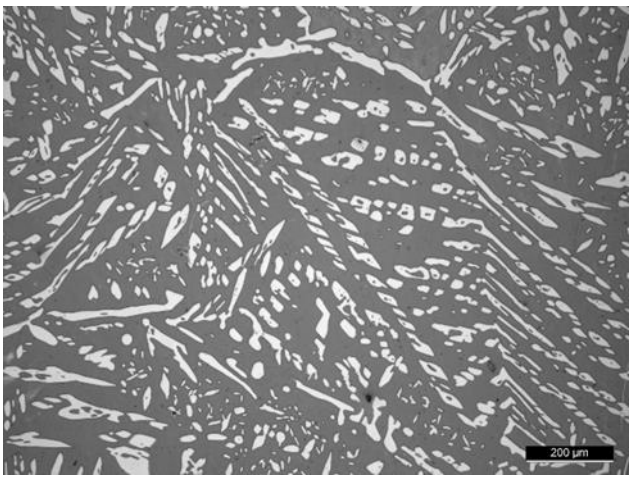


Figura 29 - Microestrutura da amostra SH32.

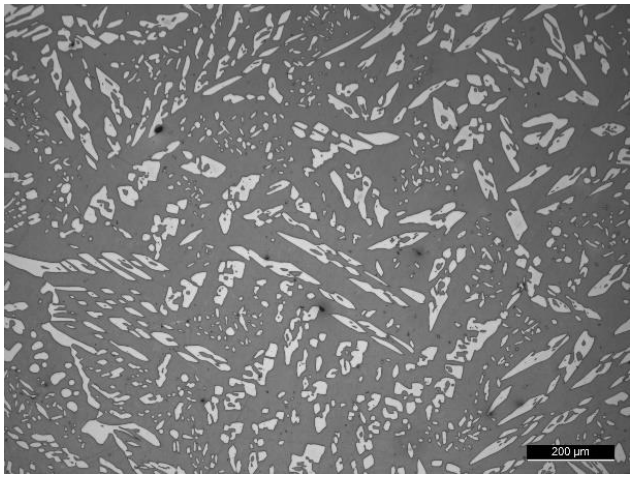


Figura 30 - Microestrutura da amostra SH33.

O último conjunto de microestruturas está presente nas Figuras 31, 32 e 33. Estas sofreram uma solubilização a 1120 ºC e, posteriormente, um arrefecimento ao ar forçado. As microestruturas apresentam alguns defeitos (porosidade e inclusões) decorrentes do processo de fundição. Os tratamentos térmicos realizados nas amostras em questão dissolveram mais eficazmente a estrutura dendrítica do que as solubilizações realizadas a 1070 ºC. As alterações que a austenite sofreu são semelhantes às alterações visualizadas nas restantes amostras solubilizadas. As alterações correspondem à redução de tamanho das ilhas de austenite e ainda a sua globulização. As três microestruturas apresentadas abaixo são análogas, pelo que é possível afirmar que a duração de estágio utilizadas promovem pequenas alterações na microestrutura final.

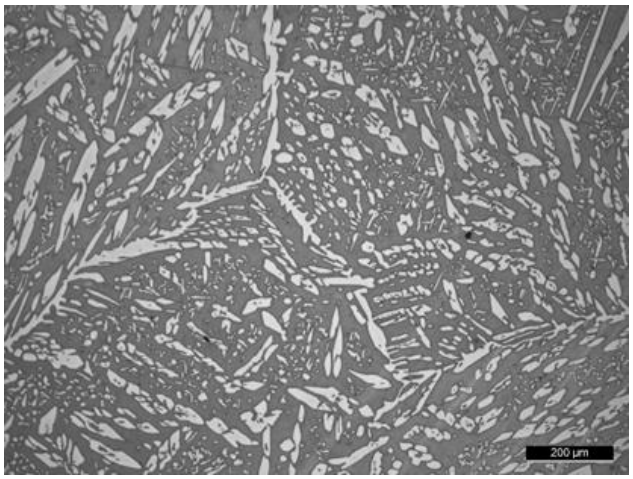


Figura 32 - Microestrutura da amostra SA21.

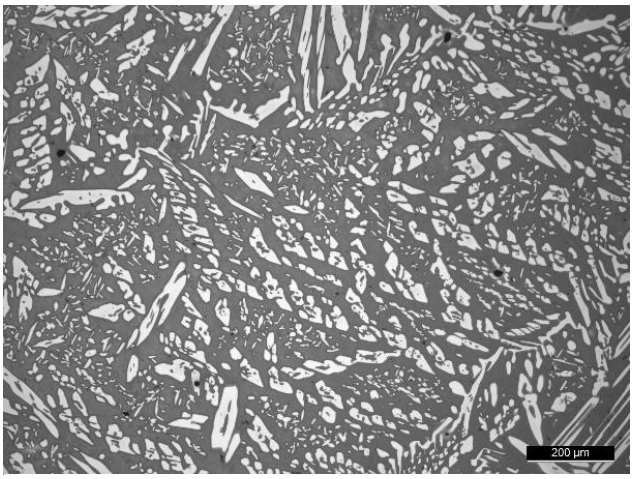


Figura 31 - Microestrutura da amostra SA22.

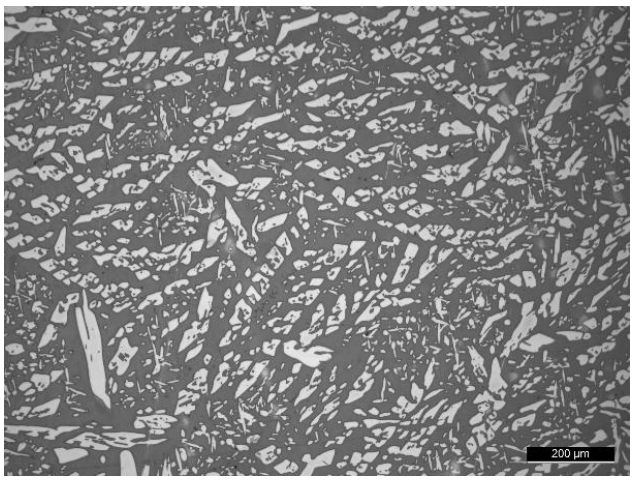


Figura 33 - Microestrutura da amostra SH23.

De forma a estudar a influência da temperatura de solubilização na microestrutura final, efetuou-se um estudo das microestruturas das amostras AC, SH11, SH21 e SH31. Este estudo foi possível pois os ciclos térmicos tiveram em comum a duração do estágio (1 hora) e o meio de arrefecimento (água). Comparando as microestruturas, é possível verificar a existência de alterações significativas. Há medida que a temperatura de solubilização aumenta, as partículas de austenite sofrem um arredondamento até adquirirem uma forma esférica; as ilhas de austenite sofrem fragmentações, levando à redução de

tamanho destas; verifica-se um aumento da fração de ferrite. Estas alterações podem ser comprovadas através da comparação entre as Figuras 18, 20, 24 e 28. O aumento da fração de ferrite será abordado com maior detalhe na secção seguinte. A análise das microestruturas revelou que a influência da temperatura de solubilização é muito superior quando comparada com a influência da duração do estágio.

A influência do meio de arrefecimento na microestrutura final foi estudada com a análise das microestruturas das amostras SH21 e SA21. Estas microestruturas estão representadas nas Figuras 34 e 35. É possível observar que ambas as microestruturas são idênticas. Desta forma, constata-se que o meio de arrefecimento não implica alterações significativas na microestrutura final.

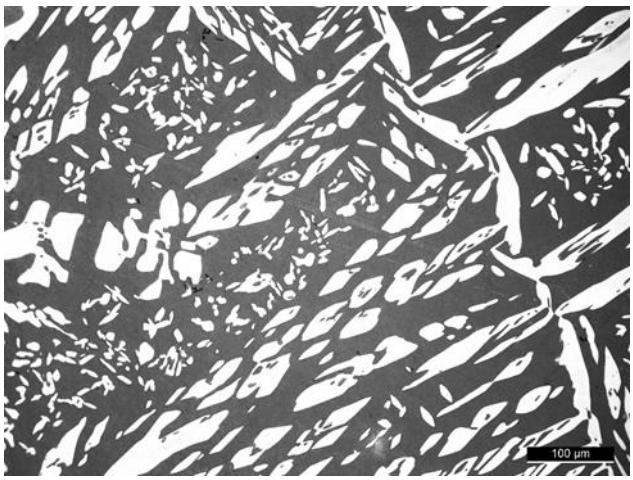


Figura 34 - Microestrutura da amostra SH21.

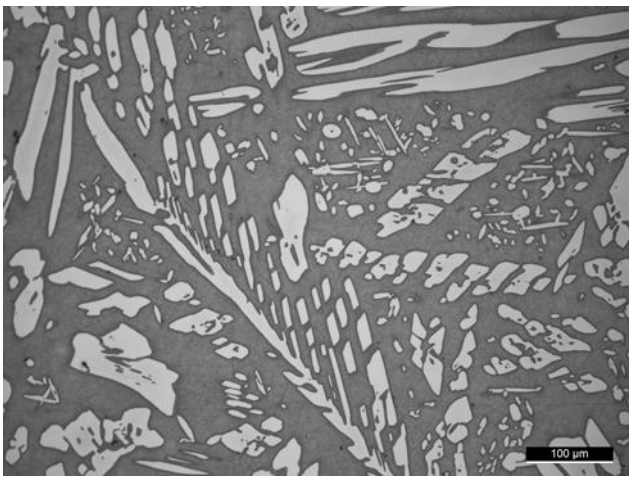


Figura 35 - Microestrutura da amostra SA21.

As alterações que as microestruturas sofreram mediante o tratamento térmico conduzido são explicadas pela ocorrência de um fenómeno. O fenómeno corresponde à transformação da austenite em ferrite que ocorre através da difusão dos diferentes elementos químicos. Esta transformação necessita de energia, na forma de calor, e de tempo [1].

Quanto maior a temperatura, maior é a cinética da transformação observada. Explicando a elevada influência da temperatura na microestrutura final.

A globulização é um processo lento, assim como a transformação da austenite em ferrite. As durações de estágio utilizadas permitiram averiguar que estágios com durações até 3 horas, para uma espessura de 25 mm, desencadeiam reduzidas alterações microestruturais. Desta forma, estágios com durações de 1 horas são mais interessantes do ponto de vista industrial.

O meio de arrefecimento não influenciou significativamente a microestrutura final, pois as leis de arrefecimento e o tempo disponível foram semelhantes para as amostras SH21 e SA21.

Todos os tratamentos térmicos efetuados foram capazes de evitar a formação de fases prejudiciais. Contudo, nem todos os ciclos térmicos foram eficazes na eliminação da estrutura dendrítica.

Quando se pretende implementar um tratamento térmico, é necessário ter em conta o aspeto económico. Deve-se privilegiar a execução de solubilizações cuja temperatura é a mais baixa possível e a duração de estágio mais curta. A adoção deste conceito permite a redução de custos em energia. Estas considerações têm apenas em conta as microestruturas.

Com todos estes aspetos em mente, o ciclo térmico mais adequado é aquele cuja solubilização foi realizada a 1070 ºC, por um período de 1 hora e utilizada a água como meio de arrefecimento. Contudo, não deve ser feita uma análise simplista. A escolha do tratamento térmico mais adequado deve tomar em consideração os resultados a seguir apresentados, de modo a ser uma escolha devidamente fundamentada.

4.3. Quantificação fásica

A fração de ferrite obtida e respetivo desvio padrão de cada amostra está presente na Tabela 9.

Tabela 9 - Valor médio de %Ferrite e respetivo desvio padrão de todas as amostras. A previsão de %Ferrite por Schoefer está presente para comparação.

Condição	*% Ferrite*		*Previsão % Ferrite por Schoefer*
	Média	**Desvio padrão**	
AC	62,2	3,2	57
SFI	63,5	2,1	55
SH11	62,6	2,2	57
SH12	61,8	1,7	57
SH13	63,3	1,7	57
SH21	67,1	1,7	57
SH22	66,0	1,8	57
SH23	71,1	1,3	63
SH31	76,5	1,6	63
SH32	73,6	1,3	63
SH33	76,2	1,4	63
SA21	68,3	2,1	63
SA22	69,3	1,9	63
SA23	69,2	2,0	63

A título de exemplo, a amostra SH12 apresentou uma fração de 62 % de ferrite, ao passo que a previsão com recurso ao diagrama foi de 55 % de ferrite. O desvio entre o valor previsto e o valor real foi de 7 %. A utilização do diagrama de *Schoefer* para prever a

fração de ferrite não é exata. Contudo, é uma ferramenta útil para se prever a %Ferrite em ligas AID, ainda que esteja um erro associado a essa previsão.

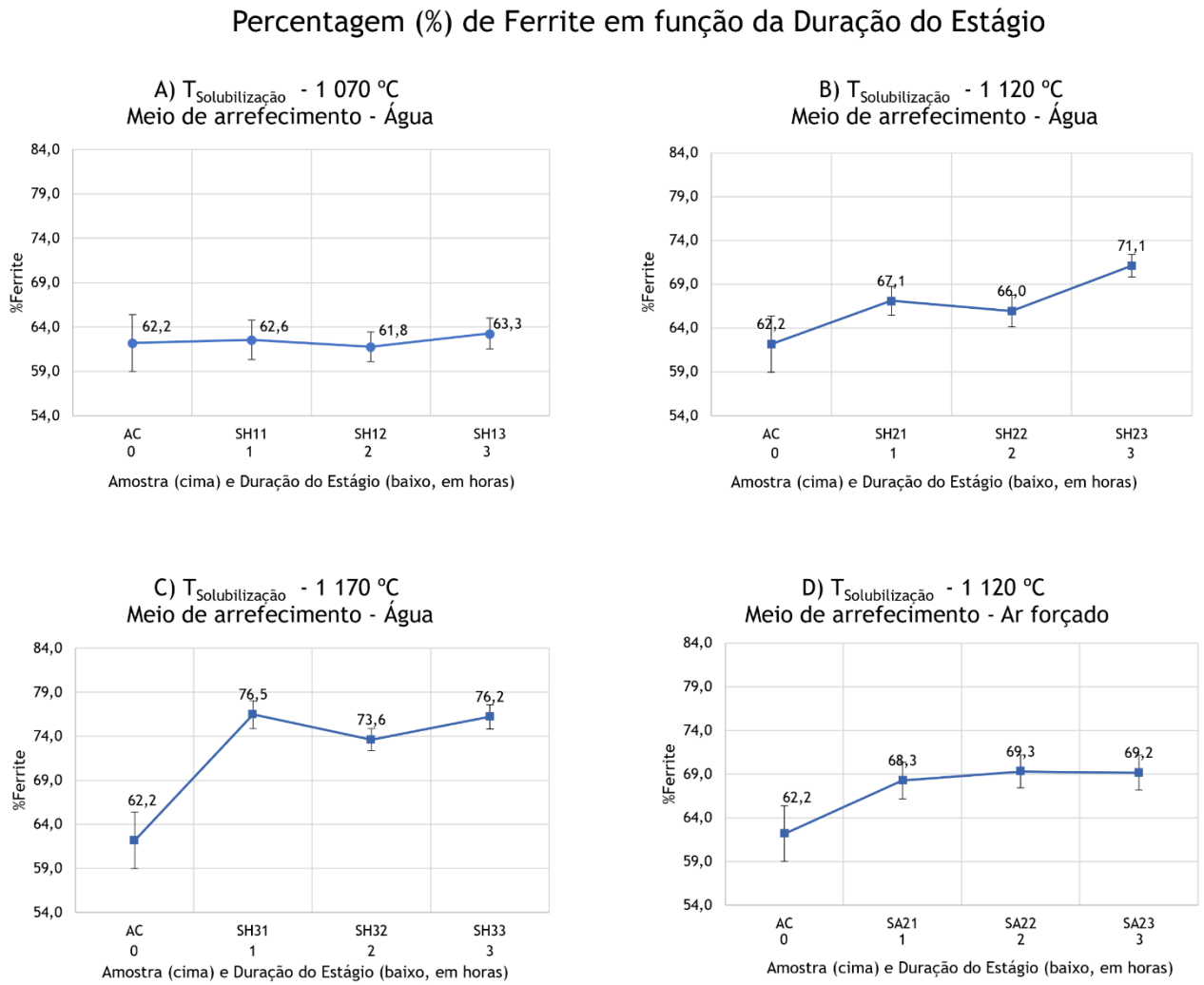


Figura 36 - Gráficos de %Ferrite em função da duração do estágio.

A influência da duração do estágio de solubilização na fração de ferrite foi estudada com o auxílio da fixação das restantes variáveis dos ciclos térmicos. Os parâmetros fixos em todos os gráficos (Figura 36) foram a temperatura de solubilização e o meio de arrefecimento. Os gráficos resultantes são do tipo *%Ferrite versus Duração do Estágio*. A fração de ferrite da amostra AC está presente em todos os gráficos. Tal facto, permite realizar as comparações necessárias com as restantes amostras tratadas termicamente.

Segundo a Figura 36 A), é possível observar que não houve alterações significativas da fração de ferrite entre a amostra AC e a amostra SH11. Foi também possível verificar que a fração de ferrite entre as restantes amostras sofreu apenas pequenas variações.

Na Figura 36 B), observou-se um aumento da fração de ferrite de, aproximadamente, 5% quando ser compara a amostra AC com SH21. A fração de ferrite diminuiu ligeiramente na amostra que sofreu uma solubilização de 2 horas. Comparando as amostras SH22 e SH23, verificou-se a um aumento da fração de ferrite na ordem dos 5 valores percentuais.

Por referência à Figura 36 C), verificou-se um aumento assinalável da fração de ferrite entre as amostras AC e SH31, na ordem dos 13 %. Entre amostra SH21 e SH22, observou-se uma diminuição da %Ferrite. Por último, na amostra SH23, a fração de ferrite foi de 76,2%, confirmando que a fração de ferrite aumentou novamente.

Na figura Figura 36 D) assistiu-se a um aumento de 6,1 % da fração de ferrite entre a amostra AC e SA21. Contudo, houve a manutenção da %Ferrite nas amostras cuja duração do estágio foi superior.

Após a análise da Figura 36, constatou-se que diferentes durações de estágio não desencadeiam variações significativas na fração de ferrite final. Observou-se um comportamento semelhante quando foi estudada a influência da duração do estágio na microestrutura final.

A amostra SFI foi tratada termicamente num forno industrial e os parâmetros do tratamento térmico a que foi sujeita são distintos das restantes amostras. Desta forma, a fração de ferrite da amostra SFI não está apresentada na Figura 36. No entanto, a fração de ferrite desta amostra pode ser confrontada com a amostra AC. É necessário ter em consideração que a %Ferrite da amostra SFI de 63,5 % e a fração de ferrite da amostra AC de 62,2%. Foi possível assistir-se a um aumento de 1,3 % da fração de ferrite após a realização do tratamento térmico industrial.

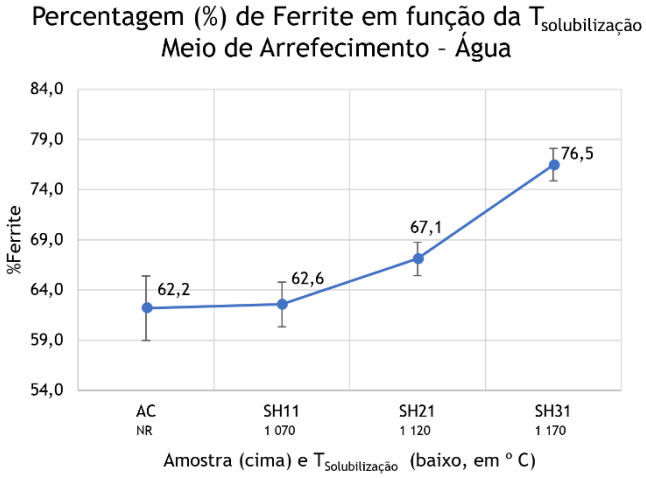


Figura 37 - Gráfico de %Ferrite em função da Temperatura de Solubilização.

Na Figura 37 está evidenciada a influência da temperatura de solubilização na variação da fração de ferrite. O meio de arrefecimento utilizado para temperar as amostras foi a água. A duração do estágio de solubilização das três amostras tratadas termicamente corresponde a uma hora. Não houve um aumento significativo da fração de ferrite entre a amostra AC e SH11. Contudo, a fração de ferrite tende a aumentar com o aumento da temperatura de solubilização. O aumento da %Ferrite entre as amostras SH11 e SH21 foi de 4,5 %, A variação da fração de ferrite entre a amostra SH21 e a amostra SH31 é maior e tem como valor 9,4 %. O aumento da fração de ferrite é cada vez mais acentuado há

medida que a temperatura de solubilização aumenta. Estes resultados estão de acordo com a bibliografia, ou seja, quando a temperatura de solubilização aumenta, a fração de ferrite aumenta. Quando a temperatura de solubilização é próxima dos 1200 ºC, assiste-se a um aumento excessivo da %Ferrite [20].

A influência da temperatura de solubilização na fração de ferrite é semelhante com a influência deste parâmetro na microestrutura final. O aumento da temperatura de solubilização promove alterações significativas na microestrutura e um aumento da fração de ferrite.

A influência do meio de arrefecimento na fração de ferrite pode perspetivar-se ao comparar as amostras SH21 e SA21. Para que esta comparação seja eficaz, a temperatura e duração do estágio de solubilização foram iguais para as duas amostras. O gráfico resultante foi um gráfico *%Ferrite versus Meio de Arrefecimento* da Figura 38, possível observar que a amostra SH21 apresenta uma %Ferrite de 67,1 %. A amostra SA21 exibe uma fração de ferrite ligeira, mas insignificantemente superior, correspondendo a 68,3 %. Os valores são similares, pelo que se pode afirmar que o meio de arrefecimento não desencadeia alterações significativas na fração de ferrite.

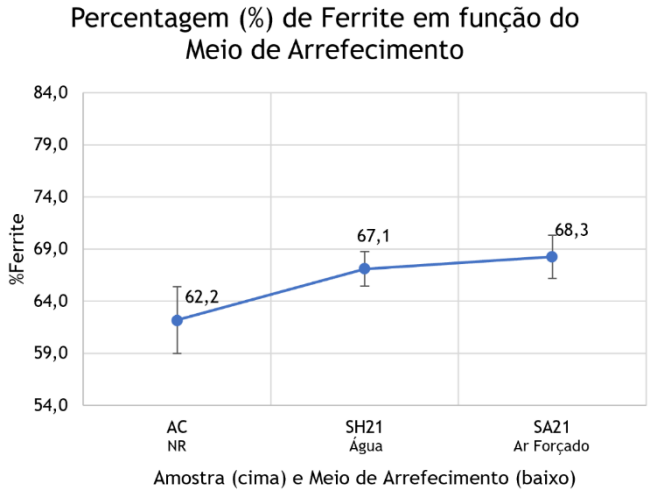


Figura 38 - Gráfico de %Ferrite em função do meio de arrefecimento.

Como referido na secção anterior, a transformação de austenite em ferrite necessita de calor e de tempo para que esta ocorra. O aumento da duração do estágio, na gama de temperaturas utilizadas, não promoveu um aumento significativo da fração de ferrite. A temperatura de solubilização altera a cinética da transformação. Temperaturas de solubilização mais elevadas promovem um aumento da fração de ferrite. Estas condições explicam o facto de as frações de ferrite das amostras SA21 e SH21 serem semelhantes. Estas amostras sofreram um ciclo térmico de igual duração e temperatura de solubilização. Deste modo, a cinética e o tempo disponível foram similares.

Os resultados obtidos pela realização da quantificação fásica, permitem uma seleção do tratamento térmico com base na fração de ferrite final.

A composição química influencia a fração de ferrite presente na microestrutura. A composição química estipulada pelo cliente resulta na produção de uma liga cujas frações de ferrite se encontram fora do intervalo recomendado pela norma.

O tratamento térmico adequado é aquele que origina uma amostra cuja fração de ferrite seja próxima dos 50 %. As frações de ferrite das amostras SH11, SH12 e SH13 são semelhantes e correspondem às frações mais próximas dos 50 %. Desta forma, é possível sugerir que a solubilização a 1070 ºC é a mais indicada para tratar termicamente a liga ASTM A890 3A. A duração do estágio não tem influência significativa na fração de ferrite final. Pelo que, a duração do estágio recomendada é de 1 hora. Como não foi realizado o estudo da influência do meio de arrefecimento em solubilizações realizadas a 1070 ºC, o meio de arrefecimento é a água. Recapitulando, o tratamento térmico mais adequado no ajuste da fração de ferrite é aquele cuja temperatura de solubilização se situa no 1070 ºC, a duração do estágio corresponde a 1 h e um arrefecimento realizado em água.

O tratamento térmico descrito é também suportado pelos resultados provenientes da análise microestrutural.

4.4. Ensaios de Corrosão

Os resultados, até agora apresentados, permitiram inferir que a temperatura de solubilização é a variável que mais alterações desencadeava nas microestruturas. De forma a estudar a influência da temperatura de solubilização na resistência à corrosão, fixaram-se os outros parâmetros. As amostras sujeitas ao ensaio foram aquelas cuja solubilização durou 1 hora e foram, posteriormente, temperadas em água. A escolha destas amostras recaiu no facto de estágios mais longos não modificarem substancialmente as microestruturas. A amostra bruta de fundição foi também sujeita ao ensaio de corrosão de forma a avaliar a resistência à corrosão antes e após a realização dos tratamentos térmicos. Houve também o interesse em comparar o ciclo térmico já implementado pela FAL com os tratamentos térmicos realizados no forno laboratorial. Assim sendo, a amostra SFI foi submetida ao ensaio de corrosão ASTM G48 – 03, método A. Recapitulando, os ensaios de corrosão foram conduzidos nas amostras AC, SFI, SH11, SH21 e SH31.

A Tabela 10 apresenta a perda de massa que as amostras sofreram durante o ensaio de corrosão. Nesta tabela está também presente o critério de aceitação de perda de massa. Este critério dita que as amostras apenas podem perder até 0,0001 g/cm^2 para serem consideradas válidas. Caso esta condição se verifique, a liga vai ter um bom desempenho em trabalho quando exposta a meios ácidos, clorados, marítimos e fortemente oxidantes.

Referindo a Tabela 10, é possível verificar que apenas a amostra SH11 passou no ensaio de corrosão. Como seria de esperar, a amostra AC foi a que apresentou o pior desempenho. A perda de massa da amostra AC foi muito superior quando confrontada com as perdas de massa das restantes amostras. A perda de massa da amostra SFI foi semelhante à perda de massa da amostra SH21.

Tabela 10 – Perda de massa das amostras sujeitas ao ensaio de corrosão ASTM G48 – 03.

Designação da amostra	*Perda de massa (g/cm²)*	*Critério de aceitação de perda de massa (g/cm²)*
AC	0,0984	<0,0001
SFI	0,0064	
SH11	<0,0001	
SH21	0,0065	
SH31	0,0123	

Para se perspetivar a influência da temperatura de solubilização na perda de massa, a Figura 39 apresenta um gráfico do tipo Condição versus Perda de massa. A amostra SFI não está presente no gráfico, visto que as condições do tratamento térmico são totalmente distintas das restantes amostras. É possível verificar uma correlação entre a perda de massa e a temperatura de solubilização. Há medida que a temperatura de solubilização aumenta, a perda de massa foi superior. Esta condição foi verificada nas amostras das amostras SH11, SH21 e SH31.

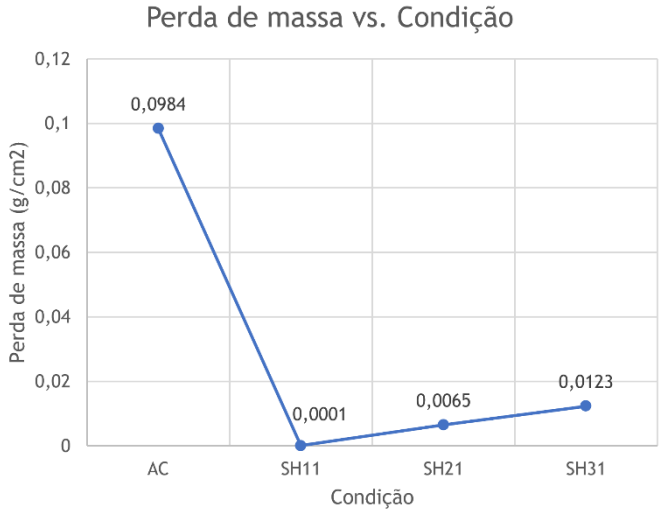


Figura 39 – Gráfico da perda de massa em função da condição da amostra.

As propriedades dos metais são influenciadas pela microestrutura que estes apresentam. A liga em questão não é exceção. Agrupando a perda de massa e a fração de ferrite de cada amostra, é possível compreender a influência da microestrutura na resistência à corrosão.

Relembrando o que já fora mencionado na Secção 2 – Síntese Bibliográfica, a ferrite, por vezes, é a fase com menor resistência à corrosão. Nesses casos, microestruturas com maior %Ferrite traduzem-se em materiais com menor resistência à corrosão. Este facto foi observado nas amostras solubilizadas no forno laboratorial, conforme demonstrado na Tabela 11. Nesta tabela estão presentes a condição de cada amostra e a respetiva percentagem de ferrite e perda de massa.

Com recurso a um SEM em que neste estaria acoplado um EDX, seria possível determinar a composição química das fases ferrítica e austenítica. Após a determinação da composição, verificar-se-ia se o PREN da austenite apresentava um valor superior ao PREN da ferrite.

Tabela 11 – Percentagem de ferrite e respetiva perda de massa das amostras.

Designação da amostra	*Percentagem de ferrite*	*Perda de massa (g/cm²)*
AC	62,2	0,0984
SH11	62,6	<0,0001
SH21	67,1	0,0065
SH31	76,5	0,0123

Nas amostras solubilizadas observou-se que o aumento da fração de ferrite levou a uma perda de massa superior. No entanto, tal facto não explica as diferentes perdas de massa, entre as amostras AC e SH11, apesar de apresentarem frações de ferrite idênticas. Uma possível justificação assenta na repartição dos elementos alfagéneos e dos elementos gamagéneos nas fases presentes na microestrutura [11].

A difusão dos elementos químicos necessita de tempo para que ocorra. No arrefecimento, após vazamento, não há tempo suficiente para que os elementos alfagéneos se concentrem na ferrite. O tempo disponível também não permite a difusão completa dos elementos gamagéneos na austenite. Assim, a ferrite e austenite após vazamento não se encontravam estabilizadas. Isto explica a elevada perda de massa da amostra AC.

Compreende-se que deste modo, a solubilização serve para estabilizar a microestrutura. A estabilização da microestrutura é alcançada com a difusão completa dos elementos alfagéneos na ferrite e a difusão dos elementos gamagéneos na austenite. Após tratamento térmico, as perdas de massa do material foram significativamente menores [11].

É possível inferir que a perda de massa das amostras depende do equilíbrio entre a %Ferrite presente nas amostras e o tempo disponível para que a difusão ocorra. O tratamento térmico mais eficaz em elevar a resistência à corrosão da liga ASTM A890 3A foi a solubilização realizada a 1070 ºC, com um estágio de uma hora e um arrefecimento em água. Este tratamento térmico é o mais indicado para peças com espessuras até 25 mm. Para peças com espessuras superiores seria necessário verificar se o ciclo térmico continuaria a ser o mais adequado.

No Anexo B estão apresentadas fotos do aspeto dos CP após a realização dos ensaios de corrosão.

O acabamento superficial do material foi um aspeto importante a ter em conta [20]. Desta forma, na preparação das amostras houve a preocupação de produzir CP com o mesmo acabamento superficial.

Apenas foi realizado um ensaio de corrosão para cada amostra. Contudo, a norma recomenda a condução de, pelo menos, 3 ensaios por cada amostra. Desta forma seria possível validar os resultados apresentados nesta secção. A realização de ensaios de corrosão nas 14 amostras permitiria analisar a influência de outros parâmetros do tratamento térmico na resistência à corrosão.

5.Conclusões

Efetuando uma compilação da informação obtida durante a realização do trabalho e atentando os objetivos propostos, é possível deduzir diversas conclusões.

1. O processamento da liga ASTM A890 3A realizado pela FAL está bem implementado, ou seja, há um encadeamento lógico das diferentes etapas, levando a produção de um material são. Todas as amostras apresentavam porosidade residual e reduzido número de inclusões.
2. Todos os ciclos térmicos realizados foram capazes de afetar a estrutura dendrítica formada durante o arrefecimento após vazamento.
3. O estudo dos três parâmetros do recozimento de solubilização revelou que a temperatura de solubilização desencadeou alterações microestruturas mais assinaláveis.
4. O aumento da temperatura de solubilização promove o arredondamento da austenite e instiga a fragmentação das partículas de austenite.
5. O diagrama de Schoefer é uma ferramenta útil quando se pretender prever a fração de ferrite em ligas AID. Contudo, a previsão tem erro associado.
6. A composição química especificada pelo cliente promove frações de ferrite superiores ao recomendado. A composição química de ser ajustada para se alcançar uma proporção fásica de 50-50 (ferrite-austenite).
7. A duração do estágio de solubilização e o meio de arrefecimento não promovem variações significativas na fração de ferrite final.
8. O aumento da temperatura de solubilização promove o aumento da fração de ferrite.
9. O ensaio de corrosão ASTM G48 – 03, método A revelou ser um ensaio adequado quando se pretender determinar a resistência à corrosão da liga ASTM A890 3A.
10. O tratamento térmico mais adequado para se empregar na liga ASTM A890 3A consiste numa temperatura de solubilização de 1070 ºC, duração de estágio de 1 hora e um arrefecimento em água. O tratamento térmico empregue pela Empresa deve ser revisto.
11. A realização da Dissertação em ambiente industrial revelou ser uma experiência única, principalmente, nas relações interpessoais e no contacto com o ambiente empresarial.

(página em branco intencionalmente)

6. Sugestões para trabalhos futuros

1. Ajuste da composição química que a FAL emprega de forma a obter frações de ferrite e austenite numa proporção 50-50 e, posteriormente, avaliar a resistência à corrosão desse material.
2. Avaliar o efeito de espessuras maiores na realização do tratamento térmico.
3. Realizar solubilizações a 1070 ºC em que o meio de arrefecimento utilizado seja o ar forçado.
4. Realizar maior número de ensaios de corrosão.

(página em branco intencionalmente)

Referências

[1] – Davis, J. R. (Ed.). (1994). *Stainless steels*. ASM international. ISBN: 978-0-87170-503-7

[2] – International Molybdenum Association. (2014). Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels. *London, UK*. ISBN 978-1-907470-09-7

[3] – Krauss, G. (2015). *Steels: processing, structure, and performance*. ASM International. ISBN: 978-1627080835

[4] – Cunat, P. J. (2004). Alloying elements in stainless steel and other chromium-containing alloys. *ICDA, Paris*.

[5] – Bringas, J. E. (2016). Handbook of comparative world steel standards. ASTM. ISBN: 978-0803170773

[6] – de Lima, H. M. L. F., Tavares, S. S. M., Martins, M., & Araújo, W. S. (2019). The effect of copper addition on the corrosion resistance of cast duplex stainless steel. *Journal of Materials Research and Technology*, *8*(2), 2107-2119.

[7] – Tuthill, A. H., & Castillo, A. P. (1999). Selecting correct valve/pump depends on right match of alloy and application. *Pulp and paper (USA)*.

[8] – Kipp, D. O. (2017). Metal material data sheets. *MatWeb, LLC.: Blacksburg, VA, USA*.

[9] – McGuire, M. F. (2008). *Stainless steels for design engineers*. ASM International. ISBN: 978-0-87170-717-8

[10] - Lippold, John C. Kotecki, Damian J.. (2005). *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. ISBN: 978-0471473794

[11] – Gunn, R. (Ed.). (1997). *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications*. Elsevier. ISBN: 978-1855733183

[12] – Sulzer. *Cast Materials*. Disponível em: https://www.sulzer.com/-/media/files/products/pumps/ring-section-pumps/brochures/castmaterials_e00510.ashx?la=en

[13] – Morais, F. (2012). *Processamento de banhos de Aço ao Carbono na Fundição Alto da Lixa* (Tese de Mestrado).

[14] – Carvalho, P. (2014). *Resistência à Corrosão Intergranular dum aço inoxidável austenístico CF8M* (Tese de Mestrado).

[15] – Capital Refractories Limited. *Crucible Gas Diffuser*. Disponível em: https://www.capital-refractories.com/uk/gas-diffusers/crucible-gas-diffuser/?fbclid=IwAR3KHc5Rgngqa6njf0gaGVXGPqTl0w9gSWRcYD-dMvh5kjAfF81JHQu wiuw

[16] - Forsythe, W.E.. (1954; 2003). *Smithsonian Physical Tables (9th Revised Edition)*. Knovel.

[17] - Tupkary, R. H. Tupkary, V. R.. (2018). *Modern Steel Making Handbook. Mercury Learning and Information*. ISBN: 978-1683921387

[18] – ASM International Handbook Committee. (2008). *ASM Handbook, Volume 15-Casting*. ASM International. ISBN: 978-0-87170-711-6

[19] - Reardon, A. C. (Ed.). (2011). *Metallurgy for the Non-metallurgist*. ASM International. ISBN: 978-1-61503-821-3

[20] – Santos, R. (2008). *Efeito da temperatura de recozimento de solubilização na resistência à corrosão e mecânica de aços inoxidáveis duplex* (Tese de Mestrado).

[21] – Steel Founders' Society of America. (2004). *STEEL CASTINGS HANDBOOK Supplement 8 High Alloy Data Sheets Corrosion Series*. Disponível em: https://www.sfsa.org/publications/hbk/s8.pdf

[22] - Cramer, S. D., Covino, B. S., Jr.. (2003). *ASM Handbook, Volume 13A - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM International. ISBN: 978-0871707055

[23] - Talbot, D. E., & Talbot, J. D. (2018). *Corrosion science and technology*. CRC press. ISBN: 978-1498752411

[24] – Makhlouf, A., Aliofkhazraei, M. (2018). *Handbook of Materials Failure Analysis - With Case Studies from the Construction Industries*. ISBN: 978-0081019283

[25] – ASTM, G48 - 03. (2003). *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution*. ASTM International.

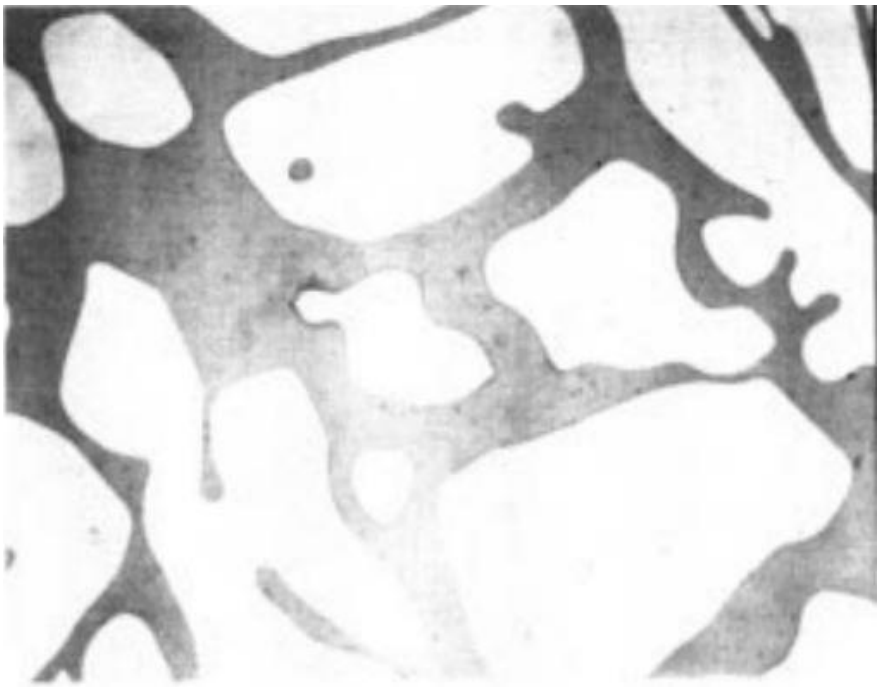
[26] – ASTM, A703/A703M – 03. (2003). *Standard Specification for for Steel Castings, General Requirements, for Pressure-Contraining Parts*. ASTM International.

[27] – ASTM, A923 – 03. (2003). *Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels*. ASTM International.

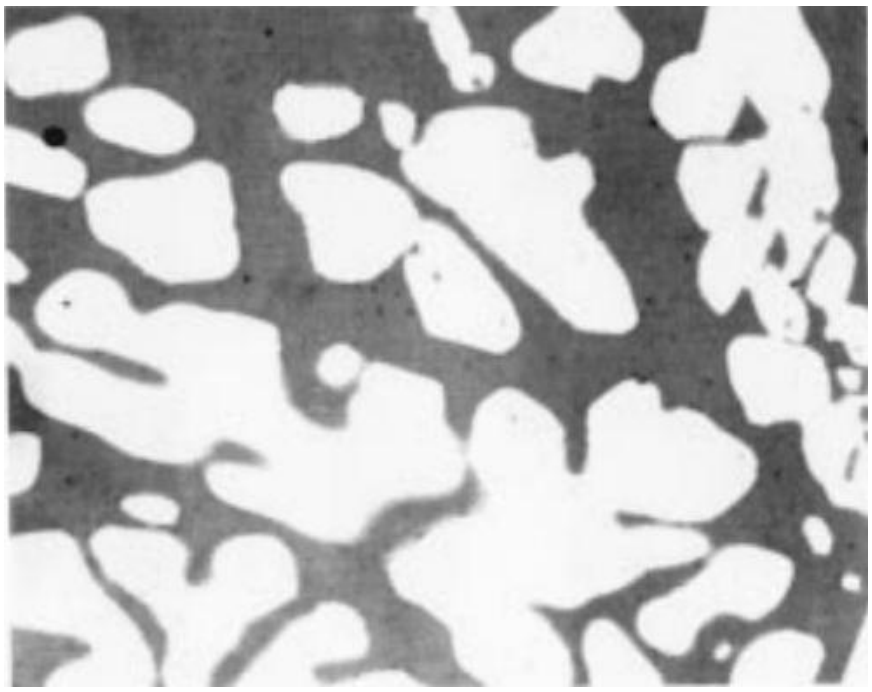
Anexos

Anexo A. Fotomicrografias retiradas da norma ASTM A923 – 03.

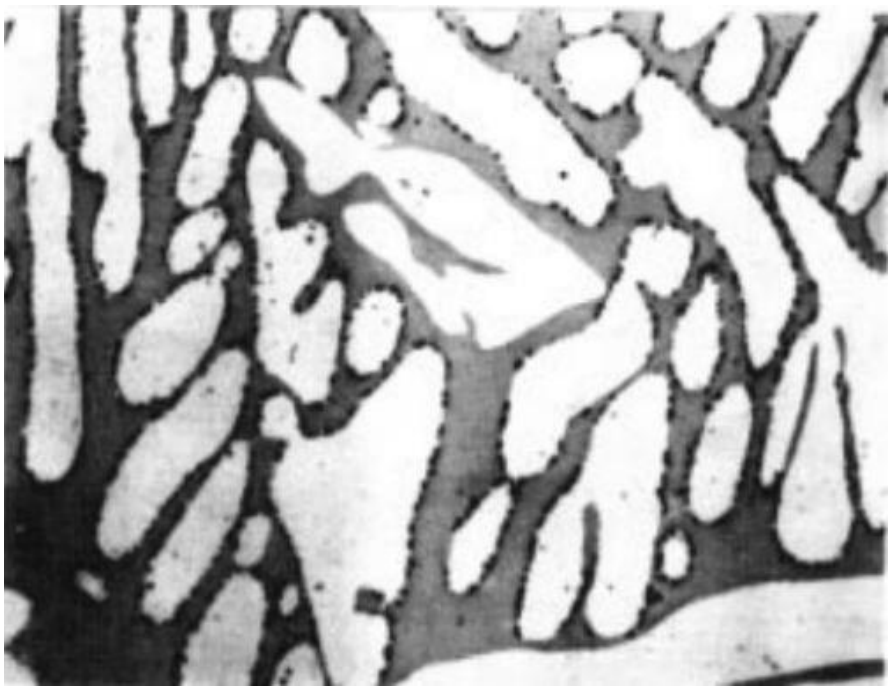
Anexo A.1. Fotomicrografia de uma *Estrutura Não Afetada* com ampliação 400X.



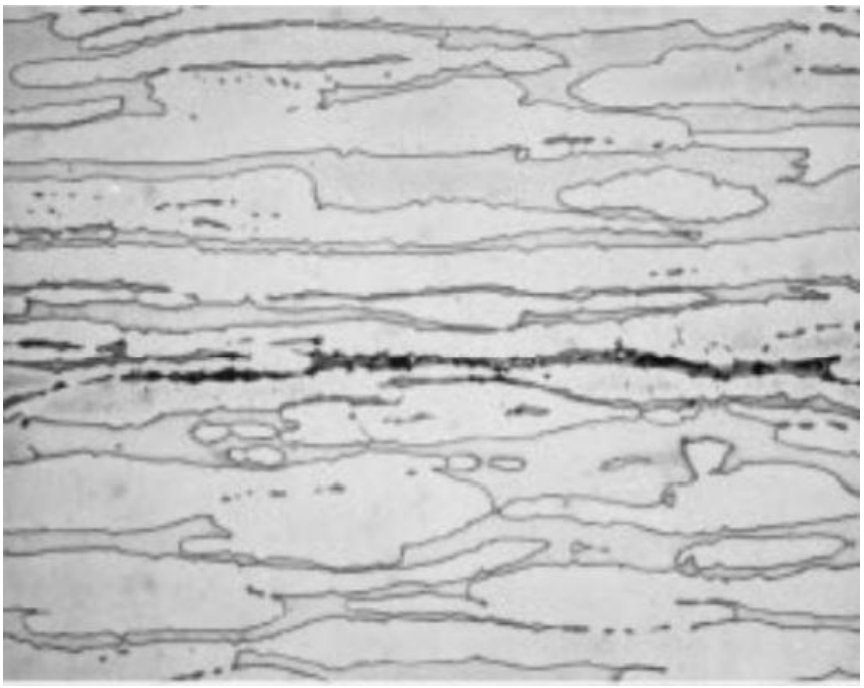
Anexo A.2. Fotomicrografia de uma *Estrutura Possivelmente Afetada* com ampliação 400X.



Anexo A.3. Fotomicrografia de uma *Estrutura Afetada* com ampliação 400X.

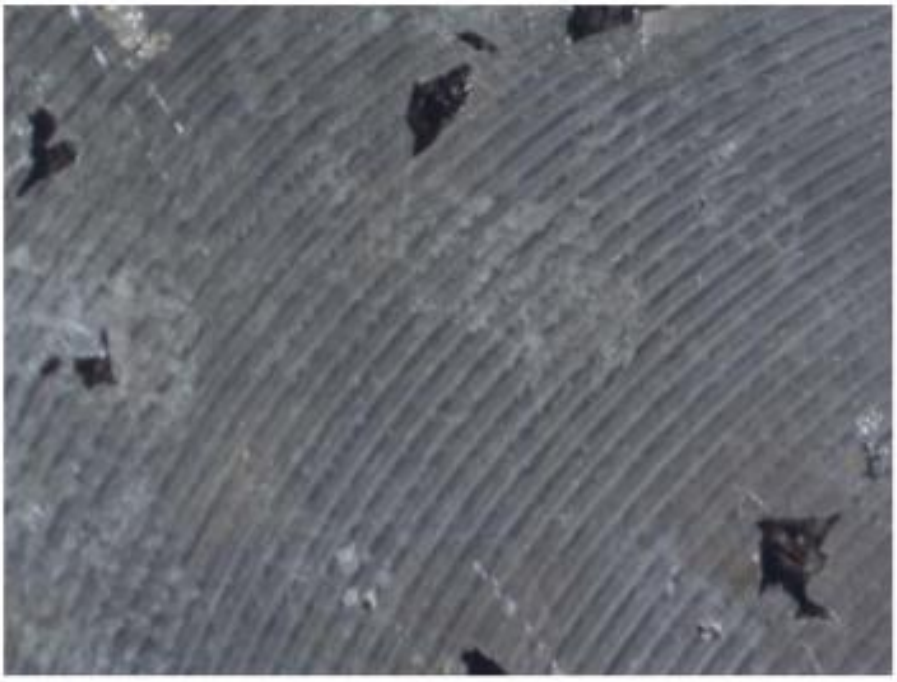


Anexo A.4. Fotomicrografia de uma *Estrutura Afetada na Linha Central* com ampliação 500X.



Anexo B. Fotografias da amostra AC e amostra SFI após a realização do ensaio de corrosão ASTM G48 – 03, método A.

Anexo B.1. Figura da Amostra AC com ampliação 20X.



Anexo B.2. Figura da Amostra SFI com ampliação 20X.

