

Influência da Atmosfera de Tratamento Térmico na Oxidação e Descarburacão de Componentes em Aço

DAVID DE SOUSA TEIXEIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ORIENTADOR

PROFESSORA LAURA M. M. RIBEIRO

<i>CANDIDATO</i>	David de Sousa Teixeira		Código 202108926
<i>TÍTULO</i>	Influência da Atmosfera de Tratamentos Térmicos na Oxidação e Descarburização de Componentes em Aço		
<i>DATA</i>	14 de julho de 2026		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F106 - 10:00h		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMec/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professor Doutor Fernando Jorge Lino Alves	DEMec/FEUP
	<i>Orientador</i>	Professora Laura Maria Melo Ribeiro	DEMec/FEUP

ABSTRACT

The present dissertation studies the influence of the heat treatment atmosphere on the surface oxidation and decarburization phenomena of cast steel components. The objective was to define the atmospheric conditions that minimize surface reactions and the operational costs associated with the use of nitrogen and the cleaning operation for removing the oxidized layer (shot blasting).

The study focused on the solubilization heat treatment of an austenitic stainless steel (GX5CrNiMo19-11-2) and the normalizing heat treatment of a low-carbon steel (GS240). N₂ flow conditions of 0, 300, and 600 L/h were tested in thermal cycles with a 1h30 stage time, as well as a 0 L/h N₂ condition in a thermal cycle with a 9-hour stage time. The evaluation of oxidation and decarburization relied on visual analysis of the part surfaces, mass loss testing, roughness measurement, and microstructural characterization via SEM/EDS and optical microscopy.

Oxidation was found to be more severe on the outer surface of the parts than on the inner surface. In the case of the stainless steel solubilization treatment, N₂ injection reduced both mass loss and surface roughness, proving that the passive oxide layer characteristic of this type of steel protected the material. It was concluded that the intermediate flow rate of 300 L/h yields results very similar to those of the maximum flow rate. Therefore, the use of a 600 L/h injection is not economically justified for the heat treatment of this material.

On the other hand, the normalizing of the low-carbon steel proved to be much more susceptible to oxidation, resulting in greater mass losses and scale spalling under all tested conditions. For this steel, which lacks protective alloying elements, the use of the maximum flow rate of 600 L/h is fully justified to mitigate oxidation. However, the higher proportion of nitrogen contributed to increased decarburization in this steel due to the reduction of the carbon potential in the furnace atmosphere.

Keywords: Oxidation; Decarburization; Protective atmospheres; Normalizing; Solution heat treatment; Steels.

RESUMO

A presente dissertação apresenta um estudo sobre a influência da atmosfera de tratamento térmico nos fenómenos de oxidação e descarburização superficial de componentes em aço fundido. O objetivo consistiu em definir as condições de atmosfera que minimizam as reações superficiais e os custos operacionais associados à utilização de azoto e à operação de limpeza para remoção da camada oxidada (granalhagem).

O estudo incidiu sobre os tratamentos de solubilização de um aço inoxidável austenítico (GX5CrNiMo19-11-2) e de normalização de um aço de baixo carbono (GS240). Foram testadas as condições de 0, 300 e 600 L/h de N₂ em ciclos térmicos com 1h30 de estágio e uma condição de 0 L/h de N₂ num ciclo térmico com 9 horas de estágio. A avaliação da oxidação e descarburização recorreu à análise visual da superfície das peças, ensaios de perda de massa, medição da rugosidade e caracterização microestrutural em SEM/EDS e microscopia ótica.

A oxidação verificou-se com maior severidade na superfície exterior das peças do que na superfície interior. No caso da solubilização do aço inoxidável, a injeção de N₂ permitiu reduzir a perda de massa e a rugosidade superficial, comprovando-se que a camada passiva de óxidos característica deste tipo de aços protegeu o aço. Concluiu-se que o caudal intermédio de 300 L/h oferece resultados muito semelhantes aos do caudal máximo, não se justificando economicamente o uso da injeção de 600 L/h no tratamento térmico deste material.

Por outro lado, a normalização do aço de baixo carbono revelou-se muito mais suscetível à oxidação, registando-se maiores perdas de massa e o destacamento de carepa em todas as condições testadas. Para este aço, desprovido de elementos de liga protetores, a utilização do caudal máximo de 600 L/h é plenamente justificada para atenuar a oxidação. Contudo, a maior proporção de azoto contribuiu para o aumento da descarburização neste aço, devido à redução do potencial de carbono da atmosfera do forno.

Palavras-chave: Oxidação; Descarburização; Atmosferas protetoras; Normalização; Solubilização; Aços.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar o meu mais sincero agradecimento a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado e para a conclusão desta importante etapa acadêmica.

À Professora Laura Ribeiro, pela sua orientação, partilha de conhecimento e rigor científico, à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e a todo o seu corpo docente, pelo acolhimento e pela excelência do ensino ao longo destes cinco anos de curso. Um agradecimento especial pela disponibilização e acesso aos equipamentos de laboratório, cruciais para o desenvolvimento e sucesso desta investigação.

À FERESPE, pela oportunidade concedida e pelas condições fornecidas para a realização deste projeto em ambiente industrial, e à Eng.^a Sandra Coimbra e ao Eng.^o Pedro Lacerda, pela orientação partilhada no terreno, pela disponibilidade constante e pelo apoio técnico e humano que me transmitiram no dia a dia da dissertação.

À AEFEUP e ao NucMMat, por todas a experiência no mundo do associativismo, por todos os momentos inesquecíveis que sempre surgiram nas melhores alturas e por todas as pessoas que me ensinaram e me fizeram crescer.

Aos amigos de Ermesinde, que me acompanham desde o secundário, com quem cresci e que sempre apareceram como um refúgio da vida académica.

A todos os de 021, de Materiais e Bionecas, por fazerem destes 5 anos os melhores da minha vida, por serem casa e família ao mesmo tempo e por todos os momentos que ainda nos aguardam, foi um prazer enorme crescer com vocês.

À minha família e à minha namorada, por todas as dores de cabeça que causei, por todas as noites em que não dormi em casa e por todo o tempo que passei na faculdade. Obrigado por continuarem a ser um pilar fundamental e pelo apoio que me possibilitou de me formar um Engenheiro na melhor faculdade de Engenharia do país.

Por todos estes anos, que passam agora a ser os bons e velhos tempos, um grande obrigado, levarei a FEUP e a Engenharia comigo para todo lado.

David Teixeira

"Whatever you do in this life, it's not legendary, unless your friends are there to see it."
- Barney Stinson

ÍNDICE

Abstract	iii
Resumo	iv
Agradecimentos	v
Índice	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
1. Introdução	1
1.1. Contextualização do trabalho	1
1.2. Objetivos e estrutura do trabalho	1
1.3. FERESPE	1
2. Revisão bibliográfica	2
2.1. Aços processados por fundição	2
2.2. O papel dos tratamentos térmicos	3
2.2.1. Tratamento térmico de normalização	3
2.2.2. Tratamento térmico de solubilização	4
2.2.3. Tratamento térmico de têmpera	5
2.2.4. Tratamento térmico de revenido	6
2.3. Defeitos associados aos tratamentos térmicos	6
2.3.1. Descarburização e oxidação	6
2.4. Atmosferas utilizadas em fornos de tratamento térmico	9
2.4.1. Azoto (N ₂)	9
2.4.2. Vácuo	10

2.4.3. Árgon (gás nobre)	10
2.4.4. Gases endotérmicos (Atmosfera + CH ₄ ou C ₃ H ₈ e N ₂ + CH ₃ OH)	10
2.4.5. Misturas N ₂ + H ₂	11
3. Procedimentos experimentais.....	12
3.1. Materiais.....	12
3.2. Fornos e equipamentos de medição de gases	13
3.3. Ciclos térmicos aplicados	14
3.4. Análise visual	15
3.5. Análise da variação da massa das peças	16
3.6. Análise da rugosidade superficial	16
3.7. Preparação e análise microestrutural em microscopia ótica e SEM.....	17
4. Resultados e discussão	18
4.1. Controlo da atmosfera	18
4.1.1. Solubilização do aço Inoxidável	18
4.1.2. Normalização do aço de baixo carbono	20
4.2. Análise visual	21
4.2.1. Peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C	21
4.2.2. Peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C.....	23
4.3. Análise da variação da massa das peças	24
4.3.1. Peças em aço inoxidável	24
4.3.2. Peças em aço de baixo carbono.....	27
4.4. Análise da rugosidade superficial	29
4.4.1. Peças em aço inoxidável solubilizadas	29

4.4.2. Peças em aço de baixo carbono normalizadas.....	30
4.5. Análise microestrutural em SEM/EDS	31
4.5.1. Peças em aço inoxidável solubilizadas.....	31
4.5.2. Peças em aço de baixo carbono normalizadas.....	38
4.6. Análise microestrutural em microscopia ótica	44
4.6.1. Peças em aço inoxidável	44
4.6.2. Peças em aço de baixo carbono.....	45
5. Conclusões	50
6. Referências bibliográficas	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de equilíbrio Fe – C a apresentar a gama de temperaturas de normalização típica para os aços [11].	4
Figura 2. Comparação dos ciclos de temperatura/tempo da normalização e do recozimento [11].	4
Figura 3. Microestrutura de um aço inoxidável duplex em MO, com as seguintes condições: (a) condição industrial (1060°C por 30s), (b) Precipitação a 850°C durante 30 minutos, (c) Precipitação a 850°C durante 2 horas, (d) Precipitação a 950°C durante 30 minutos, (e) Solubilização a 1000°C durante 30 minutos, (f) Solubilização a 1150°C durante 30 minutos [17].	4
Figura 4. Diagrama CCT de um aço de baixa liga (a) e respetivas microestruturas obtidas com um arrefecimento, a partir dos 900°C, com as taxas de: b) 20°C/s, c) 4°C/s e d) 2°C/s [20].	5
Figura 5. Variação da dureza, em função da temperatura, para diferentes teores de carbono (a), silício (b) e cromo (c) [11].	6
Figura 6. Diagrama de Ellingham com as reações de oxidação dos metais ferrosos [26].	8
Figura 7. Diagrama de Ellingham com as reações de metal/óxido para vários elementos [27].	8
Figura 8. Esquema do funcionamento de uma célula eletroquímica para medição da concentração de O ₂ e CO. Imagem gerada por IA através do Gemini.	9
Figura 9. Composições de atmosferas protetoras e de sistemas industriais de atmosferas com composição base de N ₂ e H ₂ [24].	11
Figura 10. Peça em aço inoxidável (GX5CrNiMo19-11-2), em duas perspetivas diferentes (a e b).	12
Figura 11. Peça em aço de baixo carbono (GS240), em duas perspetivas diferentes (a e b).	12
Figura 12. Forno de mufla utilizado no tratamento térmico das peças em análise.	13
Figura 13. Manómetro para controlo do fluxo de N ₂ injetado no forno, variando este entre os 0 e os 600 L/h.	13
Figura 14. Sonda de medição do potencial de O ₂ , utilizado neste trabalho para medir o potencial de oxigénio da atmosfera do forno.	14
Figura 15. Orifício lateral do forno onde foram realizadas as medições com a sonda.	14
Figura 16. Representação do ciclo térmico do tratamento térmico de solubilização realizado nas peças da liga	14
Figura 17. Representação do ciclo térmico do tratamento térmico de normalização realizado nas peças do aço GS240.	14
Figura 18. Indicação da direção de corte transversal das peças em aço inoxidável austenítico (linha amarela).	16
Figura 19. Indicação da direção de corte transversal das peças em aço de baixo carbono (linha amarela).	16
Figura 20. Gráfico do perfil de rugosidade de uma superfície, destacando a altura do perfil em função do comprimento de amostragem. A linha tracejada representa o plano a partir	

do qual será medida a altura média das alturas da superfície (S_a) e os parâmetros da profundidade máxima de vale (S_v) e da altura máxima (S_z) encontram-se também apresentados. Imagem gerada por IA através do Gemini.	17
Figura 21. Variação do teor de oxigénio presente na atmosfera do forno em função da temperatura e do tempo, para diferentes quantidades de injeção de N_2 no tratamento térmico do aço GX5CrNiMo19-11-2 (ciclo térmico a preto).	18
Figura 22. Variação da pressão parcial de CO presente na atmosfera do forno em função da temperatura e do tempo, para diferentes quantidades de injeção de N_2 no tratamento térmico do aço GX5CrNiMo19-11-2 (ciclo térmico a preto).	19
Figura 23. Variação do teor de oxigénio presente na atmosfera do forno em função da temperatura e do tempo, para diferentes quantidades de injeção de N_2 no tratamento térmico do aço GS240 (ciclo térmico a preto).	20
Figura 24. Variação da pressão parcial de CO presente na atmosfera do forno em função da temperatura e do tempo, para diferentes quantidades de injeção de N_2 no tratamento térmico do aço GS240 (ciclo térmico a preto).	21
Figura 25. Peça granalhada e a mesma peça tratada termicamente nas condições do Ensaio 1.	21
Figura 26. Peça granalhada e a mesma peça tratada termicamente nas condições do Ensaio 3.	21
Figura 27. Comparação da camada oxidada das peças tratadas termicamente nas condições do Ensaio 4, Ensaio 1 e Ensaio 3, respetivamente.	22
Figura 28. Carepa destacada de uma peça tratada no Ensaio 4 (rodeada a amarelo). ...	22
Figura 29. Secção de corte das peças submetidas a tratamento térmico de solubilização.	22
Figura 30. Comparação da superfície das peças em aço GX5CrNiMo19-11-2, após granalhagem; é notória uma camada mais rugosa na peça com estágio de 9 horas.	23
Figura 31. Peça tratada termicamente nas condições do Ensaio 2 e a mesma peça granalhada.	23
Figura 32. Carepa destacada de uma peça tratada no Ensaio 1 (rodeada a amarelo). ...	23
Figura 33. Secção de corte das peças submetidas a tratamento térmico de solubilização. Rodeadas a amarelo, é possível observar algumas das camadas oxidadas que não se destacaram depois de realizado o corte.	24
Figura 34. Carepa oxidada destacada pelo corte transversal de uma peça tratada no Ensaio 1 (rodeada a amarelo).	24
Figura 35. Comparação da superfície das peças em aço GS240, após granalhagem; na Figura, estão apresentadas 4 peças que foram sujeitas às diferentes condições de tratamento térmico: a) Ensaio 4 (9 horas de estágio e 0 L/h de N_2); b) Ensaio 1 (1h30 de estágio e 0 L/h de N_2); c) Ensaio 2 (1h30 de estágio e 300 L/h de N_2); Ensaio 3 (1h30 de estágio e 600 L/h de N_2).	24
Figura 36. Massa (antes de solubilização e após granalhagem) e Perda de massa (%) (médias dos valores apresentados nas Tabelas 4 a 7) das peças em aço inoxidável, em condições de estágio e fluxo de N_2 diferentes.	26
Figura 37. Massa (antes de normalização e após granalhagem) e Perda de massa (%)	

(médias dos valores apresentados nas Tabelas 8 a 11) das peças em aço de baixo carbono, em condições de estágio e fluxo de N ₂ diferentes.	29
Figura 38. Rugosidade superficial (média de 4 ensaios e desvio) das peças em aço inoxidável, após solubilização, em condições de estágio e fluxo de N ₂ diferentes.	30
Figura 39. Rugosidade superficial (média de 4 ensaios e desvio) das peças em aço de baixo carbono, após normalização, em condições de estágio e fluxo de N ₂ diferentes.	31
Figura 40. Imagens SEM da superfície interior das peças em aço inoxidável relativas aos Ensaios 1 a 4; as camadas oxidadas estão destacadas a vermelho, com o auxílio do software ImageJ.	32
Figura 41. Representação de uma medição da altura da camada oxidada, segundo a norma ISO 1463 [49].	32
Figura 42. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 4; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).	33
Figura 43. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 1; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).	34
Figura 44. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 2; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).	34
Figura 45. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 3; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).	35
Figura 46. Imagens SEM da superfície exterior das peças em aço inoxidável relativas aos Ensaios 1 a 4; as camadas oxidadas estão destacadas a vermelho, com o auxílio do software ImageJ.	35
Figura 47. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 4; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).	36
Figura 48. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 1; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).	37
Figura 49. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 2; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).	37
Figura 50. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 3; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).	38
Figura 51. Imagens SEM da superfície interior das peças em aço de baixo carbono relativas aos Ensaios 1 a 4; as camadas oxidadas estão destacadas a vermelho, com o auxílio do software ImageJ.	39
Figura 52. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 4; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).	39
Figura 53. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 1; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).	40
Figura 54. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 2; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).	40
Figura 55. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 3; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).	41
Figura 56. Imagens SEM da superfície exterior das peças em aço de baixo carbono relativas aos Ensaios 1 a 4; as camadas oxidadas estão destacadas a vermelho, com o auxílio do	

software ImageJ.....	42
Figura 57. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 4; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).....	42
Figura 58. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 1; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).....	43
Figura 59. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 2; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).....	43
Figura 60. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 3; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).....	44
Figura 61. Microestrutura do aço inoxidável no estado as-cast, onde são visíveis dendrites de austenite e ferrite interdendrítica resultantes do processo de fundição.	44
Figura 62. Microestrutura da matriz do aço inoxidável, depois de tratamento térmico de solubilização, relativas aos Ensaio 1 a 4; é possível observar a homogeneização da microestrutura com uma distribuição mais uniforme da ferrite.....	45
Figura 63. Microestrutura do aço de baixo carbono no estado as-cast, onde é visível uma microestrutura típica constituída por ferrite (claro) e perlite (escuro).....	45
Figura 64. Microestruturas da zona central das amostras do aço de baixo carbono relativas aos Ensaio 1 a 4; possível ver os grãos de ferrite e perlite refinados depois do tratamento térmico de normalização.	46
Figuras 65. Microestrutura superficial do aço de baixo carbono, depois dos tratamentos térmicos, relativas aos Ensaio 1 a 4; é possível observar uma descarburização da microestrutura (setas amarelas).....	47
Figura 66. Representação teórica da descarburização completa (d_1) e parcial (d_3), de acordo com a norma ISO 3887 [50]. Imagem gerada por IA através do Gemini.	48
Figura 67. Imagem da microestrutura do Ensaio 1, onde é possível ver como foram realizadas as dez medições de d_1 (a vermelho) e de d_3 (a amarelo). A preto, está representada a ferrite e, a branco, a fase perlítica.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites para elementos de liga que definem se um aço é ou não ligado [6]. ...	2
Tabela 2. Composição química do aço inoxidável austenítico GX5CrNiMo19-11-2, segundo a norma EN10283:2019 [44].	12
Tabela 3. Composição química do aço de baixo carbono GS240, segundo a norma EN10293:2015 [46].	12
Tabela 4. Massa das peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C, com um estágio de 1h30 e sem injeção de N ₂ (Ensaio 1).	25
Tabela 5. Massa das peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C, com um estágio de 1h30 e injeção de 300 L/h de N ₂ (Ensaio 2).	25
Tabela 6. Massa das peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C, com um estágio de 1h30 e injeção de 600 L/h de N ₂ (Ensaio 3).	25
Tabela 7. Massa das peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C, com um estágio de 9h e sem injeção de N ₂ (Ensaio 4).	26
Tabela 8. Massa das peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C, com um estágio de 1h30 e sem injeção de N ₂ (Ensaio 1).	27
Tabela 9. Massa das peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C, com um estágio de 1h30 e injeção de 300 L/h de N ₂ (Ensaio 2).	27
Tabela 10. Massa das peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C, com um estágio de 1h30 e injeção de 600 L/h de N ₂ (Ensaio 3).	28
Tabela 11. Massa das peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C, com um estágio de 9h e sem injeção de N ₂ (Ensaio 4).	28
Tabela 12. Média das dez medições da altura da camada oxidada da superfície interior das peças em aço inoxidável dos Ensaios 1 a 4, com base na norma ISO 1463 [49].	32
Tabela 13. Média das dez medições da altura da camada oxidada da superfície exterior das peças em aço inoxidável dos Ensaios 1 a 4, com base na norma ISO 1463 [49].	36
Tabela 14. Média das dez medições da altura da camada oxidada da superfície interior das peças em aço de baixo carbono dos Ensaios 1 a 4, com base na norma ISO 1463 [49]. ..	38
Tabela 15. Média das dez medições da altura da camada oxidada da superfície exterior das peças em aço de baixo carbono dos Ensaios 1 a 4, com base na norma ISO 1463 [49].	41
Tabela 16. Média das dez medições, em µm, da descarburização relativa às condições do Ensaio 1 a 4 do aço de baixo carbono, através da norma ISO 3887 [50].	48

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização do trabalho

A realização de tratamentos térmicos nas peças provenientes da indústria da fundição é um passo essencial para obter as propriedades desejadas de acordo com normas e requisitos de cliente. Contudo, se este processo não for devidamente realizado e controlado, problemas como a descarburização e a oxidação irão acontecer, resultando, deste modo, em defeitos nas peças e, consequentemente, num prejuízo associado. Foi no âmbito destes dois fenómenos que este projeto se desenvolveu, tendo como objetivo avaliar o problema durante a solubilização de peças em aço inoxidável austenítico e a normalização de peças em aço de baixo carbono, sob atmosfera enriquecida em azoto.

1.2. Objetivos e estrutura do trabalho

Para abordar o problema, o objetivo principal consistiu em definir as condições de atmosfera que minimizam as reações superficiais associados à utilização de azoto e à operação de limpeza para remoção da camada oxidada (granalhagem). O estudo incidiu sobre os tratamentos de solubilização de um aço inoxidável austenítico (GX5CrNiMo19-11-2) e de normalização de um aço de baixo carbono (GS240). Foram testadas as condições de 0, 300 e 600 L/h de N₂ em ciclos térmicos com 1h30 de estágio e uma condição de 0 L/h de N₂ num ciclo térmico com 9 horas de estágio. A avaliação da oxidação recorreu à análise visual da superfície das peças, ensaios de perda de massa, medição da rugosidade e caracterização microestrutural em microscopia ótica e SEM/EDS. Este trabalho está dividido em seis capítulos. O presente capítulo, a Introdução, apresenta uma breve introdução à empresa, ao problema proposto e às abordagens utilizadas na pesquisa, de maneira a atingir os objetivos apresentados. No segundo capítulo, apresenta-se a Revisão Bibliográfica sobre os materiais, processos e potenciais fragilizações no tratamento térmico. No Capítulo 3, serão apresentados os Materiais e os Procedimentos Experimentais utilizados, para que, no seguinte capítulo, possam ser contextualizados os Resultados obtidos. No Capítulo 5, são apresentadas as Conclusões, juntamente com a apresentação de considerações a ter em conta no futuro. Por último, no Capítulo 6, estão presentes todas as Referências Bibliográficas utilizadas.

1.3. FERESPE

A FERESPE é uma empresa, fundada em 1981, especializada em fundição em areia e fundição de precisão por cera perdida e que produz peças técnicas para aplicações de alto desempenho para indústrias como a do petróleo e gás, a ferrovia, a química, naval, etc. Esta é focada na produção de materiais como o aço inoxidável, aço de média e baixa liga e ferro fundido de alta liga. A empresa possui uma unidade de tratamentos térmicos com uma linha automática completa, construída em finais de 2018. A nível de certificação, a FERESPE é qualificada ao nível da gestão da qualidade (ISO 9001:2015), gestão ambiental (ISO 14001:2015) e ferrovia (HPQ DB, EN15085-2).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços processados por fundição

A fundição é uma tecnologia essencial na engenharia, permitindo a produção de componentes com geometrias complexas, muitas vezes impossíveis ou economicamente inviáveis de obter através de processos de conformação mecânica, para além da versatilidade de ligas metálicas que envolve [1]. A escolha da liga depende de vários fatores, como as características do componente, viabilidade económica, disponibilidade do material ou até mesmo fatores ambientais. Os aços são adequados ao processamento por fundição, pelo que representam grande parte dos materiais utilizados. Os tratamentos térmicos são uma parte integrante do processo de fundição porque permitem eliminar heterogeneidades e segregações químicas [2], que ocorrem durante a solidificação, a microestrutura dendrítica e grão grosseiro [3], tensões residuais [4] e fases frágeis [5] de modo a garantir a dureza e resistência mecânica pretendidas.

Os aços são utilizados em diversas aplicações devido às suas excelentes propriedades, como resistência mecânica e dureza, sendo estas determinadas pelo teor de carbono e elementos de liga. Na FERESPE, são produzidas três categorias diferentes: aços sem liga, aços de média liga e aços de alta liga (inoxidáveis austeníticos, ferríticos, duplex, superduplex e aços refratários).

Os aços sem liga são caracterizados por teores muito baixos de elementos químicos para além do carbono (Tabela 1) [6]. Estes podem ser divididos em três classes: aços de baixo carbono ($<0,25\% \text{ C}$), médio carbono ($0,25 - 0,70\% \text{ C}$) e alto carbono ($0,70 - 1,05\% \text{ C}$) [7]. Os aços ligados, tal como o nome indica, apresentam pelo menos um elemento de liga superior aos valores apresentados na Tabela 1. A adição dos elementos de liga leva a uma melhoria das propriedades, influenciando as transformações de fase [8]. O aço de média liga, localiza-se, portanto, entre os aços de baixa liga e os aços ligados, possuindo teores intermédios de elementos de liga a estas classes.

Tabela 1. Limites para elementos de liga que definem se um aço é ou não ligado [6].

Elemento	%p de massa	Elemento	%p de massa
Alumínio (Al)	0,30	Níquel (Ni)	0,30
Boro (B)	0,0008	Chumbo (Pb)	0,40
Bismuto (Bi)	0,10	Selénio (Se)	0,10
Cobalto (Co)	0,30	Silício (Si)	0,60
Crómio (Cr)	0,30	Telúrio (Te)	0,10
Cobre (Cu)	0,40	Titânio (Ti)	0,05
Lantanídeos	0,10	Vanádio (V)	0,10
Manganês (Mn)	1,65	Tungsténio (W)	0,30
Molibdénio (Mo)	0,08	Zircónio (Zr)	0,05
Nióbio (Nb)	0,06	Outros (tirando C, P, S, N)	0,10

Os aços inoxidáveis, são materiais de alto desempenho que combinam resistência mecânica e tenacidade, com resistência à corrosão (associada a altos teores de cromo) [9]. Estes são definidos, pela norma EN 10020, como aços com pelo menos 10,5 % de cromo e um máximo de 1,2 % de carbono, sendo subdivididos de acordo com o teor de níquel (aços com mais de 2,5 % e aços com menos de 2,5%) e característica principal: resistência à corrosão, resistência ao calor ou resistência à fadiga [6]. No entanto, a classificação industrial mais usada divide os aços inoxidáveis em cinco classes: ferríticos, martensíticos, austeníticos, endurecíveis por precipitação e duplex.

Os aços refratários têm como vantagem a elevada resistência mecânica e a capacidade de resistir a ambientes corrosivos e à temperatura. O alto teor de cromo garante resistência à oxidação e o alto teor em níquel estabiliza a estrutura austenítica que confere boa resistência à fadiga [10].

2.2. O papel dos tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos têm um papel essencial na transformação da microestrutura dos aços com o objetivo de obter propriedades específicas [11].

As transformações que resultam dos ciclos térmicos (no aquecimento e no arrefecimento) têm por base, no caso dos aços, a transformação alotrópica do Fe, o rearranjo de deslocamentos, a mudança da estrutura cristalina do Fe, a alteração do tamanho de grão e a redistribuição dos elementos de liga em diferentes fases cristalinas (α – ferrite, CCC – cúbica de corpo centrado e γ – austenite, CFC – cúbica de face centrada), influenciando significativamente as propriedades mecânicas do produto final [12]. A difusão do carbono e dos elementos intersticiais é também um fator importante a ter em conta quando o aço é submetido a um tratamento térmico, já que atua como um fator essencial na velocidade de transformação da austenite em ferrite, no modo de controlo dessa transformação (pela interface ou pela difusão) e na criação de gradientes em carbono [13]. Deste modo, vários tratamentos térmicos são comumente utilizados na indústria da fundição, como é o caso da normalização, solubilização, têmpera e revenido. Estes tratamentos são afetados por diversas variáveis e parâmetros, os quais irão definir as propriedades finais do aço tratado termicamente.

2.2.1. Tratamento térmico de normalização

A normalização consiste no aquecimento do aço até a uma temperatura do domínio austenítico, seguido de um estágio e de um arrefecimento ao ar, até à temperatura ambiente. Este ciclo térmico tem como objetivo converter as estruturas heterogêneas e dendríticas, resultantes do processo de fundição, em estruturas refinadas de menor grão. No caso de aços hipoeutéticos, este tratamento realiza-se acima de A_{c3} (cerca de 50-55°C), variando a temperatura com o teor de carbono do aço, como é possível ver na Figura 1. A comparação do ciclo térmico de normalização com o do recozimento está apresentada na Figura 2, onde é possível verificar que o arrefecimento lento do recozimento leva a uma transformação da austenite em ferrite e perlite a temperaturas mais altas [11], [14], [15]. O tempo de estágio e a velocidade de arrefecimento variam de acordo com as propriedades finais pretendidas.

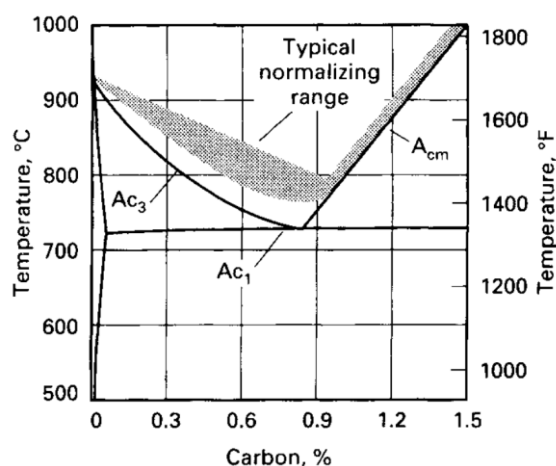


Figura 1. Diagrama de equilíbrio Fe – C a apresentar a gama de temperaturas de normalização típica para os aços [11].

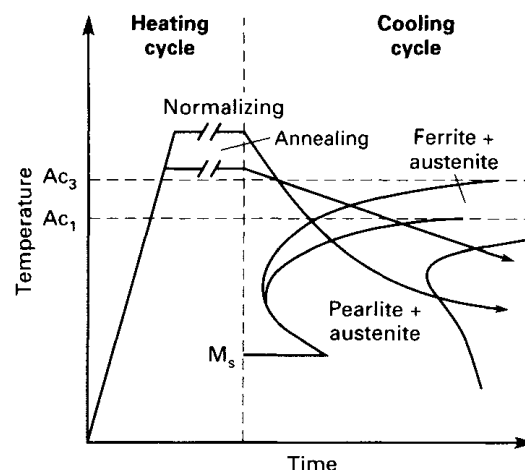


Figura 2. Comparação dos ciclos de temperatura/tempo da normalização e do recozimento [11].

2.2.2. Tratamento térmico de solubilização

A solubilização é um tratamento térmico usado em aços inoxidáveis, que tem como objetivo a dissolução de precipitados e homogeneização da microestrutura durante o estágio realizado a altas temperaturas, sendo seguido por um arrefecimento rápido. A temperatura em que se realiza o estágio varia de acordo com a composição química de cada aço, situando-se, contudo, na gama 1000–1200°C [16], [17], [18]. A Figura 3, apresenta a comparação da microestrutura de um aço inoxidável duplex em diferentes condições: a condição base (1060°C por 30s) utilizada como de comparação (3a), três condições distintas de precipitação (3b, 3c, 3d) e solubilização a 1000°C e a 1150°C (3e e 3f).

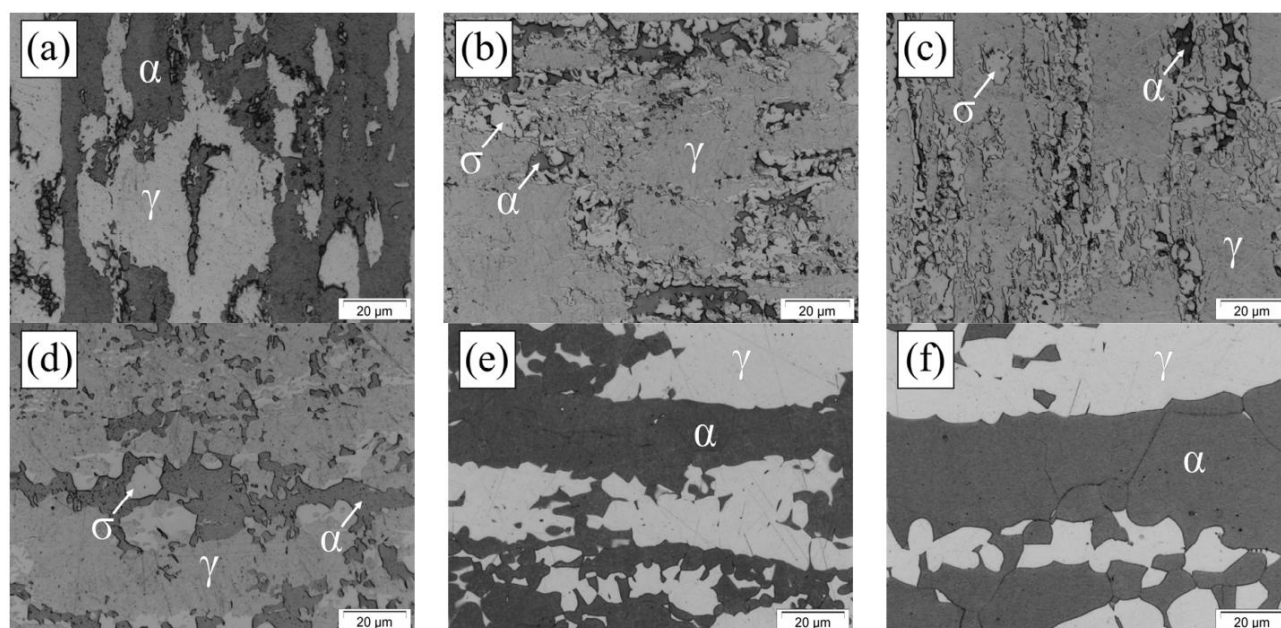


Figura 3. Microestrutura de um aço inoxidável duplex em MO, com as seguintes condições: (a) condição industrial (1060°C por 30s), (b) Precipitação a 850°C durante 30 minutos, (c)

Precipitação a 850°C durante 2 horas, (d) Precipitação a 950°C durante 30 minutos), (e) Solubilização a 1000°C durante 30 minutos, (f) Solubilização a 1150°C durante 30 minutos [17].

2.2.3. Tratamento térmico de têmpera

O tratamento térmico de têmpera consiste no arrefecimento do aço a partir de uma temperatura elevada, geralmente no domínio austenítico, em água, óleo ou soluções poliméricas, dependendo da temperabilidade do aço. A eficiência do tratamento de têmpera e a microestrutura resultante depende de diversos fatores, como as características de arrefecimento do meio e a agitação, composição química do aço e dimensões da peça a tratar [11], [15]. Este tipo de tratamento visa a formação de estruturas martensíticas de elevada resistência mecânica. A têmpera é seguida de revenido, de maneira a melhorar a tenacidade do material [19]. A microestrutura final dos aços arrefecidos a partir da temperatura de austenitização pode ser prevista com diagramas TAC (CCT – Continuous Cooling Transformations), que apresentam as diferentes microestruturas que podem predominar dependendo da velocidade de arrefecimento. Na Figura 4 apresenta-se o CCT de um aço de baixa liga, juntamente com as diferentes microestruturas que podem ser obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento [20].

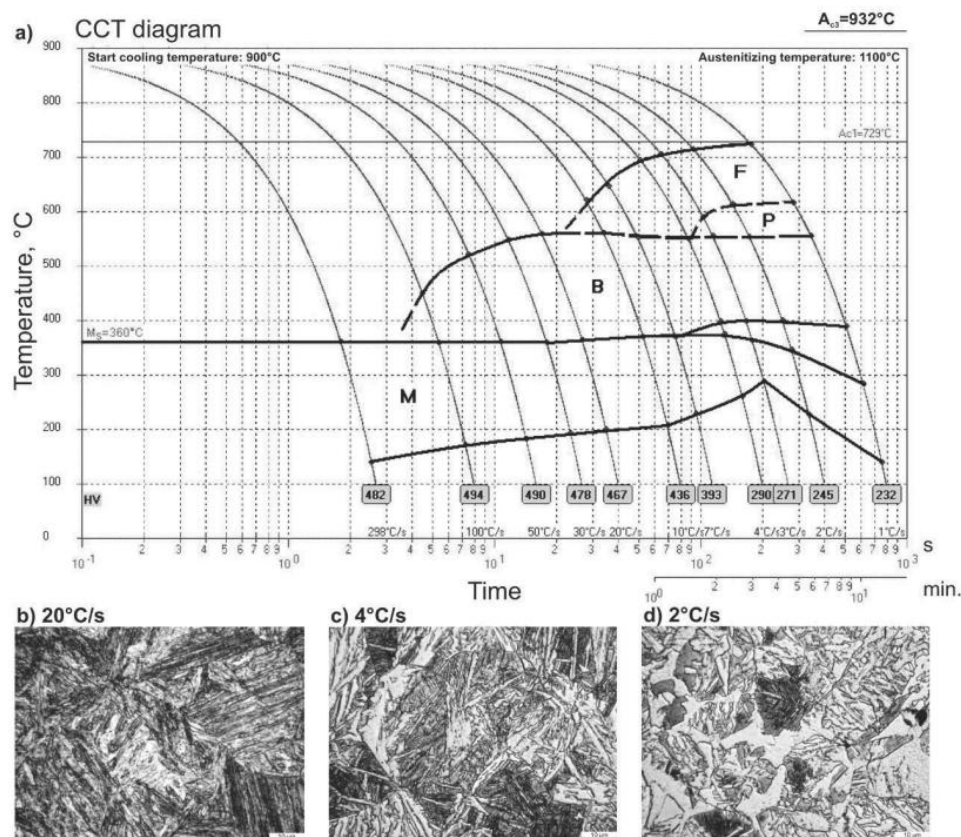


Figura 4. Diagrama CCT de um aço de baixa liga (a) e respectivas microestruturas obtidas com um arrefecimento, a partir dos 900°C, com as taxas de: b) 20°C/s, c) 4°C/s e d) 2°C/s [20].

2.2.4. Tratamento térmico de revenido

O revenido é um tratamento que surge após a têmpera, sendo o aço aquecido até uma temperatura abaixo do patamar crítico de transformação (Ac_1), mantido a essa temperatura por um determinado tempo e depois arrefecido, de maneira a melhorar a tenacidade. O revenido é também utilizado para aliviar tensões de componentes após soldadura, maquinagem e forjamento [11], [15], [19].

Neste tratamento térmico, para além da temperatura e do tempo, a composição química é também um fator importante a ter em conta, já que o teor de carbono e dos elementos de liga irão ter efeito na dureza. Na Figura 5, é possível analisar o efeito do carbono (Figura 5 (a)), do silício (Figura 5 (b)) e do crómio (Figura 5 (c)) [11].

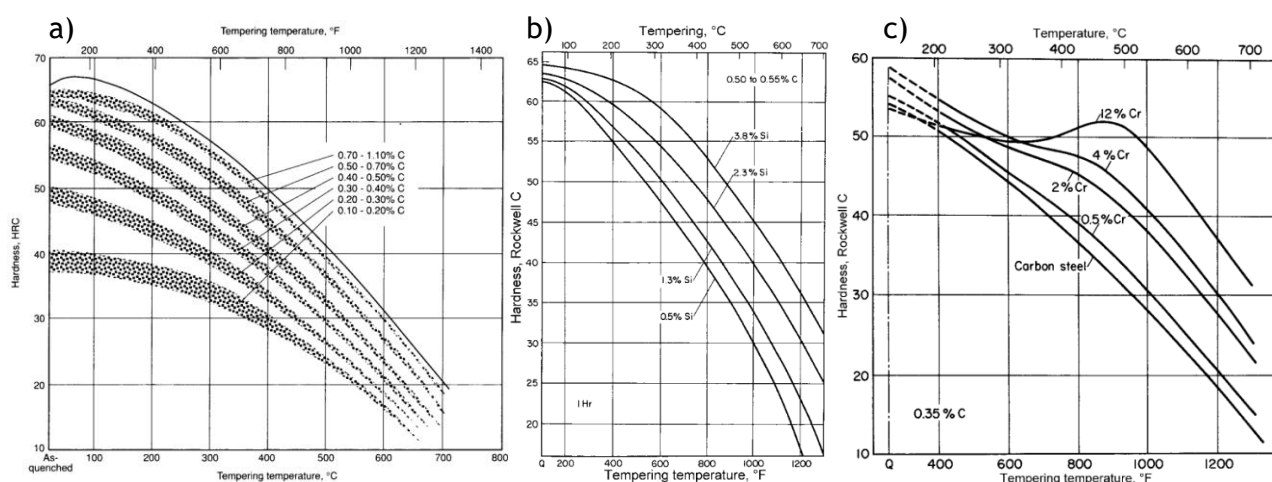


Figura 5. Variação da dureza, em função da temperatura, para diferentes teores de carbono (a), silício (b) e crómio (c) [11].

2.3. Defeitos associados aos tratamentos térmicos

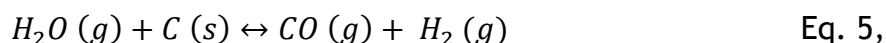
Apesar dos tratamentos térmicos modificarem características importantes dos aços para que estes apresentem melhor desempenho em diversas aplicações, se não forem realizados em condições controladas, podem provocar defeitos, por vezes irreversíveis, o que poderá resultar num prejuízo elevado para a produção. Esses defeitos estão associados a diversos fatores, como design, material, aquecimento, tipo de fornos, meio de arrefecimento e atmosfera utilizada. A fragilização e sensibilização do aço, a redução da tenacidade e fissuração e a descarburização e oxidação da superfície das peças são alguns exemplos de defeitos associados ao incorreto processamento dos tratamentos térmicos.

2.3.1. Descarburização e oxidação

O tratamento térmico de aços sob atmosfera do ar implica a reação química entre a superfície das peças e o oxigénio do ar, com a consequente oxidação e descarburização [21]. A descarburização ocorre quando o carbono do aço interage com o O_2 ou o CO_2 da atmosfera do forno e é removido do aço, através das reações apresentadas pelas Eq. 1 – Eq. 3 [22].

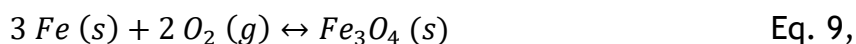
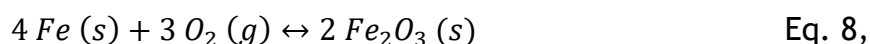
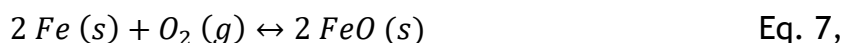


No caso da utilização do gás endotérmico, a descarburização do aço ocorre de acordo com as reações das Eq. 4 – Eq. 6.

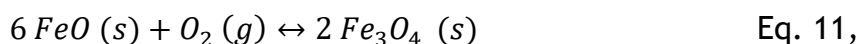
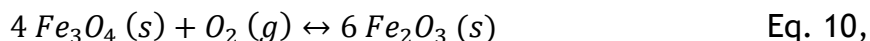


Deste modo, quando o potencial de carbono da atmosfera é menor do que o teor de carbono do aço, o sistema tende para o equilíbrio e, por isso, o carbono do interior da peça migra para a superfície e, consecutivamente, reage com a atmosfera, resultando numa espessura descarburada variável. Este é um problema sério dos tratamentos térmicos, já que a resistência mecânica da superfície diminui em relação ao interior das peças, resultando numa resistência ao desgaste e à fadiga menores [21], [23], [24].

No caso da oxidação, com o aumento do potencial de oxigénio na atmosfera do forno, a superfície das peças irá oxidar progressivamente, formando-se os óxidos FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄ (indesejáveis para o produto final por influenciarem negativamente o comportamento mecânico da superfície e prejudicar a eventual adesão de revestimentos), de acordo com as reações traduzidas pelas Eq. 7 – Eq. 9 [24], [25].



Para além destas reações, estes óxidos formados através do ferro poderão reagir novamente com o oxigénio, como representado nas Eq. 10 e Eq. 11.



Através da Figura 6, é possível analisar materiais ferrosos em função da energia livre de Gibbs e temperatura para evitar a oxidação do ferro (através da reação $2 Fe (s) + O_2 (g) \leftrightarrow 2 FeO (s)$), observa-se que a cerca de 800°C, a energia livre de Gibbs deve ser inferior a - 400 kJ [26]. Na Figura 7, o diagrama de Ellingham com as reações de oxidação de vários

elementos explica a importância do cromo nos aços inoxidáveis, já que a formação do óxido de cromo (Cr_2O_3) tem menor energia livre de Gibbs, sendo mais estável do que os óxidos de ferro. Desta forma, irá ser criada uma camada superficial constituída por óxidos de ferro e cromo ($(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$) e uma matriz metálica de ferro. Contudo, estes diagramas são ferramentas termodinâmicas que não consideram a cinética de nucleação e difusão, o que pode impedir essa formação de óxidos mais estáveis e, assim, permitir a oxidação do aço [27].

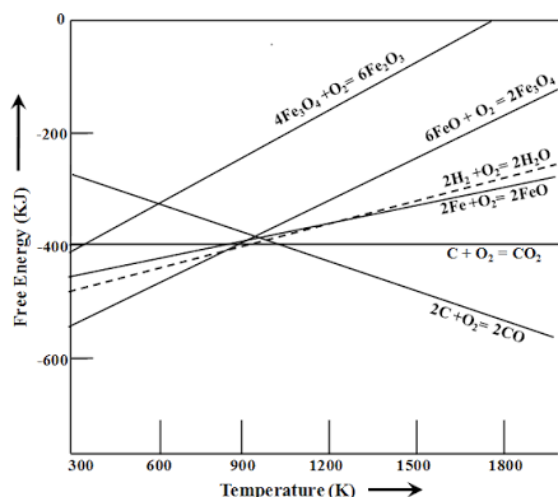


Figura 6. Diagrama de Ellingham com as reações de oxidação dos metais ferrosos [26].

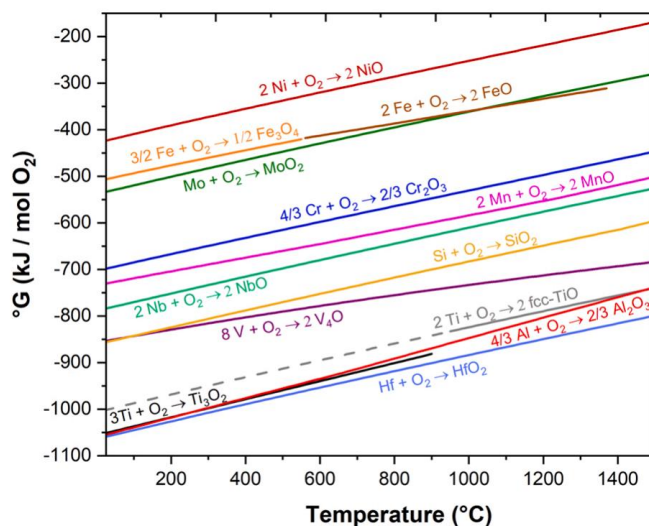
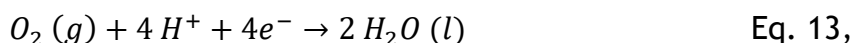
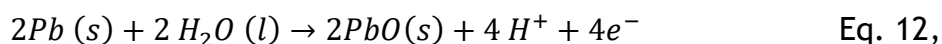


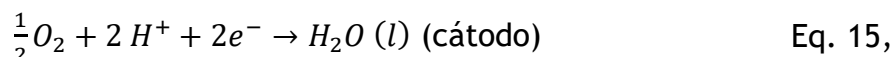
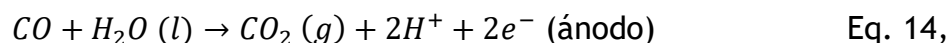
Figura 7. Diagrama de Ellingham com as reações de metal/óxido para vários elementos [27].

O controlo do potencial de carbono pode ser feito através da análise do CO_2 por infravermelhos, determinação do ponto de orvalho da atmosfera gasosa ou análise do O_2 da atmosfera gasosa por sonda de zircónia ou por célula eletroquímica [21], [28]. Focando no método da célula eletroquímica, o gás da atmosfera do forno difunde-se através de uma membrana porosa e reage com um sistema de eléctrodos imersos num eletrólito (líquido ou gel) através das reações das Eq. 12 e Eq. 13 [29].



Esta reação oxidação-redução gera uma corrente eléctrica proporcional à concentração volumétrica de O_2 presente na atmosfera do forno, sendo possível obter a % O_2 da atmosfera.

Para além disso, estes equipamentos medem a pressão parcial de CO presente na atmosfera através da oxidação catalítica deste gás no eléctrodo de trabalho. Pelas reações apresentadas nas Eq. 14 e Eq. 15, o CO reage com a água presente no eletrólito, libertando electrões que geram uma corrente eléctrica e que irá permitir ler no dispositivo a pressão parcial de CO em ppm [29].



Esta medição é essencial na análise do potencial de carbono da atmosfera em casos onde a descarburização de um metal seja crítica, já que o potencial de carbono e a pressão parcial de CO estão diretamente relacionadas.

Na Figura 8, é possível observar um esquema de como são obtidas essas concentrações de O₂ e de CO, juntamente com o método de medição. Ao contrário das sondas de zircônia, que normalmente requerem temperaturas elevadas para o seu bom funcionamento [30], as células eletroquímicas podem ser utilizadas a qualquer temperatura, o que permite um melhor controlo de atmosfera durante todo o ciclo de tratamento térmico a ser avaliado.

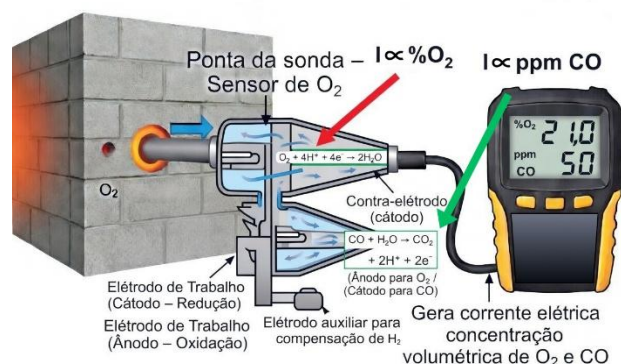


Figura 8. Esquema do funcionamento de uma célula eletroquímica para medição da concentração de O₂ e CO. Imagem gerada por IA através do Gemini.

Para conseguir os teores de oxigénio pretendidos, são utilizados vários tipos de atmosferas que irão atuar de maneira a diluir esse oxigénio presente [24].

2.4. Atmosferas utilizadas em fornos de tratamento térmico

O mecanismo de oxidação tem comportamentos diferentes dependendo do teor de elementos de liga que a mesma possui, da temperatura que é utilizada em serviço e, principalmente, do tipo de atmosfera utilizado [31], [32], [33]. É no sentido de colmatar esta oxidação que várias atmosferas diferentes são tidas em conta como alternativa à atmosfera comum.

2.4.1. Azoto (N₂)

O azoto molecular é passivo relativamente à superfície do aço e é muitas vezes utilizado no tratamento térmico de aços de baixo carbono, já que sendo um gás neutro é utilizado para diluir o O₂ presente na atmosfera do forno e ajustar os potenciais de carbono e oxigénio, de forma a evitar a oxidação e descarburização das superfícies metálicas. Em ambiente industrial, este azoto é normalmente enriquecido com pequenas quantidades de gases redutores ou carburantes (como o H₂, CO ou hidrocarbonetos) para formar

atmosferas $N_2 - H_2$, $N_2 - CO - H_2$ ou $N_2 + C_3H_8$, como irá ser apresentado nos próximos pontos. Contudo, a dissociação das moléculas em azoto atómico poderá ser um grande problema destas atmosferas, já que neste caso os átomos podem combinar-se com os átomos de ferro e formar nitretos de ferro, que poderão fragilizar o aço [24], [34]. Esta dissociação pode ser controlada ajustando a composição e o caudal da atmosfera, a pressão e a temperatura, através de parâmetros como o potencial de nitruração e a “nitrogen availability” [35], [36].

2.4.2. Vácuo

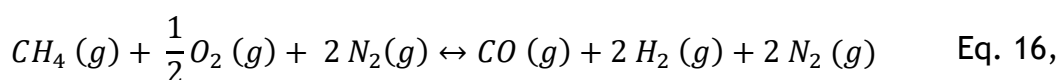
O vácuo oferece diversas vantagens, como o ambiente limpo e controlado e a eliminação de gases atmosféricos e contaminantes, o que irá minimizar a existência de reações na superfície e, consecutivamente, garantir um bom acabamento superficial e a eliminação de oxidação e descarburização. Apesar das inúmeras vantagens, a utilização de vácuo tem um custo muito elevado, o que acaba por não ser viável em muitos casos práticos [24], [37].

2.4.3. Árgon (gás nobre)

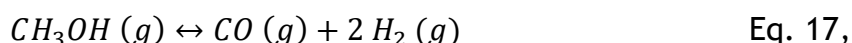
Dentro dos gases inertes (árgon, hélio, néon), o árgon é a atmosfera mais utilizada. Este é um gás nobre e é mais inerte do que o N_2 , podendo assim substituí-lo no caso de aços de alta liga suscetíveis à fragilização pelo N_2 . Assim como o azoto, o árgon também é utilizado de maneira a diluir o O_2 presente na atmosfera do forno. A sua produção é feita através da destilação fracionada do ar líquido, sendo naturalmente mais dispendioso [24].

2.4.4. Gases endotérmicos (Atmosfera + CH_4 ou C_3H_8 e $N_2 + CH_3OH$)

Os gases endotérmicos são os mais vulgarmente utilizados na produção de atmosferas controladas já que, sendo gases ativos ricos em CO e H_2 , reagem com o oxigénio residual [24]. Este gás pode ser produzido externamente ao forno de tratamento térmico de duas maneiras distintas, num gerador endotérmico por decomposição catalítica de um hidrocarboneto ou por uma atmosfera sintética, utilizando metanol, metano ou propano [38]. No primeiro caso, supondo que é utilizado o metano, este é decomposto cataliticamente pelo ar da atmosfera através da reação da Eq. 16 [21].



Já no segundo caso, o gás é produzido através de uma mistura de metanol e azoto, onde este metanol se irá decompor pela reação da Eq. 17 [34].

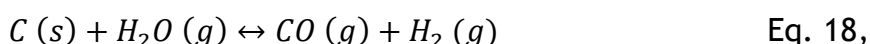


Sendo que os produtos de reação irão ser diluídos em N_2 e, assim, formar uma mistura com uma composição idêntica ao primeiro caso [21]. Uma das vantagens do uso na produção de uma atmosfera protetora é o facto de que não são necessárias adições de

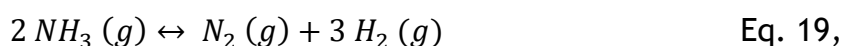
oxigénio [39]. A desvantagem destes gases é o facto de exigir um equipamento de exaustão, já que os produtos de reação resultantes (como o CO) são muito nocivos.

2.4.5. Misturas N₂ + H₂

As atmosferas de N₂ são muitas vezes utilizadas com a adição de gases redutores, como é o caso do hidrogénio. As atmosferas de N₂ + H₂, apresentadas na Figura 9, previnem a oxidação, contudo, quando a atmosfera não está totalmente livre de espécies oxidantes, não previnem a descarburização, já que não é utilizada nenhuma fonte de adição de carbono, como é o caso da existência de vapor de água, como está representado na Eq. 18 [34].



A utilização de amoníaco (NH₃) dissociado é uma das opções mais utilizadas, já que o alto teor de hidrogénio fornece um alto potencial de desoxidação, sendo muito vantajoso na remoção de superfícies oxidadas ou para prevenir a formação desses mesmos óxidos, já que este se irá dissociar através da reação apresentada na Eq. 19 [40].



No entanto, as peças tratadas por estas atmosferas estão sujeitas à fragilização pelo hidrogénio, já que este é adsorvido pela superfície do aço, dissocia-se em átomos e estes difundem-se para o interior do material, resultando em defeitos como a propagação de fissuras e a consequente deterioração das propriedades mecânicas [41]. Para além disso, este gás é muito inflamável quando misturado com certas quantidades de ar, já que o hidrogénio gasoso é altamente reativo [42].

Application	Input atmosphere	Furnace atmosphere analysis, %					
		N ₂	H ₂	CO	CH ₄	Trace impurities	
						H ₂ O	CO ₂
Carbon steel sheet, tube, wire	Exothermic-purified	80	12	8	...	0.01	0.5
	N ₂ -5%H ₂	95	5	...	...	0.001	...
Carbon steel rod	Exothermic-purified	100	...	...	...	0.01	0.5
	Exothermic-endothermic blend	75	15	8	2	0.01	0.5
	N ₂ -1%C ₃ H ₈	97	1	1	1	0.001	0.01
	N ₂ -5%H ₂ -3%CH ₄	90	7	2	1	0.001	0.01
	N ₂ -3%CH ₃ OH	91	6	3	...	0.001	0.01
Copper wire, rod	Exothermic-lean	86	...	...	...	3	11
	N ₂ -1%H ₂	99	1	...	...	0.001	...
Aluminum sheet	Exothermic-lean	86	...	...	...	3	11
	N ₂	100	...	...	...	0.001	...
Stainless steel sheet, wire	Dissociated ammonia	25	75	...	...	0.001	...
	H ₂	...	100	...	...	0.0005	...
	N ₂ -40%H ₂	60	40	...	...	0.0005	...
Stainless steel tube	Dissociated ammonia	25	75	...	...	0.001	...
	H ₂	...	100	...	...	0.0005	...
	N ₂ -25%H ₂	75	25	...	...	0.005	...
Malleable iron anneal	Exothermic-purified	98	...	2	...	0.01	0.5
	N ₂ -1%C ₃ H ₈	97	1	1	1	0.001	0.2
Nickel-iron laminations	Dissociated ammonia	25	75	...	...	0.001	...
	N ₂ -15%H ₂	85	15	...	...	0.001	...

Figura 9. Composições de atmosferas protetoras e de sistemas industriais de atmosferas com composição base de N₂ e H₂ [24].

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Materiais

Neste trabalho, foram analisados dois aços distintos: um aço inoxidável austenítico e um aço de baixo carbono.

O primeiro é designado, segundo as normas EN10213:2007 e EN10283:2019 [43], [44], por GX5CrNiMo19-11-2 (1.4408) e cuja composição química está apresentada na Tabela 2. Este aço é muito utilizado em aplicações onde a resistência à corrosão e a resistência à contenção de pressão são requeridas, como é o caso da indústria química e do setor naval e no fabrico de válvulas e tubagens.

Já o segundo, é designado, segundo as normas EN10340:2007 e EN10293:2015 [45], [46], por GS240 e cuja composição química está apresentada na Tabela 3. Este aço é utilizado em aplicações gerais de engenharia [47].

Tabela 2. Composição química do aço inoxidável austenítico GX5CrNiMo19-11-2, segundo a norma EN10283:2019 [44].

Elemento	C	Si	Mn	Ni	P	S	Cr	Mo
%p	≤ 0,07	≤ 1,5	≤ 1,5	9 - 12	≤ 0,04	≤ 0,03	18 - 20	2 - 2,5

Tabela 3. Composição química do aço de baixo carbono GS240, segundo a norma EN10293:2015 [46].

Elemento	C	Si	Mn	P	S
%p	≤ 0,23	≤ 0,6	≤ 1,2	≤ 0,03	≤ 0,025

Para este trabalho, foram selecionadas as peças apresentadas na Figura 10, para aplicações em válvulas e tubulações, e na Figura 11, utilizadas como peças de fixação mecânica do interior de comboios de passageiros, ambas produzidas em fundição por cera perdida.

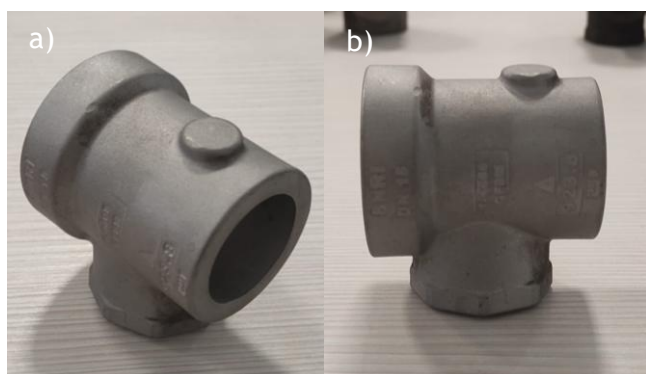


Figura 10. Peça em aço inoxidável (GX5CrNiMo19-11-2), em duas perspetivas diferentes (a e b).

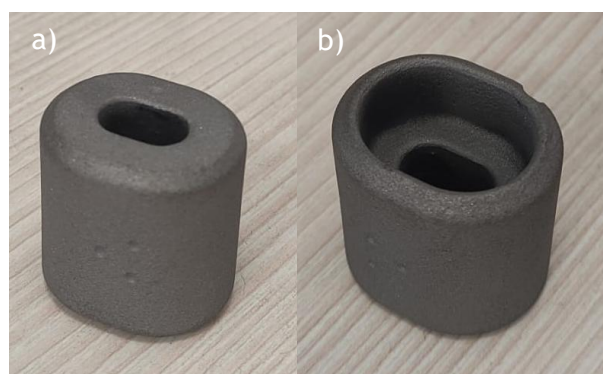


Figura 11. Peça em aço de baixo carbono (GS240), em duas perspetivas diferentes (a e b).

3.2. Fornos e equipamentos de medição de gases

De maneira a realizar os tratamentos térmicos, foi utilizado um forno elétrico de mufla com uma dimensão de $42 \times 40 \times 34 \text{ cm}^3$, como o apresentado na Figura 12.

Neste trabalho, foram analisadas várias atmosferas constituídas por quantidades variadas de N_2 , que foi inserido no forno para diluir o oxigénio presente na sua atmosfera. A composição do azoto é a seguinte: $\geq 99,5\% \text{ N}_2$, $\leq 20 \text{ ppm H}_2\text{O}$ e $\leq 50 \text{ ppm O}_2$.

Nos fornos industriais da empresa, a quantidade máxima de N_2 utilizada por hora é cerca de 3 vezes maior do que o volume do forno (Ex: um forno com 500 dm^3 terá uma injeção de 1500 dm^3 de N_2/h), conseguindo-se teores de O_2 de, aproximadamente, 1%. O fluxo usado nos testes variou entre os 0 e os 600 L/h, o que poderá resultar numa quantidade de N_2 injetada por hora cerca de 10/11 vezes maior do que o volume do forno ($V_{\text{forno}} = 57,12 \text{ dm}^3$).

O forno utilizado possui um manómetro que permite o controlo do fluxo de N_2 que é injetado no equipamento, estando este apresentado na Figura 13.



Figura 12. Forno de mufla utilizado no tratamento térmico das peças em análise.



Figura 13. Manómetro para controlo do fluxo de N_2 injetado no forno, variando este entre os 0 e os 600 L/h.

Juntamente com este equipamento, foi utilizada uma sonda de oxigénio (ver Figura 14). A medição é realizada através de uma célula eletroquímica, cujo funcionamento foi referido anteriormente no Capítulo 2. A sonda é inserida num orifício lateral do forno até uma posição que se manteve constante, como apresentado na Figura 15. A sonda permitiu realizar a medição do potencial de oxigénio, essencial para perceber a composição da atmosfera do forno, e pressão parcial de carbono, que fornecerá dados que expliquem uma potencial descarburização dos aços tratados.



Figura 14. Sonda de medição do potencial de O_2 , utilizado neste trabalho para medir o potencial de oxigênio da atmosfera do forno.



Figura 15. Orifício lateral do forno onde foram realizadas as medições com a sonda.

3.3. Ciclos térmicos aplicados

Como o objetivo do trabalho era replicar, em forno laboratorial, as condições reais da empresa, os testes foram realizados de acordo com essas condições. Assim, as peças apresentadas na Figura 10 foram sujeitas ao tratamento térmico de solubilização, e as peças da Figura 11 foram sujeitas ao tratamento térmico de normalização. O primeiro tratamento consistiu no aquecimento até 1080°C , estágio de 1 hora e 30 minutos, seguido de um arrefecimento em água. A taxa de aquecimento utilizada foi de 150°C/h (total de 7 horas e 4 minutos), estando esse ciclo representado na Figura 16. Já o segundo possui uma temperatura de estágio de 930°C , com arrefecimento ao ar, sendo que o aquecimento demora um total de 6 horas e 4 minutos, seguido de um estágio de 1 hora e 30 minutos, estando esse ciclo representado na Figura 17.

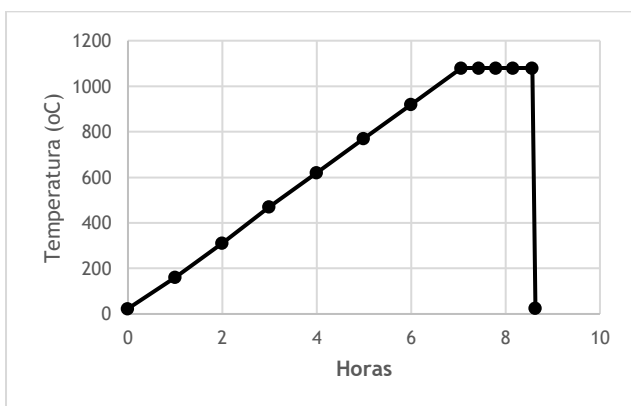


Figura 16. Representação do ciclo térmico do tratamento térmico de solubilização realizado nas peças da liga GX5CrNiMo19-11-2.

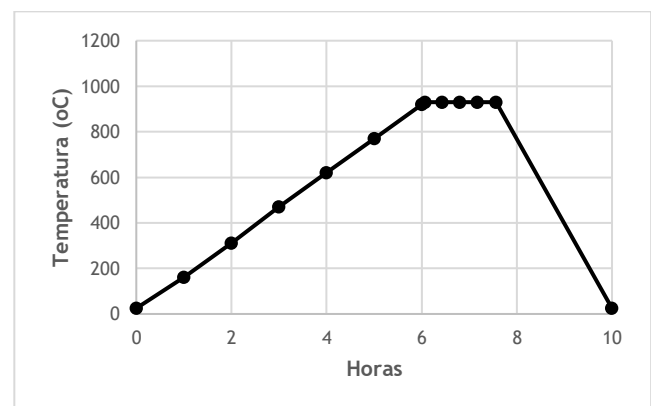


Figura 17. Representação do ciclo térmico do tratamento térmico de normalização realizado nas peças do aço GS240.

Para analisar a influência da atmosfera do forno nas reações superficiais das peças, foram avaliadas três atmosferas diferentes, com uma injeção de 0, 300 e 600 L/h de N₂ em ciclos térmicos com 1h30 de estágio e uma condição de 0 L/h de N₂ num ciclo térmico com 9 horas de estágio:

- Ensaio 1 – Atmosfera sem injeção de N₂, aquecimento, 930°C ou 1080°C (6h04 ou 7h04 de aquecimento e 1h30 de estágio);
- Ensaio 2 – Atmosfera com uma injeção de 300 L/h de N₂, aquecimento, 930°C ou 1080°C (6h04 ou 7h04 de aquecimento e 1h30 de estágio);
- Ensaio 3 – Atmosfera com uma injeção de 600 L/h de N₂, aquecimento, 930°C ou 1080°C (6h04 ou 7h04 de aquecimento e 1h30 de estágio);
- Ensaio 4 – Atmosfera sem injeção de N₂, aquecimento, 930°C ou 1080°C (6h04 ou 7h04 de aquecimento e 9h de estágio).

Nos ensaios 1 a 3, durante a etapa de aquecimento, foi controlada a %O₂ no forno de 1 em 1 hora, com a utilização da sonda de oxigênio. Quando o forno atingiu a temperatura de estágio, esse valor foi medido de 20 em 20 minutos. Estas medições permitiram analisar o O₂ com o aumento do tempo e da temperatura. Devido à duração do ensaio 4 (tratamento de cerca de 15/16 horas), não foi possível realizar a medição com a sonda de oxigênio. Para analisar a reprodutibilidade dos resultados de cada, em cada tratamento térmico foram tratadas três peças, previamente granalhadas. A avaliação da oxidação e descarburagem recorreu à análise visual da superfície das peças, ensaios de perda de massa, medição da rugosidade e caracterização microestrutural em SEM/EDS e microscopia ótica.

3.4. Análise visual

Como primeira análise, logo após o arrefecimento, foram comparadas, visualmente, as superfícies das peças tratadas com as das peças granalhadas, para avaliar a existência da camada oxidada resultante dos tratamentos térmicos. Foi realizado um corte transversal vertical para facilitar essa análise, como apresentado nas Figuras 18 e 19, que representam, respetivamente, as peças do aço inoxidável austenítico e do aço de baixo carbono. Foram analisados os seguintes parâmetros: cor, rugosidade e facilidade de destacamento da camada oxidada.



Figura 18. Indicação da direção de corte transversal das peças em aço inoxidável austenítico (linha amarela).

Figura 19. Indicação da direção de corte transversal das peças em aço de baixo carbono (linha amarela).

3.5. Análise da variação da massa das peças

Das três peças submetidas a tratamento térmico, duas delas foram pesadas antes dos tratamentos térmicos e depois de granalhagem, para analisar a massa perdida em cada condição testada. A peça restante foi utilizada nas duas análises seguintes, onde era necessária a presença da camada oxidada para avaliação.

3.6. Análise da rugosidade superficial

Foi realizada uma análise da rugosidade da superfície de cada peça num microscópio digital Leica DVM6, devido à sua maior resolução e capacidade de multi-foco, capaz de efetuar medições 3D com facilidade, onde foi possível obter os valores de profundidade de vale (S_v , valor da maior profundidade de vale da superfície analisada), da altura máxima (S_z , soma do valor da altura do pico máximo e do valor da profundidade máxima de vale) e da altura média aritmética (S_a , média dos valores absolutos das alturas da superfície analisada) (ver Figura 20). Para realizar esta análise, foram usados os parâmetros de acordo com a norma ISO 25178–2 [48] e foram realizadas 4 medições ao longo da superfície exterior de cada peça. Esta análise permite uma boa caracterização da rugosidade da camada oxidada, causada pelas diferentes atmosferas e condições de tratamento térmico.

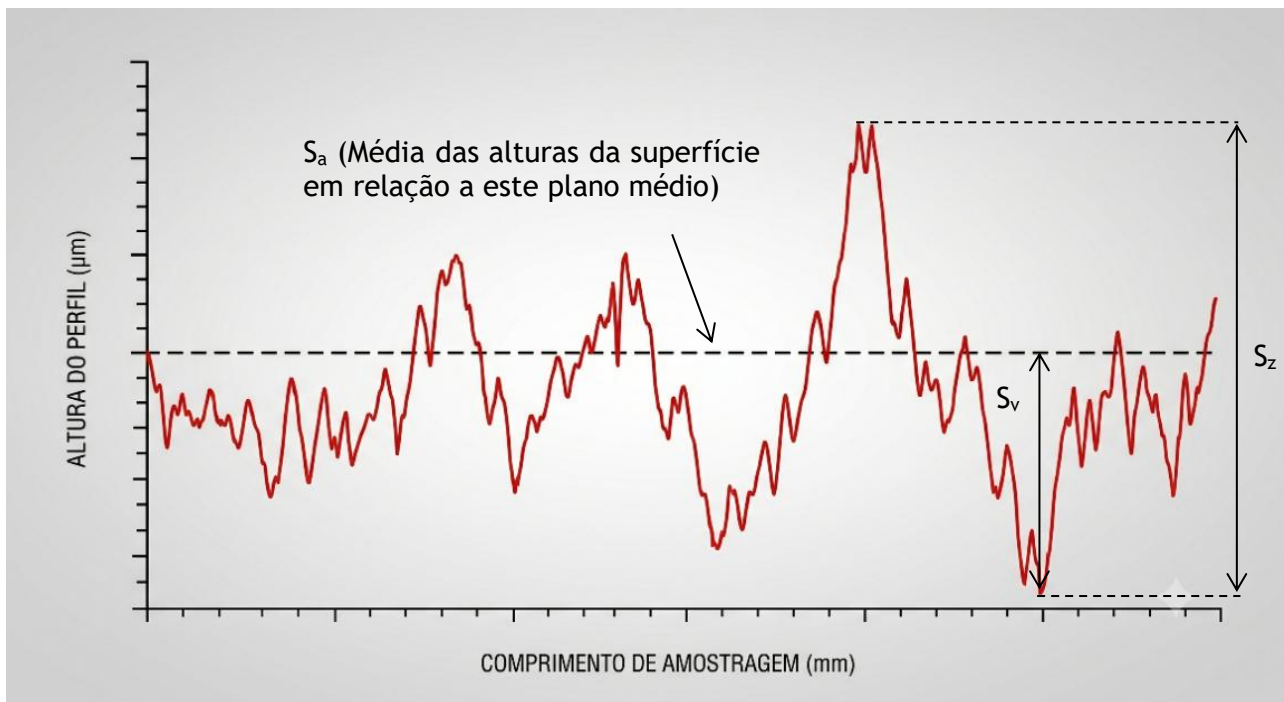


Figura 20. Gráfico do perfil de rugosidade de uma superfície, destacando a altura do perfil em função do comprimento de amostragem. A linha tracejada representa o plano a partir do qual será medida a altura média das alturas da superfície (S_a) e os parâmetros da profundidade máxima de vale (S_v) e da altura máxima (S_z) encontram-se também apresentados. Imagem gerada por IA através do Gemini.

3.7. Preparação e análise microestrutural em microscopia ótica e SEM

Nesta análise, da peça que não foi granalhada de cada condição, foi removida uma amostra que permitiu analisar as superfícies interior e exterior em microscopia ótica e em SEM.

Para revelar a microestrutura do aço inoxidável, foi utilizado um ataque eletrolítico com ácido oxálico (100 g $H_2C_2O_4$ + 900 mL H_2O) e uma corrente de 1 A/dm². Já no aço de baixo carbono, foi utilizado uma solução de Nital 5%. Estas microestruturas foram observadas num microscópio ótico Zeiss Axiotech. Para isso, foram cortadas amostras de menores dimensões, que serviram também para a análise seguinte.

De maneira a avaliar as superfícies das peças e a camada oxidada, foi feita uma análise em microscopia eletrônica de varrimento, com a utilização de espectroscopia de dispersão de energia (SEM/EDS), de onde foi possível obter imagens com resolução mais elevada do que as possíveis em microscopia ótica, juntamente com os respetivos mapas de composição química de cada imagem.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Controlo da atmosfera

Os primeiros resultados possíveis de analisar, para os dois materiais, foram as medições realizadas na atmosfera do forno, com a utilização da sonda referida anteriormente. Com isto, foi possível obter a variação do teor de oxigénio, presente na atmosfera do forno, em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico, para os Ensaios de 1 a 3.

4.1.1. Solubilização do aço Inoxidável

Na Figura 21, apresenta-se o teor de oxigénio medido nos tratamentos térmicos do aço inoxidável GX5CrNiMo19-11-2.

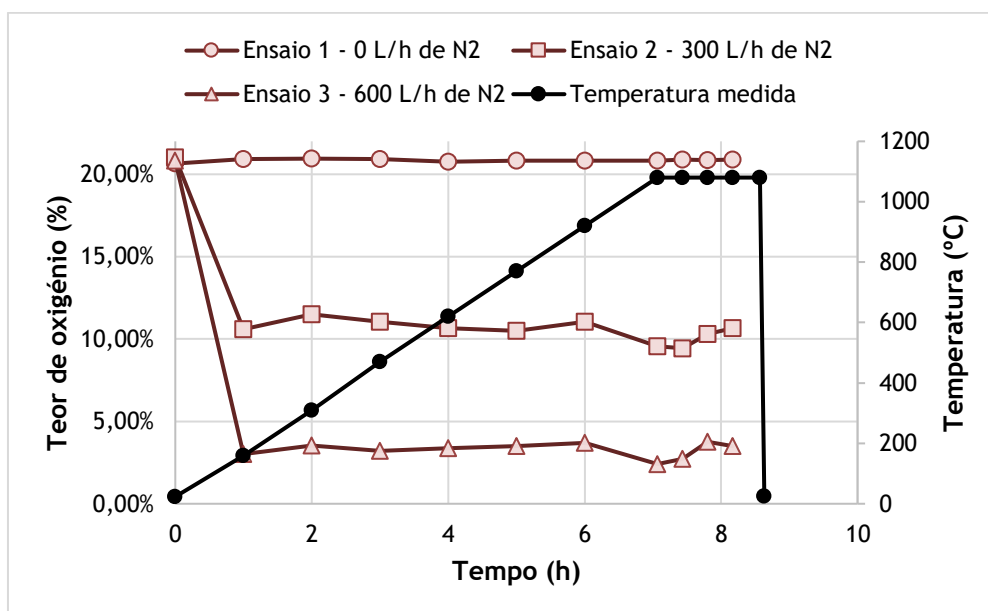


Figura 21. Variação do teor de oxigénio presente na atmosfera do forno em função da temperatura e do tempo, para diferentes quantidades de injeção de N_2 no tratamento térmico do aço GX5CrNiMo19-11-2 (ciclo térmico a preto).

Analisando estes valores, é possível verificar que, no Ensaio 1, como expectável, o teor de oxigénio estabilizou entre os 20 e os 21%, já que não houve qualquer injeção de N_2 no forno e, sendo assim, a composição da atmosfera do equipamento manteve-se igual à da atmosfera exterior.

No Ensaio 2, com injeção de N_2 , observa-se uma estabilização do teor de O_2 em, aproximadamente, 11% logo ao fim da primeira hora de tratamento térmico.

Como previsto, no Ensaio 3, a injeção de N_2 , resultou num teor de O_2 ainda mais baixo, variando entre os 3 e 4%.

Comparando com as condições usadas nos fornos industriais da empresa, apesar da insuflação de N_2 ser maior nos ensaios, o teor de O_2 é superior aos valores verificados nos fornos industriais (1 – 2%), o que poderá indicar a entrada de ar da atmosfera ou uma

ineficiente injeção do N_2 .

Apesar disso, confirma-se que a injeção de N_2 cumpriu a sua função de diluição do O_2 , sendo possível, com a regulação do caudal de injeção, e o consecutivo aumento do teor de N_2 na atmosfera do forno, diminuir significativamente a $\%O_2$.

Para além destes valores, foi também possível obter a variação da pressão parcial de CO em função da temperatura e do tempo, presente devido às reações do O_2 com o carbono na superfície do aço. Essas medições estão apresentadas na Figura 22.

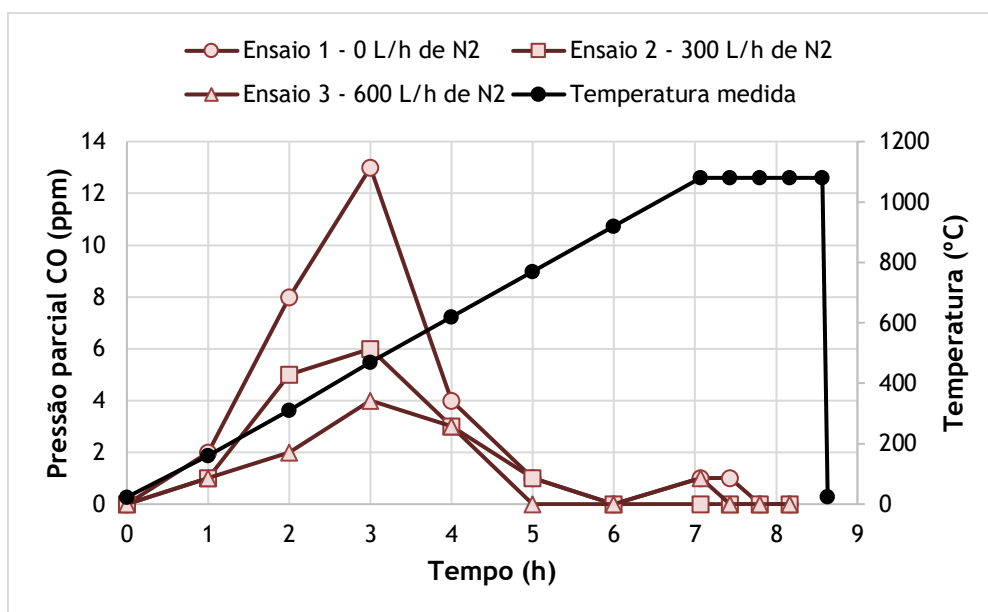


Figura 22. Variação da pressão parcial de CO presente na atmosfera do forno em função da temperatura e do tempo, para diferentes quantidades de injeção de N_2 no tratamento térmico do aço GX5CrNiMo19-11-2 (ciclo térmico a preto).

Com este gráfico, é possível observar que, em todos os casos, existe um pico da pressão parcial de CO ao fim de 3 horas de tratamento (correspondendo a cerca de 470°C), acabando depois por descer para valores entre 0 e 2 ppm ao fim de 5 horas de tratamento térmico em todos os casos. Isto pode ser explicado por, nas primeiras 3 horas, o carbono superficial reagir com o O_2 , levando à descarburização e aumento da pressão parcial de CO. A partir desse momento, a maior parte do carbono livre presente no sistema já foi consumida na reação com o oxigénio. Consequentemente, a probabilidade de ocorrência desta reação diminui drasticamente nos intervalos de tempo seguintes, o que justifica a redução progressiva da pressão parcial de CO até ao término do processo.

Como expectável, quando a concentração de N_2 é maior, há diminuição da pressão parcial de CO, já que a $\%CO_2$, $\%CO$ e $\%H_2O$ é menor. É então possível identificar um pico de 13 ppm no Ensaio 1, de 6 ppm no Ensaio 2 e 4 ppm no Ensaio 3. Valores baixos como os do Ensaio 3 poderiam resultar em problemas críticos de descarburização no tratamento térmico de aços de elevado carbono, contudo, neste caso, isso não foi um problema, já que se trata de um aço inoxidável.

4.1.2. Normalização do aço de baixo carbono

Na Figura 23, apresenta-se o teor de oxigénio medido nos diferentes tratamentos térmicos do aço de baixo carbono GS240.

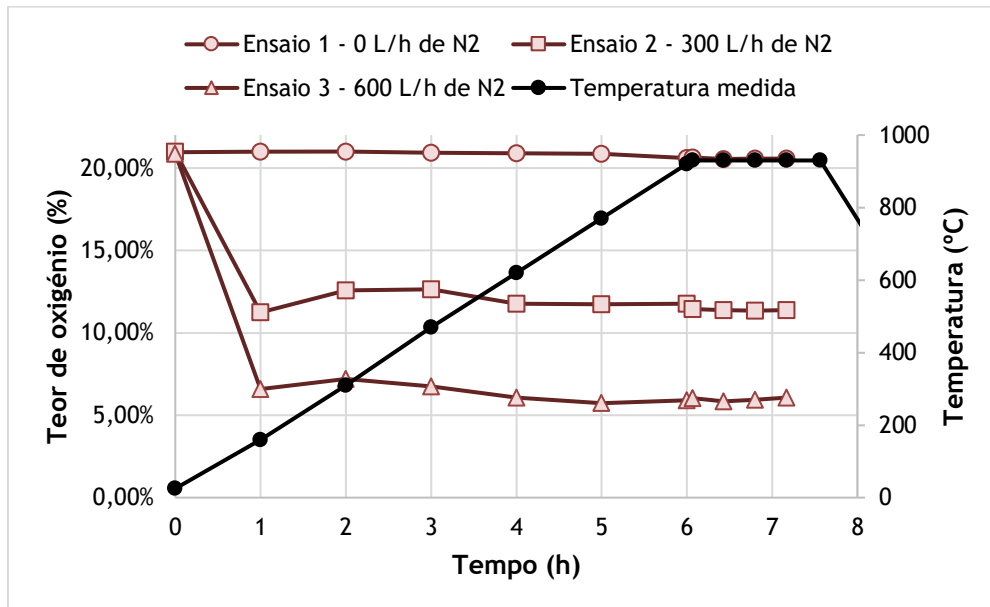


Figura 23. Variação do teor de oxigénio presente na atmosfera do forno em função da temperatura e do tempo, para diferentes quantidades de injeção de N_2 no tratamento térmico do aço GS240 (ciclo térmico a preto).

Assim como no aço inoxidável, é possível observar que a injeção de N_2 no equipamento foi sucedida, porém algo ineficiente. No Ensaio 1, o teor de oxigénio estabilizou entre os 20 e os 21% de O_2 . Contudo, nos Ensaios 2 e 3, o teor de O_2 variou entre os 11 e os 12% e os 5 e os 6%, respetivamente.

A avaliação da pressão parcial de CO na atmosfera do forno também foi feita, como no aço anteriormente referido, estando presente no gráfico da Figura 24.

Os valores da pressão parcial de CO foram maiores nos casos onde a presença do ar da atmosfera é maior. Nesta avaliação, o pico do potencial de todos os ensaios (Ensaio 1 - 10 ppm; Ensaio 2 - 5 ppm; Ensaio 3 - 4 ppm) situou-se no instante das 4 horas de tratamento. Estes valores de pressão parcial de carbono poderão resultar numa eventual descarburização, já que este aço possui um teor de carbono maior do que o aço inoxidável.

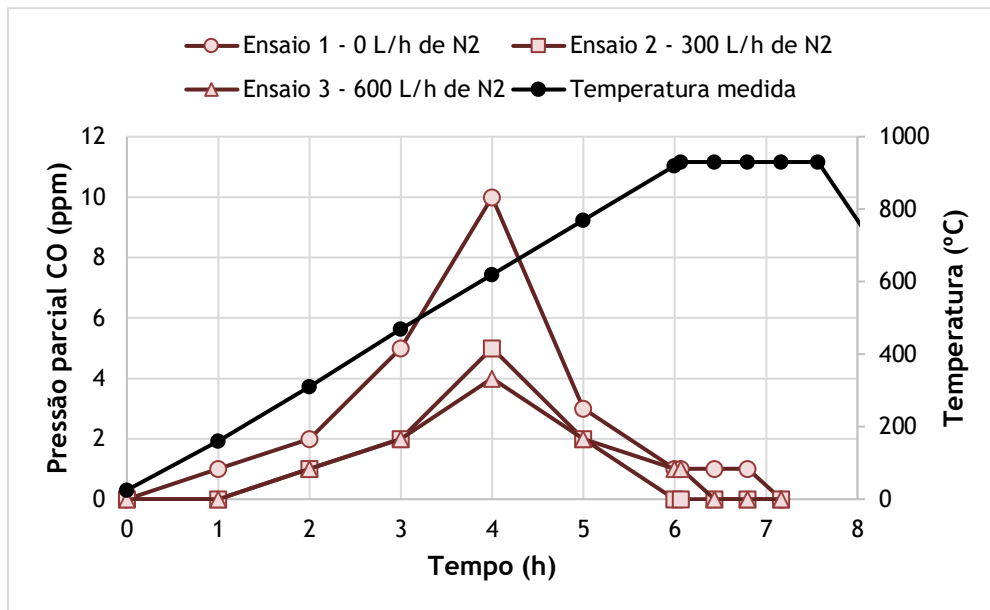


Figura 24. Variação da pressão parcial de CO presente na atmosfera do forno em função da temperatura e do tempo, para diferentes quantidades de injeção de N₂ no tratamento térmico do aço GS240 (ciclo térmico a preto).

4.2. Análise visual

4.2.1. Peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C

Analizando visualmente as peças, depois dos tratamentos térmicos, constata-se uma grande diferença, já esperada, relativamente às peças granalhadas. Como é visível nas Figuras 25 e 26, é evidente a camada oxidada escura presente nas peças depois dos tratamentos sem N₂ e com a atmosfera de 600 L/h de N₂, respetivamente, representando os Ensaios 1 e 3.



Figura 25. Peça granalhada e a mesma peça tratada termicamente nas condições do Ensaio 1.



Figura 26. Peça granalhada e a mesma peça tratada termicamente nas condições do Ensaio 3.

Na Figura 27, é vista a diferença entre a camada oxidada das peças do Ensaio 4 (0 L/h de N_2 e estágio de 9 horas), Ensaio 1 (0 L/h de N_2 e 1h30 de estágio) e o Ensaio 3 (600 L/h de N_2 e 1h30 de estágio), respectivamente. Como era expectável, a peça menos sujeita à reação com o oxigénio (Ensaio 3) apresentou a camada menos escura, contudo, a olho nu, a semelhança é grande com o Ensaio 1, com o mesmo tempo de estágio. Analisando a peça que sofreu um estágio de 9 horas, é visível uma camada mais escura e uma carepa destacada da superfície oxidada (Figura 28), enquanto que nos outros casos isso não foi observado.



Figura 27. Comparação da camada oxidada das peças tratadas termicamente nas condições do Ensaio 4, Ensaio 1 e Ensaio 3, respectivamente.

Figura 28. Carepa destacada de uma peça tratada no Ensaio 4 (rodeada a amarelo).

Depois desta análise, as peças foram cortadas transversalmente (Figura 29), de maneira a analisar a espessura da camada oxidada posteriormente por microscopia ótica e SEM, para ser feita uma caracterização quantitativa e qualitativa destas camadas.

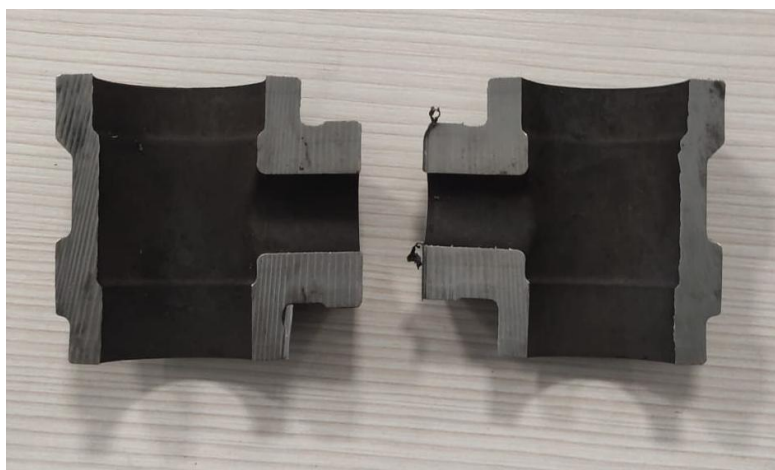


Figura 29. Secção de corte das peças submetidas a tratamento térmico de solubilização.

Por último, duas das três peças produzidas de cada condição foram granalhadas, para analisar a massa perdida durante o tratamento térmico. Com isso, foi também possível analisar visualmente a superfície dessas peças depois do processo de granalhagem (Figura 30). Através desta análise, é notório que o estágio de 9 horas resultou numa superfície

com maior rugosidade, ou seja, as peças mais afetadas pela oxidação apresentam uma superfície mais rugosa após granalhagem.



Figura 30. Comparação da superfície das peças em aço GX5CrNiMo19-11-2, após granalhagem; é notória uma camada mais rugosa na peça com estágio de 9 horas.

4.2.2. Peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C

A diferença entre as peças granalhadas e normalizadas é facilmente observada na Figura 31. Contudo, neste caso, em todas as condições, houve a formação de uma camada oxidada destacada da superfície das peças, como apresentado na Figura 32.



Figura 31. Peça tratada termicamente nas condições do Ensaio 2 e a mesma peça granalhada.



Figura 32. Carepa destacada de uma peça tratada no Ensaio 1 (rodeada a amarelo).

Depois de se fazer um corte transversal, foi possível verificar, em alguns casos, uma camada oxidada presente nas peças, como visível na Figura 33. Parte dessa camada fraturou na operação de corte das peças, como se consegue observar na Figura 34.

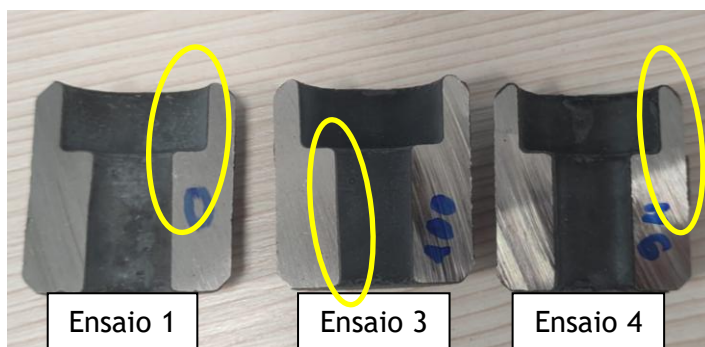


Figura 33. Secção de corte das peças submetidas a tratamento térmico de solubilização. Rodeadas a amarelo, é possível observar algumas das camadas oxidadas que não se destacaram depois de realizado o corte.



Figura 34. Carepa oxidada destacada pelo corte transversal de uma peça tratada no Ensaio 1 (rodeada a amarelo).

Comparando as peças granalhadas depois de serem submetidas a tratamento térmico, foi verificado que as peças sujeitas a um maior contacto com o oxigénio dentro do forno (Ensaio 1 e Ensaio 4), resultaram numa superfície com maior rugosidade, ou seja, as peças mais afetadas pela oxidação apresentam uma superfície mais rugosa após granalhagem (Figura 35).

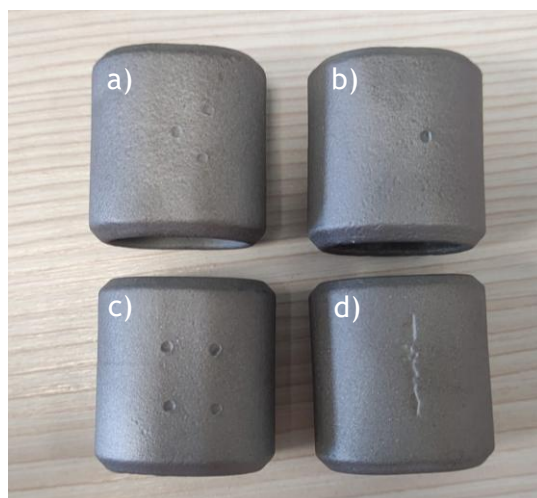


Figura 35. Comparação da superfície das peças em aço GS240, após granalhagem; na Figura, estão apresentadas 4 peças que foram sujeitas às diferentes condições de tratamento térmico: a) Ensaio 4 (9 horas de estágio e 0 L/h de N₂); b) Ensaio 1 (1h30 de estágio e 0 L/h de N₂); c) Ensaio 2 (1h30 de estágio e 300 L/h de N₂); Ensaio 3 (1h30 de estágio e 600 L/h de N₂).

4.3. Análise da variação da massa das peças

4.3.1. Peças em aço inoxidável

Realizadas as medições de massa das peças em aço inoxidável submetidas às diferentes condições, obtiveram-se os resultados apresentados nas Tabelas 4 a 7.

Tabela 4. Massa das peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C, com um estágio de 1h30 e sem injeção de N₂ (Ensaio 1).

Massa Medida	M _{inicial} (g)	M _{depois de granalhagem} (g)	Perda de massa na granalhagem (%)
Peça 1	413,9	405,2	2,1
Peça 2	416,1	407,3	2,1
Peça 3	416,7	-----	-----
Média	415,6 ± 0,9	406,3 ± 1,1	2,1 ± 6,5*10 ⁻⁵

Tabela 5. Massa das peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C, com um estágio de 1h30 e injeção de 300 L/h de N₂ (Ensaio 2).

Massa Medida	M _{inicial} (g)	M _{depois de granalhagem} (g)	Perda de massa na granalhagem (%)
Peça 1	416,2	409,7	1,6
Peça 2	411,3	406,1	1,3
Peça 3	405,6	-----	-----
Média	411,0 ± 3,1	407,9 ± 1,8	1,4 ± 1,5*10 ⁻³

Tabela 6. Massa das peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C, com um estágio de 1h30 e injeção de 600 L/h de N₂ (Ensaio 3).

Massa Medida	M _{inicial} (g)	M _{depois de granalhagem} (g)	Perda de massa na granalhagem (%)
Peça 1	413,6	410,3	0,8
Peça 2	412,0	407,9	1,0
Peça 3	413,7	-----	-----
Média	413,1 ± 0,6	409,1 ± 1,2	0,9 ± 9,9*10 ⁻⁴

Tabela 7. Massa das peças em aço inoxidável solubilizadas a 1080°C, com um estágio de 9h e sem injeção de N₂ (Ensaio 4).

Massa Medida	M _{inicial} (g)	M _{depois de granalhagem} (g)	Perda de massa na granalhagem (%)
Peça 1	408,5	399,9	2,1
Peça 2	410,2	400,9	2,3
Peça 3	410,5	-----	-----
Média	409,7 ± 0,6	400,4 ± 0,5	2,2 ± 8,1*10 ⁻⁴

A Figura 36 apresenta um gráfico que compara as médias das massas iniciais, depois de granalhagem e da perda de massa (em %) dos diferentes Ensaio.

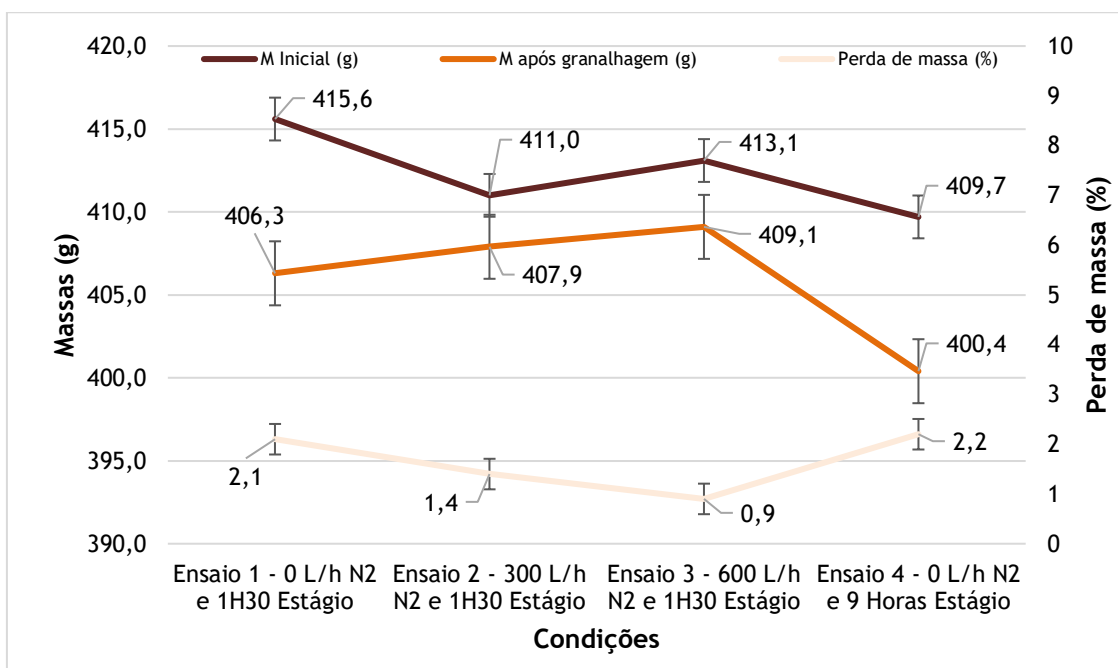


Figura 36. Massa (antes de solubilização e após granalhagem) e Perda de massa (%) (médias dos valores apresentados nas Tabelas 4 a 7) das peças em aço inoxidável, em condições de estágio e fluxo de N₂ diferentes.

Com estes valores, é possível verificar que a atmosfera utilizada influencia a redução de massa das peças antes do tratamento térmico e depois do processo de granalhagem. As peças do Ensaio 1 têm uma perda de massa de 2,1% e as do Ensaio 3 uma perda de 0,9% (cerca de metade da anterior). Estes valores são expectáveis, já que o uso de uma atmosfera normal leva a maior oxidação das peças, e consecutivamente a maior massa perdida, comparativamente com o uso de uma atmosfera rica em N₂ (600 L/h). Já o Ensaio

2, representa uma situação intermédia do Ensaio 1 e Ensaio 3.

Analisando os Ensaios 1 e 4, não é possível ver uma grande diferença de massa perdida, demonstrando assim que, nesta análise, o principal fator que resultou na perda de massa das peças foi a atmosfera usada e não o tempo do tratamento térmico.

4.3.2. Peças em aço de baixo carbono

Nas Tabelas 8 a 11, encontram-se os valores das análises de massa realizadas para os diferentes casos de tratamento térmico para o aço de baixo carbono.

Tabela 8. Massa das peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C, com um estágio de 1h30 e sem injeção de N₂ (Ensaio 1).

Massa Medida	M _{inicial} (g)	M _{depois de granalhagem} (g)	Perda de massa na granalhagem (%)
Peça 1	91,9	88,6	3,6
Peça 2	92,1	88,9	3,5
Peça 3	91,6	-----	-----
Média	91,9 ± 0,2	88,8 ± 0,2	3,5 ± 5,8*10 ⁻⁴

Tabela 9. Massa das peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C, com um estágio de 1h30 e injeção de 300 L/h de N₂ (Ensaio 2).

Massa Medida	M _{inicial} (g)	M _{depois de granalhagem} (g)	Perda de massa na granalhagem (%)
Peça 1	91,5	-----	-----
Peça 2	91,5	88,8	2,95
Peça 3	91,8	89,5	2,51
Média	91,6 ± 0,1	89,2 ± 0,3	2,7 ± 2,2*10 ⁻³

Tabela 10. Massa das peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C, com um estágio de 1h30 e injeção de 600 L/h de N₂ (Ensaio 3).

Massa Medida	M _{inicial} (g)	M _{depois de granalhagem} (g)	Perda de massa na granalhagem (%)
Peça 1	92,0	89,1	3,2
Peça 2	90,9	-----	-----
Peça 3	91,5	88,7	3,1
Média	91,5 ± 0,3	88,9 ± 0,2	3,1 ± 4,6*10 ⁻⁴

Tabela 11. Massa das peças em aço de baixo carbono normalizadas a 930°C, com um estágio de 9h e sem injeção de N₂ (Ensaio 4).

Massa Medida	M _{inicial} (g)	M _{depois de granalhagem} (g)	Perda de massa na granalhagem (%)
Peça 1	91,1	84,3	7,5
Peça 2	91,3	-----	-----
Peça 3	91,4	84,6	7,4
Média	91,3 ± 0,1	84,5 ± 0,2	7,5 ± 1,2*10 ⁻⁴

A Figura 37 apresenta um gráfico que compara as médias das massas iniciais, depois de granalhagem e da perda de massa (em %) dos diferentes Ensaios.

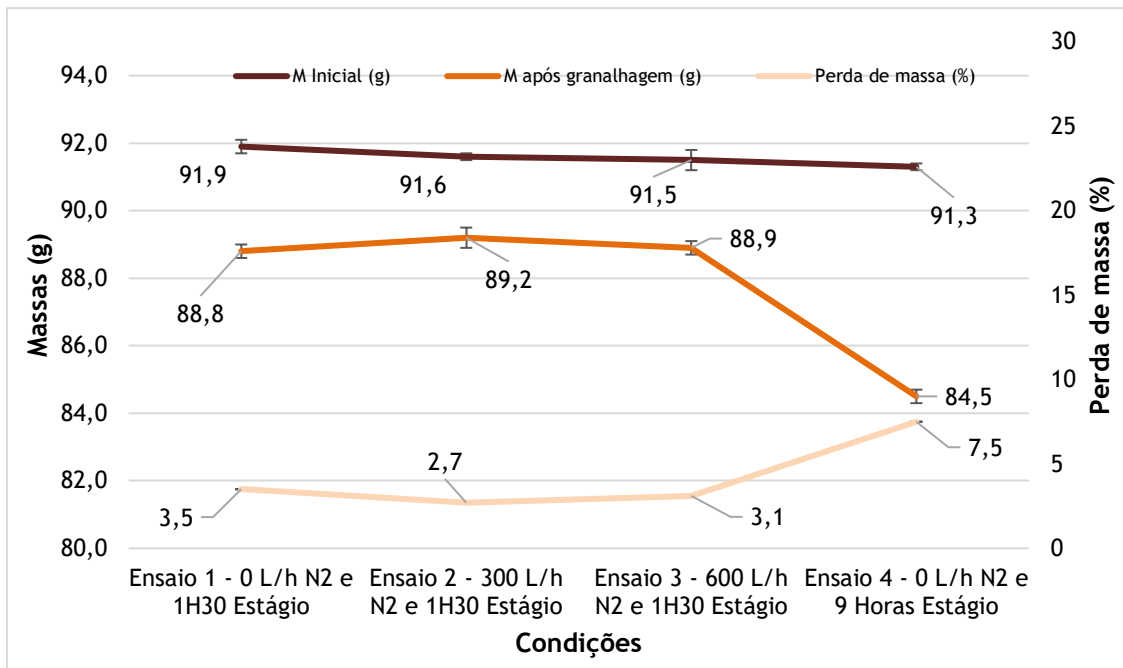


Figura 37. Massa (antes de normalização e após granalhagem) e Perda de massa (%) (médias dos valores apresentados nas Tabelas 8 a 11) das peças em aço de baixo carbono, em condições de estágio e fluxo de N_2 diferentes.

Ao analisar os valores das massas relativas ao aço de baixo carbono, verifica-se um comportamento diferente. Depois do processo de granalhagem, a redução da massa das peças é muito maior, o que evidencia a maior suscetibilidade à oxidação do aço de baixo carbono.

Comparando agora os Ensaios 1 a 3 entre si, não é possível observar grandes diferenças na perda de massa entre os três ensaios, o que poderá ser justificado pelo facto de, depois de formada a camada de FeO , a reação de oxidação deixa de ser controlada pela quantidade de oxigénio presente na atmosfera e passa a depender da velocidade com que os iões de oxigénio se conseguem difundir através dessa camada. Como o tempo de estágio foi de 1h30, não foi suficiente para que essa difusão fosse significativa na massa final das peças.

Neste caso, as peças tiveram uma perda de massa maior (praticamente o dobro) das outras condições. Como referido anteriormente, o estágio de 9 horas permitiu maior difusão do oxigénio, criando uma camada oxidada mais espessa, retirada posteriormente na granalhagem.

4.4. Análise da rugosidade superficial

Através do microscópio digital, foi possível realizar a medição dos três parâmetros referidos no capítulo anterior (S_z , S_v e S_a) para cada condição.

4.4.1. Peças em aço inoxidável solubilizadas

Para o aço inoxidável solubilizadas, foram obtidos os valores apresentados no gráfico da Figura 38. Neste, são visíveis as médias das medições de S_z , S_v e S_a , cada uma representada

com uma cor diferente, em função das diferentes condições de tratamento térmico. Analisando estes valores, é possível de verificar que a condição que foi submetida às 9 horas de estágio (Ensaio 4) é a que possui valores maiores de cada parâmetro ($S_z = 191,4 \mu\text{m}$; $S_v = 107,5 \mu\text{m}$; $S_a = 26,6 \mu\text{m}$), o que indica que houve uma maior variação das alturas medidas em relação ao plano médio e que os valores dos picos e dos vales presentes nas superfícies foram maiores neste caso, o que irá comprovar a maior rugosidade observada na análise visual realizada previamente. Quanto à condição do Ensaio 1 (0 L/h N_2 - 1h30 de estágio), constata-se que a rugosidade desta diminuiu em comparação com o Ensaio 4. No entanto, é evidente que este Ensaio 1 possui valores maiores do que os Ensaios 2 e 3 (300 e 600 L/h N_2 , respetivamente) nos três parâmetros distintos ($S_z = 151,5 \mu\text{m}$; $S_v = 71,9 \mu\text{m}$; $S_a = 16,7 \mu\text{m}$), já que estes dois últimos têm valores muito semelhantes, como é possível observar nos parâmetros representados no gráfico.

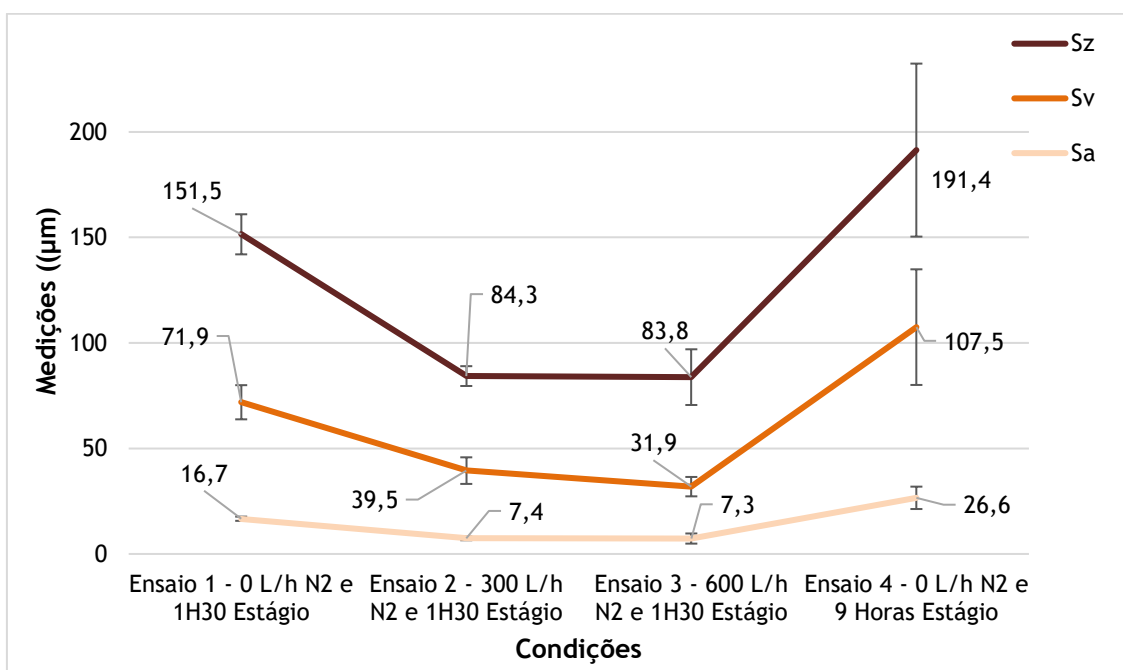


Figura 38. Rugosidade superficial (média de 4 ensaios e desvio) das peças em aço inoxidável, após solubilização, em condições de estágio e fluxo de N_2 diferentes.

4.4.2. Peças em aço de baixo carbono normalizadas

Para as peças em aço de baixo carbono, os resultados de rugosidade estão apresentados na Figura 39.

A condição do Ensaio 4 apresenta os maiores valores de S_v , S_z e S_a , podendo assim comprovar a rugosidade observada na análise visual. Os parâmetros de rugosidade medidos na condição do Ensaio 2 (300 L/h de N_2) assemelham-se aos valores do Ensaio 1.

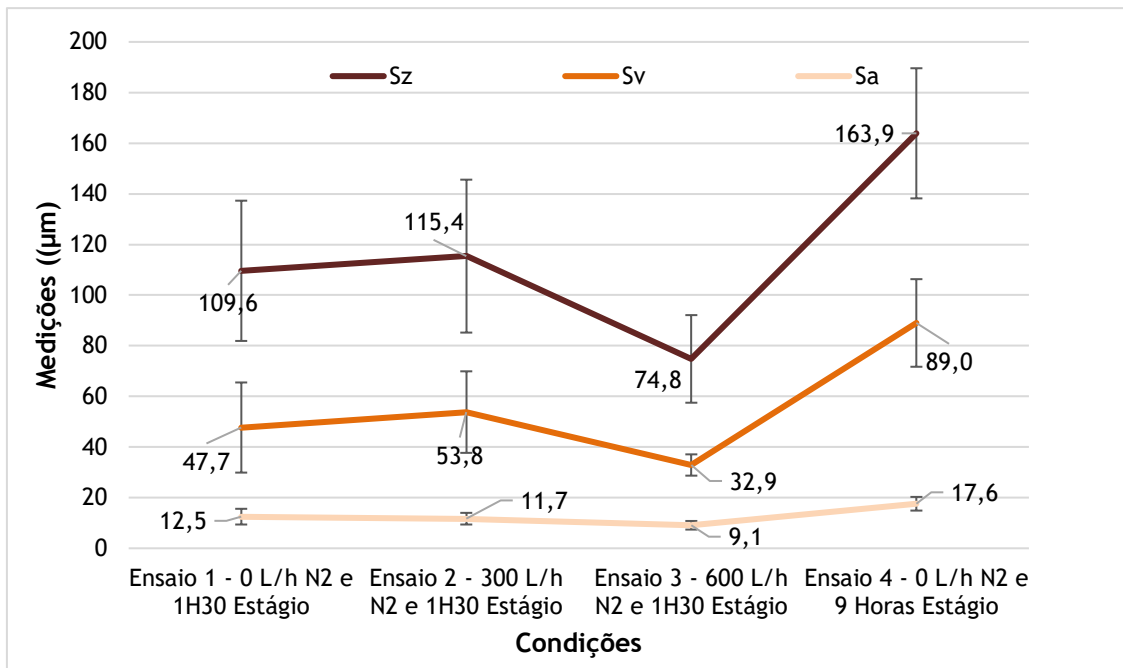


Figura 39. Rugosidade superficial (média de 4 ensaios e desvio) das peças em aço de baixo carbono, após normalização, em condições de estágio e fluxo de N_2 diferentes.

4.5. Análise microestrutural em SEM/EDS

A análise em SEM da superfície das peças após tratamento térmico permitiu verificar, a partir dos mapas de EDS, que o comportamento da superfície das peças, quando expostas às diferentes atmosferas do forno, é diferente no interior e no exterior das mesmas.

4.5.1. Peças em aço inoxidável solubilizadas

4.5.1.1. Superfície interior

Foram obtidas as imagens da Figura 40, que representam a superfície interior das peças relativas aos Ensaios 1 a 4.

Nestas imagens, observam-se diferenças na camada oxidada (destacada a vermelho) das peças sujeitas a diferentes condições, comprovando os resultados da análise qualitativa (visual) e quantitativa (medição direta) da rugosidade. A irregularidade da camada na superfície das peças do Ensaio 4 é maior do que as restantes condições, conforme discutido anteriormente nos subcapítulos 4.2 e 4.4.

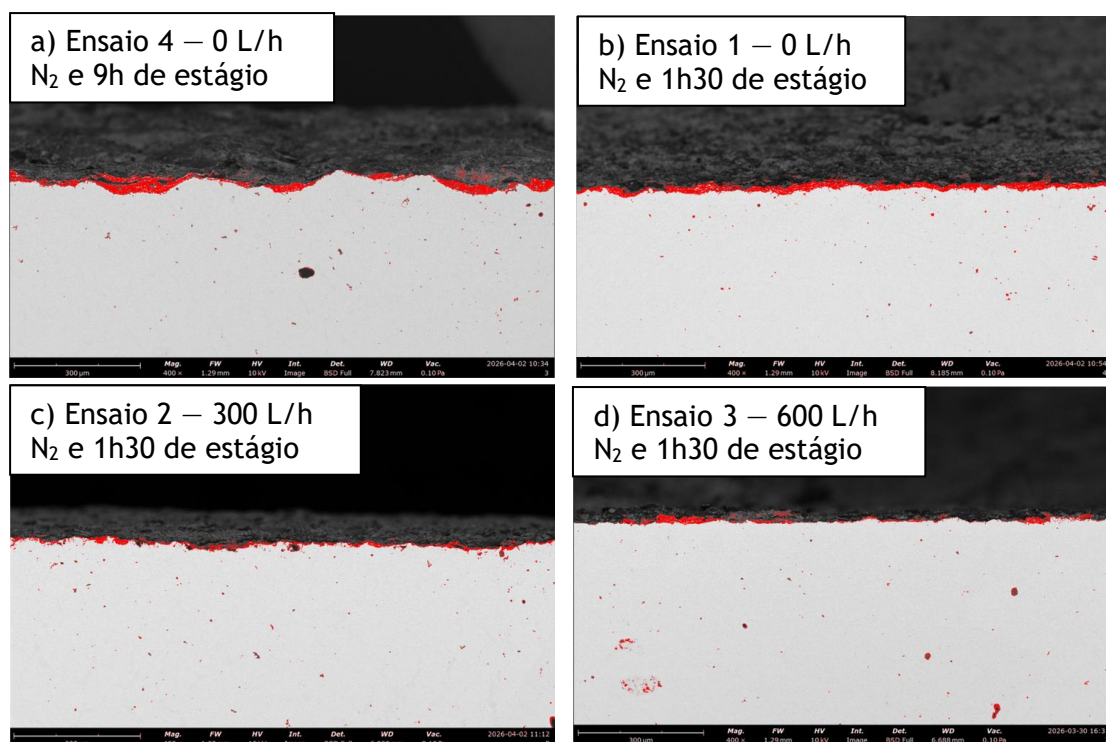


Figura 40. Imagens SEM da superfície interior das peças em aço inoxidável relativas aos Ensaios 1 a 4; as camadas oxidadas estão destacadas a vermelho, com o auxílio do software ImageJ.

Foi possível fazer uma análise quantitativa da camada oxidada, com base na norma ISO 1463 [49], como apresentado na Figura 41 e na Tabela 12. Esta análise indica que, à medida que o teor de N_2 diminui, a camada oxidada é maior, destacando-se os Ensaios 1 e 4 com as maiores espessuras das camadas oxidadas, comparativamente.

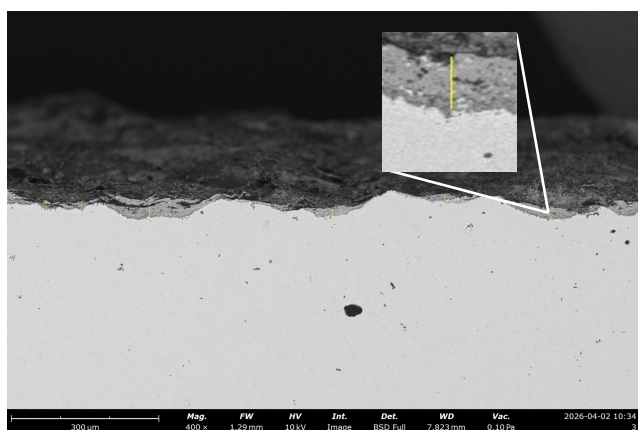


Figura 41. Representação de uma medição da altura da camada oxidada, segundo a norma ISO 1463 [49].

Tabela 12. Média das dez medições da altura da camada oxidada da superfície interior das peças em aço inoxidável dos Ensaios 1 a 4, com base na norma ISO 1463 [49].

ISO 1463	Média das medições (μm)
0 L/h N_2 e 9h de Estágio	$17,47 \pm 0,87$
0 L/h N_2 e 1h30 de Estágio	$12,94 \pm 0,65$
300 L/h N_2 e 1h30 de Estágio	$7,20 \pm 0,72$
600 L/h N_2 e 1h30 de Estágio	$5,77 \pm 0,58$

Foi também realizado um mapa EDS que indicou a existência de óxidos de cromo e ferro

na superfície de todas as peças, algo expectável para um aço inoxidável. As Figuras 42 a 46, mostram maior quantidade de óxido de ferro nas condições em que não foi utilizado o N_2 (Ensaio 1 e 4), sendo que, nas outras condições (Ensaio 2 e 3), a camada é essencialmente constituída por óxido de crómio.

Na Figura 42, relativa ao Ensaio 4, é visível a camada oxidada, fissurada e destacada da superfície, possivelmente explicado pela elevada espessura devido foi arrancada devido ao estágio longo de 9 horas, sendo assim possível observar maior irregularidade da superfície. Nas regiões onde essa camada foi destacada, continuaram presentes vestígios dessa camada fissurada.

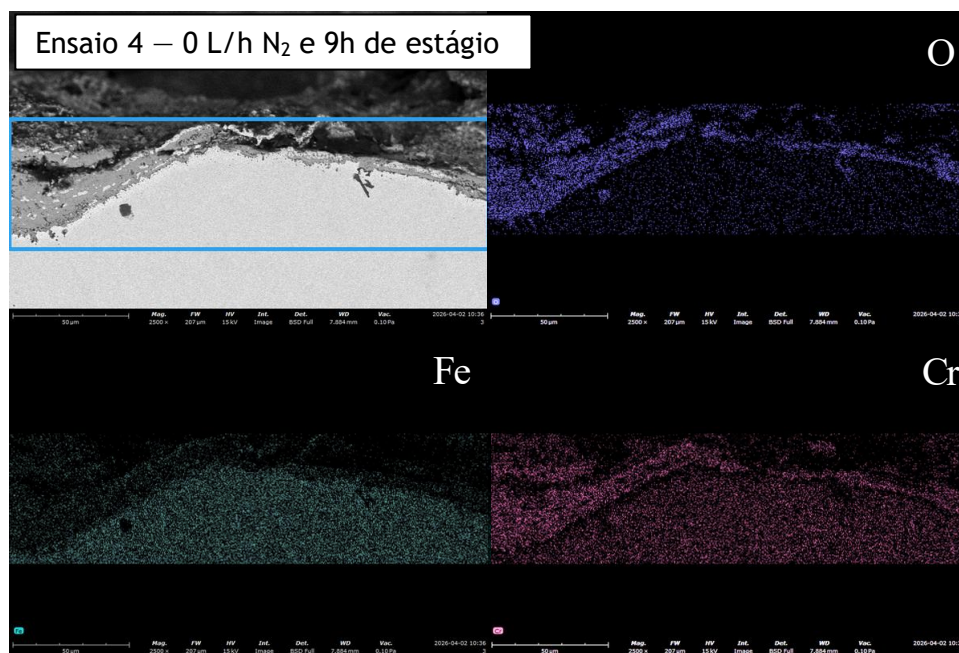


Figura 42. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 4; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).

Para o Ensaio 1, apresentado na Figura 43, o comportamento na superfície foi o mesmo que o Ensaio 4, onde é visível a camada oxidada, fissurada e destacada da superfície. Por outro lado, nesta condição, a camada oxidada apresenta-se mais uniforme, indicando que houve uma menor espessura da camada destacada pela oxidação.

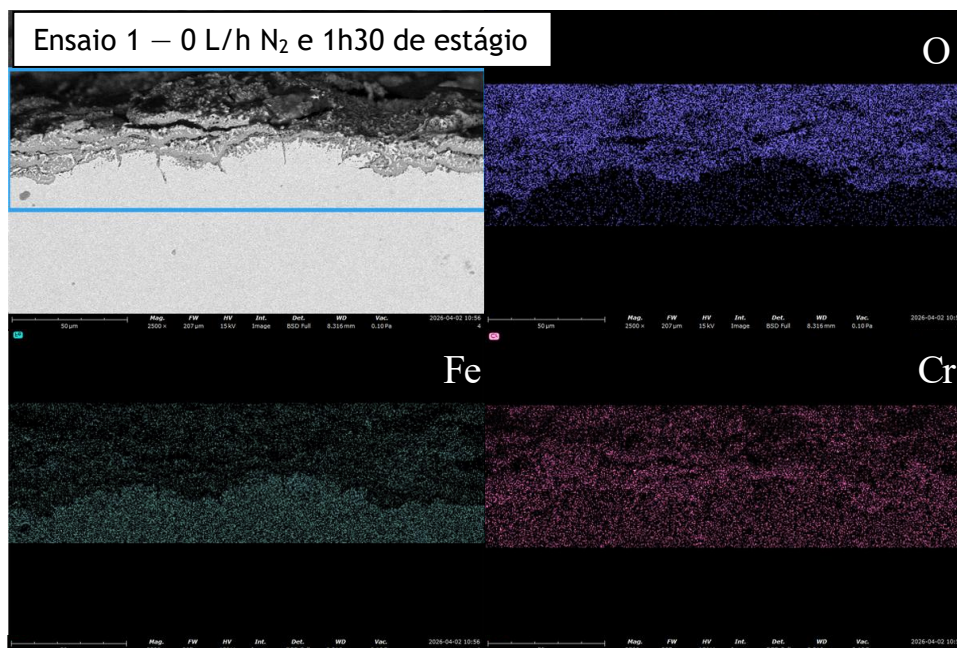


Figura 43. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 1; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).

Já nos Ensaio 2 e 3, não são visíveis arrancamentos como nos casos anteriores, havendo uma distribuição mais uniforme dos elementos de Fe e Cr ao longo da superfície, como apresentado nas Figuras 44 e 45.

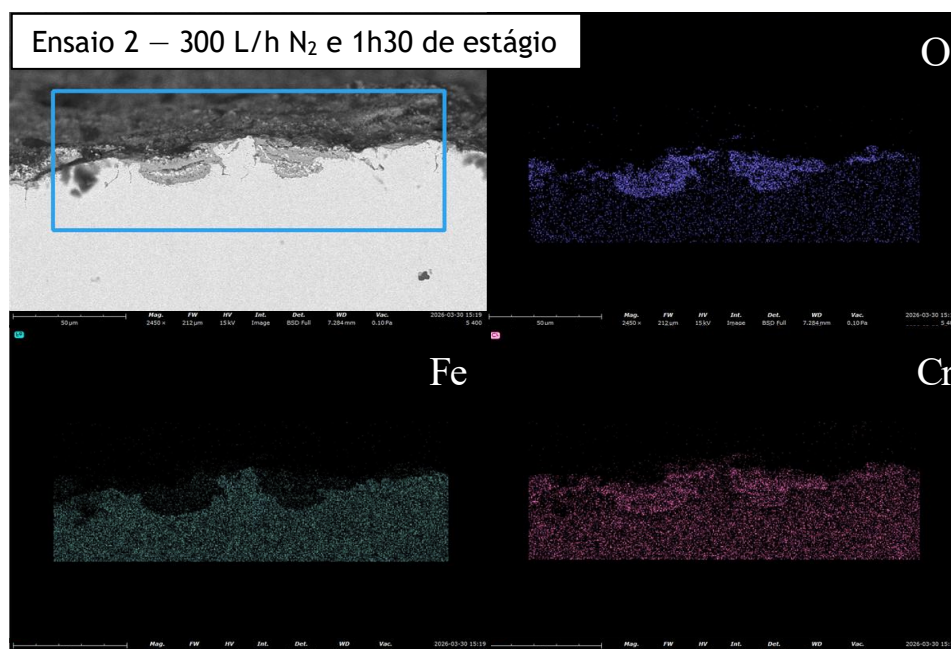


Figura 44. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 2; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).

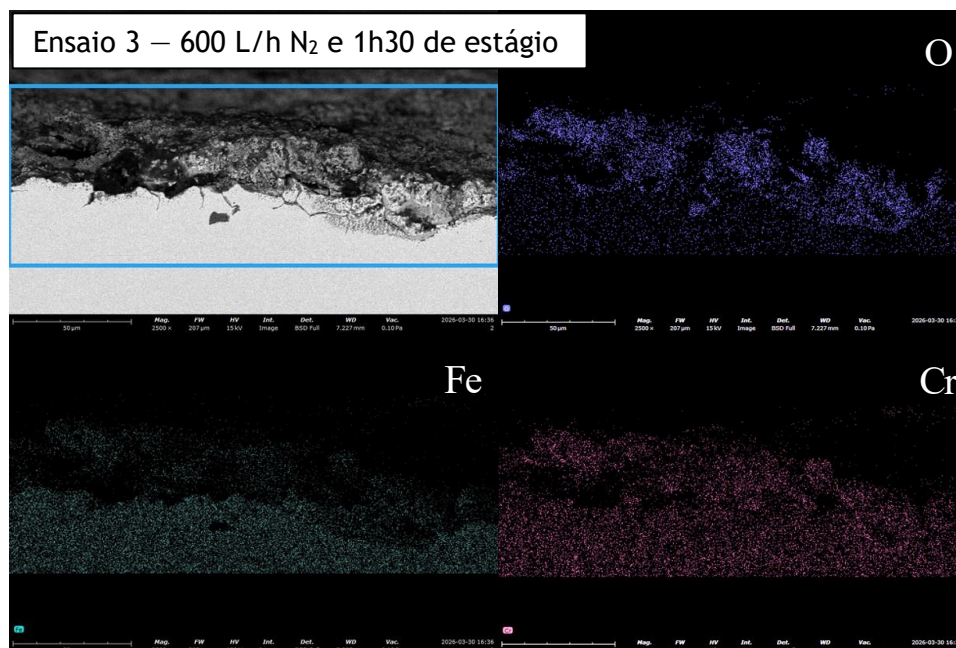


Figura 45. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 3; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).

4.5.1.2. Superfície exterior

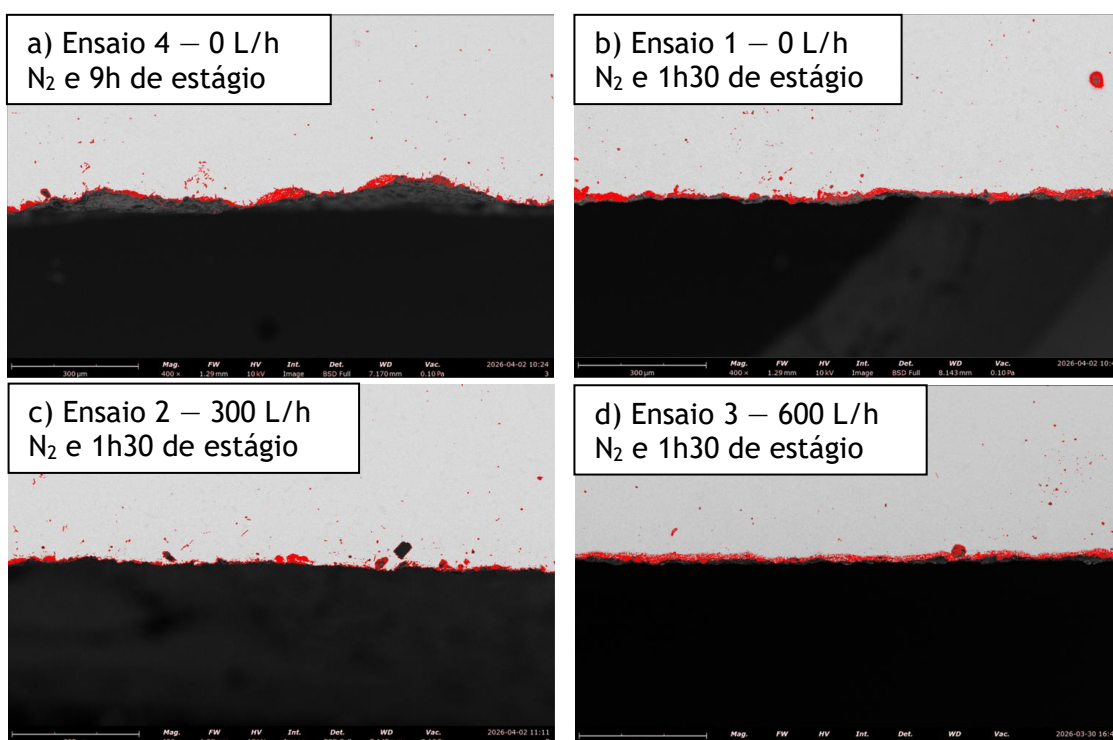


Figura 46. Imagens SEM da superfície exterior das peças em aço inoxidável relativas aos Ensaio 1 a 4; as camadas oxidadas estão destacadas a vermelho, com o auxílio do software ImageJ.

A área superficial exterior da peça tende a oxidar mais e, por isso, de um modo geral, o

valor da camada oxidada é superior (ver Tabela 13). O ensaio de 9 horas destaca-se, em relação às restantes, pela irregularidade, como se pode ver na Figura 46. Neste caso, houve destacamento da camada oxidada (devido à elevada espessura) e, por isso, o que se observa na imagem é a irregularidade que fica após o destacamento. Este fenómeno fica bem esclarecido na imagem SEM da Figura 46 a).

Tabela 13. Média das dez medições da altura da camada oxidada da superfície exterior das peças em aço inoxidável dos Ensaio 1 a 4, com base na norma ISO 1463 [49].

ISO 1463	0 L/h N ₂ e 9h de Estágio	0 L/h N ₂ e 1h30 de Estágio	300 L/h N ₂ e 1h30 de Estágio	600 L/h N ₂ e 1h30 de Estágio
Média das medições (μm)	13,47 ± 0,67	15,57 ± 0,78	6,67 ± 0,67	14,83 ± 0,74

Os mapas da análise EDS apresentados nas Figuras 47 a 50 ajudam a caracterizar a camada oxidada nas diferentes situações.

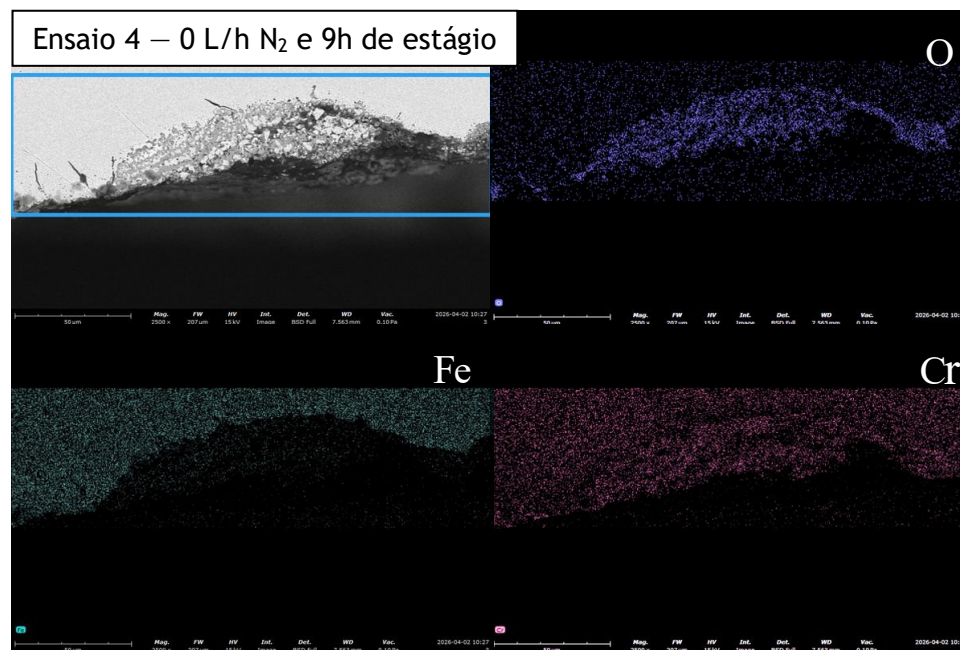


Figura 47. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 4; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).

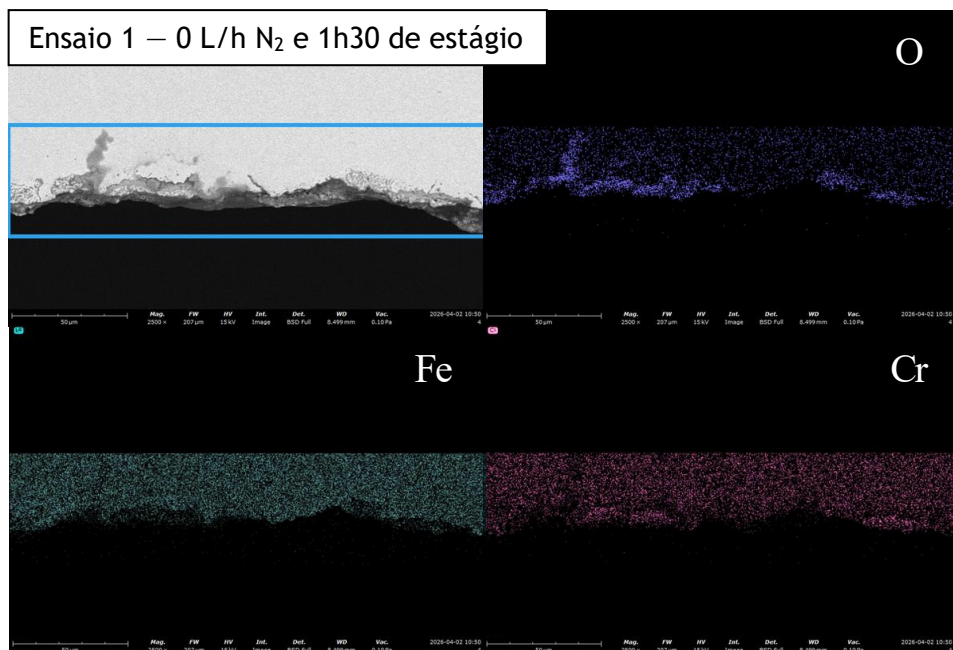


Figura 48. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 1; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).

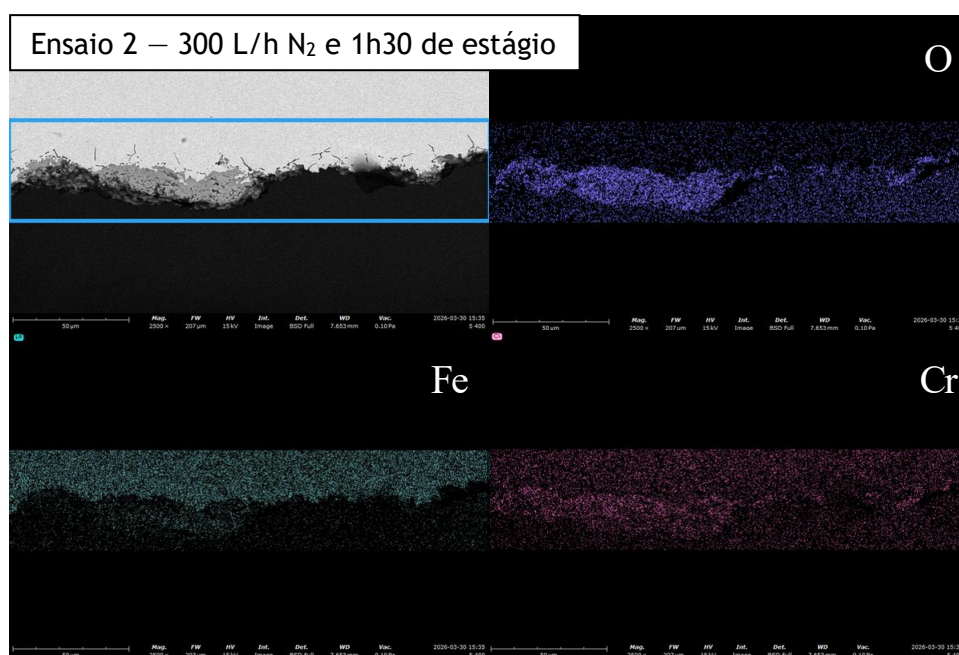


Figura 49. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 2; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).

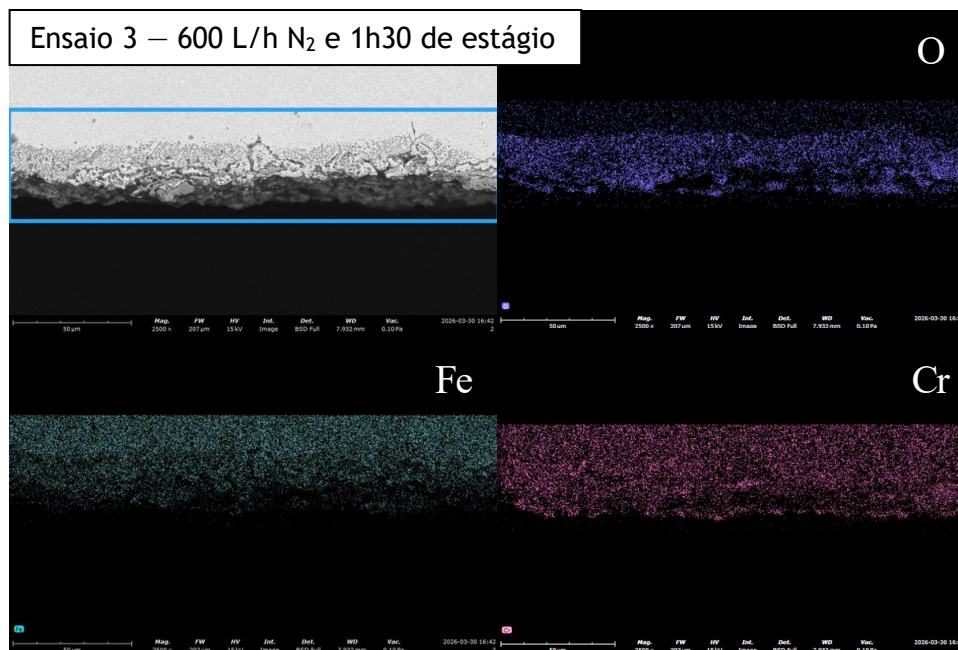


Figura 50. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 3; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e crómio (rosa).

4.5.2. Peças em aço de baixo carbono normalizadas

4.5.2.1. Superfície interior

Através da análise quantitativa da camada oxidada, é claro que as atmosferas com mais oxigénio (Ensaio 1 e Ensaio 4), causam maior espessura, como é possível observar na Tabela 14. Na condição do estágio de 9 horas, a camada oxidada foi arrancada em forma de carepa, como se pode ver na Figura 51 a).

Tabela 14. Média das dez medições da altura da camada oxidada da superfície interior das peças em aço de baixo carbono dos Ensaios 1 a 4, com base na norma ISO 1463 [49].

ISO 1463	0 L/h N ₂ e 9h de Estágio	0 L/h N ₂ e 1h30 de Estágio	300 L/h N ₂ e 1h30 de Estágio	600 L/h N ₂ e 1h30 de Estágio
Média das medições (µm)	12,27 ± 0,61	13,31 ± 0,67	6,60 ± 0,67	5,95 ± 0,60

A Figura 51 comprovou os valores obtidos na medição da rugosidade e comprovam a relação direta entre o teor de O₂ na atmosfera de tratamento térmico e a irregularidade da camada superficial das peças.

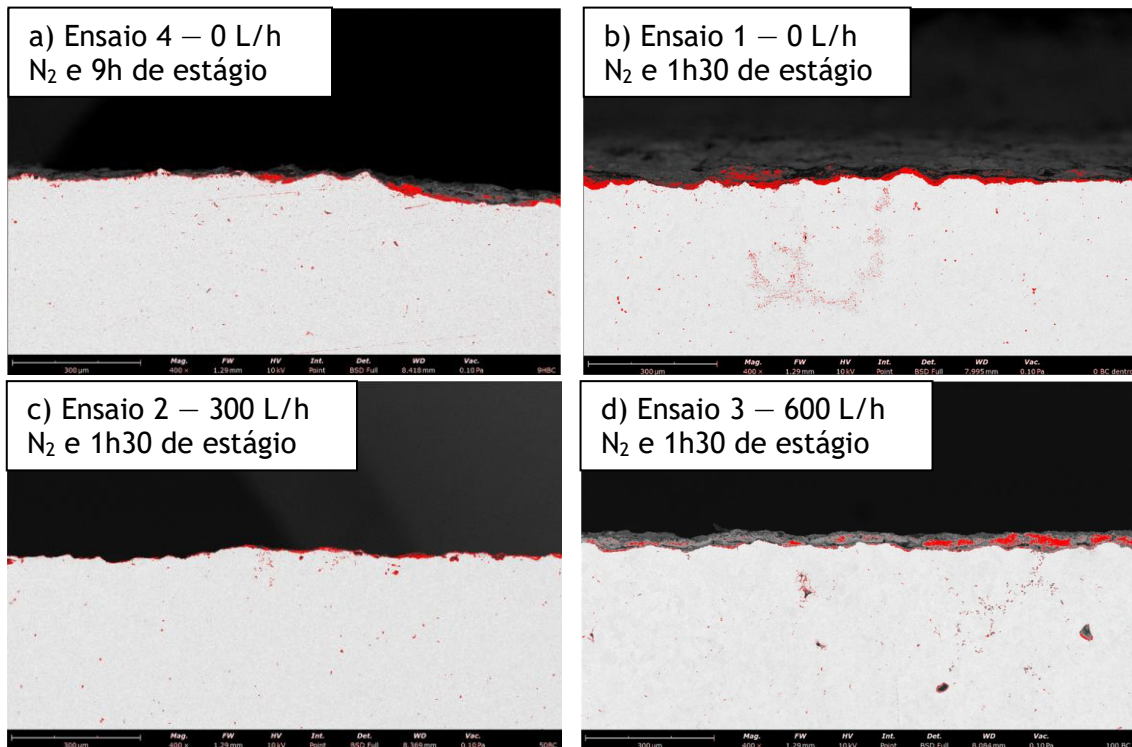


Figura 51. Imagens SEM da superfície interior das peças em aço de baixo carbono relativas aos Ensaio 1 a 4; as camadas oxidadas estão destacadas a vermelho, com o auxílio do software ImageJ.

Esses resultados podem ser complementados com os mapas obtidos na análise EDS, apresentados nas Figuras 52 a 55, onde é possível observar a presença da camada de óxido de ferro em todas as condições e a diminuição da espessura e irregularidade com o aumento da fração de N_2 . De referir a participação do silício nestas camadas, algo expectável por causa da sílica presente nas carapaças cerâmicas do processo de fundição.

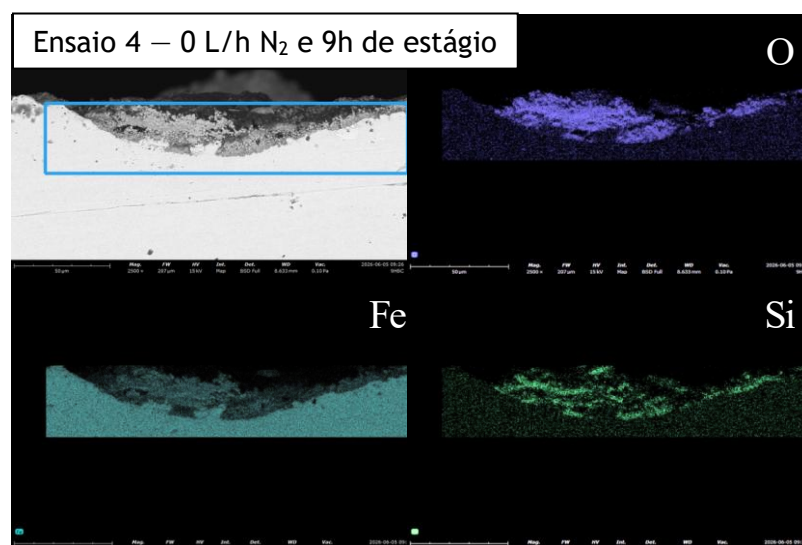


Figura 52. Mapa EDS da superfície interior de uma peça do Ensaio 4; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).

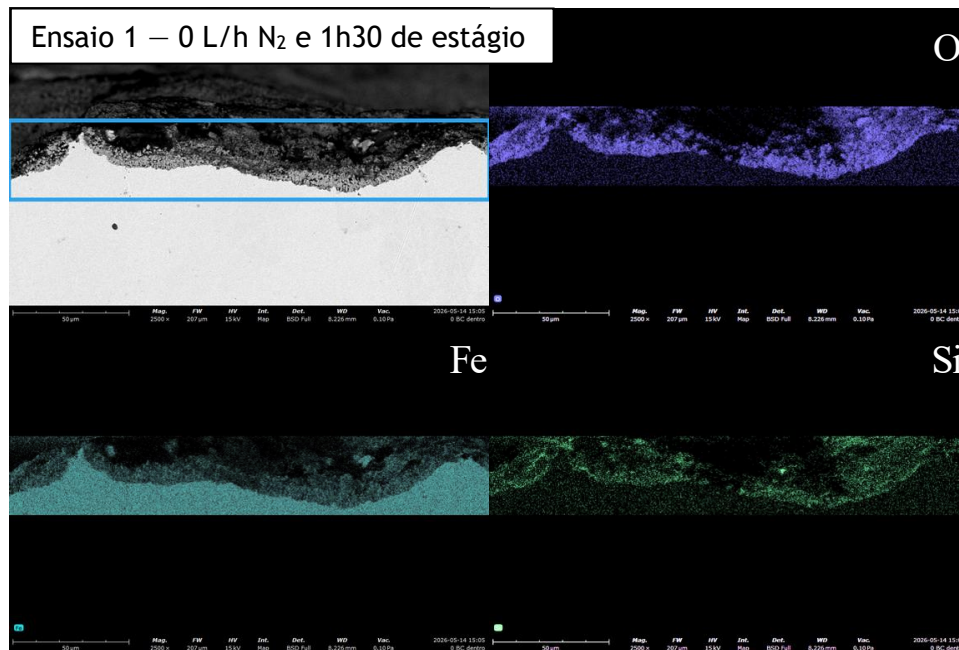


Figura 53. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 1; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).

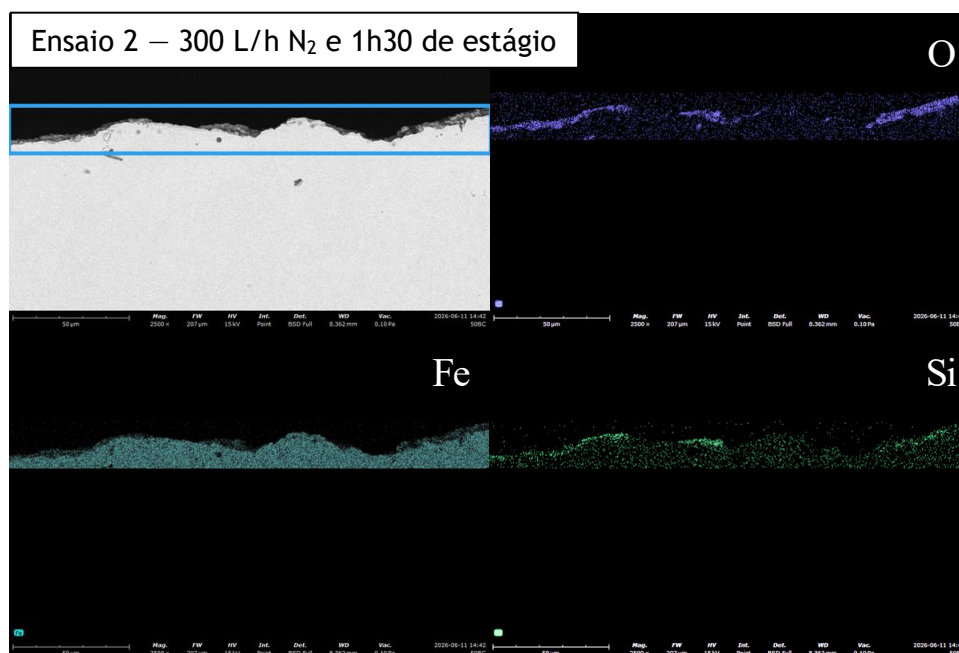


Figura 54. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 2; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).

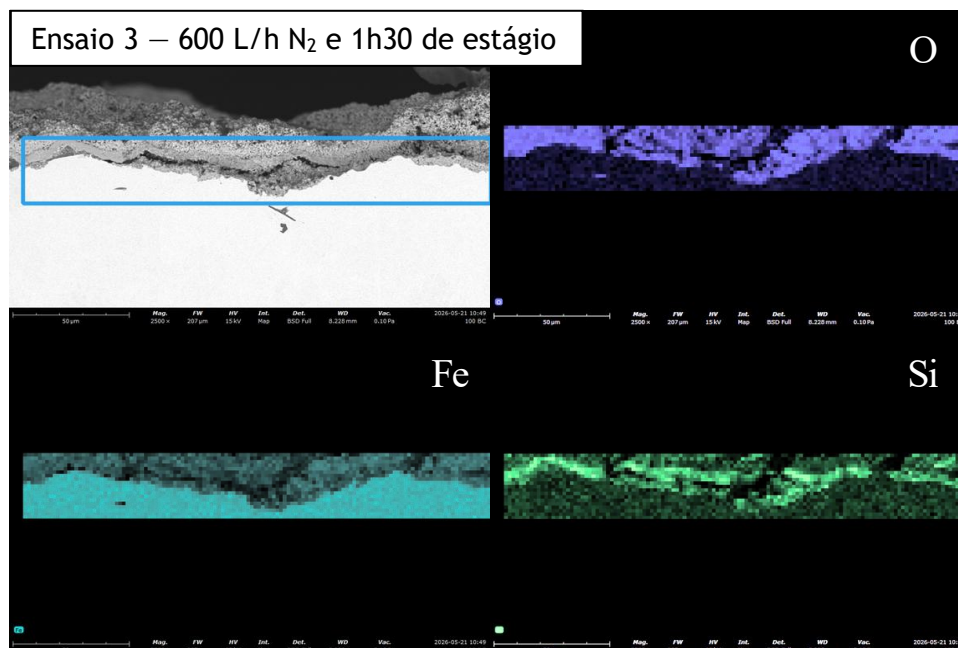


Figura 55. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 3; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).

4.5.2.2. Superfície exterior

A área superficial exterior da peça tende a oxidar mais e, por isso, de um modo geral, o valor da camada oxidada é superior no exterior (Tabela 15). Na Figura 56, é visível uma maior irregularidade das superfícies das condições dos Ensaios 1 e 4, juntamente com uma camada de óxido de ferro mais espessa do que as observadas nos Ensaios 2 e 3.

Para além da condição do Ensaio 4 apresentar maior irregularidade, também apresenta a camada oxidada maior.

Tabela 15. Média das dez medições da altura da camada oxidada da superfície exterior das peças em aço de baixo carbono dos Ensaios 1 a 4, com base na norma ISO 1463 [49].

ISO 1463	0 L/h N ₂ e 9h de Estágio	0 L/h N ₂ e 1h30 de Estágio	300 L/h N ₂ e 1h30 de Estágio	600 L/h N ₂ e 1h30 de Estágio
Média das medições (µm)	59,12 ± 0,59	52,84 ± 0,53	13,30 ± 0,67	5,28 ± 0,53

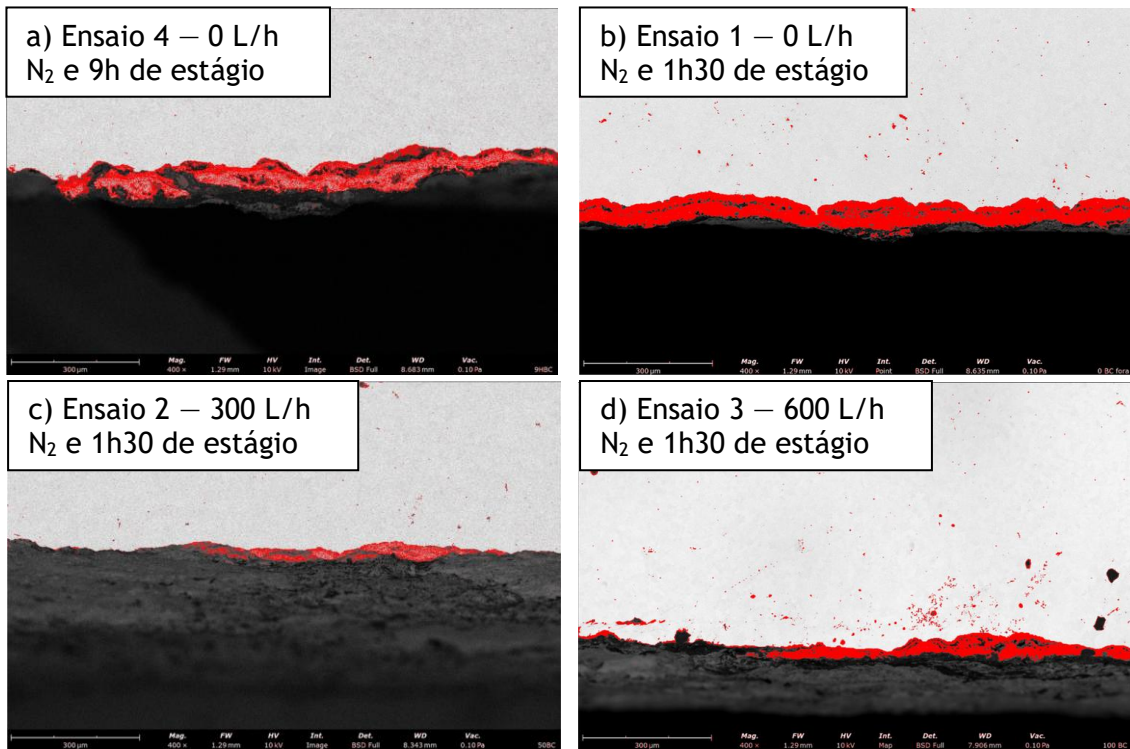


Figura 56. Imagens SEM da superfície exterior das peças em aço de baixo carbono relativas aos Ensaios 1 a 4; as camadas oxidadas estão destacadas a vermelho, com o auxílio do software ImageJ.

Os mapas em EDS (Figuras 57 a 60) comprovaram a presença de óxido de ferro nas superfícies. O silício continua também presente nas superfícies analisadas.

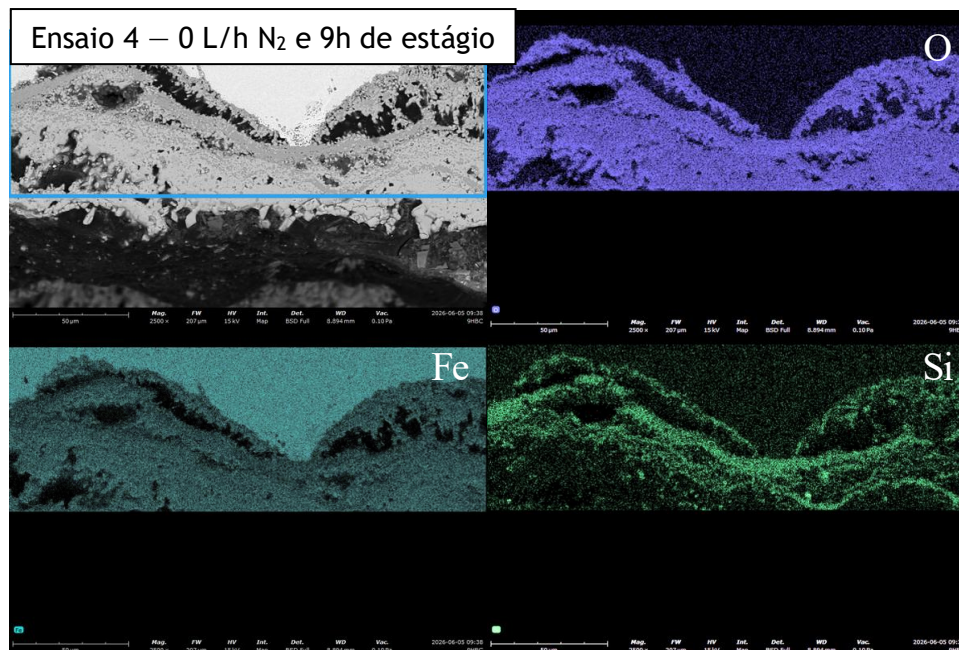


Figura 57. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 4; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).

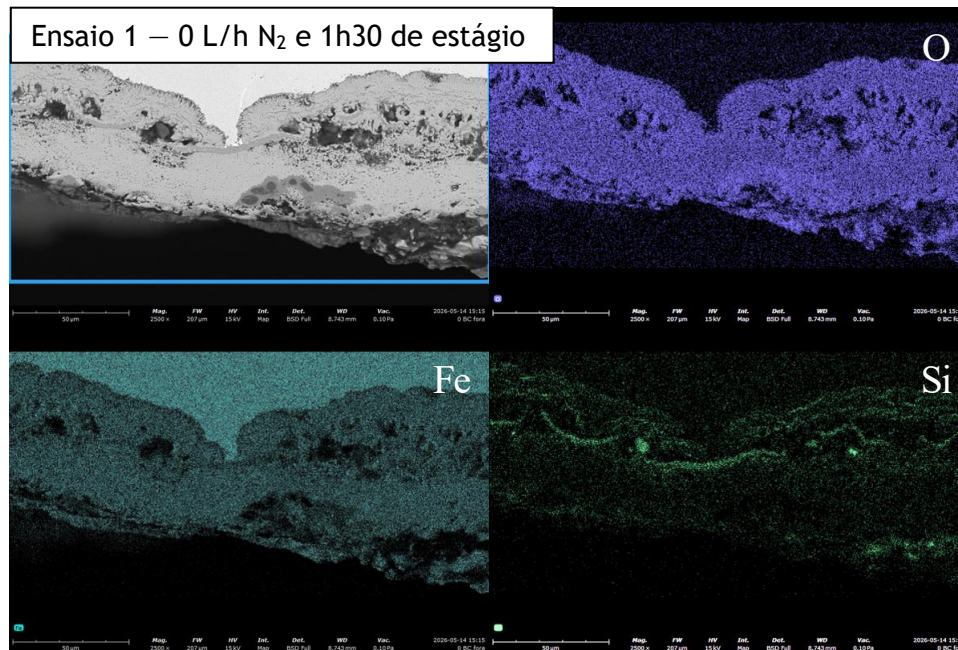


Figura 58. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 1; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).

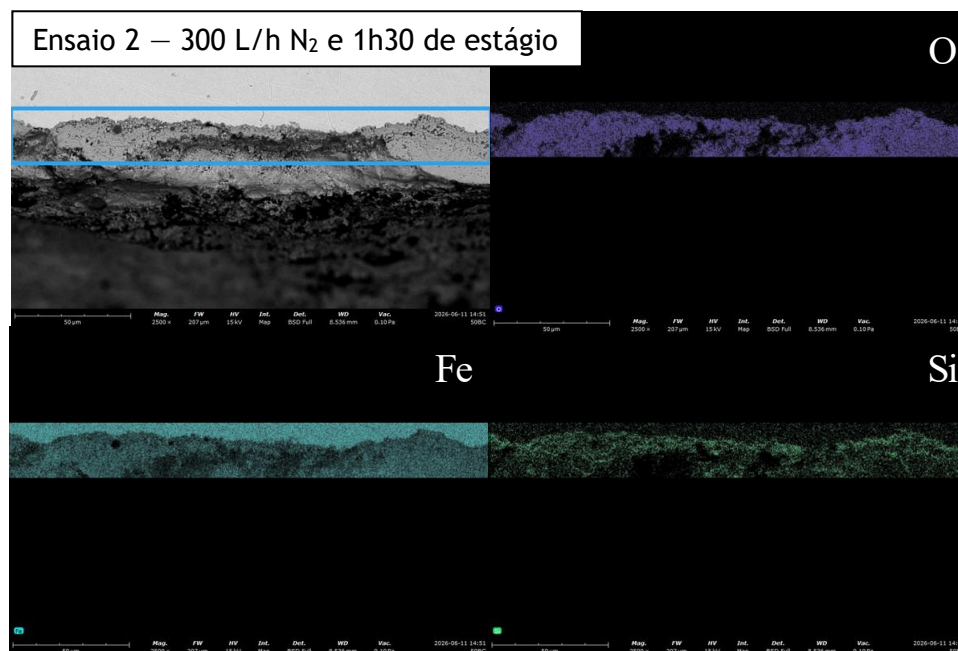


Figura 59. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 2; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).

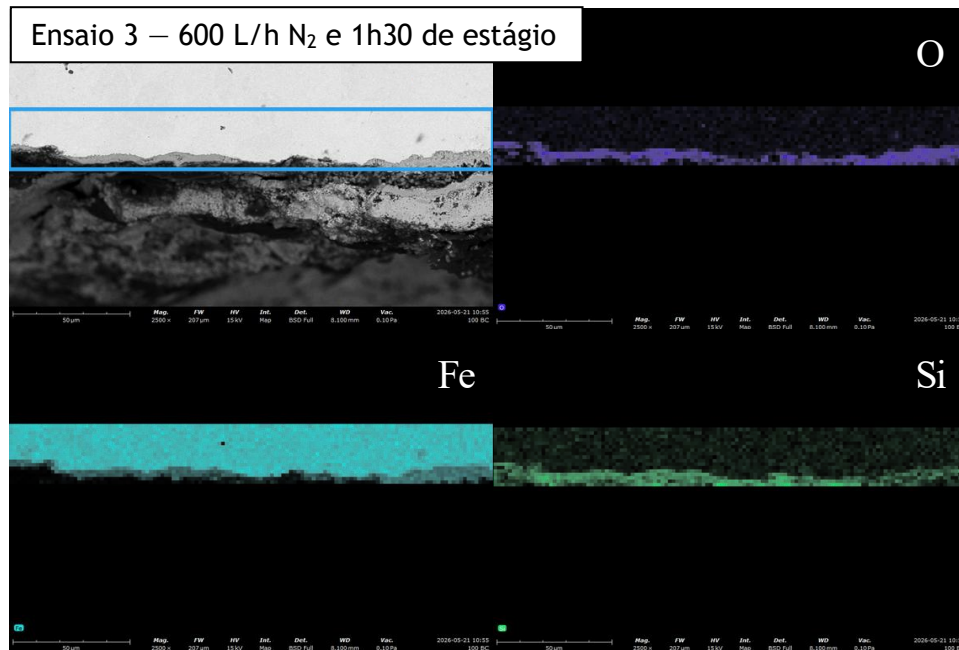


Figura 60. Mapa EDS da superfície exterior de uma peça do Ensaio 3; mapas do oxigénio (roxo), ferro (azul) e silício (verde).

4.6. Análise microestrutural em microscopia ótica

4.6.1. Peças em aço inoxidável

Na condição *as-cast* (apresentada na Figura 61), observam-se dendrites de austenite e ferrite interdendrítica.

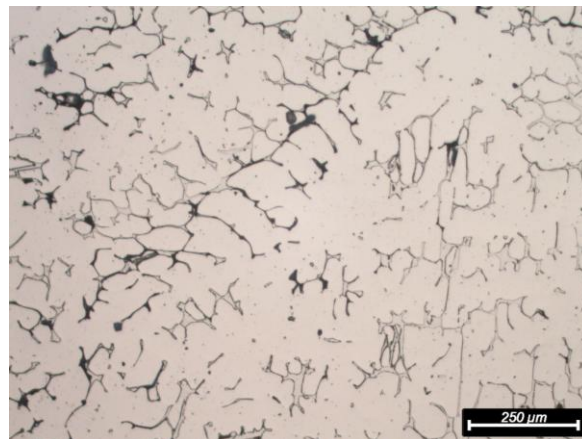


Figura 61. Microestrutura do aço inoxidável no estado *as-cast*, onde são visíveis dendrites de austenite e ferrite interdendrítica resultantes do processo de fundição.

Na Figura 62, é possível observar a homogeneização da microestrutura com uma distribuição mais uniforme da ferrite, devido ao tratamento térmico de solubilização. É possível ver que o tipo de atmosfera usado no tratamento térmico não influencia a microestrutura mais junto da superfície.

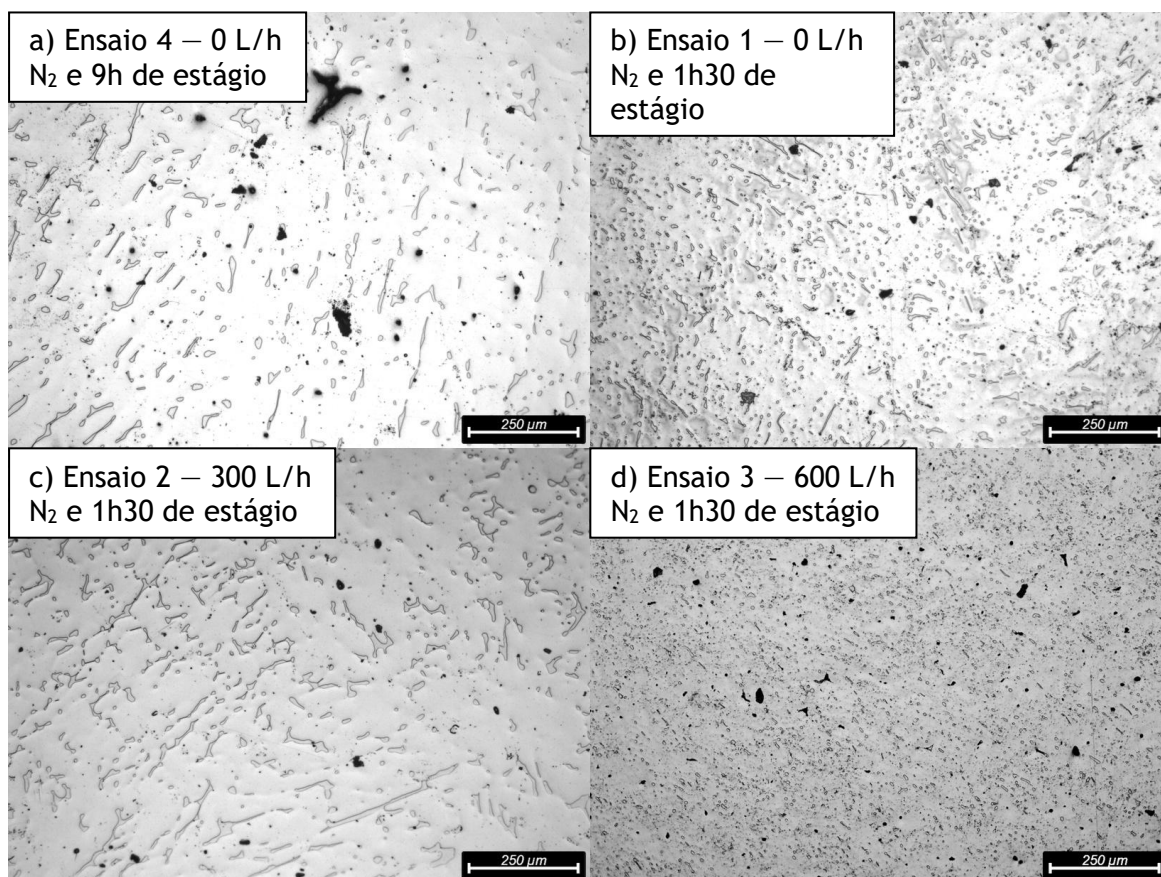


Figura 62. Microestrutura da matriz do aço inoxidável, depois de tratamento térmico de solubilização, relativas aos Ensaios 1 a 4; é possível observar a homogeneização da microestrutura com uma distribuição mais uniforme da ferrite.

4.6.2. Peças em aço de baixo carbono

A microestrutura do estado *as-cast* encontra-se na Figura 63. É uma microestrutura típica de um aço de baixo carbono no estado bruto de fundição, constituída, por perlite e ferrite.

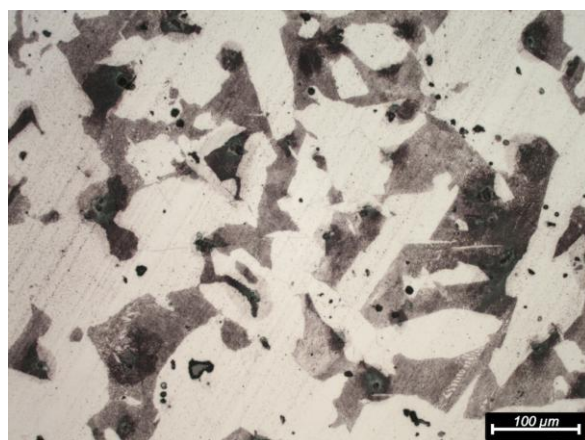


Figura 63. Microestrutura do aço de baixo carbono no estado *as-cast*, onde é visível uma microestrutura típica constituída por ferrite (claro) e perlite (escuro).

É possível ver na Figura 64 que o tratamento de normalização refinou a microestrutura, havendo uma diminuição do tamanho de grão.

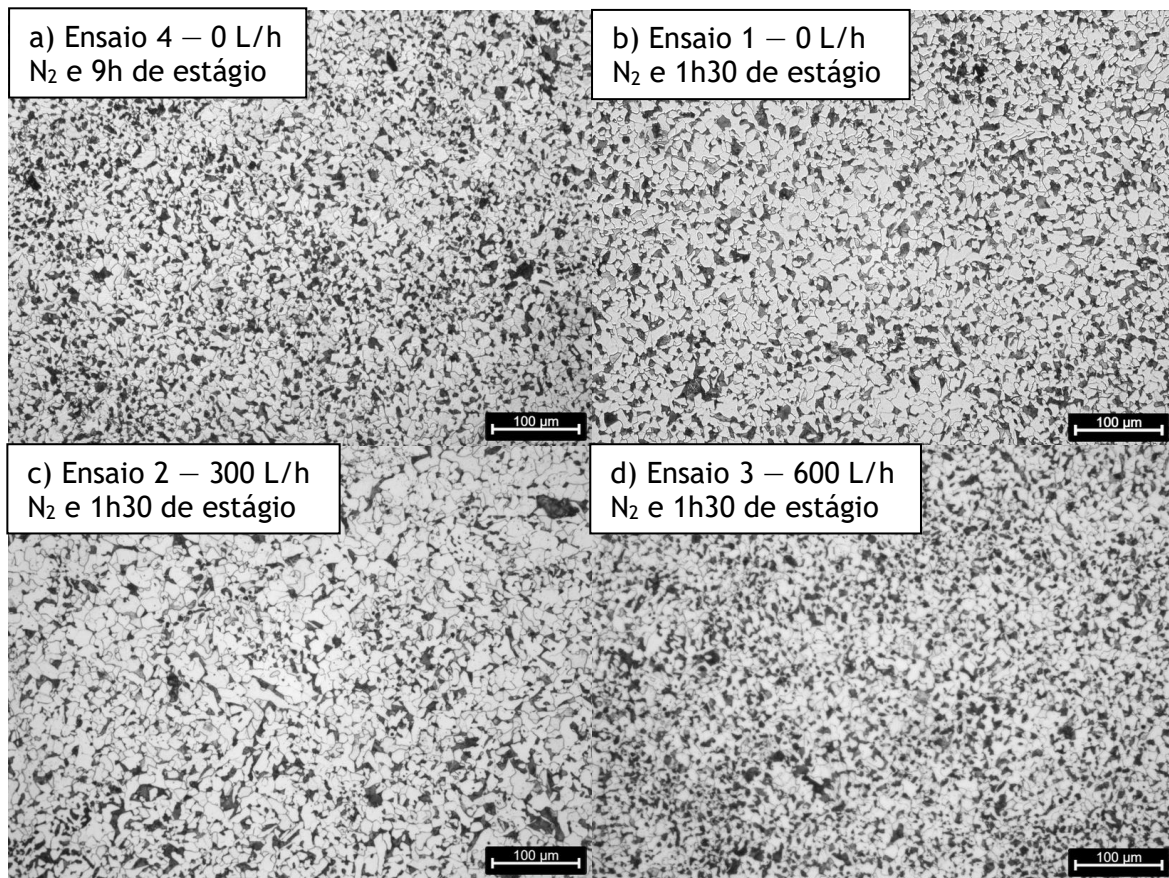
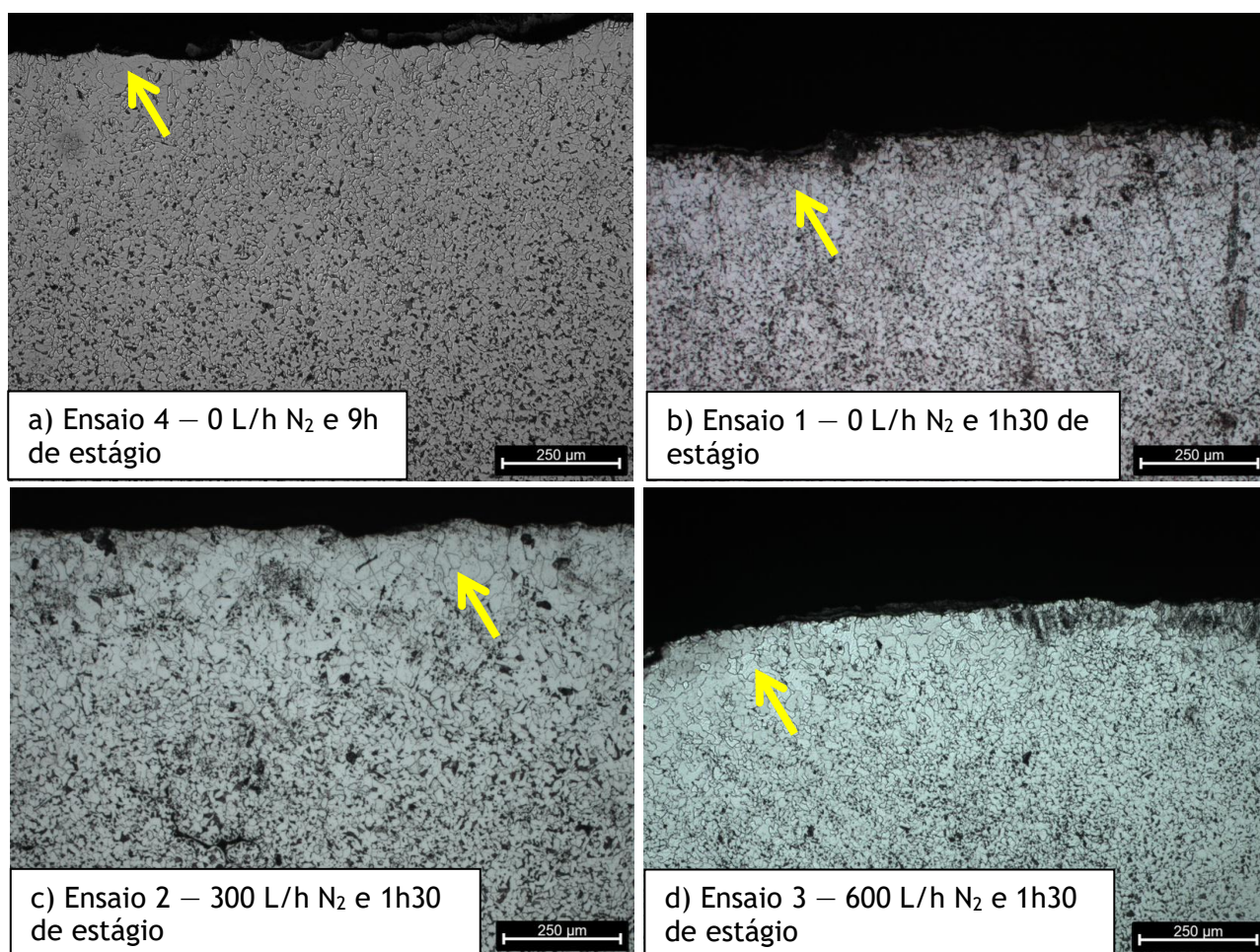


Figura 64. Microestruturas da zona central das amostras do aço de baixo carbono relativas aos Ensaios 1 a 4; possível ver os grãos de ferrite e perlite refinados depois do tratamento térmico de normalização.

Neste caso, analisando a zona mais superficial, é visível a descarburização da microestrutura (Figura 65), sendo possível observar uma diminuição do teor de perlite que retrata essa perda de carbono.



Figuras 65. Microestrutura superficial do aço de baixo carbono, depois dos tratamentos térmicos, relativas aos Ensaios 1 a 4; é possível observar uma descarburização da microestrutura (setas amarelas).

Este fenómeno foi analisado quantitativamente, de acordo com a norma ISO 3887 [50], através da qual é possível obter valores da descarburização completa (d_1 – distância entre a superfície da amostra e o ponto onde a presença de carbono começa a ser detetável), da descarburização parcial (d_3 – distância do ponto onde o carbono começa a ser detetável até ao ponto onde o teor de carbono não é afetado pela descarburização) e da descarburização total ($d_1 + d_3$ – distância entre a superfície da amostra e o ponto onde o teor de carbono não é afetado pela descarburização), representados na Figura 66. Esta medição fez-se traçando linhas verticais, com o ponto de origem na superfície das amostras, em direção ao centro da imagem. Para melhorar o contraste entre a ferrite e a perlite, foi usado o software do ImageJ, que aplicou a escala “preto e branco” apresentada na Figura 67. A partir dessa imagem, foram feitas dez medições para obter os valores da descarburização total e parcial, resultando nos valores médios apresentados na Tabela 16.

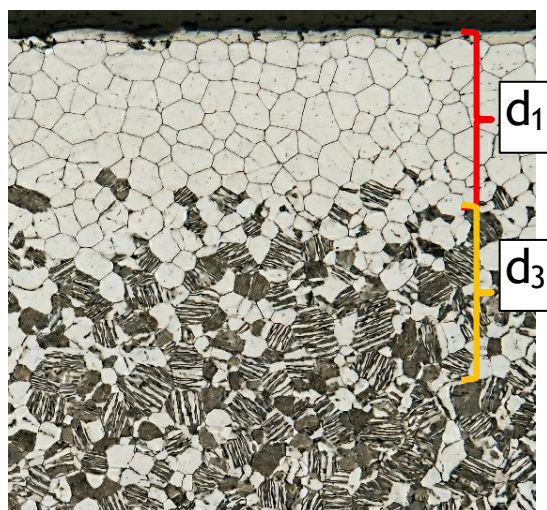


Figura 66. Representação teórica da descarburização completa (d_1) e parcial (d_3), de acordo com a norma ISO 3887 [50]. Imagem gerada por IA através do Gemini.

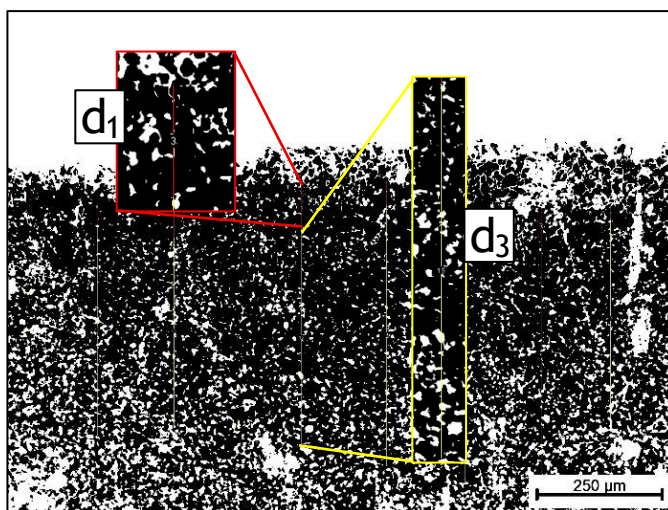


Figura 67. Imagem da microestrutura do Ensaio 1, onde é possível ver como foram realizadas as dez medições de d_1 (a vermelho) e de d_3 (a amarelo). A preto, está representada a ferrite e, a branco, a fase perlítica.

Tabela 16. Média das dez medições, em μm , da descarburização relativa às condições do Ensaio 1 a 4 do aço de baixo carbono, através da norma ISO 3887 [50].

ISO 3887 (Média de 10 medições)	Descarburização completa (μm)	Descarburização parcial (μm)	Descarburização total (μm)
0 L/h N_2 e 9h de Estágio	114,92	554,17	669,09
0 L/h N_2 e 1h30 de Estágio	62,58	418,44	481,02
300 L/h N_2 e 1h30 de Estágio	71,92	467,79	539,71
600 L/h N_2 e 1h30 de Estágio	106,89	473,60	580,49

Com estes valores, pode-se afirmar que a camada descarburada aumenta quando as peças são submetidas a 9 horas de estágio, comparativamente com as condições que tiveram 1h30 de estágio, devido à reação com o oxigénio durante um intervalo de tempo maior. Analisando as três condições com o mesmo tempo de estágio, verifica-se que a condição do Ensaio 3 (600 L/h N_2 e 1h30 de Estágio) é a que apresenta maior espessura de descarburização. Esta situação pode ser explicada pela diminuição da pressão parcial de CO (e, consecutivamente, do potencial de C) da atmosfera quando o teor de N_2 é maior, também provocada pela presença de outros gases como o CO_2 e o vapor de água [51]. Quando o potencial é menor do que o teor de carbono do aço, o sistema tende para o equilíbrio e, por isso, o carbono do interior da peça migra para a superfície e,

consecutivamente, reage com a atmosfera, resultando descarburização.

Apesar de apresentar valores baixos nas (ordem dos μm), se as peças não sofrerem maquinagem que remova esta camada, a descarburização pode ser crítica durante a sua utilização, já que as propriedades da sua superfície (p.e. resistência mecânica) irão ser distintas do interior da peça.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da atmosfera no tratamento térmico de componentes de fundição, focando-se na oxidação e descarburização de um aço de baixo carbono (GS240) e na oxidação de um aço inoxidável (GX5CrNiMo19-11-2) submetidos a atmosferas com diferentes percentagens de azoto. A partir dos ensaios realizados, foi possível retirar as seguintes conclusões:

- A cinética de oxidação é diferente no interior e no exterior das peças, sendo que na zona exterior o efeito da oxidação é maior.
- Para o Aço Inoxidável (GX5CrNiMo19-11-2):
 - Constatou-se que, quando o N_2 está presente, a perda de massa das peças depois da granalhagem é menor, mostrando estar diretamente relacionada com o tipo de atmosfera utilizada e não com o tempo de estágio.
 - No exterior das peças, a camada oxidada e destacada nas condições sem azoto (Ensaio 1 e 4) é superior. Na condição de azoto intermédio (Ensaio 2), existe camada passiva no interior e no exterior ocorreu o arrancamento da mesma. Na condição de azoto elevado (Ensaio 3), verificaram-se resultados idênticos.
 - A análise em EDS confirmou que a camada superficial é maioritariamente constituída por óxidos mistos de ferro e cromo.
 - Em termos do efeito do tratamento de solubilização, houve uma homogeneização das dendrites de austenite e ferrite interdendrítica, resultando numa distribuição mais uniforme das fases.
 - O uso do fluxo máximo de 600 L/h de N_2 não é justificado, já que a qualidade superficial obtida com 300 L/h de N_2 não é distinta face ao caudal máximo, apresentando a vantagem económica de se consumir apenas metade da quantidade de azoto.
- Para o Aço de Baixo Carbono (GS240):
 - Foram observadas carepas em todas as condições de tratamento térmico, sendo os danos da oxidação maiores do que no aço inoxidável.
 - A condição sem azoto (Ensaio 4) revelou-se a mais agressiva em termos de deterioração superficial, enquanto que a condição com mais azoto (Ensaio 3) foi a que protegeu mais.
 - Verificou-se a ocorrência de descarburização, sendo neste aço. Esta foi maior na condição de 9 horas de estágio do que nas três restantes.
 - Do ponto de vista microestrutural, os tratamentos térmicos cumpriram a sua finalidade, permitindo refinar a microestrutura ferrítico-perlítica.
 - A injeção de 600 L/h de N_2 é plenamente justificada, visto que o efeito da oxidação é consideravelmente mais crítico em aços não ligados.

Como perspetiva de desenvolvimento em trabalhos futuros, sugere-se a validação experimental destes ensaios nos fornos industriais da empresa, de forma a testar as condições reais de produção e utilizar um baixo teor de oxigénio (cerca de 1%) que estes equipamentos conseguem alcançar. Adicionalmente, será pertinente explorar a utilização

de outras atmosferas protetoras durante o tratamento térmico, avaliando o comportamento superficial face a alternativas como o árgon, ou o recurso a misturas com potencial redutor, tais como atmosferas enriquecidas com hidrogénio ou gases endotérmicos, ponderando sempre a sua viabilidade face ao uso de azoto puro. Por fim, recomenda-se o alargamento deste estudo a outro tipo de ligas correntemente produzidas pela fundição, o que permitiria criar um referencial abrangente e aprofundado sobre a cinética de oxidação e a suscetibilidade à descarburização.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Viswanathan *et al.*, *ASM handbook - Casting*, vol. 15. ASM International, 2008.
- [2] T. W. J. Kwok, C. Slater, X. Xu, C. Davis, and D. Dye, "A Scale-up Study on Chemical Segregation and the Effects on Tensile Properties in Two Medium Mn Steel Castings," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 53A, pp. 585-596, 2022, doi: 10.1007/s11661-021-06533-w.
- [3] B. Domeij and A. Diószegi, "A Review of Dendritic Austenite in Cast Irons," *International Journal of Metalcasting*, vol. 18, no. 3, pp. 1968-1981, 2024, doi: 10.1007/s40962-023-01239-8.
- [4] G. Palumbo, A. Piccininni, V. Piglionico, P. Guglielmi, D. Sorgente, and L. Tricarico, "Modelling residual stresses in sand-cast superduplex stainless steel," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 217, pp. 253-261, 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.11.006.
- [5] X. Liu, G. Zhou, Y. Y. Shen, W. Yan, and J. Li, "Evolution of primary carbides during accelerated solidification process of high-carbon martensitic stainless steels," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 27, pp. 5935-5944, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.11.068.
- [6] European Committee for Standardization, "EN 10020 - Definition and classification of grades of steel," 2000.
- [7] D. Dwivedi, K. Lepková, and T. Becker, "Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 8, pp. 4580-4610, 2017, doi: 10.1039/C6RA25094G.
- [8] M. Gouné *et al.*, "Overview of the current issues in austenite to ferrite transformation and the role of migrating interfaces therein for low alloyed steels," 2015, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mser.2015.03.001.
- [9] L. Gardner, "Stability and design of stainless steel structures - Review and outlook," 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.tws.2019.04.019.
- [10] N. Madern, J. Monnier, R. Baddour-Hadjean, A. Steckmeyer, and J. M. Joubert, "Characterization of refractory steel oxidation at high temperature," *Corros. Sci.*, vol. 132, pp. 223-233, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.12.029.
- [11] J. L. Dossett and G. E. Totten, *ASM Handbook - Steel heat Treating Fundamentals and Processes*, vol. 04A. ASM International, 2013.
- [12] B. Güney, "Investigation of Effect of Crystal Structure on Mechanical Properties of Steels," 2025. [Online]. Available: <https://www.icfarconf.com/>
- [13] Y. van Leeuwen, J. Sietsma, and S. van der Zwaag, "The Influence of Carbon Diffusion on the Character of the g-a Phase Transformation in Steel," *ISIJ International*, vol. 43, no. 5, pp. 767-773, 2003.
- [14] P. Duarte, "Tratamentos Térmicos na Indústria da Fundição de Materiais Ferrosos," Dec. 2015, *Associação Portuguesa de Fundição*.
- [15] S. S. Mohammed and A. Hassan, "The Effect of Thermal Treatment Techniques on Physical Properties of Alloy and Composites: A review," *Journal of Physical*

- Chemistry and Functional Materials*, vol. 7, no. 2, pp. 101-111, Dec. 2024, doi: 10.54565/jphcfum.1534504.
- [16] W. Liu, D. O. Northwood, G. Ding, and C. Liu, "Sequential solution annealing of a CrMnCN austenitic stainless steel," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 31, pp. 1871-1884, 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2024.06.125.
 - [17] P. V. C. A. Quadros *et al.*, "Influence of Heat Treatment Temperature on Microstructure, Hardness and Sensitization of UNS S32205 Duplex Stainless Steel," *Materials*, vol. 17, 2024, doi: 10.3390/ma17194715.
 - [18] F. W. Pinheiro, L. Menezes de Souza, E. C. Pereira, S. N. Monteiro, and A. R. G. Azevedo, "Effect of solubilization heat treatment on microstructure and corrosion resistance of joints welded with the autogenous TIG process duplex stainless steel," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 26, pp. 1527-1536, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.08.014.
 - [19] S. H. Shin, D. K. Oh, and B. Hwang, "Influence of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Direct-Quenched Fe-0.06C-0.2Si-2.0Mn Steel," *Metals (Basel)*, vol. 13, 2023, doi: 10.3390/met13121912.
 - [20] A. Grajcar, W. Zalecki, and R. Kuziak, "Designing of cooling conditions for Si-Al microalloyed TRIP steel on the basis of DCCT diagrams," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 45, no. 2, pp. 115-124, 2011.
 - [21] H. M. Santos, "Sebenta de Tratamentos Térmicos," 2016.
 - [22] M. Zorc, A. Nagode, J. Burja, B. Kosec, and B. Zorc, "Surface decarburization of the hypo-eutectoid carbon steel C45 during annealing in steady air at temperatures $T > AC_1$," *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 6, Jun. 2018, doi: 10.3390/met8060425.
 - [23] G. F. Vander Voort, "Understanding and measuring decarburization," *Advanced Material & Processes*, pp. 22-27, Feb. 2015.
 - [24] J. L. Dossett and G. E. Totten, *ASM Handbook - Steel Heat Treating Technologies*, vol. 04B. ASM International, 2014.
 - [25] B. A. Miller, R. J. Shipley, R. J. Parrington, and D. P. Dennies, *ASM Handbook - Analysis and Prevention of Component and Equipment Failures*, vol. 11A. ASM International, 2021.
 - [26] U. Srivastava, "Sustainable Iron Making Processes," 2014.
 - [27] E. Epifano and D. Monceau, "Ellingham diagram: A new look at an old tool," *Corros. Sci.*, vol. 217, 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111113.
 - [28] F. J. Harvey, "Thermodynamic Aspects of Gas-Metal Heat Treating Reactions," *Metallurgical Transactions A*, vol. 9A, pp. 1507-1513, 1978.
 - [29] J. Chou, *Hazardous Gas Monitors - A Practical Guide to Selection, Operation and Applications*. McGraw-Hill, 2000.
 - [30] S. P. S. Badwal and F. T. Ciacchi, "Performance of zirconia membrane oxygen sensors low temperatures with nonstoichiometric oxide electrodes," 1986.
 - [31] J. S. Park, H. Kato, E. A. Choi, and S. Z. Han, "Enhanced bonding stability of Fe oxide layer on low carbon steel via low-pressure air oxidation," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 38, pp. 109-117, 2025, doi: 10.1016/j.jmrt.2025.07.205.

- [32] M. de O. Carvalho, L. A. Matlakhova, and S. N. Monteiro, "Influence of Chemical Composition on the Hot Oxidation of Carbon Steel - A Review," *Journal of Engineering Research*, vol. 4, no. 16, pp. 2-16, 2024, doi: 10.22533/at.ed.3174162407068.
- [33] L. Cheng, B. Sun, C. Du, W. Gao, and G. Cao, "High-temperature oxidation behavior of fe-10cr steel under different atmospheres," *Materials*, vol. 14, no. 13, 2021, doi: 10.3390/ma14133453.
- [34] C. A. Stickels, "Strategies for Efficient Operation of Furnaces Using Nitrogen-Base Atmospheres," *J. Heat Treating*, vol. 2, no. 4, pp. 359-371, 1982.
- [35] J. Michalski, T. Frączek, R. Prusak, A. Dudek, M. Kowalewska-Groszkowska, and M. Major, "Control of the Nitriding Process of AISI 52100 Steel in the NH₃/N₂ Atmosphere," *Materials*, vol. 18, no. 13, Jul. 2025, doi: 10.3390/ma18133041.
- [36] J. Michalski, K. Burdyski, P. Wach, and Z. Łatas, "Nitrogen Availability Of Nitriding Atmosphere In Controlled Gas Nitriding Process," *Polska Akademia Nauk - Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 60, no. 2, pp. 747-754, 2015.
- [37] M. Akhtar, S. Z. Qamar, and R. Khan, "Vacuum heat treatment: Process, applications, and parameters," in *Comprehensive Materials Processing*, 2nd ed., vol. 11, Elsevier, 2024, pp. 95-109. doi: 10.1016/B978-0-323-96020-5.00291-0.
- [38] L. He and Z. Zurecki, "Nitrogen-propane protective atmospheres for annealing and hardening operations in continuous furnaces," 2015.
- [39] J. Slycke and L. Sproge, "Assessment of Nitrogen Based Atmospheres for Industrial Heat Treating," 1988.
- [40] C. Ji, Z. Wang, D. Wang, R. Hou, T. Zhang, and S. Wang, "Experimental and numerical study on premixed partially dissociated ammonia mixtures. Part I: Laminar burning velocity of NH₃/H₂/N₂/air mixtures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 6, pp. 4171-4184, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.269.
- [41] C. Zhou, H. Zhou, and L. Zhang, "The Impact of Impurity Gases on the Hydrogen Embrittlement Behavior of Pipeline Steel in High-Pressure H₂ Environments," *Materials*, vol. 17, no. 9, May 2024, doi: 10.3390/ma17092157.
- [42] C. Ji, Z. Wang, D. Wang, R. Hou, T. Zhang, and S. Wang, "Experimental and numerical study on premixed partially dissociated ammonia mixtures. Part I: Laminar burning velocity of NH₃/H₂/N₂/air mixtures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 6, pp. 4171-4184, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.269.
- [43] European Committee for Standardization, "EN 10213: Steel castings for pressure purposes," 2007.
- [44] European Committee for Standardization, "EN 10283: Corrosion resistant steel castings," 2019.
- [45] European Committee For Standardization, "EN10340: Steel Castings For Structural Uses," 2007.
- [46] European Committee For Standardization, "EN10293: Steel castings-Steel castings for general engineering uses," 2015.
- [47] M. Szymura, G. Gąsiorek, A. Czapryński, W. Kwaśny, and V. Kvasnytskyi, "Comparison of Wear Resistance of Overlay Welded Layers and Thermal Sprayed

Coatings in Real Conditions,” *Materials*, vol. 16, no. 22, Nov. 2023, doi: 10.3390/ma16227215.

- [48] International Organization for Standardization, “ISO 25178-2: Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Areal - Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters,” 2021.
- [49] International Organization for Standardization, “ISO 1463: Metallic and oxide coatings - Measurement of coating thickness - Microscopical method,” 2021.
- [50] International Organization of Standardization, “ISO 3887: Steels – Determination of the depth of decarburization,” 2023.
- [51] K. Marra, E. Alvarenga, and V. Buono, “Decarburization Kinetics during Annealing of a Semi-processed Electrical Steel,” *ISIJ International*, vol. 44, no. 3, pp. 618-622, 2004.