FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

FABRICO DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO CF8M

AUTOR DA DISSERTAÇÃO
André Bruno da Silva Ribeiro

ORIENTADOR
Professor Doutor Luís Filipe Malheiros

CO-ORIENTADOR
Professor Doutor Carlos Silva Ribeiro

ORIENTADOR NA EMPRESA
Eng.º António Esteves

Porto, julho de 2012

ALUNO	André Bruno da Silva Ribeiro - [070508034]	
TÍTULO	Fabrico de uma liga de Aço Inoxidável Austenítico CF8M	
DATA	25 de julho de 2012	
LOCAL	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F101	
JÚRI	Professor Manuel Vieira – DEMM/FEUP	*Presidente*
	Professor José Joaquim Barbosa - DEM/UM	*Arguente*
	Professor Doutor Luís Filipe Malheiros - DEMM/FEUP	*Orientador*

(página intencionalmente deixada em branco)

“*A universidade desenvolve todas as capacidades, inclusive a estupidez*.**”**

Anton Pavlovich Tchekhov

(página intencionalmente deixada em branco)

AGRADECIMENTOS

À empresa *DuritCast* pela oportunidade e material fornecido, em especial ao Eng.º António Esteves, pela orientação, sabedoria e conselhos que partilhou, ao Sr. Domingos Taborda que se demonstrou sempre prestável e com uma vontade incansável de ajudar na execução de toda e qualquer tarefa e ao Sr. Albino pela colaboração durante os ensaios de fusão;

Ao *Cinfu*, Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição, na pessoa da Eng.ª Helena Oliveira, por ter possibilitado a execução dos dois ensaios; ao Eng.º Fernando Barbosa, pelo empenho e notória dedicação durante os ensaios químicos e mecânicos; aos Srs. Lourenço e Filipe Cruz, pela maquinagem dos provetes; aos Srs. Manuel Alberto e Paulino, pela rápida execução e excelente profissionalismo demonstrados na execução dos ensaios mecânicos e ao Sr. Reinaldo e Sra. Rita pelo auxílio na área da fundição;

Aos professores Luís Filipe Malheiros e Carlos Silva Ribeiro, pela orientação ao longo do estudo e, com igual ou maior importância, pela diretriz durante o meu percurso universitário;

Ao Sr. Ramiro e à D.ª Amélia, pelo auxílio prestado e pelas injeções de bom - ambiente;

A todos os que me acompanharam durante a escrita da dissertação, que com todas as críticas, questões e sugestões foram fomentando o crescimento da mesma;

Àqueles que partilharam 5 anos da sua vida comigo e me aturaram quando foi preciso, em especial aos míticos ’07, JOGO;

E claro, aos meus Pais, Irmãos e Namorada, por fazerem o possível e impossível por prepararem o meu ontem, hoje e amanhã;

…Quase me esquecia do meu primo. Fica para a próxima.

Uma enorme palavra de apreço, o meu mais sincero Obrigado.

(página intencionalmente deixada em branco)

ÍNDICE

1. Resumo 1

2. Palavras-chave 2

3. Síntese Bibliográfica 3

3.1. Aços Inoxidáveis 3

3.1.1. Classificação e Designação 5

3.1.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos 6

3.2. Aços Inoxidáveis Fundidos 8

3.2.1. Fusão 10

3.2.2. Desoxidação 10

3.3. Aços Inoxidáveis Austeníticos CF8M 12

3.3.1. Microestruturas dos Aços CF8M 12

3.4. Tratamentos Térmicos 15

3.4.1. Tratamento de Solubilização 15

3.4.2. Recozimento de Alívio de Tensões 16

3.5. Propriedades Mecânicas dos Aços CF8M 16

3.6. Resistência à corrosão 18

4. Materiais e Métodos Experimentais 19

4.1. Materiais 20

4.2. Métodos Experimentais 20

4.2.1. Fusão 20

4.2.2. Análises à Composição Química 21
4.2.3. Tratamento Térmico 22
4.2.4. Caraterização Mecânica 22
4.2.5. Caraterização Microestrutural 23
4.2.6. Ensaios Corrosão 24
4.3. Normas 25

5. Apresentaçao e discussão de resultados 27
5.1. Primeiro Ensaio 27
5.1.1. Fusão 28
5.1.2. Caraterização Microestrutural 31
5.1.3. Caraterização Mecânica 34
5.1.4. Corrosão 35
5.2. Segundo Ensaio 36
5.2.1. Fusão 36
5.2.2. Caraterização Microestrutural 39
5.2.3. Caraterização Mecânica 42
5.2.4. Corrosão 44

6. Conclusões 45

7. Sugestões para Trabalho Futuros 47

8. Referências Bibliográficas 49

Anexo I ..... A
Anexo II C
Anexo III ..... K
Anexo IV ..... M

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Modificações de composição, e propriedades, a partir do aço inoxidável austenítico 304 [2]. 4

Figura 2 - Diagrama Fe-Cr [5]. 6

Figura 3 - Seção do diagrama Fe-Cr-Ni para 65%(Wt) em ferro. 7

Figura 4 - Vários cortes do diagrama Fe-Cr-Ni. 7

Figura 5 - Teores de Cr e Ni em padrões ACI para aços fundidos [7]. 9

Figura 6 - Diagrama de Ellingham para Óxidos. 11

Figura 7 - Reação entre Al e O, simplificada e a constante de equilíbrio. 12

Figura 8 - Efeito da ferrite nas propriedades mecânicas [1]. 13

Figura 9 - Influência da fase sigma nos ensaios de Impacto [1]. 14

Figura 10 - Carbonetos dos aços inoxidáveis. 14

Figura 11 - Curvas de precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ para um aço AISI304. 15

Figura 12 - Organograma esquemático das etapas do estudo da liga CF8M. 20

Figura 13 - Amostras fundidas e provetes utilizados nos diferentes testes e ensaios; dimensões em mm. 20

Figura 14 - Materiais adicionáveis ao banho para acerto da composição e desoxigenação. 21

Figura 15 - Caixas de moldação pintadas e vazamento com altura de queda reduzida. 21

Figura 16 - Transformação dos provetes solubilizados em provetes para ensaios de impacto e tração. 23

Figura 17 - Cálculo dos défices de Cr, Ni e Mo em diferentes secções do banho metálico. ... 30

Figura 18 - Défices de Cr, Ni e Mo, por zona do banho analisada. 30

Figura 19 - 1º Ensaio; aço inoxidável austenítico CF8M em bruto de fundição (■ **#a**) - ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 15V - 1,8A, 10s; quantificação da percentagem de ferrite nas amostras. 31

Figura 20 - 1ºEnsaio; aço inoxidável austenítico CF8M solubilizado a 1040ºC durante 2 horas e 30 minutos, com têmpera em água (■ **#b**) e ao ar (■ **#c**); ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 15V - 1,8A, 10s. 31

Figura 21 - (■ **#a**) Aglomerado de partículas de Al_2O_3 (5, preto) numa "piscina" de Ce/La (4, branco) rodeada por MnS (3, cinzento escuro); matriz austenítica (1, cinzento claro) com uma "piscina" de ferrite (2) - Eletrões Retrodifundidos. (■ **#b**) Inclusão de Al_2O_3 envolvida em MnS - Eletrões Secundários. 32

Figura 22 - Resultados dos ensaios de Dureza Brinell e Resiliência (Charpy V) do 1ºEnsaio.34

Figura 23 - Superfícies atacadas com ácido oxálico 10% - A262, prática A. 35

Figura 24 - Cálculo dos défices de Cr, Ni e Mo em diferentes secções do banho metálico. ... 38

Figura 25 - Défices de Cr, Ni e Mo, por zona do banho analisada. 38

Figura 26 - 2º Ensaio; aço inoxidável austenítico CF8M em bruto de fundição (■ **#a**) - ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 15V - 1,8A, 10s; quantificação da percentagem de ferrite nas amostras. 40

Figura 27 - 2ºEnsaio; aço inoxidável austenítico CF8M solubilizado a 1040ºC durante 2 horas e 30 minutos com arrefecimento em água (■ **#b**) e ao ar (■ **#c**); ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 15V - 1,8A, 10s. 40

Figura 28 - (■ **#a**) Matriz de austenite (1) com piscinas de ferrite (2); uma piscina é interrompida por uma inclusão de Al_2O_3 (3) e rodeada por carbonetos (4) - Eletrões Retrodifundidos. (■ **#b**) Inclusão de MnS no topo e carbonetos contendo Mo no centro da imagem - Eletrões Secundários. 41

Figura 29 - Resultado dos ensaios de Dureza Brinell e Resiliência (Charpy V) do 2ºEnsaio. 42

Figura 30 - Superfícies atacadas com ácido oxálico 10% - A262, prática A. 44

Figura 31 - Propriedades mecânicas de vários aços inoxidáveis de fundição [1]. ..... B

Figura 32 - Diagrama de *Shoefer* para estimativa da quantidade de ferrite. ..... N

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I - Propriedades principais das diferentes famílias de aços inoxidáveis [2, 3]..... 5

Tabela II - Composição química e microestrutura de alguns aços inoxidáveis segundo a classificação ACI [3, 7]..... 9

Tabela III - tabela para seleção do tratamento térmico de alívio de tensões [3]..... 17

Tabela IV - Propriedades mecânicas de uma liga AISI 316 após solubilização [10, 11]. 17

Tabela V - Efeito da fração de ferrite nas propriedades mecânicas de um aço CF8M [1]. 17

Tabela VI - Composição alvo da liga de aço inoxidável..... 20

Tabela VII - Normas utilizadas no decorrer do estudo. 25

Tabela VIII - Composições química fornecida (AP) e obtida por análise (A) da amostra padrão e variações (V)..... 27

Tabela IX - Composições químicas alvo (A743), carga inicial (304L) e primeira análise ao metal líquido..... 28

Tabela X - Composição química do banho nas várias etapas do processamento. 29

Tabela XI - Composição química da liga após vazamento (#4-F) e de um provete de impacto (#RX)..... 29

Tabela XII - Composição química da austenite e da ferrite de uma amostra temperada em água. 33

Tabela XIII - Composição química da fase 3, 4 e 5 da amostra arrefecida em água. 33

Tabela XIV - Resultados dos ensaios de tração às amostras do primeiro ensaio..... 35

Tabela XV - Composições químicas alvo (A743), carga inicial (1ºE) e primeira análise ao metal líquido..... 36

Tabela XVI - Composições químicas da liga antes e após retificação e após desoxigenação e vazamento..... 37

Tabela XVII - Composição química da última amostra vazada por espetrometria de emissão ótica (#4-F) e por espetrometria de fluorescência de raios-X (#FRX)..... 38

Tabela XVIII - Composição química da austenite (1) e ferrite (2) da amostra arrefecida em água. 41

Tabela XIX - Composição química do carboneto (3) e da inclusão (4) da amostra arrefecida em água. 42

Tabela XX - Resultados dos ensaios de tração às amostras do segundo ensaio. 43

Tabela XXI - Exemplos de curvas força unitária - extensão obtidas nos ensaios de tração. L

Tabela XXII - Cálculo do volume de ferrite pelo método de *Shoefer*. ..... N

ABREVIATURAS

ASTM - American Society for Testing and Materials (classificação dos aços);

ASM - American Society for Metals (normas internacionais);

CF8M - Aço Inoxidável Austenítico fundido;

CNC - Controlo Numérico Computadorizado;

Cinfu - Centro de Formação Profissional da Indústria da Fundição;

FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto;

DEMM - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais;

AG - Amostra solubilizada, temperada em água (provetes);

AR - Amostra solubilizada, temperada ao ar (provetes);

AC - Amostra no estado bruto de fundição (provetes);

Arr - Arrefecimento;

SCC – Corrosão sob-tensão;

(página intencionalmente deixada em branco)

1. RESUMO

A presente dissertação surge da necessidade para compreender e controlar todas as *nuances* do fabrico de aço inoxidável austenítico, numa empresa consolidada na produção de ferro fundido, no que diz respeito à preparação e seleção da carga, tratamento do banho, vazamento e tratamento térmico. A tarefa possui um grau de dificuldade considerável graças á elevada sensibilidade dos aços de baixo carbono às etapas de fusão, retificação dos elementos e vazamento, bem como todas aquelas que as compõem.

A fusão, em forno de indução com revestimento aluminoso e capacidade para 100kg, e os ensaios mecânicos, de tração e resiliência, tiveram lugar no CINFU.

O objetivo global da dissertação foi avaliar as dificuldades no processamento dos banhos e caracterizar microestrutural e mecanicamente as amostras recolhidas.

Os ensaios efetuados tiveram como objetivos avaliar o comportamento dos banhos relativamente às adições de elementos químicos, às temperaturas de trabalho e ao desoxigenante utilizado; diminuir o tempo de sobreaquecimento do banho; analisar o efeito da composição e do elemento desoxigenante na microestrutura e propriedades mecânicas.

Realizaram-se dois ensaios com particularidades diferentes que se baseavam ambos na fusão de uma carga metálica e seu tratamento. Os banhos foram retificados por adição de ferro-ligas e Ni, e desoxigenados com Al e Ce ou Ca, para o primeiro e segundo ensaios, respetivamente. Fizeram-se ensaios de tração e impacto, estudaram-se as amostras em microscopia ótica e eletrónica e verificou-se a suscetibilidade à corrosão intergranular.

Os 2 ensaios demonstravam propriedades mecânicas bastante acima do mínimo necessário, com melhores propriedades de resistência mecânica e piores alongamentos e resiliências para o segundo ensaio.

O restante documento encontra-se dividido em 5 grandes partes. Na *Síntese Bibliográfica* referem-se os dados teóricos que permitem enquadrar e compreender este documento; nos

Materiais e Métodos Experimentais enumeram-se categoricamente todos fluxos de pensamento e ferramentas utilizadas; na *Apresentação e Discussão de Resultados* são indicados os principais resultados e as suas potenciais causas ou justificações; nas Conclusões elabora-se um somatório de todos as ideias chave e, por último, nos *Anexos* encontram-se expostos as tabelas e as figuras que, por problemas de espaço, não se encontravam na dissertação.

2. PALAVRAS-CHAVE

Aço Inoxidável Austenítico; CF8M; Desoxigenação; Corrosão Intergranular.

3. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é fornecida uma visão geral sobre os aços inoxidáveis e as suas classificações, avançando, imediatamente, para o tema em análise, aços inoxidáveis fundidos, as suas composições químicas e particularidades das operações de fusão e desoxigenação. Aborda-se, ainda, os fenómenos relativos à solidificação dos Aços CF8M, no que se refere às microestruturas e fases secundárias, e as particularidades dos tratamentos térmicos, sejam eles de solubilização ou recozimento para alívio de tensões. Por último tratam-se as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos CF8M e a sua resistência à corrosão.

3.1. Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ferro-ligas cuja composição apresenta um mínimo de 11% de Cr, teor a partir do qual se dá a formação espontânea de um filme óxido passivante. Este óxido, Cr_2O_3 adere à superfície e protege o material de corrosão atmosférica, daí a designação inoxidável. A liga de aço inoxidável mais conhecida é a 304, também apelidada de "18-8" por ter uma composição genérica de Fe, 18%-20%Cr e 8%-10%Ni [1].

Para além do Cr, vários elementos são adicionados para melhoria de uma ou várias propriedades, nomeadamente o Ni, Mo, C, Cu, Ti, Al, Si, Nb, N, S e Se. Na Figura 1 é apresentada uma sumarização de algumas relações entre adição de certos elementos à liga base e propriedades obtidas [1, 2].

Os aços inoxidáveis podem ser produzidos por métodos siderúrgicos, para posterior trabalho mecânico e por processos metalúrgicos. Permitem operações de forjamento, vazamento contínuo e admitem que os seus produtos cilíndricos sejam trefilados, dobrados e extrudidos; são maquináveis e consentem múltiplos processos de união, como a soldadura, brasagem e até ligações adesivas [3].

As suas propriedades chave são a resistência à corrosão em diversos ambientes corrosivos, propriedades mecânicas atrativas e bastante variáveis, a sua capacidade de trabalho em temperaturas elevados e criogénicas e a sua estética. Em ambiente fabril têm uma vasta e

distinta gama de aplicações, como por exemplo na construção civil e indústrias química, farmacêutica, alimentar, petrolífera e têxtil. No dia-a-dia, coabitam nos utensílios de cozinha mais comuns, desde talheres a suportes, e em várias ferramentas [3].

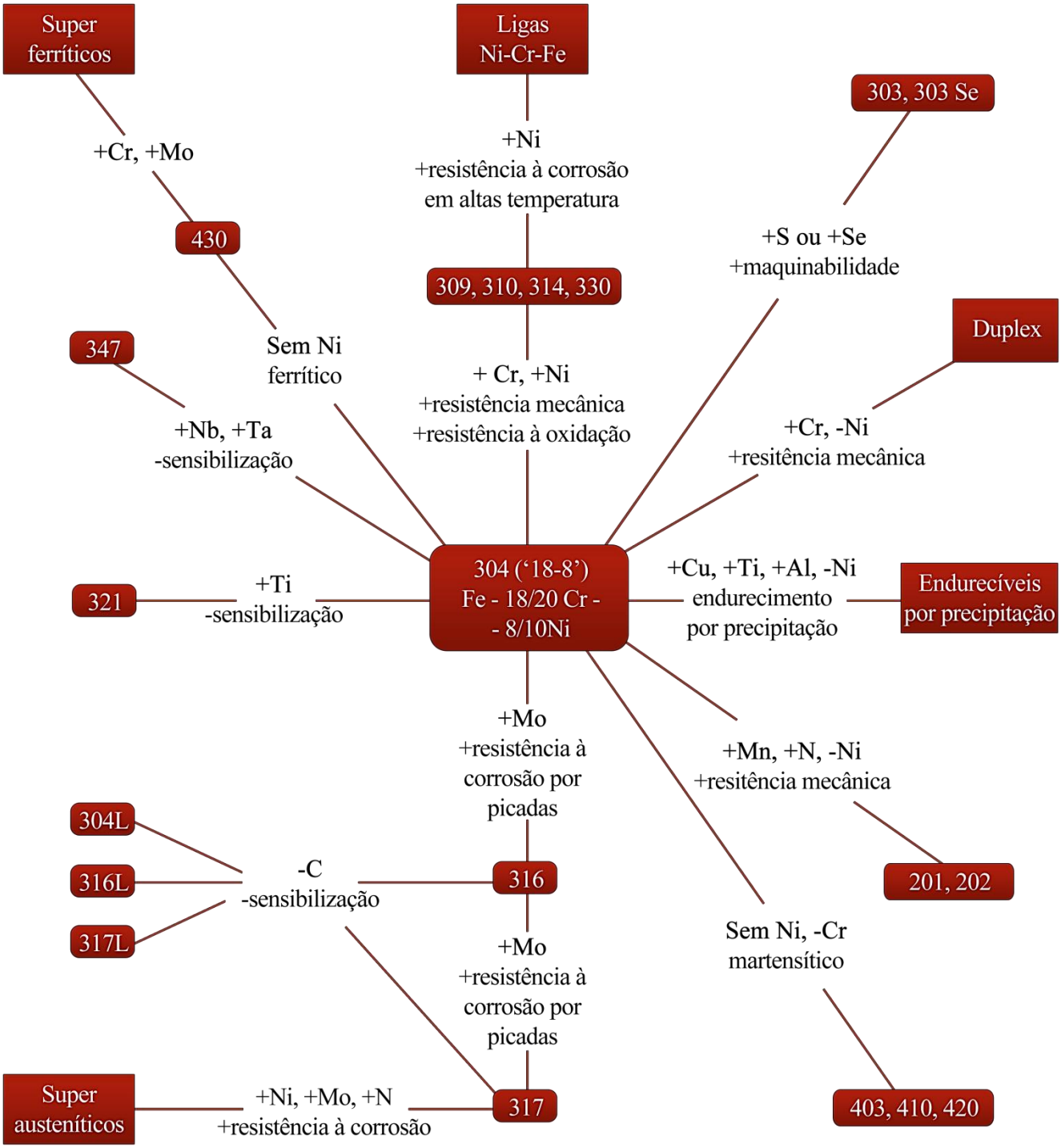


Figura 1 - Modificações de composição, e propriedades, a partir do aço inoxidável austenítico 304 [2].

3.1.1. Classificação e Designação

Os aços inoxidáveis (AI) constituem 5 grandes famílias, sendo que 4 delas são organizadas por microestrutura: ligas ferríticas, martensíticas, austeníticas e duplex (austenite e ferrite) e a última é definida pelo tipo de tratamento térmico aplicável, ligas endurecíveis por precipitação (EP). A sua microestrutura, por sua vez, depende da composição das ligas, tratamento térmico e processamento. As propriedades das famílias de aço inoxidável estão descritas na Tabela I [3, 4].

Tabela I - Propriedades principais das diferentes famílias de aços inoxidáveis [2, 3].

Aços Inoxidáveis Ferríticos	Magnéticos e não endurecíveis por tratamento térmico; Tensão limite convencional de proporcionalidade 0,2% de 275-350MPa; Boa relação "resistência à corrosão e oxidação atmosférica - preço"; Contém 11-30%Cr e reduzido teor de elementos austenitizantes (C, Ni, N);
Aços Inoxidáveis Austeníticos	Não-magnéticos, endurecíveis por trabalho a frio e soldáveis; 16-30%Cr, 6-22%Ni, <0,3%C e mínimo de 26% de elementos de liga; Excelente ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão; Subdivididos em ligas Cr-Ni (304/316), com Rp0,2% de 200-275MPa e ligas Cr-Mn-N (201/241), com Rp0,2% de 365-500MPa;
Aços Inoxidáveis Martensíticos	Comportamento semelhante ao das ligas de Fe-C (sofrem austenitização, são endurecidas por têmpera e revenidas para aumentar a ductilidade e tenacidade - Rp0,2% de 285MPa; Ligas magnéticas com excelentes resistências à abrasão e ao desgaste;
Aços Inoxidáveis Duplex	Ligas Cr-Ni-Mo com microestrutura austenítica e ferrítica; Mais resistência à corrosão sob tensão que os austeníticos e melhor tenacidade e ductilidade que os ferríticos; Magnéticos, com Rp0,2% de 550-690MPa;
Aços Inoxidáveis Endurecíveis Precipitação	Ligas Cr-Ni endurecíveis por tratamento térmico de envelhecimento; Subdivididas em austeniticas, semiausteníticas (tratadas termicamente para transformar a austenite em martensite) e martensíticas, dependendo da sua microestrutura depois de solubilizadas; Rp0,2% até 1700MPa - aplicações na indústria aeroespacial;

Para além do enunciado e uma vez que o seu fabrico é variado, estas ligas ferrosas encontram-se segregadas por ligas trabalhadas e ligas fundidas. As ligas de trabalho e de fundição têm comportamentos semelhantes no que toca a respostas a meios corrosivos, no entanto, devido vários fenómenos microestruturais, como a existência de fases intergranulares e segregação intensa de elementos de liga, as propriedades mecânicas das ligas de fundição apresentam uma maior amplitude de variação e valores mais reduzidos que as ligas de trabalho [1, 3].

3.1.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os elementos mais comuns nas composições químicas destes aços são o ferro, o crómio, o níquel, o manganês, o silício, o carbono, molibdénio, nióbio e azoto; estes possuem diferentes comportamentos no que se refere à estabilização das fases alfa e gama, ferrite e austenite, respetivamente. O Cr, o Si, o Mo e o Nb são elementos ferritizantes, ou alfagénios, uma vez que estabilizam a ferrite ao reduzir o campo de formação da austenite; em contraste, o Ni, o C, o Mn e o N são elementos austenitizantes, ou gamagénios [1, 2, 5].

A análise do diagrama Fe-Cr (Figura 2) evidencia o efeito estabilizador do crómio sobre a ferrite para teores acima de 12,7%, como tal, o domínio da austenite fica limitado a percentagens de Cr inferiores a 12,7% e a temperaturas entre 831ºC e 1394ºC.

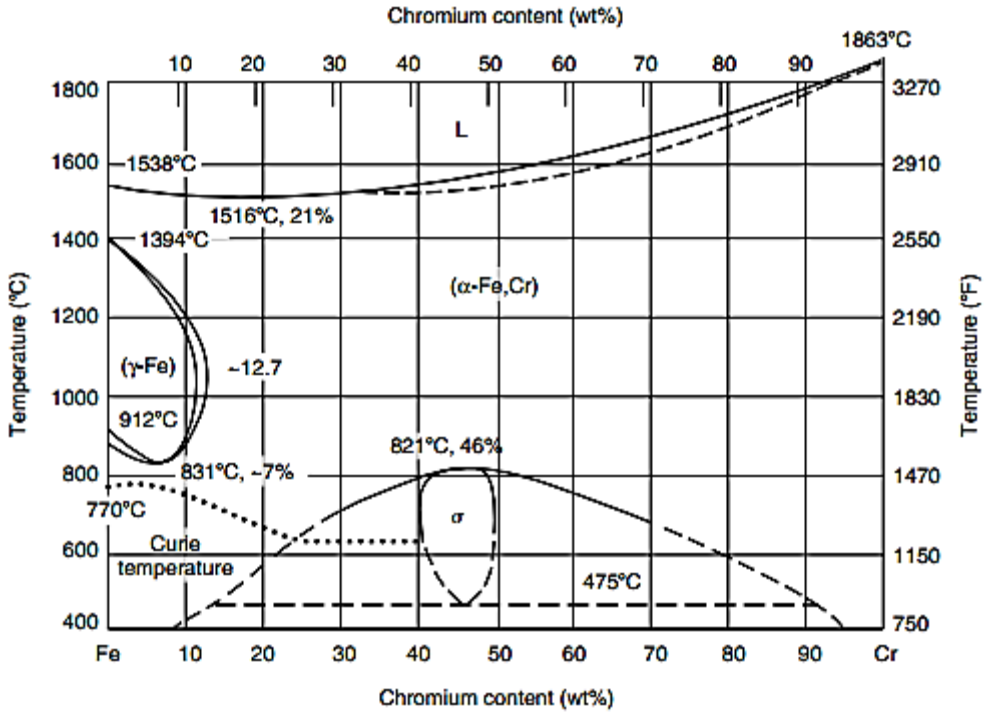
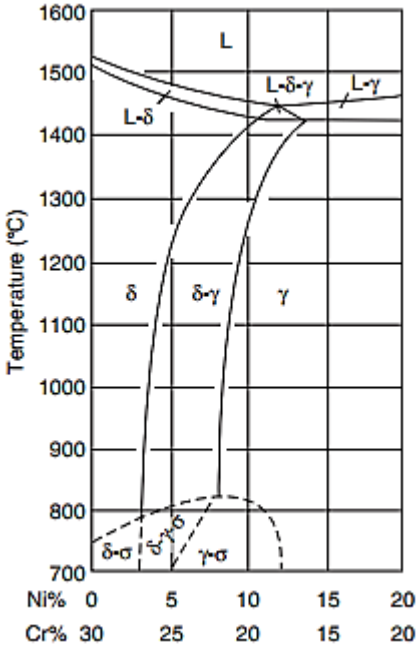


Figura 2 - Diagrama Fe-Cr [5].

Para além da faixa de transição magnética, o diagrama revela ainda a presença de uma fase de equilíbrio, fase sigma (σ) para temperaturas entre os 475ºC e 821ºC e para teores de 46%Cr.

É certo que o crómio tem um papel fundamental nos aços inoxidáveis austeníticos, no entanto, torna-se imprescindível avaliar a influência do níquel, uma vez que é a sua adição que fornece matriz austenítica aos mesmos. Para tal apresenta-se, na Figura 3 o diagrama Fe-Cr-Ni para 65%(Wt) de Fe e alguns exemplos da influência do Ni na microestrutura.



<2,5%**Ni** - o metal pode apresentar uma estrutura completamente ferrítica em toda a gama de temperaturas;

2,5% < **Ni** <8% - o metal pode apresentar uma estrutura composta por ferrite e austenite;

>8%**Ni** - o metal mantem a estrutura austenítica à temperatura ambiente. Salienta-se que a liga base contém cerca de 18%Cr e 8%Ni.

Figura 3 - Seção do diagrama Fe-Cr-Ni para 65%(Wt) em ferro.

Tal raciocínio pode ser aplicado ao longo de todo o diagrama Fe-Cr-Ni, exposto na Figura 4.

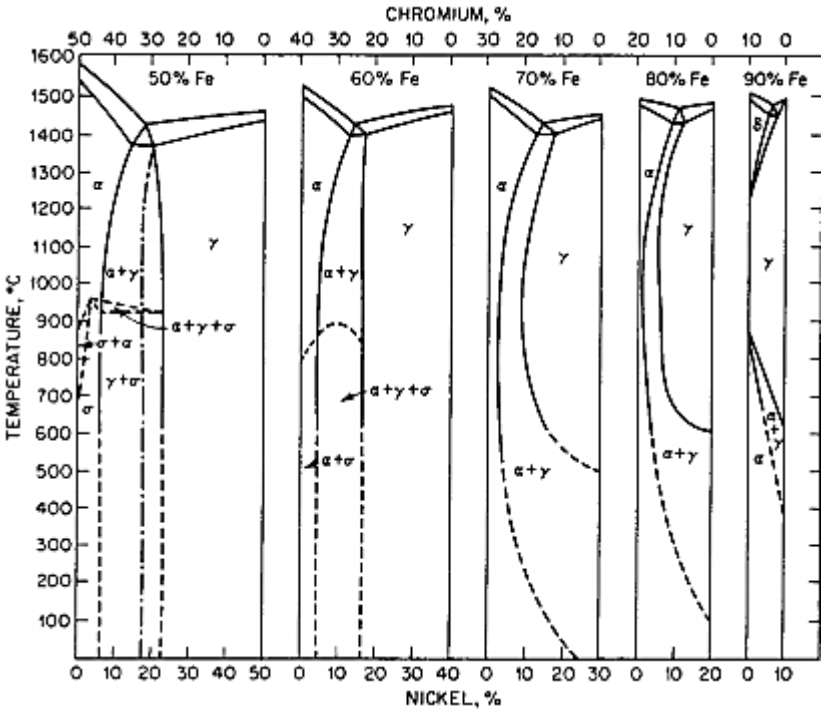


Figura 4 - Vários cortes do diagrama Fe-Cr-Ni.

O **Mo**, como já foi avançado, tem um comportamento alfagénico, estabilizando a ferrite. Para além disso, o molibdénio potencia o aparecimento de fases secundárias como a de Laves - **η** (Fe_2Mo) e a Qui - **χ** ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$) e tem um papel preponderante na estabilização do carboneto M_6C. Juntamente com o níquel aumenta a temperatura de trabalho dos aços inoxidáveis e melhora a resistência à corrosão, principalmente à corrosão por picadas [1, 2, 6].

O **Mn** estabiliza a austenite à temperatura ambiente embora forme ferrite em temperaturas elevadas; aumenta a ductilidade em altas temperaturas e maximiza a solubilidade do azoto, sendo utilizado para a obtenção de valores elevados de azoto no banho metálico. Por sua vez, o **N** aumenta a resistência mecânica e, quando em consonância com Mo, maximiza a resistência à corrosão localizada; promove a formação de austenite [1, 6].

O **Si** é um elemento ferritizante que é usado tanto para desoxigenar os aços, em ligas CaSi (por exemplo), como para aumentar a resistência à oxidação. Em contraste, o **Cu** aumenta a resistência à corrosão em certos meios ácidos e tem um efeito austenitizantes [1, 6].

O **C**, o último dos elementos ditos gamagénios, promove o aumento da resistência mecânica mas tem um efeito nefasto na resistência à corrosão intergranular, potenciando a sensibilização dos aços inoxidáveis, ao provocar o aparecimento de carbonetos de Cr [1, 6].

O **Ti** e o **Nb**, com efeitos semelhantes, estabilizam a ferrite e diminuem o teor de C do banho, pela formação de carbonetos. Aumentam a resistência à corrosão intergranular, aumentando também as propriedades mecânicas em altas temperaturas [6].

Por fim, o **Ce** é adicionado em pequenas quantidades para aumentar a resistência à oxidação e à corrosão em altas temperaturas. Devido à sua grande afinidade com o oxigénio, pode ser também usado como elemento desoxigenante [6].

3.2. Aços Inoxidáveis Fundidos

Os aços inoxidáveis fundidos são utilizados pela sua elevada resistência à corrosão em ambientes aquosos à temperatura ambiente. Em altas temperaturas têm capacidade de trabalhar em meios aquosos e gasosos.

Dividem-se entre ligas resistentes à corrosão e ligas resistentes ao calor. São classificados segundo os padrões ACI (*Alloy Casting Institute*) para aços fundidos de alta liga, o que significa que a primeira letra da sua designação indica a sua família, C para ligas idealizadas para trabalho em meios corrosivos e H para altas temperaturas. A segunda letra indica os teores típicos de Cr e Ni, definidos segundo a Figura 5. Por sua vez, o número que lhe sucede

indica o teor máximo em carbono; quando dividido por 100 resulta na percentagem de carbono da liga. Por último, caso ainda haja mais algum elemento químico, este pode ser representado por uma ou mais letras [3].

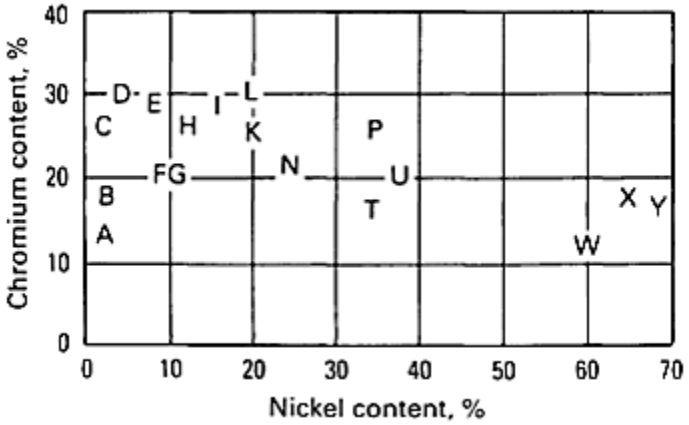


Figura 5 - Teores de Cr e Ni em padrões ACI para aços fundidos[7].

Estes aços têm correspondência direta com aços das ligas trabalhadas e podem ser usados em conjunto. A Tabela II fornece a composição e microestrutura das principais ligas fundidas e indica as suas ligas trabalhadas correspondentes; salienta-se a liga CF8M.

Tabela II - Composição química e microestrutura de alguns aços inoxidáveis segundo a classificação ACI [3, 7].

Ligas Fund. ACI	Ligas Trab. AISI	Microestrutura	% Cr	% Ni	% Mo	% Si	% Mn	% P	% S	% C
CA15	410	Martensite	11,5-14,0	1,0	0,5	1,5	1,0	0,04	0,04	0,15
CA40	410	Martensite	11,5-14,0	1,0	0,5	1,5	1,0	0,04	0,04	0,2-0,4
CB30	431-442	Ferrite e Carbonetos	18,0-21,0	2,0	---	1,5	1,0	0,04	0,04	0,30
CC50	446	Ferrite e Carbonetos	26,0-30,0	4,0	---	1,5	1,0	0,04	0,04	0,50
CF3	304L	Ferrite em Austenite	17,0-21,0	8,0-12,0	---	2,0	1,5	0,04	0,04	0,03
CF8	304	Ferrite em Austenite	18,0-21,0	8,0-11,0	---	2,0	1,5	0,04	0,04	0,08
CF20	302	Austenite	18,0-21,0	8,0-11,0	---	2,0	1,5	0,04	0,04	0,20
CF3M	316L	Ferrite em Austenite	17,0-21,0	9,0-13,0	2,0-3,0	1,5	1,5	0,04	0,04	0,03
CF8M	**316**	**Ferrite em Austenite**	**18,0-21,0**	**9,0-12,0**	**2,0-3,0**	**1,5**	**1,5**	**0,04**	**0,04**	**0,08**
CH20	309	Austenite	22,0-26,0	12,0-15,0	---	2,0	1,5	0,04	0,04	0,20
HC	446	Austenite	26,0-30,0	4,0	0,5	2,0	1,5	0,04	0,04	0,50
HF	302B	Austenite	18,0-23,0	8,0-12,0	0,5	2,0	2,0	0,04	0,04	0,2-0,4
HH	309	Austenite	24,0-28,0	11,0-14,0	0,5	2,0	2,0	0,04	0,04	0,2-0,5
HK	310	Austenite	24,0-28,0	18,0-22,0	0,5	2,0	2,0	0,04	0,04	0,2-0,6
HT	330	Austenite	15,0-19,0	33,0-37,0	0,5	2,0	2,5	0,04	0,04	0,35-0,75

As ligas de aço inoxidável fundidas são cuidadosamente selecionadas para aumentar a vazabilidade, pelo que normalmente apresentam teores de Cr e Si superiores e teores de Ni inferiores que as suas análogas para trabalho mecânico. Esta variação promove o aparecimento de ferrite delta (**δ**), reduzindo o aparecimento de fissuras a quente [4].

3.2.1. FUSÃO

Os aços inoxidáveis têm uma versatilidade enorme no que toca ao processo de produção, e tal não deixa de se aplicar quando se restringe o grupo aos aços inoxidáveis de fundição. No entanto, o método mais utilizado é o forno elétrico de indução. São várias as vantagens para tal, como a flexibilidade na carga (de alguns Kg até algumas toneladas) e a rapidez de fusão (depende da potência do forno). Os fornos de indução permitem operações de refinação e retificação à carga, quase sempre por excesso, pelo acréscimo de ferro-ligas. São simples de utilizar e rentáveis, pois permitem modificações rápidas de temperatura e promovem perdas de elementos muito reduzidas [4, 7].

No que se refere à carga, esta deve estar nas melhores condições de limpeza possíveis, isenta de óleos e humidade, para evitar introduzir elementos perniciosos no banho metálico. Já no que toca ao sobreaquecimento, este deve ser reduzido, quer em termos de temperatura quer em termos de tempo, uma vez nessas condições as oxidações no banho são mais intensas, as perdas de elementos aumentam e a reatividade com o revestimento refratário do forno aumenta. [4, 7].

3.2.2. DESOXIDAÇÃO

Uma das etapas mais importantes no fabrico de aços é a desoxigenação. O Fe no estado líquido dissolve até 0,23% de O_2 a 1700ºC e, ao longo do arrefecimento, o oxigénio vai perdendo solubilidade e é segregado, formando óxidos com os restantes elementos do banho. Esta oxidação não é aleatória, alguns elementos têm mais afinidade para o oxigénio, para oxidar, que outros. Assumindo condições idênticas de cinéticas de reação, é o diagrama de *Ellingham* (Figura 6) que permite estimar quais os compostos a ser formados [4, 7].

Sabendo que a presença de porosidades e inclusões de óxidos diminuem a resposta mecânica dos fundidos, torna-se clara a necessidade de remover o excesso de oxigénio do banho. A maneira mais expedita de o fazer é adicionando compostos com afinidade elevada com o oxigénio, forçando-o a criar um óxido. Para estas operações de desoxigenação podem utilizar-se, por exemplo, CaSi, Ti, Si, Al, Ce, entre outros.

Dois dos métodos mais usados são a desoxigenação por tratamento com CaSi ou Al no forno e/ou na colher. Recentemente surgiram métodos bastante eficazes, como o borbulhamento de azoto pelo fundo do forno (exige que este tenha um tijolo poroso) ou pelo fundo da colher.

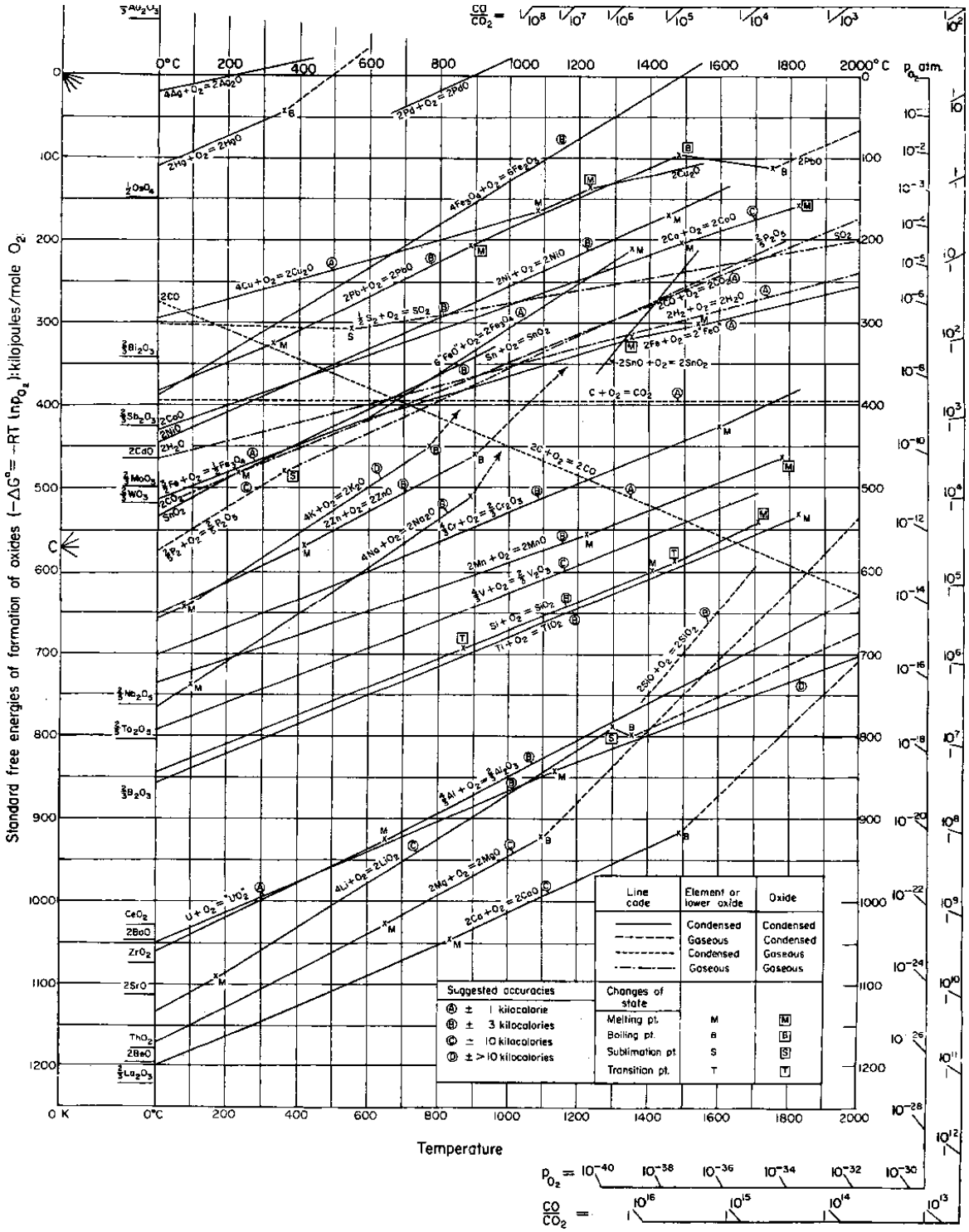


Figura 6 - Diagrama de Ellingham para Óxidos.

O tratamento por adição de Al granulado provoca uma reação forte com o O2, formando escória de Al_2O_3; as adições de Al situam-se em teores de 0,1%, podendo variar com as alterações do teor em carbono [4].

O controlo do alumínio adicionado é importante para precaver a formação de sulfuretos e outros compostos, devido ao teor residual de alumínio. A desoxigenação, neste caso, do Al é descrita através das seguintes operações (Figura 7):

$$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3 \qquad K_{Al\text{-}O} = \frac{(aAl_2O_3)}{(aAl^2 x\ aO^3)} \qquad Log\ K_{Al\text{-}O} = \frac{(A_{Al})}{(T\text{-}B_{Al})}$$

Figura 7 - Reação entre Al e O, simplificada e a constante de equilíbrio, onde [Al] - [O] representam as concentrações; K é a constante de equilíbrio, aAl_2O_3 - a Al^2 - aO^3 representam as atividades; T é a temperatura em graus Kelvin e A_{Al} – B_{Al} representam os parâmetros característicos ao desoxigenante utilizado (Al).

Com estes dados é possível estimar os valores de concentrações de equilíbrio de oxigénio e de alumínio, para qualquer temperatura de tratamento, basta aplicar a Equação (1).

$$[(A_{Al})/T] - B_{Al} = 2 \times Log[Al] - 3 \times log[O] \qquad \textit{Equação (1)}$$

Assim que a operação de desoxigenação se encontra concluída, é perentório garantir que a agitação do banho é reduzida ao mínimo indispensável para se proceder ao vazamento no mais curto espaço de tempo possível, para evitar a reabsorção de O_2 pelo banho metálico [4].

3.3. Aços Inoxidáveis Austeníticos CF8M

As ligas CF8M são aços inoxidáveis austeníticos fundidos, com composição similar à liga de trabalho AISI 316. Os seus principais elementos de liga são o Cr, o Ni e o Mo; a sua microestrutura, no estado bruto de fundição, é austenítica com "piscinas" de ferrite delta (**δ**), em valores de 5-40%. A quantidade de ferrite depende dos elementos de liga, nomeadamente do equilíbrio entre alfagénios e gamagénios e do historial térmico da liga [7].

A sua designação deixa transparecer que este aço inoxidável é utilizado pela sua alta resistência à corrosão (C); tem teores de Cr e Ni na ordem dos 19% e 9% (F), respetivamente; contém um máximo de 0,08%C (8) e revela molibdénio na sua composição química (M) [7].

3.3.1. Microestruturas dos Aços CF8M

De maneira geral, a microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos fundidos apresenta uma matriz austenítica, com determinado teor de ferrite, podendo ainda conter carbonetos e outras inclusões, como as provenientes do refratário do forno, por exemplo [4].

A fase austenítica tem a sua formação favorecida por elementos austenitizantes como o Ni, o C, o N e o Mn e é responsável pelo aumento da resistência à corrosão e pela elevada tenacidade [1, 2].

A ferrite, que nos aços CF8M é responsável pela maximização da resistência à corrosão em ambientes muito agressivos, pela redução da suscetibilidade do material a fissuras a quente, pelo aumento da resistência à formação de fissuras e por possibilitar a precipitação de carbonetos no interior da sua estrutura, reduzindo, desta forma, a suscetibilidade à corrosão intergranular. Por outro lado, em aplicações criogénicas, a ferrite diminui a tenacidade dos aços CF8M [3].

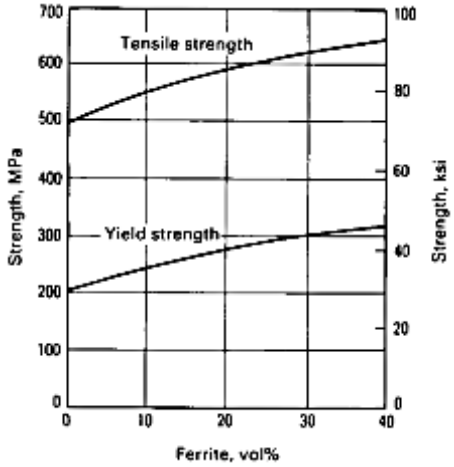


Figura 8 - Efeito da ferrite nas propriedades mecânicas [1].

Para além do efeito negativo já evidenciado, a ferrite promove, simultaneamente, a formação de carbonetos e fases intermetálicas como a Qui (χ) ou a sigma (σ) e, a sua presença no aço sujeita-o ao fenómeno de fragilização por formação da fase alfa linha (α'). A presença de qualquer uma destas fases é extremamente prejudicial, levando a reduções consideráveis nas propriedades mecânicas e de corrosão[8] .

3.3.1.1. FASE SIGMA (σ)

A fase sigma é extremamente frágil e apresenta durezas de 67 HRC, formando-se a temperaturas entre 565ºC e 980ºC. A formação desta fase, fragilizante, promove o empobrecimento da matriz em Cr e Mo, o que reduz imediatamente a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis e reduz a tenacidade e ductilidade [7].

Todos os elementos que estabilizam a ferrite promovem a formação da fase sigma, ou seja, Si, Mo, Cr, V, Ti e Nb; para além disso, a fase sigma forma-se preferencialmente na ferrite do que na austenite. A propriedade mais importante e mais sensível a esta fase é a energia absorvida ao ensaio de impacto, vide Figura 9. Nesta é visível a diminuição da energia absorvida com o aumento da fase sigma, para todas as temperaturas avaliadas [1].

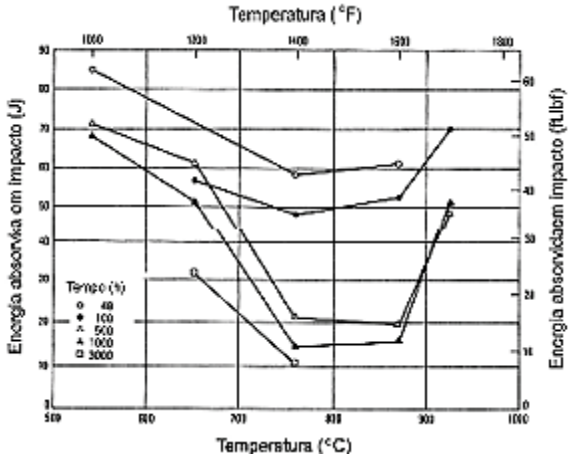


Figura 9 - Influência da fase sigma nos ensaios de Impacto [1].

3.3.1.2. CARBONETOS

Teores de carbono acima do valor de saturação da austenite promovem a formação de carbonetos com outros elementos presentes nos aços inoxidáveis, com destaque para os carbonetos de crómio, $Cr_{23}C_6$. A formação de carbonetos tanto surge durante a solidificação, em complexos eutécticos, como por precipitação no estado sólido [2].

Os carbonetos, que se localizam nas regiões interdendríticas, podem formar redes complexas em ligas com teores de carbono elevados. Tal deve-se à presença mais acentuada de regiões interdendríticas e à segregação de carbono e elementos carburígenas para estas mesmas zonas. De uma forma geral, precipitam preferencialmente nos contornos de grão de austenite e ferrite, podendo surgir nas interfaces "piscinas" de ferrite - austenite. A Figura 10 apresenta os carbonetos mais comuns nas ligas de aço inoxidável [2].

Tipo	Fórmula	Temperaturas
M_7C_3	$(Cr, Fe, Mo)_7C_3$	950ºC - 1050ºC
$M_{23}C_6$	$(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$	600ºC - 950ºC
M_6C	$(Cr, Fe, Mo)_6C$	700ºC - 950ºC

Figura 10 - Carbonetos dos aços inoxidáveis.

Na Figura 11 encontram-se as curvas de precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ para o aço inoxidável 304, salientando-se que a maior velocidade de precipitação ocorre para temperaturas de 850ºC, nas fronteiras de grão [4].

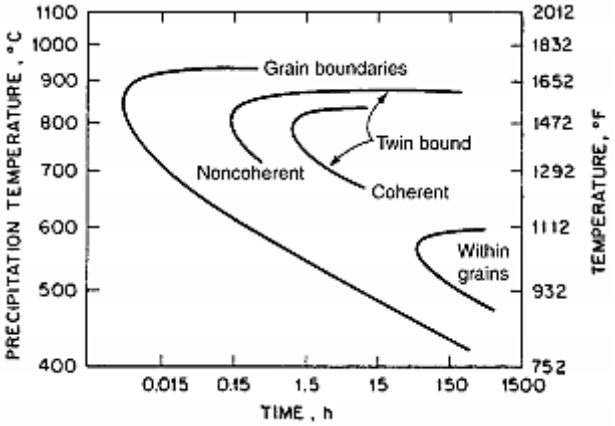


Figura 11 - Curvas de precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ para um aço AISI304.

A adição de elementos com grande afinidade para o carbono é um dos métodos conhecidos para retardar a formação do carboneto M23C6. Com a adição de elementos carburígenas, como o V e o Ti, por exemplo, promove-se a formação de carbonetos do tipo MC, diminuindo a sensibilização e, obviamente, aumentando as propriedades mecânicas. Este tipo de carbonetos não tem um efeito tão prejudicial pois têm menores energias interfaciais e taxas de aumento de quantidade [9].

Estes carbonetos, quando em tamanho reduzido e homogeneamente distribuídos pela matriz, aumentam a resistência à corrosão mas, se o seu tamanho não for controlado, promovem uma diminuição na resistência à fratura [9].

3.4. Tratamentos Térmicos

3.4.1. Tratamento de Solubilização

São poucas as aplicações para aços inoxidáveis austeníticos que não exijam um tratamento térmico de solubilização; este, como o próprio nome indica, tem como objetivo dissolver as fases precipitadas durante o processamento do material, como os carbonetos ricos em Cr, do tipo $M_{23}C_6$. A precipitação destes carbonetos ocorre entre os 450-900ºC, pelo que a temperatura mínima de solubilização deve ser superior a 900ºC. Como a dissolução destes precipitados é relativamente lenta, devem ser adotadas temperaturas mais elevadas, nunca esquecendo que o limite máximo para a temperatura de solubilização prende-se pelo acentuado crescimento de grão, crescimento esse que deve ser controlado, ou até evitado [5].

A taxa de aquecimento deve garantir uma permanência curta na gama de temperaturas de precipitação da fase **σ**, 650-870ºC [5].

A taxa de arrefecimento deve ser a mais rápida quanto possível, de forma a evitar a precipitação de novos carbonetos, no entanto, é preciso levar em consideração a salvaguarda

às dimensões do fundido, garantindo que este não sofre distorções. Os aços que contenham Mo, como o caso dos aços inoxidáveis CF8M / AISI 316, não necessitam têmpera em água, não obstante, sendo suscetíveis à sensibilização, não devem ser submetidos à gama de temperaturas entre 540-760ºC, pelo que o método de arrefecimento deve garantir o estágio a estas temperaturas no menor espaço de tempo possível [5].

A norma A351 avança com temperaturas mínimas de tratamento de solubilização de 1040ºC, com têmpera em água; há autores que sugerem uma temperatura máxima de 1120ºC [5, 10].

3.4.2. Recozimento de Alívio de Tensões

As taxas de arrefecimento rápidas são aplicadas aos fundidos para evitar a precipitação de carbonetos indesejáveis e o aparecimento da fase sigma; no entanto, são taxas de arrefecimento rápidas que causam o aumento das tensões residuais dos fundidos e, consequentemente, aumentam a sua suscetibilidade à corrosão sob tensão. A solução para este paradoxo reside no compromisso entre corrosão sob tensão e corrosão intergranular; sendo que esta é preferível, uma vez que a SCC pode provocar a rotura da peça, em casos extremos, em semanas [5].

O equilíbrio entre precipitação de carbonetos, crescimento de grão e recristalização é mantido quer pela diminuição da temperatura de trabalho para 925-1010ºC, onde o crescimento de grão não é significativo e os carbonetos não se formam, como pelo tratamento térmico de redução de tensões a baixas temperaturas, entre 425-550ºC, onde a precipitação e carbonetos é reduzida, retardando a sensibilização. Aceita-se que os resultados deste tratamento sejam reduzidos, desde que sejam capazes de diminuir o risco de ocorrência de SCC [5].

A seleção do tratamento de alívio de tensões adequado deverá ter em conta a liga e o tipo de corrosão, vide Tabela III.

3.5. Propriedades Mecânicas dos Aços CF8M

É importante salientar que na seleção de aços fundidos resistentes à corrosão, as propriedades mecânicas adquirem um pa+pel secundário [3].

No panorama geral das ligas de aço inoxidável fundidas, o aço CF8M é dos que tem maiores alongamento e resiliência, no entanto fica muito aquém dos seus congéneres no que diz respeito à dureza e à resistência mecânica. No Anexo I podem ser vistas as propriedades de vários aços inoxidáveis de fundição [1].

Tabela III - tabela para seleção do tratamento térmico de alívio de tensões [3].

	304L - 316L	318 - 321 - 347	304 - 316
Corrosão sob Tensão Elevada	A, B	B, A	(b)
Corrosão sob Tensão Moderada	A, B, C	B, A, C	C(b)
Corrosão sob Tensão Suave	A, B, C, E, F	B, A, C, E, F	C, F
Alívio de Tensões	F	F	F
Corrosão Intergranular	A, C(c)	A, C, B(c)	C
Solidez Estrutural	A, C, B	A, C, B	C
Estabilidade Dimensional	G	G	G

A: recozimento, 1065 a 1120ºC, arr:lento
B: alívio de tensões, 900ºC, arr:lento
C: recozimento, 1065 a 1120ºC, arr:rápido
E: alívio de tensões, 480 a 650ºC, arr:lento
F: alívio de tensões, <480ºC, arr:lento
G: alívio de tensões, 205-480ºC, arr:lento

(b) para máxima eficácia do tratamento utilizar uma liga estabilizada ou de muito baixo C;
(c) Não necessita de tratamento, mas pode ser pedido pelo cliente;

Os aços inoxidáveis austeníticos da classe AISI 316 apresentam propriedades mecânicas e composição iguais àquelas referenciadas na norma A351 para os aços CF8M. A dureza de um aço AISI 316, após solubilização, tem valores médios de 160HB; supõe-se que tal suceda, de igual forma, para os aços CF8M. A Tabela IV evidencia as propriedades referenciadas [10, 11].

Tabela IV - Propriedades mecânicas de uma liga AISI 316 após solubilização [10, 11].

Dureza (HB)	Rm (MPa)	Rp0,2% (MPa)	Alongamento (%)
160	> 485	> 205	> 30

Em seguida apresenta-se a Tabela V que representa a variação das propriedades mecânicas, à temperatura ambiente, de um aço CF8M em relação à quantidade de ferrite da sua microestrutura. Verifica-se um aumento da resistência e uma diminuição do alongamento e estricção com o aumento do volume de ferrite.

Tabela V - Efeito da fração de ferrite nas propriedades mecânicas de um aço CF8M [1].

$\%V_{ferrite}$	Rm (MPa)	Rp0,2% (MPa)	%A (%)	Z (%)
3	465	216	60,5	64,2
10	498	234	61,0	73,0
20	584	296	53,5	58,5
41	634	331	45,5	47,9

3.6. Resistência à corrosão

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis tem origem no Cr. Este, em teores acima de 11%, cria um filme passivante que protege o metal da corrosão e oxidação atmosférica. O filme contem óxidos de Cr e Fe hidratados e tem característica auto-passivantes [2].

Os principais mecanismos de corrosão nos aços inoxidáveis consistem na corrosão intergranular, corrosão por picadas e corrosão sob tensão.

Para além do Cr, o Ni, em teores acima dos 7%, também adquire elevada importância na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. O Mo aumenta a resistência à corrosão por água do mar (picada), embora favoreça a formação de ferrite, fase sigma, fase qui e Fe_2Mo. Deste modo, os aços inoxidáveis austeníticos, com teores somados de Ni e Mo a igual o teor de Cr, são considerados os melhores tipos de aços resistentes à corrosão [1].

A introdução de C nos aços, ainda que com teores inferiores a 0,08%, aumenta a resistência mecânica mas diminui a resistência à corrosão por formação de carbonetos, nomeadamente de crómio ($M_{23}C_6$ e M_7C_3), precipitando nos contornos de grão, interfaces austenite/ferrite ou grãos de ferrite. Esta precipitação cria zonas circundantes com menor teor em crómio, diminuindo a resistência à corrosão das zonas afetadas - sensibilização [2, 3].

Há autores que sugerem que para aumentar a resistência à corrosão intergranular nos aços CF8M é necessário adicionar ao banho elementos com maior afinidade para o carbono que o crómio, tais como o Ti, o Ni ou o Ta, uma vez que vão formar carbonetos preferencialmente ao crómio, ficando este disponível para processos de passivação [1-3].

A corrosão por picadas consiste numa forma de corrosão localizada por formação de cavidades com bastante profundidade. Ocorre em locais onde a camada passivante foi interrompida e a sua deteção em serviço é bastante complicada. Os carbonetos de Cr e as partículas de segunda fase podem levar ao aparecimento de corrosão por picadas, uma vez que empobrecem as zonas circundantes em crómio [1, 3].

Uma forma expedita, embora que simplista, do controlo por comparação da suscetibilidade à corrosão por picadas é a aplicação da fórmula do *PRE* (*pitting resistance equivalent)*, equivalente de resistência à picada (Equação 2) [2].

$$\mathrm{PRE} = \%\mathrm{CR} + 3{,}3 \times \%\mathrm{Mo} + 30 \times \%\mathrm{N}$$ ***Equação (2)***

Os ensaios que permitem o controlo da resistência à corrosão encontram-se descritos nas normas A262 e G48.

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O panorama global das etapas efetuadas ao longo do presente estudo encontra-se evidenciado na Figura 12. Através da consulta da norma ASTM A351, selecionou-se a composição alvo da liga e vazaram-se os corpos de prova, após operação de escorificação. Após desmoldação das caixas de moldação, os provetes foram granalhados, cortados e identificados numericamente para execução de tratamentos térmicos, caraterização microestrutural e caraterização mecânica. Todas as operações mencionadas serão devidamente descritas ao longo dos próximos capítulos [10].

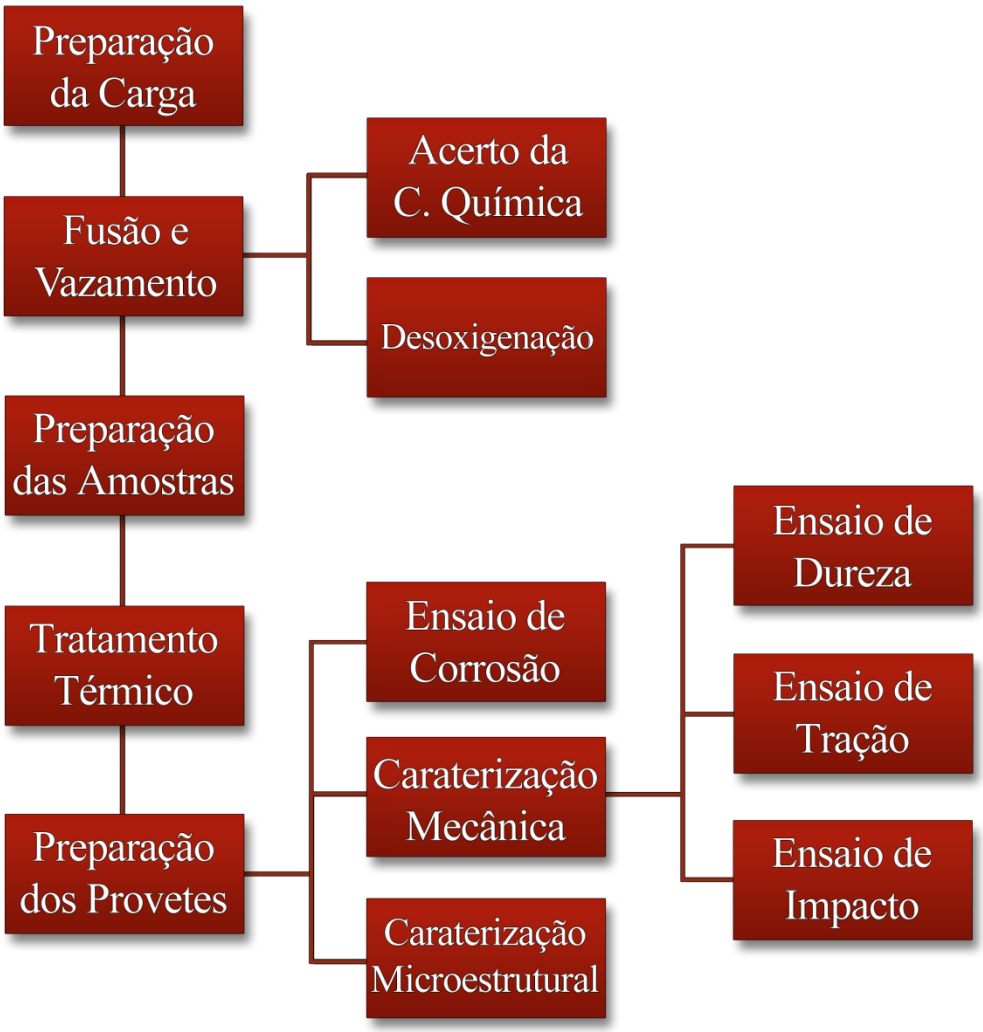


Figura 12 - Organograma esquemático das etapas do estudo da liga CF8M.

4.1. Materiais

Para a execução do estudo em questão foi determinada a composição padrão de uma liga de aço inoxidável austenítico CF8M (Tabela VI) a partir da tabela de composições de referência da norma ASTM A351, à qual foram escolhidos valores intermédios para os elementos que suportavam uma gama de valores, como o caso do crómio, níquel e molibdénio [10].

Tabela VI - Composição alvo da liga de aço inoxidável.

C	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Al	O_2	N_2
0,08	1,50	0,040	0,040	19,0	10,0	2,50	1,50	-	50*[1]	-	-
*[1] Não se aplica ou não testado.									ppm		

Foram vazadas 6 caixas de moldação por ensaio, das quais se retiraram 12 provetes de 40x50x205mm e 12 provetes de 40x50x15mm; a geometria dos fundidos encontra-se esquematizada na Figura 13.

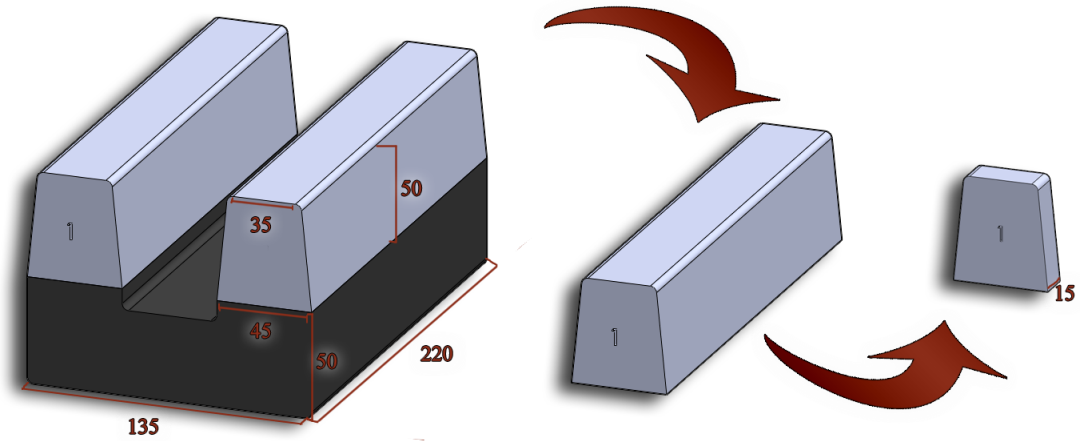


Figura 13 - Amostras fundidas e provetes utilizados nos diferentes testes e ensaios; dimensões em mm.

4.2. Métodos Experimentais

4.2.1. Fusão

O aço inoxidável austenítico foi fundido num forno elétrico de indução *Inductoterm* de média frequência, com capacidade de 100Kg, existente no *Cinfu*. Os acertos da composição química efetuaram-se pela introdução de ferro-ligas e níquel no banho metálico, por ordem decrescente de reatividade com o oxigénio, iniciando-se pela introdução de FeMo, seguido por Ni, FeCr, FeMn e, por fim, FeSi.

O primeiro ensaio efetuado teve como carga 80Kg de chapa de aço 304L retalhada e adições de ferro-ligas e níquel puro para acertos da composição; a desoxigenação do banho metálico

teve lugar no interior do forno, com recurso a 0,1%, em peso, tanto de alumínio puro como de cério, na forma de *mishmetal*. Já o segundo ensaio teve como carga 72Kg de retornos de liga CF8M do primeiro ensaio e foi complementado com ferro-ligas e níquel puro para acertos de composição, tendo sido desoxigenado com 0,1% em peso de alumínio puro e mesmo teor de cálcio, introduzido na forma de silicato de cálcio (CaSi). Na Figura 14 são apresentados os materiais adicionáveis ao forno para as correções do banho metálico.

Figura 14 - Materiais adicionáveis ao banho para acerto da composição e desoxigenação.

A composição química dos banhos metálicos foi monitorizada pela utilização do aparelho de espetrometria de emissão ótica presente no *Cinfu*. Para testar a influência da descida de temperatura de vazamento na fundição de aços inoxidáveis, o primeiro ensaio foi vazado a 1640ºC e o segundo a 1560ºC, 80ºC abaixo. O metal líquido foi vazado diretamente da bica do forno para caixas de moldação de areia furânica pintada com tinta de zircónia, elevadas com um carro articulado, de forma a reduzir a altura de queda, como é visível na Figura 15.

Figura 15 - Caixas de moldação pintadas e vazamento com altura de queda reduzida.

4.2.2. Análises à Composição Química

Ao longo do trabalho executado, a liga em estudo teve a sua composição química analisada pelas técnicas de espetrometria de emissão ótica, com um espectrómetro *Spectrolab* (*Spectro*

Analitical Instruments) localizado no *Cinfu*, espetrometria de fluorescência por raios-X, com um espectrómetro *XRF Bruker Se Tiger*, igualmente no *Cinfu* e por combustão direta automática, com um aparelho *Leco TC-400* (oxigénio e azoto) localizado no gabinete de análises químicas da *DuritCast*. Todos os equipamentos foram calibrados antes da sua utilização.

O ensaio de espetrometria de emissão ótica foi utilizado para validar a composição da chapa de aço 304L retalhada e para determinar a composição dos banhos metálicos nas diversas etapas da fusão e vazamento - homogeneização da carga, adições, desoxigenação e pré e pós vazamento; o ensaio de espetrometria de fluorescência de raios-X validou a composição da liga no final do vazamento de cada etapa e a análise por combustão direta automática foi utilizado para avaliar a evolução do teor de oxigénio e azoto das ligas, como indicador da eficiência da etapa de desoxigenação.

4.2.3. Tratamento Térmico

De ambos os ensaios se retirou um provete como amostra em bruto de fundição e fez-se um tratamento térmico de solubilização em 2 provetes. A solubilização teve lugar no forno elétrico *Termolab*, com temperatura máxima de 1350ºC e controlador *Shimaden FP21*, presente na oficina do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e teve como parâmetros operacionais uma taxa de aquecimento de 9ºC/s e um estagio a 1040ºC durante 150 minutos, segundo a regra empírica de 60 minutos base mais 60 minutos por polegada de espessura, decisão sustentada em resultados de estudos anteriores. O arrefecimento foi em água, como especificado na norma ASTM A743 e ao ar, como forma de avaliar a possibilidade de aplicação deste método de arrefecimento na realidade empresarial, em peças que, por dimensão ou geometria, não possam ser arrefecidas em água [9, 12].

4.2.4. Caraterização Mecânica

A caraterização mecânica das ligas vazadas e tratadas termicamente teve por base os ensaios de tração, resiliência *Charpy* (ou impacto) a baixa temperatura e dureza *Brinell*.

Para os ensaios de tração e impacto os provetes foram divididos em 4 partes sensivelmente idênticas através da técnica de corte com fio-elétrodo de erosão (*Durit*) e maquinados, em *CNC* (Controlo Numérico Computadorizado), para obterem a sua forma; maquinaram-se provetes do tipo C com 10mm de d_0 (DIN 50125) para tração e provetes com entalhe em V de 10mm de lado para impacto. Os ensaios de dureza efetuaram-se nas amostras para

caraterização microestrutural. A Figura 16 demonstra a criação de provetes de tração e impacto a partir das amostras vazadas.

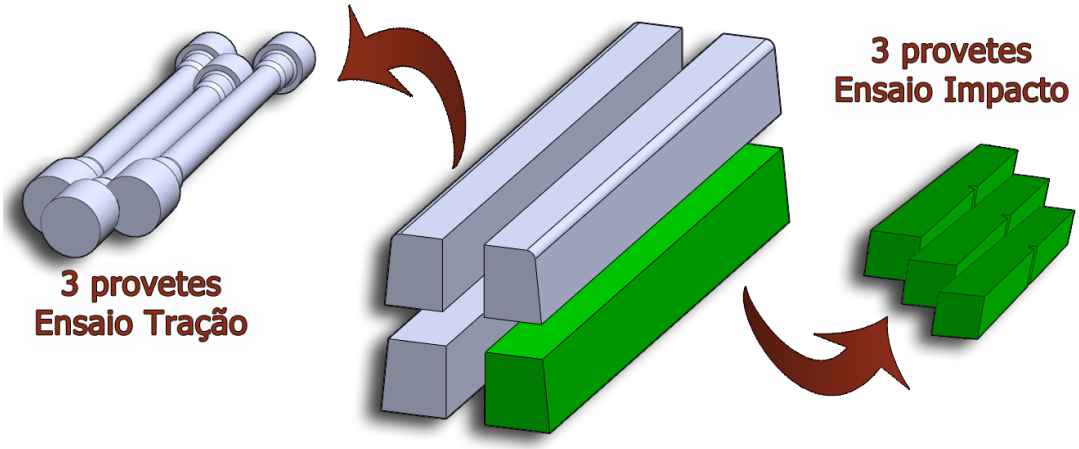


Figura 16 - Transformação dos provetes solubilizados em provetes para ensaios de impacto e tração.

Os ensaios de tração e impacto tiveram lugar no *Cinfu*, sendo que o de tração teve por base a norma ISO 6892-1: 2009 B e o aparelho *Shimadzu UH 1005NI*, enquanto o de impacto, ou resiliência, regido pela norma ISO 148 - 1: 2009, se realizou a -30ºC no pêndulo *HOYTOM 300J AD2* e os seus provetes, maquinados anteriormente, foram verificados no projetor de perfis do *Cinfu* [13, 14].

A avaliação da dureza *Brinell* das amostras teve lugar na oficina do *DEMM* na *FEUP* no durómetro *Wolpert HT 2001*, com a aplicação de 1840N/mm^2 através de um indentador de esfera de aço de 2,5mm de diâmetro. Após medição das diagonais em microscopia ótica, calculou-se valor de dureza através da fórmula, fornecida na norma NP EN 10 003-1 [15].

$$HBS = \frac{2F * 0{,}102}{\pi D\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)}$$ ***Equação (3)***

Fizeram-se 3 ensaios de tração e de impacto para cada tipo de arrefecimento, para cada ensaio e 10 medições de dureza *Brinell* em cada uma das 6 amostras (3 amostras por ensaio: em bruto de fundição, solubilizada com arrefecimento em água e solubilizada com arrefecimento ao ar) testadas.

4.2.5. Caraterização Microestrutural

A microestrutura das amostras em bruto de fundição e após tratamento térmico de solubilização foi analisada por microscopia ótica. A preparação das amostras seguiu as etapas convencionais para este efeito, nomeadamente, e por ordem, retificação, desbaste, acabamento e ataque químico. Foram tomadas todas as precauções para garantir a limpeza e integridade

das amostras, tendo sido utilizado o aparelho de ultrassons *Bandelin Sonorex Super RK106* presente no laboratório do departamento de Metalurgia e Materiais da *FEUP*, sala F302. Para a retificação utilizou-se o aparelho de marca *Kugel-Müller MP52* presente na oficina do *DEMM* (Departamento de Metalurgia e Materiais) da *FEUP*; para o desbaste as amostras foram montadas em resina fenólica colorida, baquelite, para mais fácil distinção e foram polidas no aparelho de polimento *Struers TegraPol-31* com lixas de SiC de 120-240-500-1000mesh, por ordem de utilização; o acabamento efetuou-se no mesmo equipamento de polimento referenciado anteriormente, a 150rpm sem água, com panos de acabamento e solução alcoólica com partículas de diamante de 6 e 1µm de tamanho e, por fim, a microestrutura foi revelada com um ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico a 10% (10g de ácido oxálico para 100mL de H_2O), a 15V e 1,8A durante 10s [16].

Para o cálculo das percentagens volumétricas de ferrite foram utilizados 30 campos por amostra, no total de 6 amostras e 180 campos. As amostras foram atacadas com ácido oxálico e, após recolha das imagens, todas com ampliação de 250x, foi utilizado um *software* de análise de imagem gratuito, *ImageJ*. O mesmo permite a quantificação de fases distintas através da seleção de cores e comparação da área selecionada com uma medida padrão, inserida pelo utilizador, relacionável com a escala da imagem.

De forma a complementar as informações obtidas em microscopia ótica, a microestrutura das amostras foi estudada por recurso a técnicas de microscopia eletrónica de varrimento (*MEV*) e microanálise por raios-X (EDS), no *CEMUP*, com acesso a um microscópico de modelo *Jeol JSM 6301F* e *FEI Quanta 400 FEG ESEM*, respetivamente. Tal permitiu analisar superfícies de fratura, morfologia de quantidade de inclusões e estimar composições químicas de zonas de interesse, pela utilização de um algoritmo de aproximação por número atómico, número de massa e fluorescência (*ZAF*). Foram analisadas amostras polidas de ambos ensaios, sem serem atacadas quimicamente, e resultantes de ensaios de resiliência.

As imagens inseridas na dissertação foram captadas por eletrões secundários e por eletrões retro difundidos, avaliando-se a topografia e a composição das diversas fases, respetivamente. Estes últimos organizam as imagens em tons de cinzento por número atómico, com as fases mais pesadas a adquirirem as tonalidades mais claras.

4.2.6. Ensaios Corrosão

A resistência à corrosão das amostras provenientes dos dois ensaios foi avaliada pela suscetibilidade à corrosão intergranular das mesmas. A metodologia aplicada baseou-se na

Prática A da norma *A262 - 02a - Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*, que permite a avaliação da corrosão associada à precipitação de carbonetos de crómio; a análise dos resultados é puramente visual e comparativa [17].

Foram cortados cubos com 25mm de aresta e polidas 5 faces com lixas de 120mesh; a sexta face sofreu um polimento igual a uma amostra preparada para análise microestrutural. As amostras foram atacadas electroliticamente durante 90s, 1A por cm^2, numa solução aquosa de ácido oxálico 10%; a microestrutura resultante foi classificada de acordo com as informações existentes na norma, na prática, para aços inoxidáveis austenítico CF8M, estruturas dos tipos *Ditch* ou *Interdendritic Ditches* classificam-se como "não aceites" e a taxa de corrosão das amostras em ambientes corrosivos deve ser avaliada em ensaios posteriores [17].

4.3. Normas

Em seguida, na Tabela VII, encontram-se sumariadas as principais normas utilizadas ao longo da elaboração da presente dissertação. A referida tabela tem como objetivo servir como biblioteca de acesso rápido, não pretendendo substituir a referências às normas ao longo da dissertação, aquando da sua utilização.

Tabela VII - Normas utilizadas no decorrer do estudo.

A 351/A 351M - 03	*Standard Specification for Castings, Austenitic, Austenitic-Ferritic (Duplex), for Pressure-Containing Parts.*	[10]
A 743/A 743 M - 03	*Standard Specification for Castings, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application.*	[12]
A 800/A 800 M - 01	*Standart Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof.*	[18]
ISO 6892-1 2009 B	*Metallic materials - Tensile testing. Part 1: Method of test at room temperature.*	[13]
ISO 148-1 2009	*Metallic materials - Charpy pendulum impact test. Part 1: Test method.*	[14]
NP EN 10 003-1 1996	Ensaio de dureza. Ensaio Brinell Parte 1 - método de ensaio.	[15]
G 1 - 90	*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.*	[19]
G 1 - 48	*Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution*	[20]
A262 - 02a	*Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.*	[17]

(página intencionalmente deixada em branco)

5. APRESENTAÇAO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos durante a realização da dissertação, repartidos por ensaio e agrupados segundo o princípio que o comportamento das amostras é definido pela microestrutura e esta pelo processo de fabrico, lei que se traduz nas categorias *Fusão*, *Caracterização Microestrutural*, *Caracterização Mecânica* e *Resistência à Corrosão Intergranular*. Salienta-se que embora na análise por microscopia eletrónica de varrimento tenho sido avaliada a superfície de fratura de uma amostra do ensaio de resiliência, a secção referente ao MEV/EDS encontra-se inserida antes do subcapítulo da caracterização mecânica.

5.1. Primeiro Ensaio

Tendo como informação prévia a forte utilização da espetrometria ótica de emissão durante a dissertação, analisou-se uma amostra-padrão para ligas de aço inoxidável pelo método de espetrometria ótica de emissão, para se avaliar a importância relativa das possíveis variações (Tabela VIII).

Tabela VIII - Composições química fornecida (AP) e obtida por análise (A) da amostra padrão e variações (V).

	C	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Al	O_2	N_2
AP	0,03	0,33	0,03	0,03	16,5	11,4	2,2	1,6	0,43	0,005	-	-
A	0,03	0,28	0,03	0,02	16,2	11,7	2,2	1,6	0,42	0,001	-	-
V	-	**15%**	-	**33%**	**2%**	**3%**	-	-	**2%**	**80%**	-	-

As variações entre o valor tabelado e o valor medido das composições da amostra padrão indiciam uma dificuldade acentuada na avaliação do teor de alumínio e significativa no teor de silício, com variações de 80% e 15%, respetivamente; não obstante, a quantificação do crómio e do níquel revelou variações ligeiras, de 2% e 3%. A variação de 33% existente nos valores de enxofre não é significativa, uma vez que se está a referir a percentagens pequenas, representando uma variação de uma milésima apenas. Por sua vez, a variação de 2% na

avaliação dos teores de cobre adquire um carácter ligeiro embora tenha importância relativa, uma vez que o cobre se apresenta em valores residuais na liga em estudo.

5.1.1. FUSÃO

Para verificação das composições químicas da chapa retalhada e inicial do banho, realizaram-se duas análises por espetrometria ótica de emissão, a uma chapa de aço aleatória representativa da carga (304L) e a uma amostra representativa do banho metálico, assim que este se encontrou no estado líquido (#1) - 45 minutos após o início da fusão, vide Tabela IX.

Tabela IX - Composições químicas alvo (A743), carga inicial (304L) e primeira análise ao metal líquido.

	C	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Al	O_2	N_2
A743	**<0,08**	**<1,50**	**<0,04**	**<0,04**	**19,00**	**10,00**	**2,50**	**<1,50**	**-**	**-**	**-**	**-**
304L	0,03	0,35	0,03	0,01	17,60	8,62	0,17	1,61	0,42	12	*[1]	*[1]
#1	0,05	0,28	0,04	0,01	17,12	8,78	0,26	1,30	0,39	20	*[1]	*[1]
										ppm		

*[1] Não se aplica ou não testado.

Da análise química efetuada a uma chapa retalhada (304L), proveniente da carga a adicionar ao forno, para aquela efetuada uma amostra retirada do banho metálico (#1), após fusão de toda a carga, verificou-se um aumento de 108% na quantidade de C e uma diminuição de 20% nos teores de Si e Mn. O primeiro pode estar relacionado com uma possível contaminação da carga (a liga 304 tem composição idêntica à 304L excetuando um limite máximo de 0,08%C em vez de 0,03%C), o segundo talvez evidencie a perda dos respetivos elementos por oxidação, uma vez que têm energias de formação mais elevadas [21].

Para retificar a composição química da liga foram adicionados 3 ferro-ligas e níquel, mais precisamente, e por ordem de adição, 2300g de FeMo (1535g de Mo), 800g de Ni, 2230g de FeCr (1530g de Cr) e 1300g de FeSi (897g de Si). Fez-se um compasso de espera de 25 minutos, para garantir a homogeneização do banho e efetuou-se uma nova medição da composição química (#2), imediatamente seguida pela etapa de desoxigenação, pela adição de 0,1% de Al e 0,1% de Ce, mais precisamente, 93g de Al e 80g de Ce. Após introdução de elementos desoxigenantes retirou-se uma amostra do banho (#3-D) e iniciou-se o vazamento, com o metal a uma temperatura de 1640ºC.

A Tabela X apresenta os resultados das análises à composição química do banho fundido (#1), após retificação (#2) e desoxigenação (#3-D) e depois do vazamento (#4-F).

Tabela X - Composição química do banho nas várias etapas do processamento.

	C	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Al	O_2	N_2
#1	0,05	0,28	0,04	0,01	17,12	8,78	0,26	1,30	0,39	20	*[1]	*[1]
#2	0,06	0,92	0,03	0,01	17,82	8,63	1,61	1,20	0,38	19	364	689
#3-D	0,05	1,12	0,03	0,01	17,74	8,80	1,63	1,21	0,38	24	*[1]	*[1]
#4-F	0,05	1,05	0,03	0,01	17,65	8,89	1,61	1,15	0,37	21	162	685
											ppm	

*[1] Não se aplica ou não testado.

Ainda que a quantidade de escória, produzida durante o ensaio, tenha sido bastante reduzida, a diminuição dos teores de Si e Mn aparenta ser justificável pela sua oxidação e consequente remoção do banho para a já referida escória.

Para aumentar o grau de confiança dos resultados obtidos por espetrometria ótica de emissão utilizou-se a técnica de espetrometria de fluorescência de raios-X (#RX). Como amostra para este ensaio utilizou-se meio provete de impacto. A evolução dos resultados é apresentada na Tabela XI.

Tabela XI - Composição química da liga após vazamento (#4-F) e de um provete de impacto (#RX).

	C	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Al	O_2	N_2
A743	<0,08	<1,50	<0,04	<0,04	19,00	10,00	2,50	<1,50	-	-	-	-
#4-F	0,05	1,05	0,03	0,01	17,65	8,89	1,61	1,15	0,37	21	162	685
#RX	***[1]**	**1,43**	*****	*****	**18,14**	**8,54**	**1,64**	**1,05**	**0,41**	**600**	***[1]**	***[1]**
											ppm	

*[1] Não se aplica ou não testado.

A redução de 55% do teor em O_2 desde amostra retirada após retificação da carga até à amostra representativa do término do vazamento evidencia uma etapa de desoxigenação relativamente eficaz. O teor de azoto no banho manteve-se constante ao longo do processo, 685ppm ou 0,07%.

A composição final do banho (#4-F) demonstra teores de Ni e Mo inferiores aos limites da norma, com o acréscimo do Cr se encontrar no patamar inferior da mesma.

Comparando a variação das composições com o acréscimo de ferro-ligas e Ni ao banho metálico, assumindo as percentagens ponderais dos elementos relevantes das ferro-ligas e utilizando os valores das cargas metálicas indicados, é possível identificar os défices de composição dos mesmos, como demonstrado na Figura 17.

FeMo	66,74 Mo	FeCr	68,60 Cr	FeMn	78,17 Mn	FeSi	68,96 Si
	1,47 Si		0,74 Si		1,11 Si		-

$C_{inicial}$	80 000g
C_{final}	86 630g

	Adição	Aumento Esperado	Aumento Real Topo		Centro		Base	
Cr	1530g	1,77%	0,62%	530g	1,02%	880g	0,53%	450g
Ni	800g	0,92%	0,02%	20g	-0,23%	-200g	0,12%	100g
Mo	1535g	1,77%	1,37%	1185g	1,37%	1185g	1,36%	1175g

Figura 17 - Cálculo dos défices de Cr, Ni e Mo em diferentes secções do banho metálico.

Subtraindo os valores, em peso, dos aumentos reais às adições, para cada nível de ensaio, obtém-se os défices, em peso, de cada elemento, para cada uma das zonas. Para compreensão mais expedita dos valores de Cr, Ni e Mo em falta, apresenta-se, de seguida, a Figura 18.

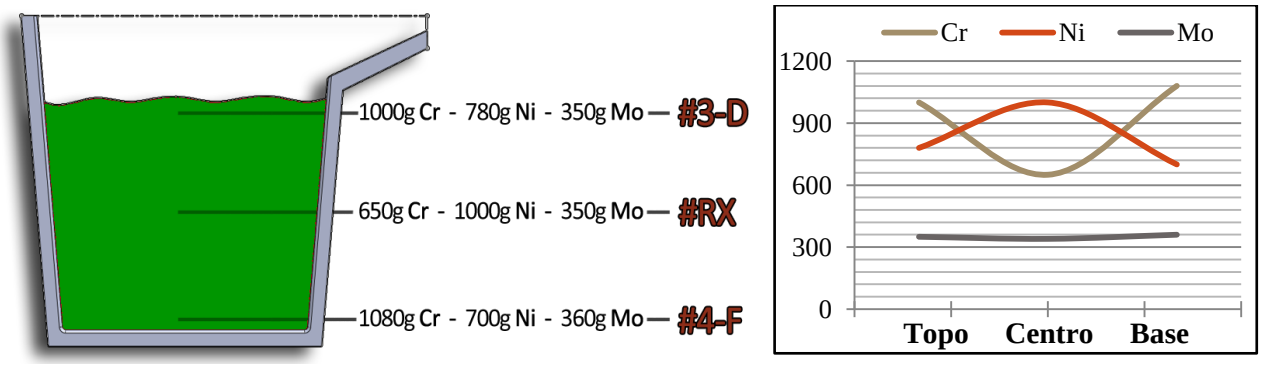


Figura 18 - Défices de Cr, Ni e Mo, por zona do banho analisada.

A figura anterior revela uma elevada discrepância entre os teores esperados e os que foram obtidos por análises à composição química em espetrometria ótica de emissão e fluorescência de raios-X. O défice de Mo, ao longo da carga, teve um valor virtualmente constante, bloqueando o rendimento de adição deste elemento em 77% (Equação (4)); já os défices de Cr e Ni assumem um comportamento inverso entre si. No topo e na base verificam-se os valores mais elevados de défice de Cr, locais onde o défice de Ni é menor; no centro, a escassez de Ni ultrapassa o valor de níquel adicionado na etapa das retificações à composição química. Os rendimentos de adição do Cr, tendo em conta as análises nos topos e no centro, são, em média, 35% e 58%; já no caso do Ni, e apenas inferindo o rendimento de adição nos topos, este adquire um valor médio de 8%.

$$\eta = \frac{Qtdd\ Final}{Qtdd\ Adicionada} \times 100 \qquad \textit{Equação (4)}$$

Uma vez que a produção de escória, durante o ensaio foi quase nula, o que reduz a perda de elementos por meio sólido ou pastoso; a emissão de gases, reduzida; o que diminui as

possibilidades de desvanecimento por evaporação e, após vazamento, o refratário das paredes do forno se encontrava em bom estado, sugerindo a diminuta penetração desta camada por elementos pesados, como aqueles alvo de estudo estado, seria de supor que os rendimentos de adição fossem mais elevados.

Aplicando, por ordem, as equações e o diagrama de *Schoefer*, estima-se uma microestrutura contendo 4% a 11% de ferrite. O cálculo encontra-se exposto no Anexo IV [18].

5.1.2. Caraterização Microestrutural

As análises microestruturais efetuadas às amostras em bruto de fundição e solubilizadas, temperadas em água e ao ar, revelaram uma matriz austenítica (a claro) com piscinas de ferrite (mais escuro) e pequenas inclusões (de cor preta), que mais tarde foram caracterizadas em MEV/EDS como sendo, maioritariamente, Al_2O_3.

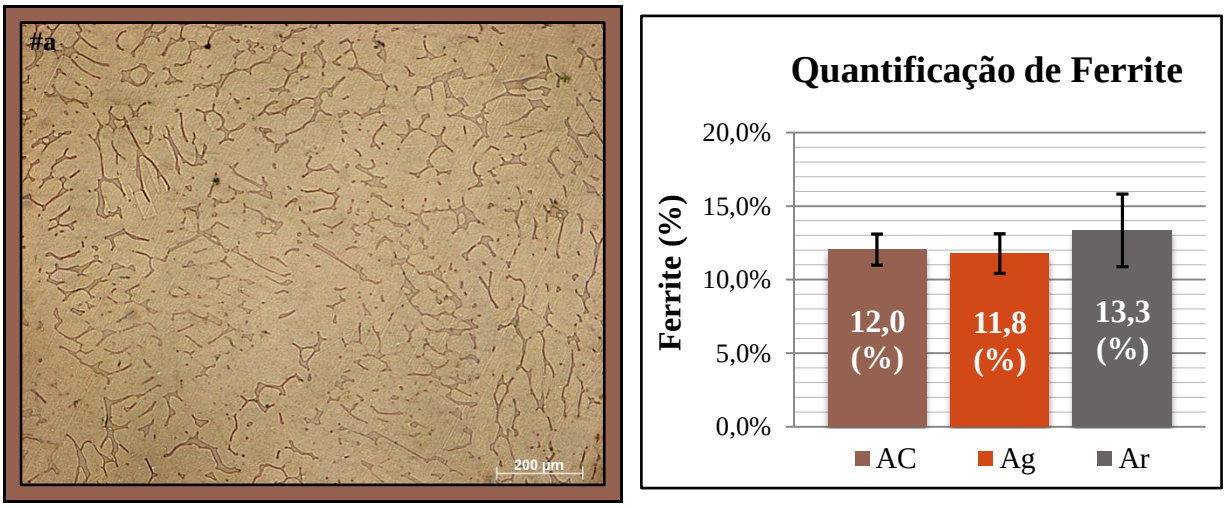


Figura 19 - 1º Ensaio; aço inoxidável austenítico CF8M em bruto de fundição (■ **#a**) - ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 15V - 1,8A, 10s; quantificação da percentagem de ferrite nas amostras.

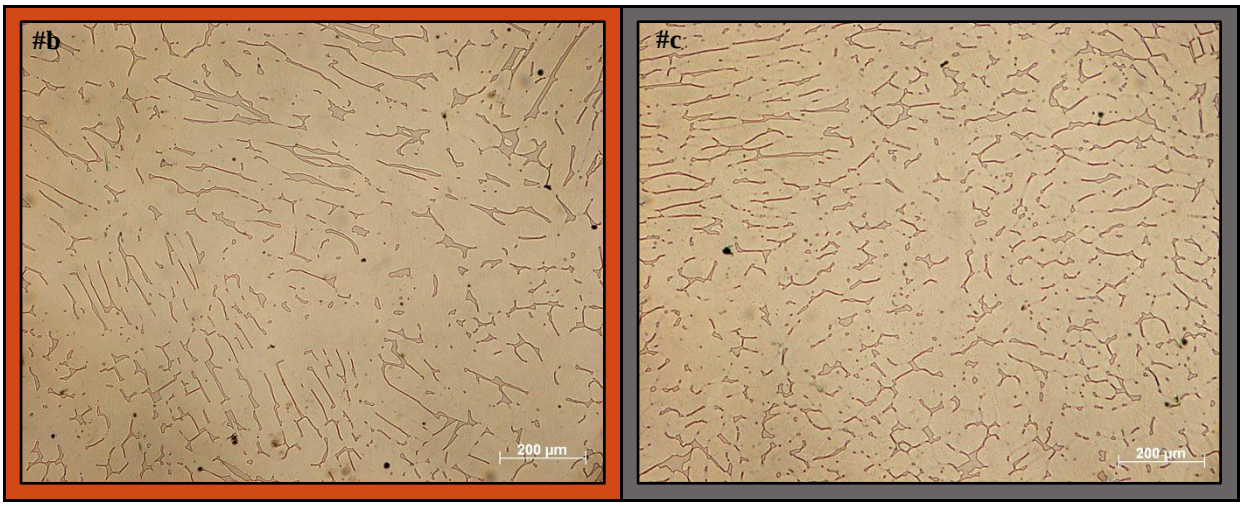


Figura 20 - 1ºEnsaio; aço inoxidável austenítico CF8M solubilizado a 1040ºC durante 2 horas e 30 minutos, com têmpera em água (■ **#b**) e ao ar (■ **#c**); ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 15V - 1,8A, 10s.

Após cálculos para quantificação da fase ferrítica obteve-se valores de frações volumétricas entre 12% e 13%, aproximadamente (Figura 19 e Figura 20). Relembra-se que a amostra em bruto de fundição assume a sigla AC e utiliza a cor castanha, enquanto a amostra temperada em água tem o diminutivo de Ag e utiliza a cor laranja.

O teor mínimo de ferrite calculado iguala o valor máximo estimado, 4% a 11% (vide Anexo IV). A diferença entre os valores estimados pelas equações de *Schoefer* e aqueles encontrados poderá ser justificada pelas variações da composição química em relação às adições das ferro-ligas e Ni, uma vez que ligeiras variações dos teores de Cr e Ni, elementos que originaram problemas na retificação do banho, originam variações acentuadas nos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq}, logo, na estimativa do volume de ferrite.

O tratamento térmico de solubilização efetuado não se traduziu numa drástica transformação da forma e quantidade de ferrite, pois as estruturas são sensivelmente idênticas, contendo à volta de 12% de "piscinas" de ferrite, com forma entre acicular e globular.

É, contudo, importante referir a existência de zonas com orientação preferencial das piscinas de ferrite ao longo da superfície analisada. Nestas, a ferrite tem uma forma mais alongada que na restante matriz.

Seguindo o mesmo padrão de cor, apresentam-se, na Figura 21, dois detalhes da análise MEV a uma superfície polida de uma amostra temperada em água e à superfície de fratura de um provete de resiliência temperado ao ar, com borda a laranja e cinzento, respetivamente.

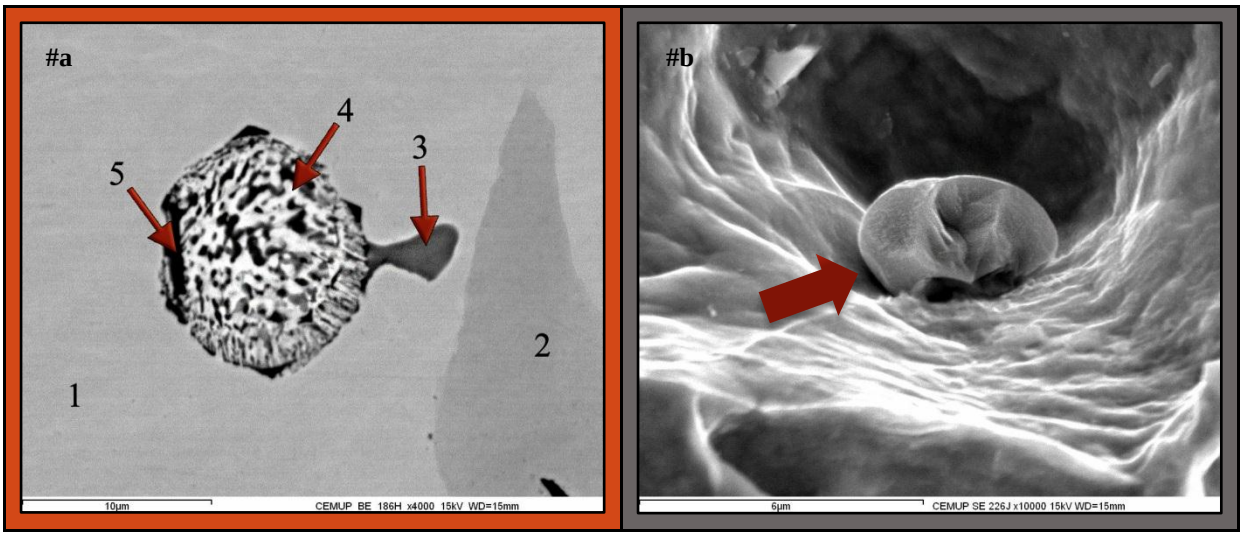


Figura 21 - (■ **#a**) Aglomerado de partículas de Al_2O_3 (5, preto) numa "piscina" de um óxido complexo Ce/La/Mg (4, branco) rodeada por MnS (3, cinzento escuro); matriz austenítica (1, cinzento claro) com uma "piscina" de ferrite (2) - Eletrões Retrodifundidos. (■ **#b**) Inclusão de Al_2O_3 envolvida em MnS - Eletrões Secundários.

Para economizar espaço, apenas serão introduzidas imagens exemplo da microestrutura encontrada em análises MEV, omitindo os espetros; a consulta integral da totalidade dos conjuntos imagens - espetros - composições pode ser efetuada no Anexo II e complementada com o acesso à versão digital da dissertação.

A composição das duas fases principais da matriz deste aço inoxidável, obtida pela aplicação do algoritmo ZAF ao espectro de picos de fluorescência da amostra tratada em água, observável na Tabela XII, revela a existência de variações de composição química entre elas.

Tabela XII - Composição química da austenite e da ferrite de uma amostra temperada em água.

1	C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
$\%W_t$	1,91	1,46	17, 28	9,16	1,37	1,08	67,20
$\%A_t$	8,17	2,67	17,60	8,01	0,73	1,01	61,80

2	C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
$\%W_t$	-	1,94	23,08	4,43	3,05	1,10	66,41
$\%A_t$	-	3,77	24,26	4,13	1,74	1,09	65,01

Da tabela sobressaem os contrastes entre austenite e ferrite, com superior importância para os teores de Cr e Ni, sendo 17% e 9% para a primeira e 23% e 4% para a segunda, respetivamente.

Esta variação é expectável, uma vez que elementos ferritizantes, como o Cr, o Mo e o Si tendem a aglomerar-se nas "piscinas" de ferrite, enquanto elementos como o Ni e o C, que promovem o aparecimento da estrutura austenítica, localizam-se preferencialmente na matriz austenítica [1, 6].

A composição química das 3 restantes fases enumeradas na amostra solubilizada, com arrefecimento em água, apresenta-se, de seguida, na Tabela XIII

Tabela XIII - Composição química da fase 3, 4 e 5 da amostra arrefecida em água.

3	Si	S	Cr	Mn	Fe
$\%W_t$	0,45	29,85	7,21	49,74	12,75
$\%A_t$	0,72	41,94	6,25	40,80	10,29

4	O	Mg	Al	Si	Fe	Ni	La	Ce
$\%W_t$	36,13	0,52	28,75	0,52	0,68	0,21	0,48	0,51
$\%A_t$	62,42	0,59	29,45	0,52	0,33	0,13	2,28	4,28

5	C	O	Al	Fe	La	Ce
$\%W_t$	1,32	27,09	15,45	0,76	17,60	37,77
$\%A_t$	3,96	60,78	20,56	0,49	4,55	9,67

Estes compostos comprovam a presença de Ce no banho metálico e, através da análise dos resultados de MEV, apresentados em anexo, avançam a ideia da sua presença juntamente com óxidos de alumínio e sulfuretos de manganês.

5.1.3. CARATERIZAÇÃO MECÂNICA

Como informação adicional aos ensaios microestruturais, as amostras foram avaliadas quanto à sua dureza (HBS2,5/184), resistência ao impacto (KV), tensões de rotura à tração e limite convencional de proporcionalidade 0,2% e extensão após rotura (A).

Em seguida, na Figura 22, apresentam-se os resultados dos ensaios de dureza e resiliência, de notar a pouca variação entre as durezas e a capacidade de absorção e energia entre as diferentes amostras.

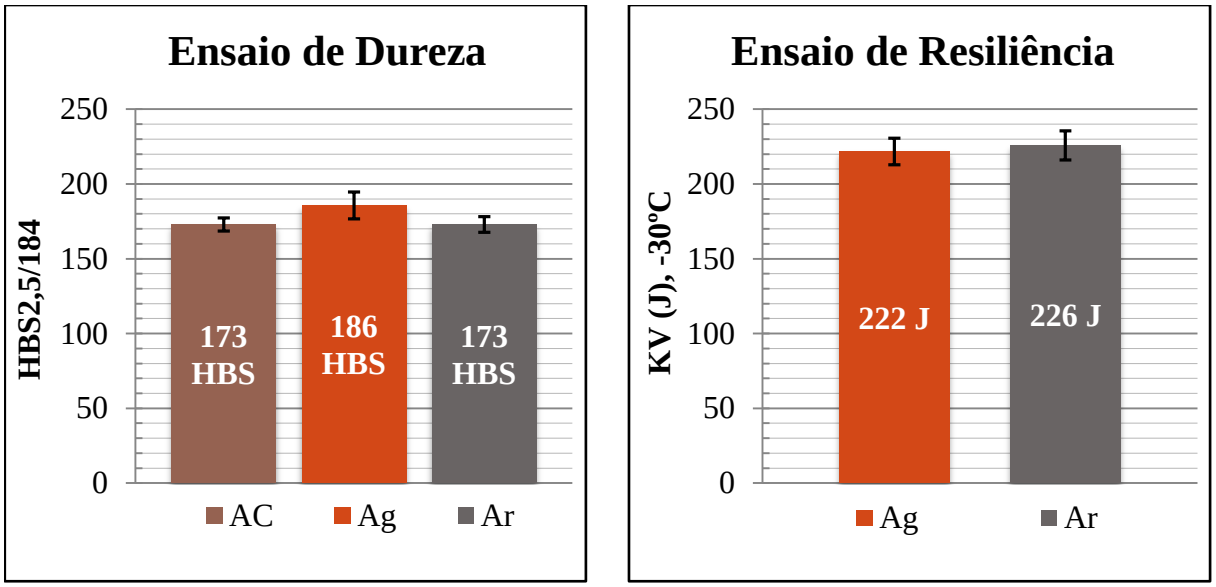


Figura 22 - Resultados dos ensaios de Dureza Brinell e Resiliência (Charpy V) do 1ºEnsaio.

A média das durezas e da energia absorvida das amostras testadas evidenciaram-se idênticas, estando de acordo com a lei que dita que o comportamento depende da microestrutura, que por sua vez depende do processamento - sendo originárias da mesma fusão e tento microestrutura semelhante, seria de esperar que as suas propriedades também o fossem. O ensaio de resiliência permite também especular o caráter dúctil destas amostras. A média de durezas encontra-se nos 177 HBS 2,5/184 e o valor médio de energia máxima absorvida ao impacto a -30ºC foi 224J.

A Tabela XIV expõe os resultados obtidos da análise das curvas força unitária - extensão, nomeadamente a tensão de rotura à tração (Rm), tensão limite convencional de proporcionalidade 0,2% (Rp0,2%) e extensão após rotura (A), bem como os respetivos desvios-padrão (σ).

No Anexo III encontram-se apresentadas curvas força unitária - extensão para cada amostra, sendo visível a força máxima suportada pelo provete, a carga e a extensão nas quais sucedeu a

sua rotura e uma aproximação para auxílio do cálculo da tensão limite convencional de proporcionalidade 0,2% (Rp0,2%).

Tabela XIV - Resultados dos ensaios de tração às amostras do primeiro ensaio.

Amostra	Rm		Rp0,2%		A	
	Mpa	σ	Mpa	σ	%	σ
Ag	582	1	307	7	47	7
Ar	575	13	264	4	47	4
ASTM A351	485	-	205	-	30	-

As amostras ultrapassaram, confortavelmente, os valores exigidos pela norma nas três categorias, para ambos os meios de arrefecimento. As amostras arrefecidas ao ar têm um limite elástico 14% inferior àquelas arrefecidas em água, não obstante, ainda se encontram, na pior das hipóteses, 55MPa acima do limite mínimo aceitável pela norma. Tal informação sugere que peças com elevada complexidade geométrica possam ser arrefecidas ao ar, evitando elevados gradientes de temperatura e, consequentemente, prevenindo distorções, ao mesmo tempo que se cumprem os objetivos necessários. Note-se que cada geometria tem as suas particularidades pelo que se deve efetuar os estudos que se acharem necessários, de forma a avaliar a possibilidade de se temperar noutro meio sem ser em água.

5.1.4. Corrosão

Na Figura 23 apresentam-se as microestruturas obtidas após o ensaio; todas revelam "piscinas" isoladas de ferrite embora a primeira microestrutura, referente à amostra no estado em bruto de fundição, também revele semelhanças com a microestrutura identificada na normaA262 como "*Interdentritic Ditches*" [17].

Figura 23 - Superfícies atacadas com ácido oxálico 10% - A262, prática A.

Havendo dúvidas quanto à sua microestrutura, a amostra em bruto de fundição foi classificada como "não aceite".

As amostras em estado solubilizado, temperadas em água e ao ar, foram classificadas como "aceites", não sendo suscetíveis à corrosão intergranular por precipitação de carbonetos de crómio.

5.2. Segundo Ensaio

5.2.1. Fusão

A carga para o enchimento do forno no segundo ensaio foi totalmente constituída por retornos do ensaio anterior, tendo sido retirado uma amostra dos retornos para análise à composição por espetrometria ótica de emissão. Esta técnica foi também utilizada para avaliar a composição do banho metálico após fusão. A composição alvo e ambos os resultados são visíveis na Tabela XV.

Tabela XV - Composições químicas alvo (A743), carga inicial (1ºE) e primeira análise ao metal líquido.

	C	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Al	O_2	N_2
A743	**<0,08**	**<1,50**	**<0,04**	**<0,04**	**19,00**	**10,00**	**2,50**	**<1,50**	**-**	**-**	**-**	**-**
1ºE	0,05	1,05	0,03	0,01	17,65	8,89	1,61	1,15	0,37	21	162	685
#1	0,06	0,97	0,03	0,01	17,50	8,90	1,64	1,00	0,37	23	*[1]	*[1]
										ppm		

*[1] Não se aplica ou não testado.

A retificação da composição química baseou-se na análise efetuada *in situ* por espetrometria de emissão ótica, tendo sido adicionados, por ordem de adição, 1060g de FeMo, 740g de Ni, 1040g de FeCr, 490g de FeMn e 530g de FeSi. Após um compasso de espera de 20 minutos, para homogeneizar a composição química do banho metálico, a composição química (#2) foi de novo avaliada e deu-se início à etapa de desoxigenação do banho, com 0,1% de Al e 0,1% de CaSi no forno, ou seja, 75g de ambos. Verificou-se a composição química após desoxigenação (#3-D) e deu-se início ao vazamento, com o metal a 1560ºC; o último metal do forno foi transformado numa amostra e a sua composição também foi avaliada (#4-F).

Para confirmar os resultados fez-se uma análise à composição por espetrometria de fluorescência de raios-X (#FRX). As composições químicas obtidas durante o processo encontram-se expostas na Tabela XVI.

Sabendo que análises químicas, efetuadas a amostras enfornadas para este vazamento, revelavam um teor de O_2 de 162ppm e assumindo tal teor como condição inicial para este ensaio, denota-se uma ligeira diminuição do mesmo para valores de 149ppm. Esta diminuição ocorre antes da etapa de adição de elementos desoxigenantes e é acompanhada por uma diminuição do teor de Al, o que sugere a formação de alumina.

Tabela XVI - Composições químicas da liga antes e após retificação e após desoxigenação e vazamento.

	C	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Al	O_2	N_2
#1	0,06	0,97	0,03	0,01	17,50	8,90	1,64	1,00	0,37	23	*[1]	*[1]
#2	0,07	1,31	0,03	0,01	17,52	9,47	2,53	1,45	0,36	13	149	861
#3-D	0,07	1,32	0,03	0,01	17,40	9,53	2,52	1,43	0,36	23	167	887
#4-F	0,08	1,32	0,04	0,02	17,25	9,72	2,62	1,28	0,36	18	412	927
#FRX	*	1,64	*	*	17,82	9,15	2,51	1,29	0,39	*[1]	*[1]	*[1]
										ppm		

*[1] Não se aplica ou não testado.

Sabendo que análises químicas, efetuadas a amostras enfornadas para este vazamento, revelavam um teor de O_2 de 162ppm e assumindo tal teor como condição inicial para este ensaio, denota-se uma ligeira diminuição do mesmo para valores de 149ppm. Esta diminuição ocorre antes da etapa de adição de elementos desoxigenantes e é acompanhada por uma diminuição do teor de Al, o que sugere a formação de alumina.

À primeira vista, o teor de O_2 do banho, aquando da última análise efetuada, se encontrar demasiado elevado, 412ppm ou 0,04%, vale a pena salientar que após o vazamento sobrava uma quantidade extremamente reduzida de metal, pelo que foi necessário voltear o forno para uma posição completamente horizontal e efetuar a recolha dentro do mesmo. Uma quantidade tao reduzida de metal exposta ao ar pode sofrer fenómenos agravados de reoxidação, pelo que valores elevados de O_2 não são de estranhar.

Elaborando um raciocínio idêntico para os teores de azoto, verifica-se um aumento desde os valores finais obtidos no ensaio anterior, 685ppm, para os valores iniciais e finais deste ensaio, 861ppm e 927ppm.

Estima-se que, a alta temperatura, os fenómenos de oxidação e absorção de azoto sejam bastante rápidos e fortemente influenciados peça superfície exposta, pelo que os valores se encontram dentro do esperado, assumindo as condições já referidas da recolha da última amostra.

Uma vez que a mesma amostra foi analisada por duas metodologias diferentes, é possível verificar uma dessincronização elevada (0,57%), no que toca aos teores de Cr e Ni, moderada (0,32%), no teor de Si e ligeira (0,11%), no que se refere ao teor de Mo. Assumindo um valor médio entre ambas as análises, determinou-se a composição final do banho, observe-se a Tabela XVII. A negrito encontram-se os elementos calculados por média entre análises.

Tabela XVII - Composição química da última amostra vazada por espetrometria de emissão ótica (#4-F) e por espetrometria de fluorescência de raios-X (#FRX).

	C	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Al	O_2	N_2
A743	<0,08	<1,50	<0,04	<0,04	19,00	10,00	2,50	<1,50	-	-	-	-
Final	0,08	**1,48**	0,04	0,02	**17,54**	**9,44**	**2,57**	**1,29**	**0,38**	18	412	927
										ppm		

*[1] Não se aplica ou não testado.

A composição final do banho denota teores de Ni e Cr abaixo do pretendido, com a agravante do teor em Cr se encontrar abaixo do limite mínimo, 18% e avança com a informação que os valores de C, Si e P encontram-se no limite máximo aceitável pela norma.

Tal como sucedeu no ensaio anterior, houve uma discrepância entre os teores obtidos pelas análises e aqueles esperados pela introdução de ferro-ligas e Ni. Na Figura 24 apresentam-se os défices de composição e rendimentos de adição do Cr, Ni e Mo.

FeMo	66,74 Mo	**FeCr**	68,60 Cr	**FeMn**	78,17 Mn	**FeSi**	68,96 Si	$C_{inicial}$	72 000g
	1,47 Si		0,74 Si		1,11 Si		-	C_{final}	76 000g

	Adição	Aumento Esperado	Aumento Real Topo (#3-D)		Aumento Real Base (Final)		η Topo	η Base
Cr	715g	0,94%	-0,10%	-76g	0,04%	30g	-	4%
Ni	740g	0,97%	0,63%	479g	0,54%	410g	65%	55%
Mo	710g	0,93%	0,88%	669g	0,93%	710g	94%	100%

Figura 24 - Cálculo dos défices de Cr, Ni e Mo em diferentes secções do banho metálico.

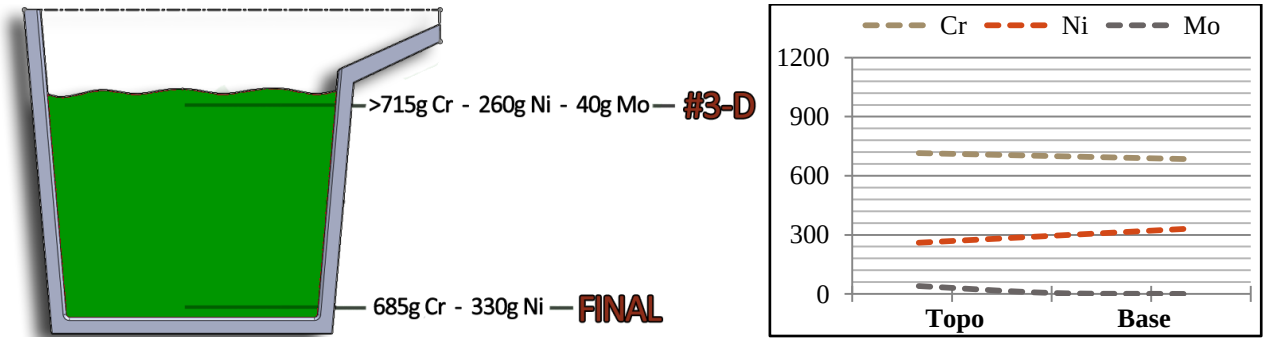


Figura 25 - Défices de Cr, Ni e Mo, por zona do banho analisada.

Na Figura 25 esquematizam-se os dados calculados. A massa dos constituintes em falta foi calculada de forma idêntica ao primeiro ensaio. Os valores do gráfico estão em traço interrompido para alertar que apenas se usou valores do topo e da base, não tendo havido recolha de valores do centro, ao contrário do que sucedeu no primeiro ensaio. Embora não se possa utilizar estes valores para análise das relações entre os défices de Ni e Cr, a análise da

massa em falta sugere a mesma relação de proporcionalidade inversa entre ambos. No topo há um défice maior em Cr e menor em Ni, quando comparado com os valores da base.

Numa avaliação grosseira das Figura 24 e Figura 25 é possível afirmar que o Cr introduzido no banho, na forma de FeCr, não teve qualquer efeito na evolução do teor de Cr da liga e que o Ni teve um rendimento de adição médio, no segundo ensaio, de 60%. O Mo adicionado, na forma de FeMo, teve um rendimento de adição de 100%, no que se refere às medições de composição química efetuadas na base, e de 94%, no que concerne as do topo.

De salientar que durante a fusão, em concordância com o sucedido no primeiro ensaio, a escória produzida foi bastante reduzida, visualmente não se notou a produção de gases, o banho manteve-se acima dos 1400ºC e a avaliação visual efetuada ao revestimento cerâmico do forno indicou que este se encontrava em bom estado. Relembra-se que a temperatura abaixo de 1400ºC há a formação preferencial de Cr_2O_3 em detrimento de CO_2 [21].

Estes 4 dados sugeriam rendimentos de adição de Cr e Ni bastante mais elevados do que aqueles mensuráveis nas análises efetuadas. Pela comparação entre a medição da base e do topo nota-se um comportamento inverso nos teores de Ni e de Cr; no caso do Ni, por exemplo, há uma ausência mais evidenciada na base que no topo.

Para aprofundar o estudo seria necessário reunir um conjunto de condições processuais indisponíveis até à data da entrega da dissertação, nomeadamente no que toca à quantidade de amostras e a possibilidade de efetuar novas fusões, não sendo possível avançar com uma explicação precisa do motivo desta peculiaridade.

Aplicando, por ordem, as equações e o diagrama de *Schoefer*, estima-se uma microestrutura contendo 3% a 9% de ferrite. O cálculo encontra-se exposto Anexo IV [18].

5.2.2. CARATERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As análises microestruturais efetuadas às amostras em bruto de fundição e solubilizadas, temperadas em água e ao ar, revelaram uma matriz austenítica (a claro) com “piscinas” de ferrite (mais escuro) (Figura 26 e Figura 27). Relembra-se que a amostra em bruto de fundição assume a sigla AC e utiliza a cor castanha, enquanto a amostra temperada em água tem o diminutivo de Ag e utiliza a cor laranja.

Uma ligeira análise aos valores obtidos após cálculos para quantificação da fase ferrítica sugeriria um decréscimo dos mesmos entre o estado em bruto de fundição (AC), solubilizado, temperado em água (Ag) e ao ar (Ar), no entanto, considerando os valores do desvio padrão, é

possível descortinar que os valores das frações volumétricas de ferrite se encontram entre 12% e 13%, aproximadamente. Este valor é idêntico àquele obtido na análise das amostras do primeiro ensaio e, também, superior ao estimado. A diferença poderá ser justificada pelas variações da composição química em relação às adições das ferro-ligas e Ni, uma vez que ligeiras variações dos teores de Cr e Ni, elementos que originaram problemas na retificação do banho, originam variações acentuadas nos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq}, logo, na estimativa do volume de ferrite.

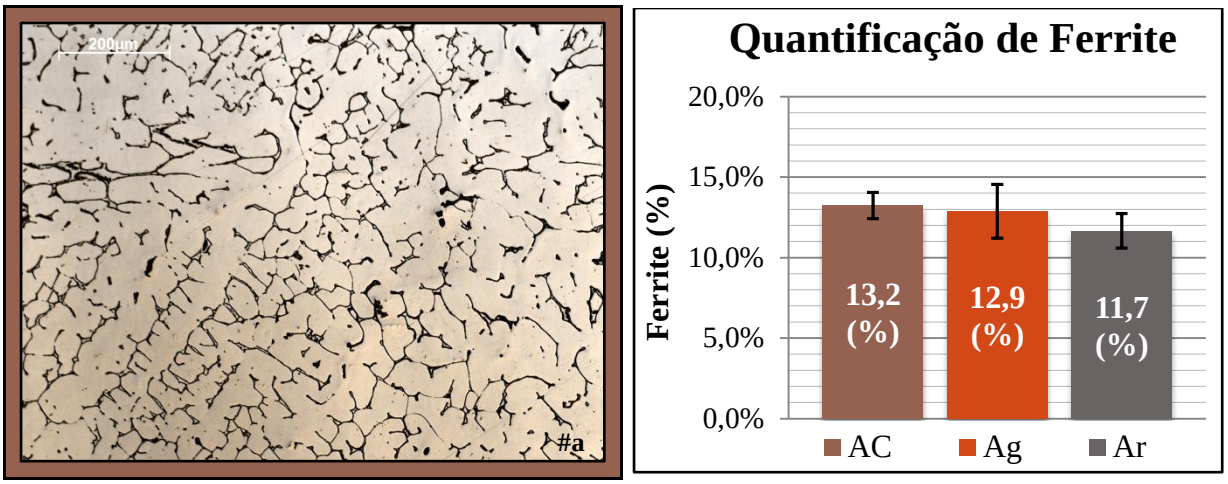


Figura 26 - 2º Ensaio; aço inoxidável austenítico CF8M em bruto de fundição (■ **#a**) - ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 15V - 1,8A, 10s; quantificação da percentagem de ferrite nas amostras.

Figura 27 - 2ºEnsaio; aço inoxidável austenítico CF8M solubilizado a 1040ºC durante 2 horas e 30 minutos com arrefecimento em água (■ **#b**) e ao ar (■ **#c**); ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 15V - 1,8A, 10s.

A amostra referente ao tratamento térmico ao ar refere-se à zona com "piscinas" de ferrite mais globulares, não traduzindo fielmente o panorama global da microestrutura. O tratamento térmico de solubilização e os respetivos arrefecimentos podem ter sido responsáveis pela globalização de parte da ferrite e pela sua diminuição de tamanho.

A matriz de uma superfície polida de uma amostra arrefecida em água e 3 inclusões da superfície de fratura de um provete de resiliência arrefecido ao ar compõem a Figura 28.

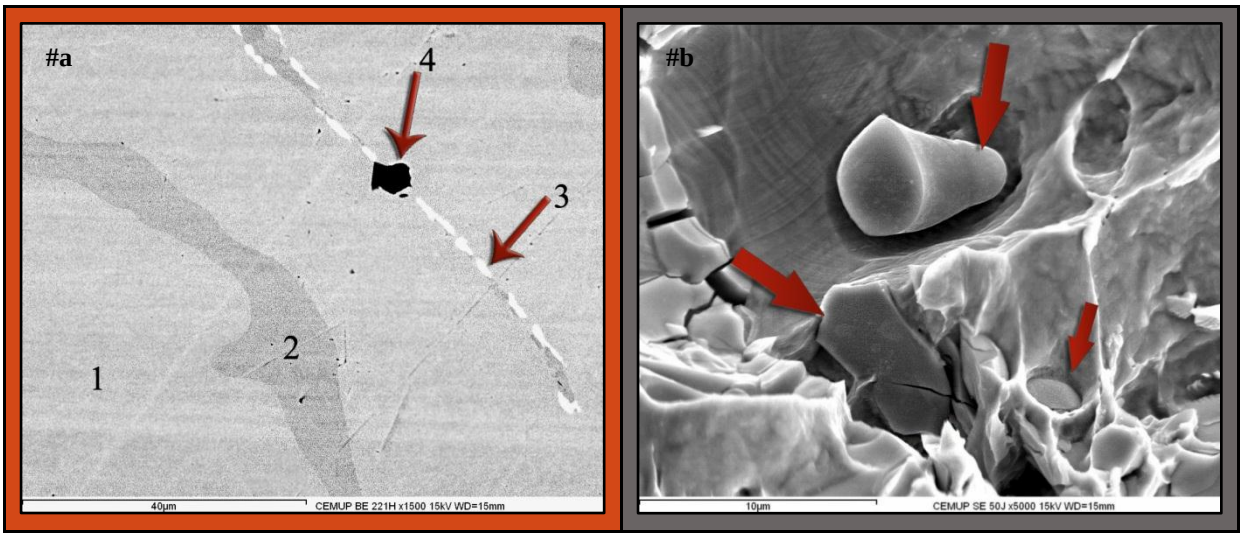


Figura 28 - (■ **#a**) Matriz de austenite (1) com piscinas de ferrite (2); uma piscina é interrompida por uma inclusão de Al_2O_3 (3) e rodeada por carbonetos (4) - Eletrões Retrodifundidos. (■ **#b**) Inclusão de MnS no topo e carbonetos contendo Mo no centro da imagem - Eletrões Secundários.

A composição das 4 fases demarcadas na imagem da amostra arrefecida em água é apresentada de seguida (Tabela XVIII e Tabela XIX).

Tabela XVIII - Composição química da austenite (1) e ferrite (2) da amostra arrefecida em água.

1	C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
$\%W_t$	1,43	2,01	17,53	10,24	2,65	1,59	64,55
$\%A_t$	6,23	3,74	17,60	9,11	1,44	1,51	60,36

2	C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
$\%W_t$	1,38	2,36	21,98	5,43	4,46	1,20	63,18
$\%A_t$	6,00	4,40	22,09	4,83	2,43	1,14	59,11

Da tabela sobressaem os contrastes entre austenite e ferrite, com superior importância para os teores de Cr e Ni, sendo 18% e 10% para a primeira e 22% e 5% para a segunda, respetivamente. Em ambos os ensaios verificou-se uma variação de 5% da %Cr e %Ni, da austenite para a ferrite.

As informações sobre a zona 3, nomeadamente a percentagem atómica ($\%A_t$), sugerem a possibilidade da presença de carbonetos de Mo (MoC) e Si (SiC); a soma das $\%A_t$ de Mo e Si é equivalente à $\%A_t$ de C (13,91 e 14,01). Supõe-se que os restantes elementos estejam evidenciados por efeito de proximidade.

As partículas brancas visíveis em MEV - Eletrões Retrodifundidos, existentes na superfície polida de ambas as amostras, na interface "piscinas" de ferrite - austenite, podem corresponder com as manchas pretas à volta de algumas "piscinas" de ferrite de amostras polidas e atacadas, vistas em microscopia ótica (o ácido oxálico permite atacar carbonetes de

molibdénio). Na Figura 28 está apresentada uma partícula de MoC, em 3-dimensões, presente na superfície de fratura de um provete de impacto; salienta-se o seu aspeto planar e angular.

Tabela XIX - Composição química do carboneto (3) e da inclusão (4) da amostra arrefecida em água.

3	C	Si	P	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
$\%W_t$	3,32	3,25	0,26	22,16	4,45	16,04	1,16	49,37
$\%A_t$	14,01	5,87	0,42	21,58	3,84	8,04	1,07	49,76

4	O	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Mn	Cr	Ni	Fe
$\%W_t$	35,43	33,50	0.20	0,18	6,69	0,49	2,91	0,33	10,69	3,17	0,65	5,74
$\%A_t$	53,66	30,09	0,17	0,14	5,05	0,30	1,47	0,16	4,72	1,48	0,27	2,49

Em raciocínio idêntico, parte dos elementos presente na análise à inclusão representa a matriz circundante. Por análise estequiométrica supõe-se que a inclusão seja alumina (Al_2O_3), com vestígios de sulfureto de manganês (MnS), sulfureto de cálcio (CaS) ou óxido de cálcio (CaO) e outros óxidos (TiO_2, V_2O_3, P_2O_5, SiO_2). A existência de CaS impede a existência de CaO, por sua vez, a presença de CaS evidenciaria teores de O_2 bastante reduzidos, uma vez que o cálcio é o primeiro elemento a oxidar [21].

5.2.3. Caraterização Mecânica

Seguindo um método análogo ao ensaio anterior, a caracterização das amostras do segundo ensaio não estaria completa sem a avaliação de propriedades mecânicas através de ensaios de dureza, resiliência e tração.

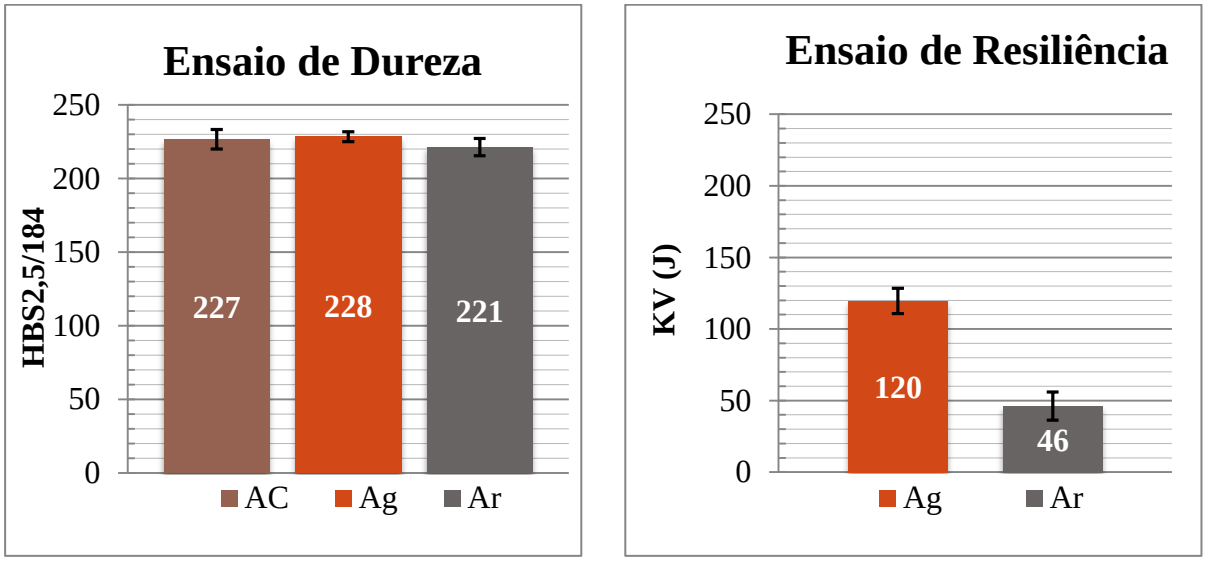


Figura 29 - Resultado dos ensaios de Dureza Brinell e Resiliência (Charpy V) do 2ºEnsaio.

A Figura 29 evidencia os valores médios obtidos nos ensaios de dureza Brinell e resiliência Charpy V. Os ensaios de dureza revelaram bastante homogeneidade de resultados entre as amostras.

A dureza das amostras manteve-se constante entre os seus diferentes estados, bruto de fundição e tratamento de solubilização, com arrefecimento em água e ao ar, com valores médios de 225 HBS 2,5/184. Este valor é 48 pontos acima do valor de dureza obtido para as amostras do primeiro ensaio.

O aumento de dureza em relação ao primeiro ensaio pode estar relacionado com o aumento de 0,03% e de 0,02% dos teores em C e N, respetivamente.

Contrariamente ao sucedido no primeiro ensaio, os resultados dos ensaios de resiliência manifestaram diferenças bastante significativas entre as amostras arrefecidas ao ar e em água. Apresentam-se bastante mais frágeis, 120J (Ag) e 46J (Ar), que os provetes do primeiro ensaio, com média de 225J. Teoriza-se que tal se deva à presença de carbonetos de Mo presentes na microestrutura, como demonstrado pela análise MEV/EDS. Especula-se que possa existir fase sigma no aço vazado no segundo ensaio, responsável por diminuições bruscas na resiliência [8, 22].

A Tabela XX apresenta os resultados obtidos da análise das curvas força unitária - extensão, nomeadamente a tensão de rotura à tração (Rm), tensão limite convencional de proporcionalidade 0,2% (Rp0,2%) e extensão após rotura (A), bem como os respetivos desvios-padrão (σ). No Anexo III encontram-se apresentados dois exemplos de curvas obtidas neste ensaio.

Tabela XX - Resultados dos ensaios de tração às amostras do segundo ensaio.

Amostra	Rm		Rp0,2%		A	
	Mpa	σ	Mpa	σ	%	σ
Ag	601	14	329	7	48	4
Ar	583	7	280	7	38	8
ASTM A351	485	-	205	-	30	-

Os valores obtidos encontram-se acima dos limites mínimos da norma, para ambos os meios de arrefecimento. As amostras arrefecidas ao ar têm um limite elástico 49% inferior e um alongamento 10% mais baixo, que as suas homólogas em água, ficando, nos piores provetes, a 65MPa acima do limite e exatamente no limite mínimo aceitável pela norma, respetivamente. Em concordância com o primeiro ensaio, tais valores sugerem a possibilidade de se arrefecer

as peças ao ar e mesmo assim garantir os valores exigidos pela norma, vantagem notória em ambiente empresarial com a produção de peças de geometria complexa que possam deformar ou originar tensões residuais por ação de gradientes de temperatura muito fortes.

Estes resultados revelam aumentos ligeiros de Rm e Rp0,2%, para ambos os arrefecimentos, em relação aos do primeiro ensaio e denotam uma diminuição do alongamento para arrefecimento ao Ar.

O aumento das propriedades mecânicas pode estar relacionado com o aumento dos teores de C, N e Mn. O azoto é comummente adicionado aos aços inoxidáveis para aumentar as propriedades mecânicas, caso das ligas 201 e 202 [2].

A diminuição do alongamento pode estar associada ao aparecimento de carbonetos de molibdénio visíveis em MEV e microscopia ótica.

5.2.4. Corrosão

A amostra tratada termicamente e arrefecida em água não evidencia suscetibilidade à corrosão intergranular por precipitação de carbonetos de crómio, tendo sido classificada como "aceite", a sua microestrutura consiste em "piscinas" isoladas de ferrite; no extremo oposto, a amostra em bruto de fundição (AC) revelou uma microestrutura semelhante a "*Interdendritic Ditches*", pelo que foi classificada como "não aceite". Apesar da microestrutura da amostra arrefecida ao ar se apresentar, na sua grande melhoria, como "piscinas" isoladas de ferrite, campos aleatoriamente distribuídos de corrosão localizada impedem que seja carimbada como "aceite". Na Figura 30 apresentam-se as microestruturas obtidas após o ensaio.

Figura 30 - Superfícies atacadas com ácido oxálico 10% - A262, prática A.

Especula-se que a aparente diminuição da resistência à corrosão das amostras em bruto de fundição e solubilizada com têmpera ao ar se encontrem justificadas pelo aumento do teor em C (que anula o aumento do teor de Mo ao formar carbonetos) e por fenómenos de fragilização em arrefecimentos lentos após tratamentos térmicos de solubilização.

6. CONCLUSÕES

Agregando a panóplia de informação recolhida durante o estudo da dissertação, teceram-se as seguintes conclusões:

O trabalho efetuado permitiu evidenciar graves problemas na recuperação das adições de Cr e Ni, elementos chave nos aços inoxidáveis austeníticos. Nos casos mais severos, as análises químicas, após adição de ferro-ligas e níquel, revelaram teores de Cr e Ni inferiores àqueles existentes antes das adições;

O diagrama de *Schoefler* revelou-se incapaz de prever a percentagem e ferrite das duas ligas ensaiadas. Uma vez que os teores de Cr e Ni têm uma importância superior aos outros elementos, é provável que as dificuldades na recuperação dos mesmos estejam no cerne do problema;

Existe uma variação de 5% entre os teores de Ni e Cr presentes nas fases ferrítica e austenítica;

A existência de partículas isoladas de alumina na matriz de ambos os ensaios sugere a utilização de teores reduzidos de enxofre, impossibilitando a formação do invólucro esférico de MnS;

O segundo ensaio, com maiores teores em Mo e C, revelou a presença de alguns carbonetos e óxidos nas fronteiras entre a ferrite e a austenite. Simultaneamente, observa-se um aumento da resistência mecânica e da aptidão à corrosão intergranular, com manutenção do alongamento e diminuição da resiliência quando comparado com o primeiro ensaio, para as duas têmperas diferentes;

Ambos os ensaios demonstraram propriedades mecânicas acima do limite mínimo exigido pela norma A351M. Embora os ensaios de resiliência demonstrem uma vasta gama de resultados, a seleção entre amostras conformes e não conformes depende exclusivamente dos requisitos do cliente.

As variações na composição química entre os 2 ensaios não permitem o estabelecimento de uma correlação entre as propriedades obtidas e as diferentes temperaturas de vazamento utilizadas;

Apesar da obtenção de resultados tão distintos entre os 2 ensaios, não é possível relacioná-los diretamente com o elemento desoxigenante utilizado, nomeadamente o Ce e o Ca, para o primeiro e segundo ensaios, respetivamente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Como evolução deste trabalho sugere-se:

Investigar os motivos que sustentam as reduzidas taxas de recuperação de elementos como o Cr e o Ni, abordando, também, a determinação dos tempos mínimos de homogeneização da composição após adição de ferro-ligas no forço em questão;

Determinar a aplicabilidade de técnicas de desoxigenação com introdução de gases inertes, quer no forno, quer na colher;

Aprofundar o estudo para a determinação da temperatura mínima de vazamento;

Dar continuidade ao estudo da resistência destas ligas a diversos meios corrosivos, pela aplicação das normas A262 e G48.

(página intencionalmente deixada em branco)

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] International A. Properties and Selection Irons, Steels, and High-Performance Alloys: ASM International; 2004.

[2] Padilha ÂF. Aços inoxidáveis austeníticos microestrutura e propriedades. [s.l.]: Hemus.

[3] Stainless steels. Materials Park, OH: ASM International; 1996.

[4] Krauss G. Steels processing, structure and performance2005.

[5] Totten GE. Steel Heat Treatment Handbook - Metallurgy and Technologies. second ed2006.

[6] Leffler B. Stainless - stainless steels and their properties.

[7] Nunes RM. Casting. ASM Handbook: ASM International; 1998. p. 2002.

[8] Martins M, Casteletti LC. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. Materials Characterization. 2009;60:150-5.

[9] Sousa C. Fabrico de Aço Inoxidável numa Fundição Tradicionalmente de Ferro Fundido. Faculdade de Engenharia: Universidade do Porto; 2011.

[10] International A. A351 - Standard Specification for Castings, Austenitc, Austenitic-Ferritic (Duplex), for Pressure-Containing Parts. 2003. p. 5.

[11] Metals V. Aço Inoxidável Austenítico - V316LUF. 2003.

[12] International A. A 743/A 743 M - Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application. 2003. p. 6.

[13] Organization IS. ISO 6892-1 : 2009B - Metallic materials - Tensile testing. Part 1: Method of test at room temperature. 2009.

[14] Organization IS. ISO 148-1 : 2009 - Metallic materials - Charpy pendulum impact test. Part 1: Test method. 2009.

[15] Qualidade IP. NP EN 10 003-1: Ensaio de dureza. Ensaio Brinell Parte 1- método de ensaio. 1996.

[16] Petzow G. Metallographic etching techniques for metallography, ceramography, plastography. Materials Park, OH:: ASM International.

[17] International A. A 262 - Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. 2002. p. 16.

[18] International A. A 800/A 800M - Standard Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof. 2001. p. 6.

[19] International A. G 1 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. 1990. p. 8.

[20] International A. G 48 - Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. 2000. p. 10.

[21] Howard SM. Ellingham Diagrams. 2006. p. Standard Gibb's Energies of Formation.

[22] Silva JSCLd. Influência da precipitação de fase sigma na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas de um aço vazado inoxidável duplex GX2CrNiMoCuN25-6-3-3. Porto:: [s. n.]; 2008.

ANEXO I

Propriedades mecânicas das ligas de aço inoxidável de fundição.

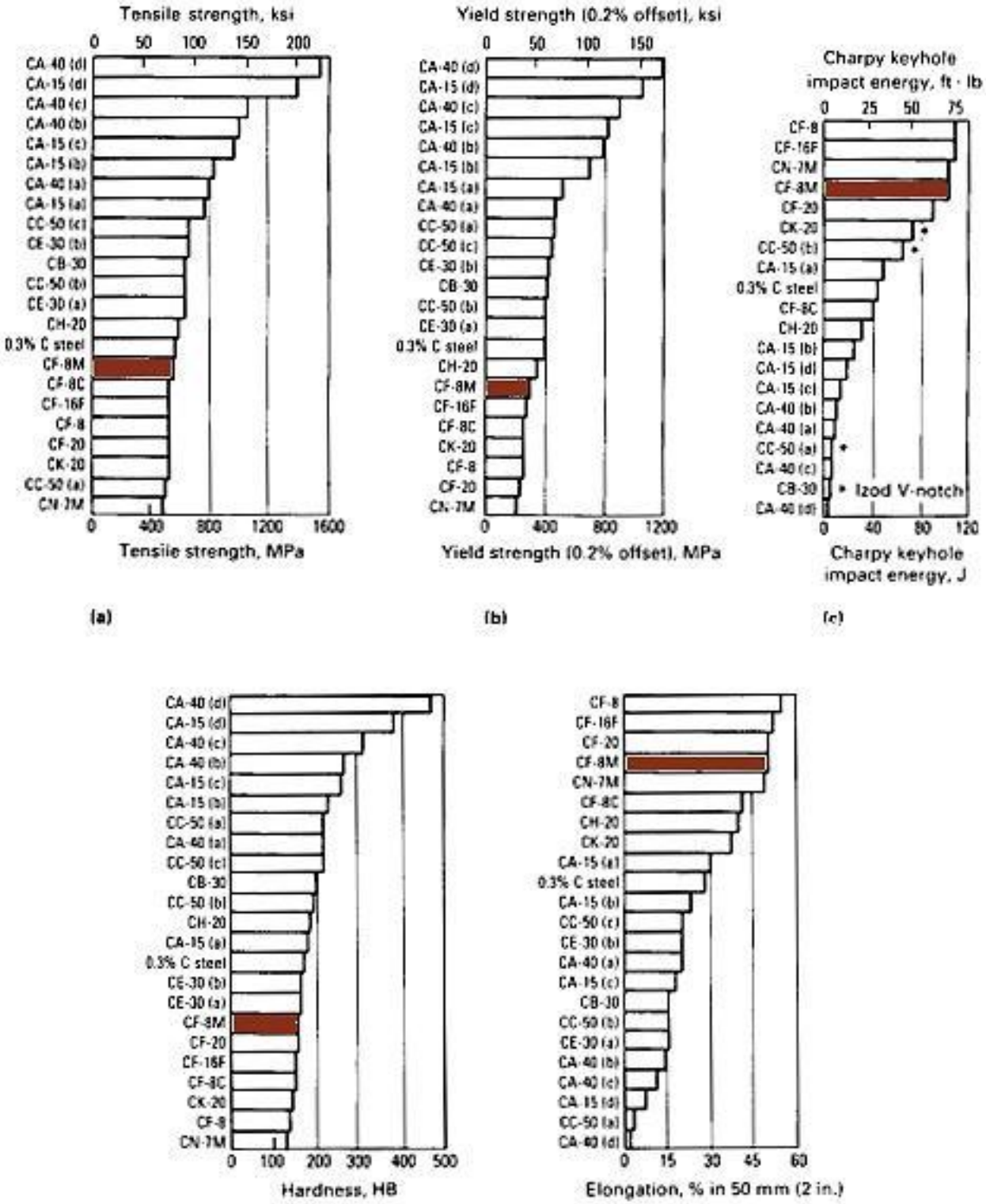


Figura 31 - Propriedades mecânicas de vários aços inoxidáveis de fundição [1].

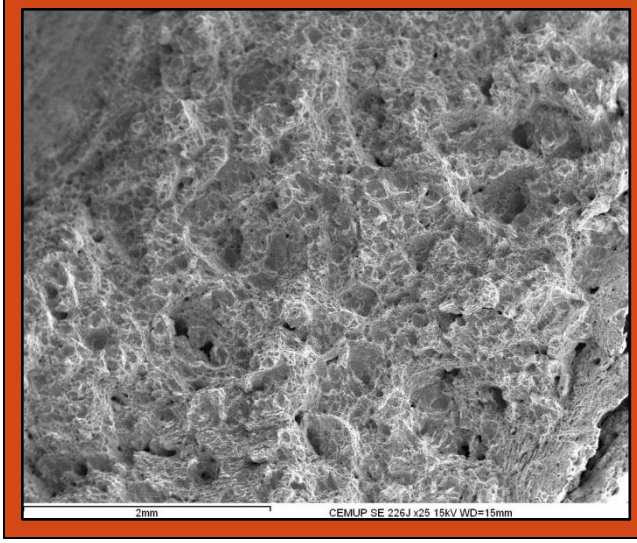
ANEXO II

Resultados de MEV/EDS.

Primeiro Ensaio

Superfície de um provete de impacto - Kv226J

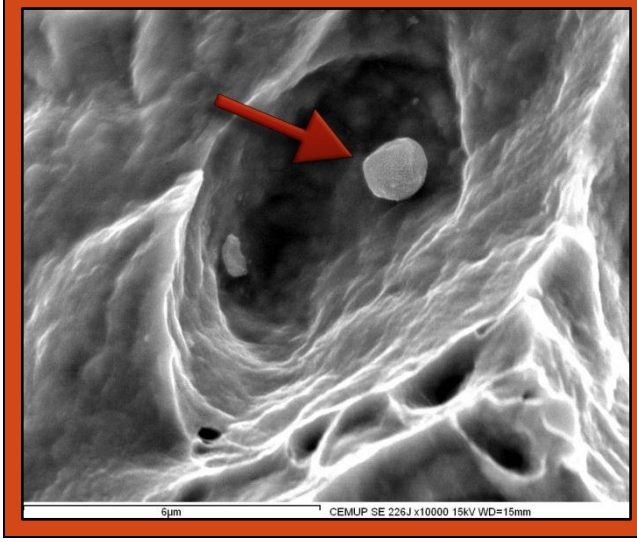
Arrefecimento em Água



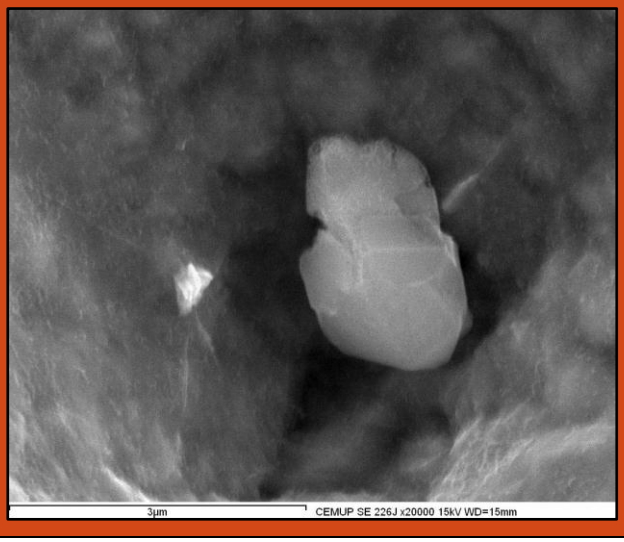
Superfície de fratura bastante rugosa - fratura muito dúctil.

Inclusão de Al_2O_3 envolvida em MnS.

Arrefecimento em Água



Partícula de Ce/La; salienta-se o caracter esférico da mesma.

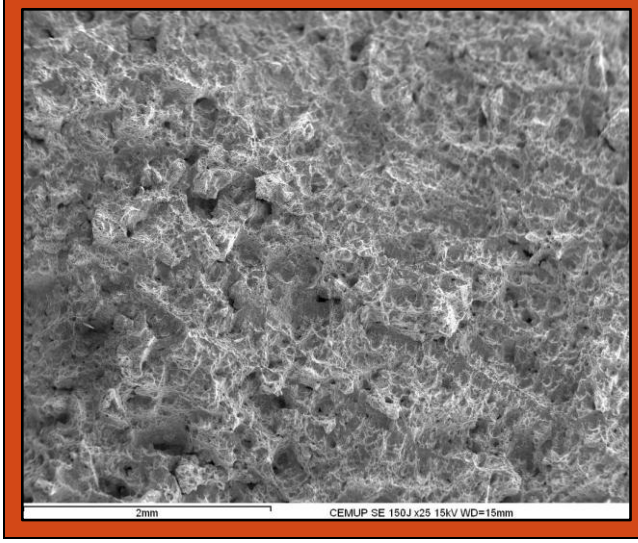


Inclusão de Al_2O_3 e aglomerado de Ti e Al_2O_3 (branco) na junção de 3 fronteiras de grão.

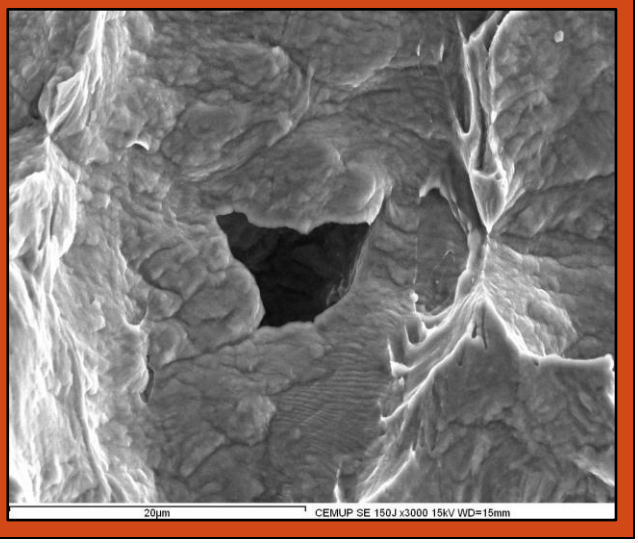
Segundo Ensaio

Superfície de um provete de impacto - Kv150J

Arrefecimento em Água

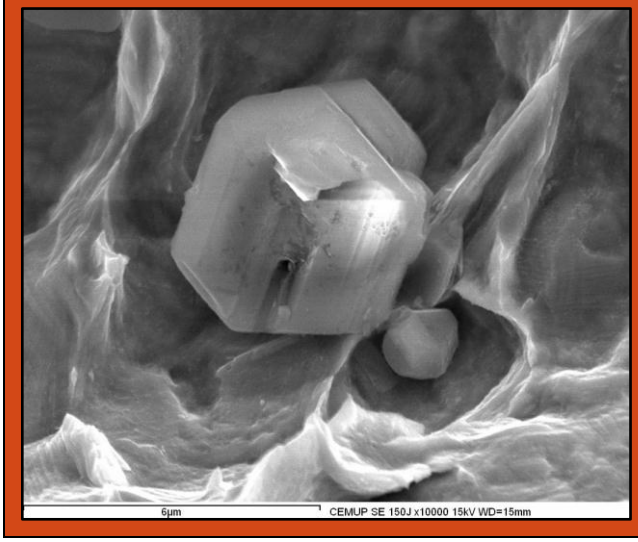


Superfície de fratura rugosa - fratura dúctil.

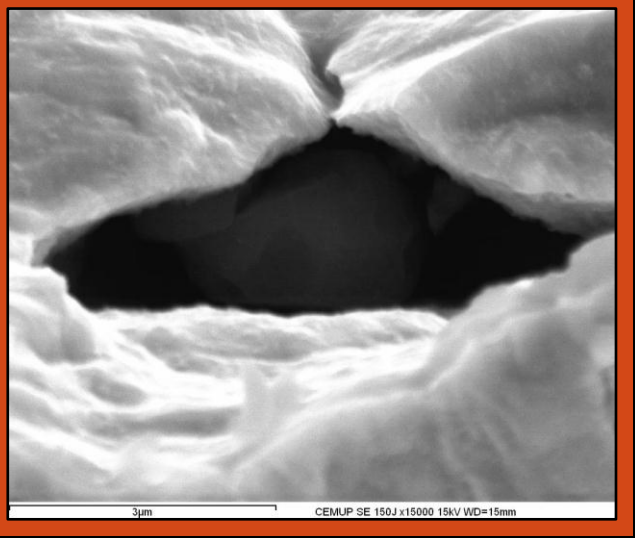


Micro rechupe na junção de 4 grãos.

Arrefecimento em Água



Inclusões de Al_2O_3; salienta-se o caracter cristalino da partícula de maior dimensão.

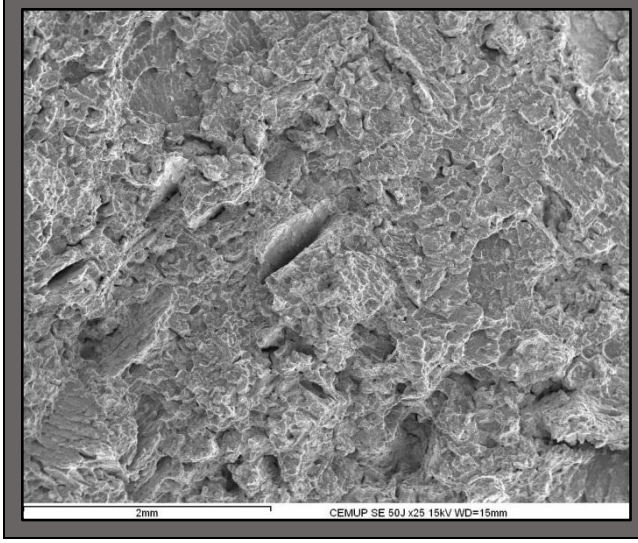


Inclusão de MnS no centro de um micro rechupe.

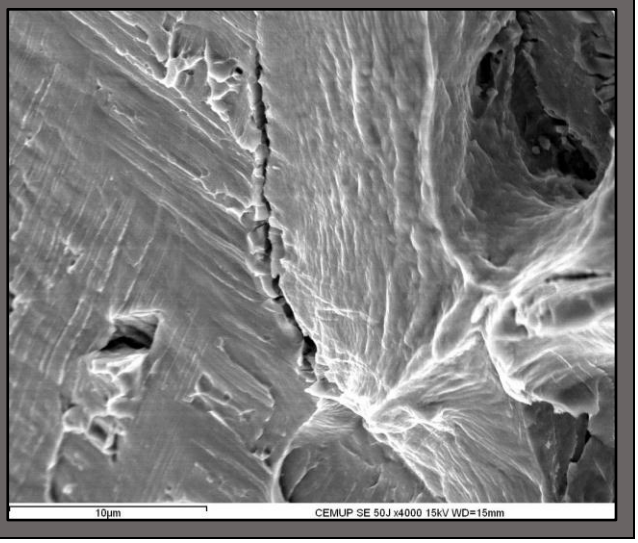
Segundo Ensaio

Superfície de um provete de impacto - Kv50J

Arrefecimento ao Ar

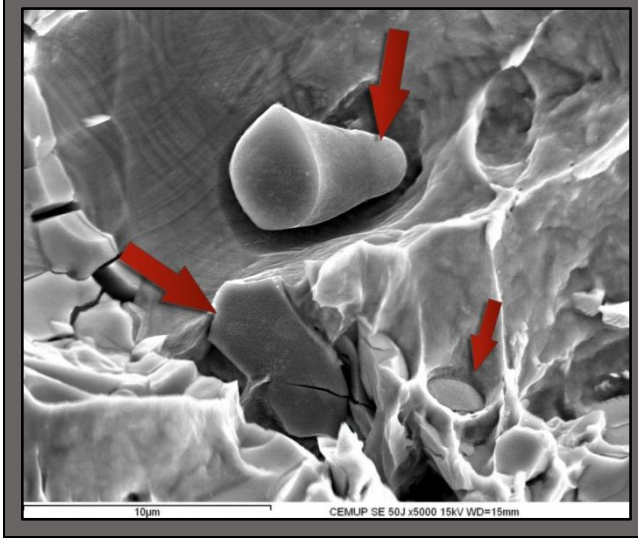


Superfície de fratura planosa - fratura frágil.

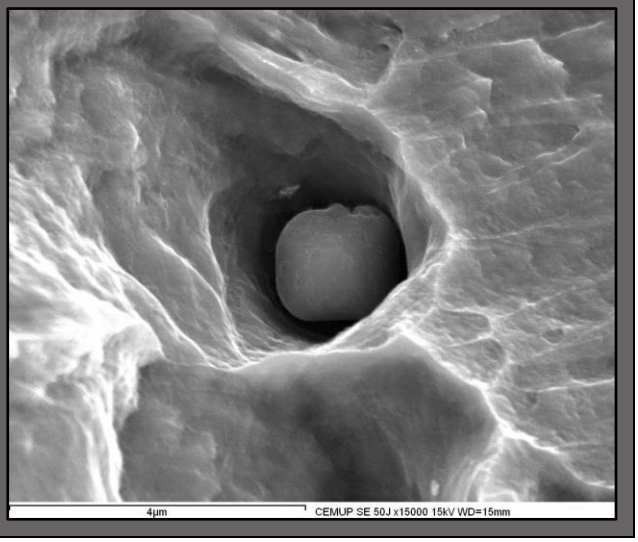


Superfície de fratura facejada com uma fissura entre 2 grãos - fratura frágil.

Arrefecimento ao Ar



Inclusões de MnS (topo) e de carbonetos de Mo, talvez $M_{23}C_6$, ao centro e direita.

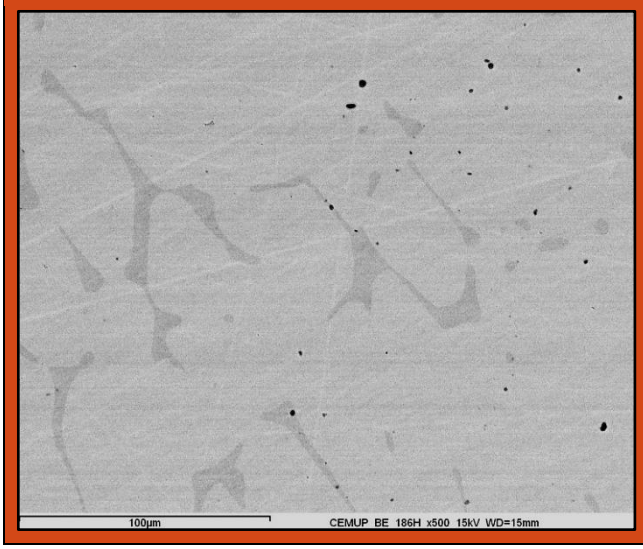


Inclusão de MnS-CaS.

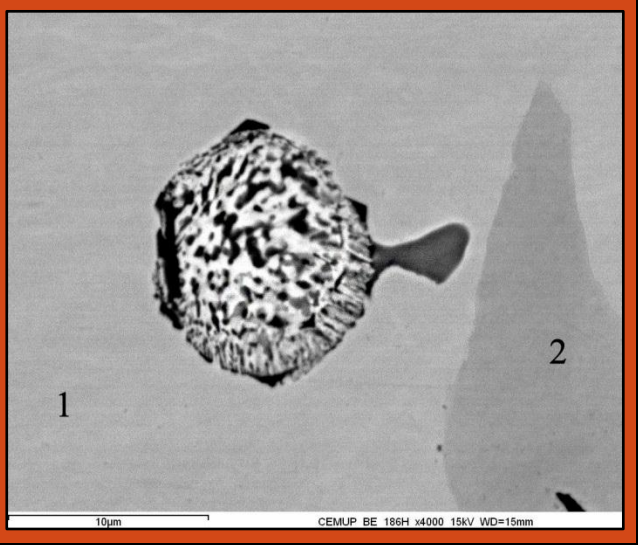
Primeiro Ensaio

Superfície polida de uma amostra - 186 HBS 2,5/184

Arrefecimento em Água

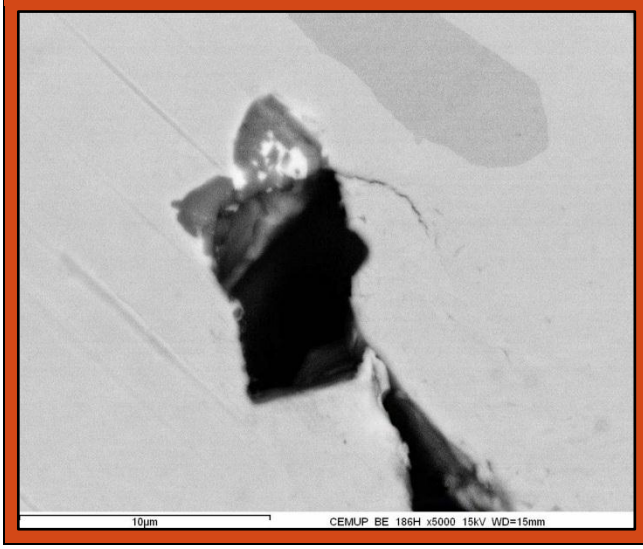


Matriz de austenite com piscinas de ferrite, partículas a preto: de Al_2O_3 ou contaminantes.

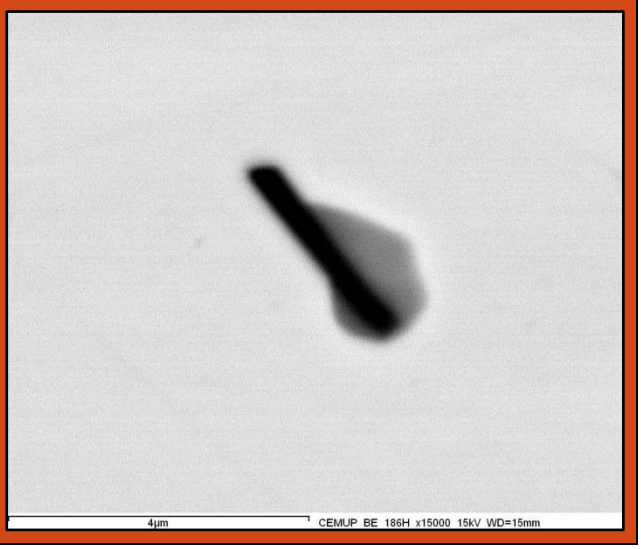


Aglomerado de Al_2O_3, a preto, numa piscina de Ce/La, a branco, rodeado por MnS, cinza escuro; matriz austenítica (1) a piscina ferrite (2).

Arrefecimento em Água



Aproximação do micro-rechupe exibindo Al_2O_3 e Ce/La, preto e branco; matriz austenítica a cinza.

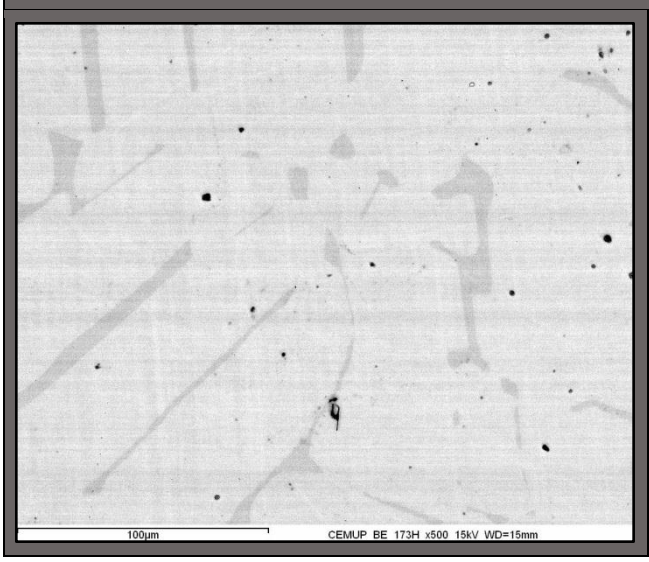


Partícula de Al_2O_3 envolvida por MnS, preto e cinza escuro; matriz austenítica a cinza claro.

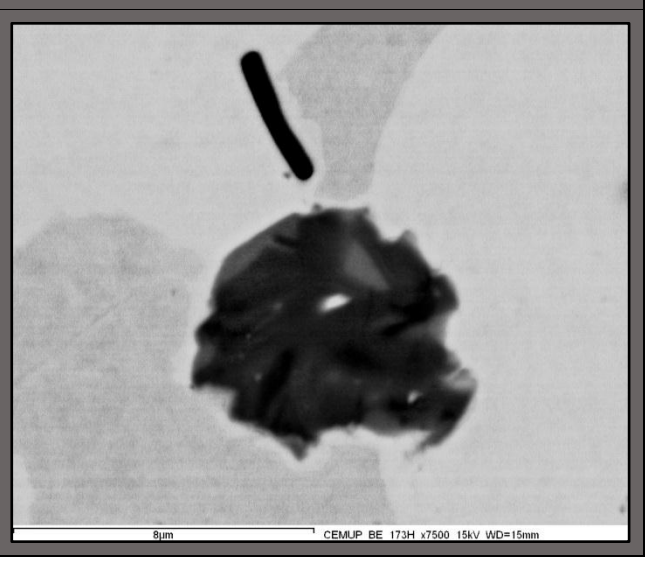
Primeiro Ensaio

Superfície polida de uma amostra - 173 HBS 2,5/184

Arrefecimento ao Ar

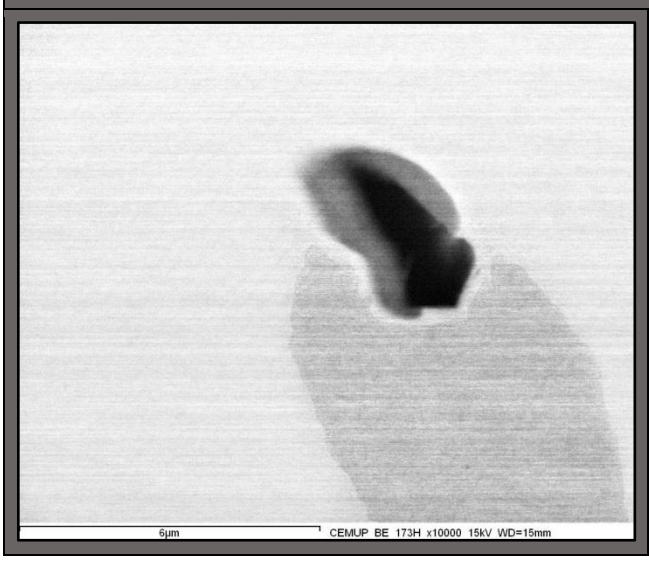


Matriz de austenite com piscinas de ferrite, partículas a preto: inclusões ou contaminantes.

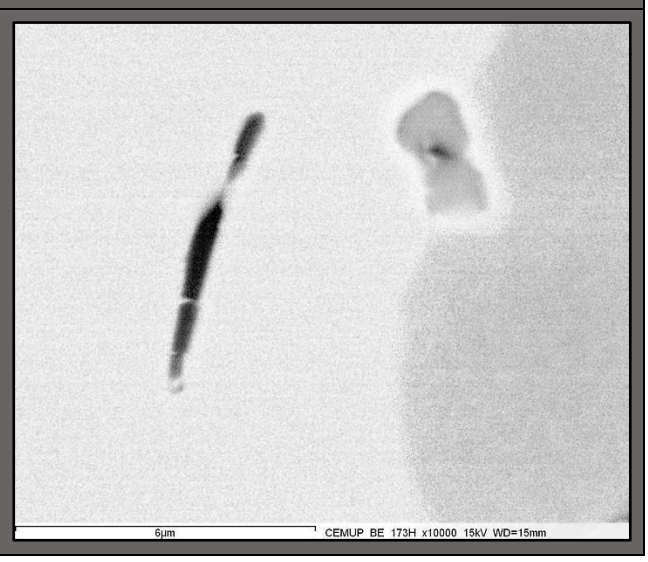


Aglomerado de Al_2O_3, a preto, com Ce/La, a branco, e MnS, cinza escuro; matriz austenítica a cinza claro e ferrite, a cinza.

Arrefecimento ao Ar



Partícula de Al_2O_3 envolvida por MnS, preto e cinza escuro; matriz austenítica a cinza claro e ferrite, a cinza.

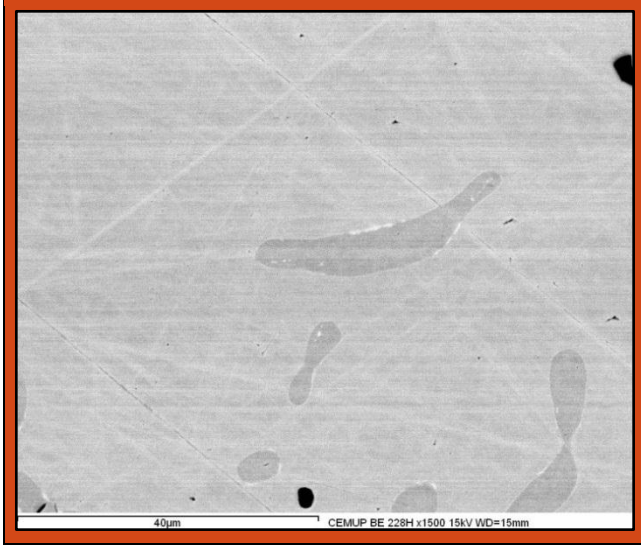


Partículas de Al_2O_3, uma envolvida por MnS, preto e cinza escuro - vestígios de Carbonetos; matriz austenítica a cinza claro e ferrite, a cinza.

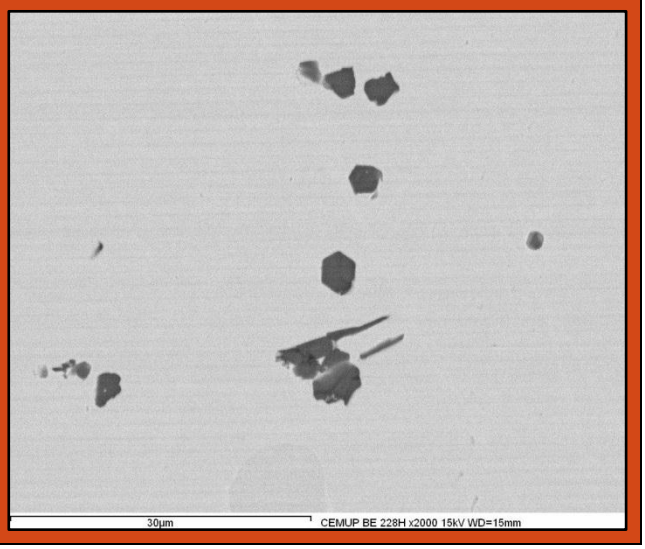
Segundo Ensaio

Superfície polida de uma amostra - 228 HBS 2,5/184

Arrefecimento em Água

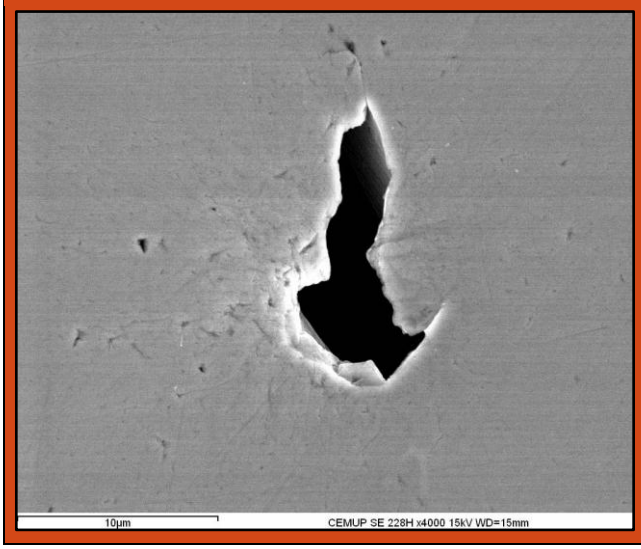


Matriz de austenite com poços de ferrite, carbonetos de Mo, a branco, talvez $M_{23}C_6$, inclusões e/ou micro rechupes, a preto).

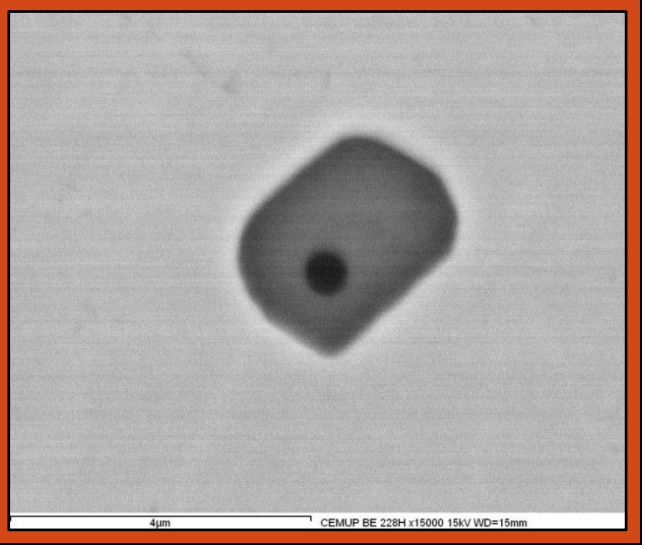


Faixa de segregação de Al_2O_3.

Arrefecimento em Água



Micro-Rechupe.

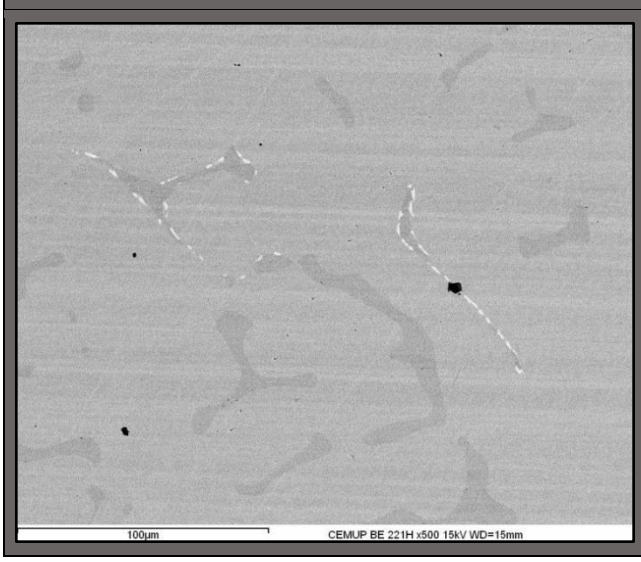


Inclusão de Al_2O_3, a preto, encapsulada por MnS (cinzento escuro).

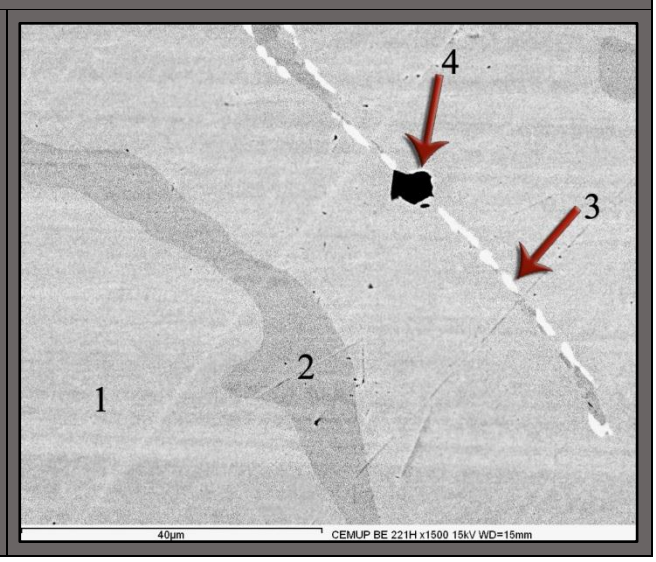
Segundo Ensaio

Superfície polida de uma amostra - 221 HBS 2,5/184

Arrefecimento ao Ar

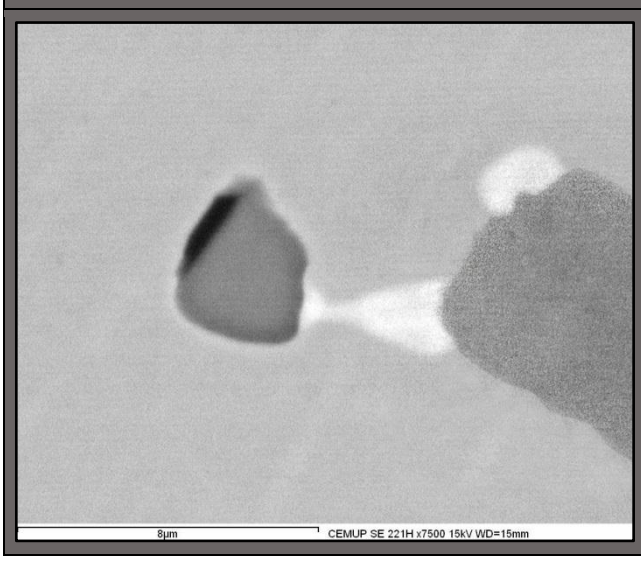


Matriz austenítica com piscinas de ferrite, alguns carbonetos, talvez $M_{23}C_6$ e uma partícula de Al_2O_3 (a preto).



Inclusão isolada de Al_2O_3 numa matriz de austenite, com piscinas de ferrite (cinzento claro e escuro) e vestígios de carbonetos de Mo.

Arrefecimento ao Ar



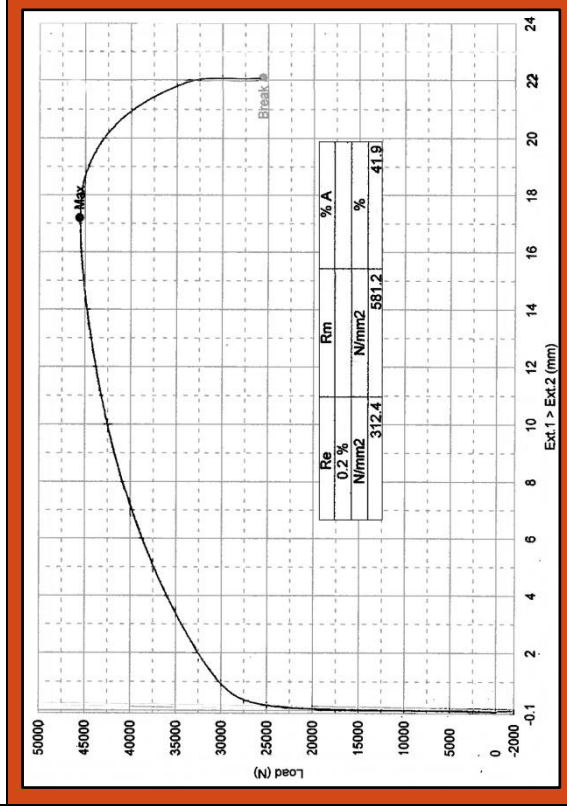
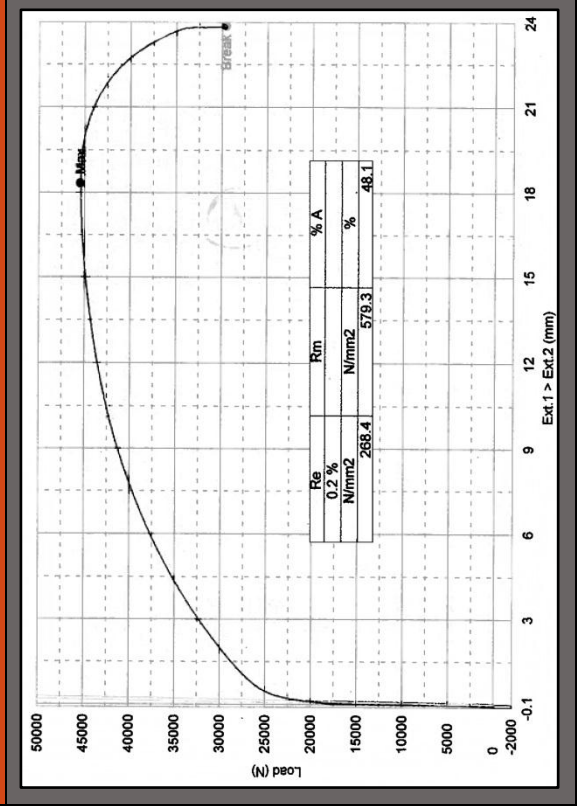
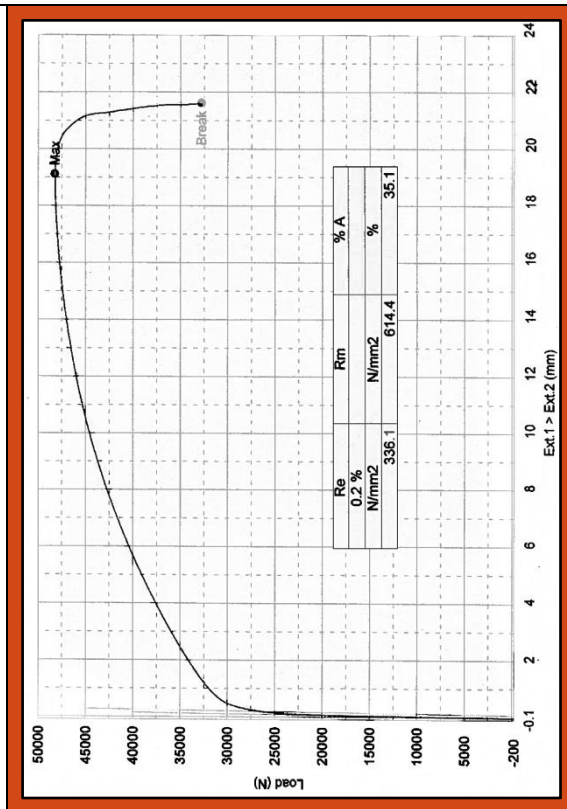
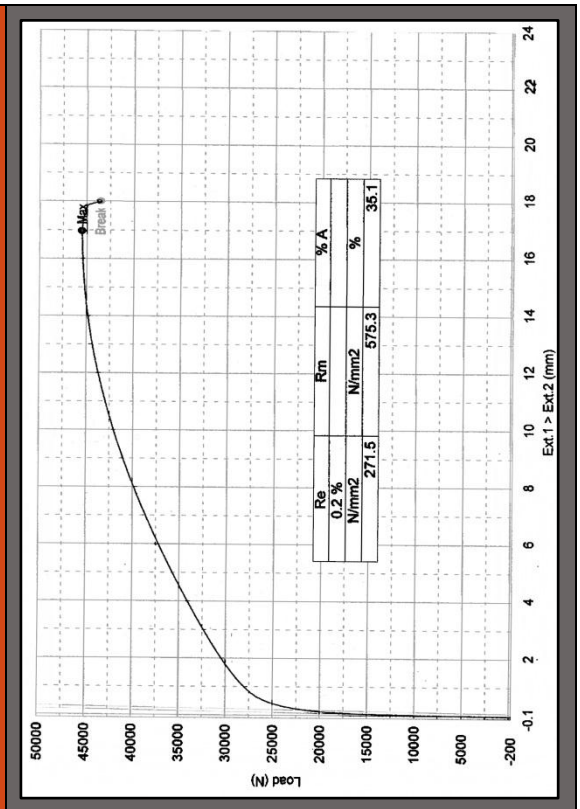
Inclusão de Al_2O_3 envolvida por MnS, preto e cinza escuro; matriz austenítica, cinza claro, com um carboneto de Mo, talvez $M_{23}C_6$ na fronteira da ferrite.

Inclusão de MnS na fronteira entre a ferrite, cinza escuro, e a matriz austenítica, cinza claro.

ANEXO III

Curvas Força unitária - Extensão.

Tabela XXI - Exemplos de curvas força unitária - extensão obtidas nos ensaios de tração.

Primeiro Ensaio		
Segundo Ensaio		

ANEXO IV

Diagrama de *Shoefer*. Cálculo das estimativas do volume de Ferrite.

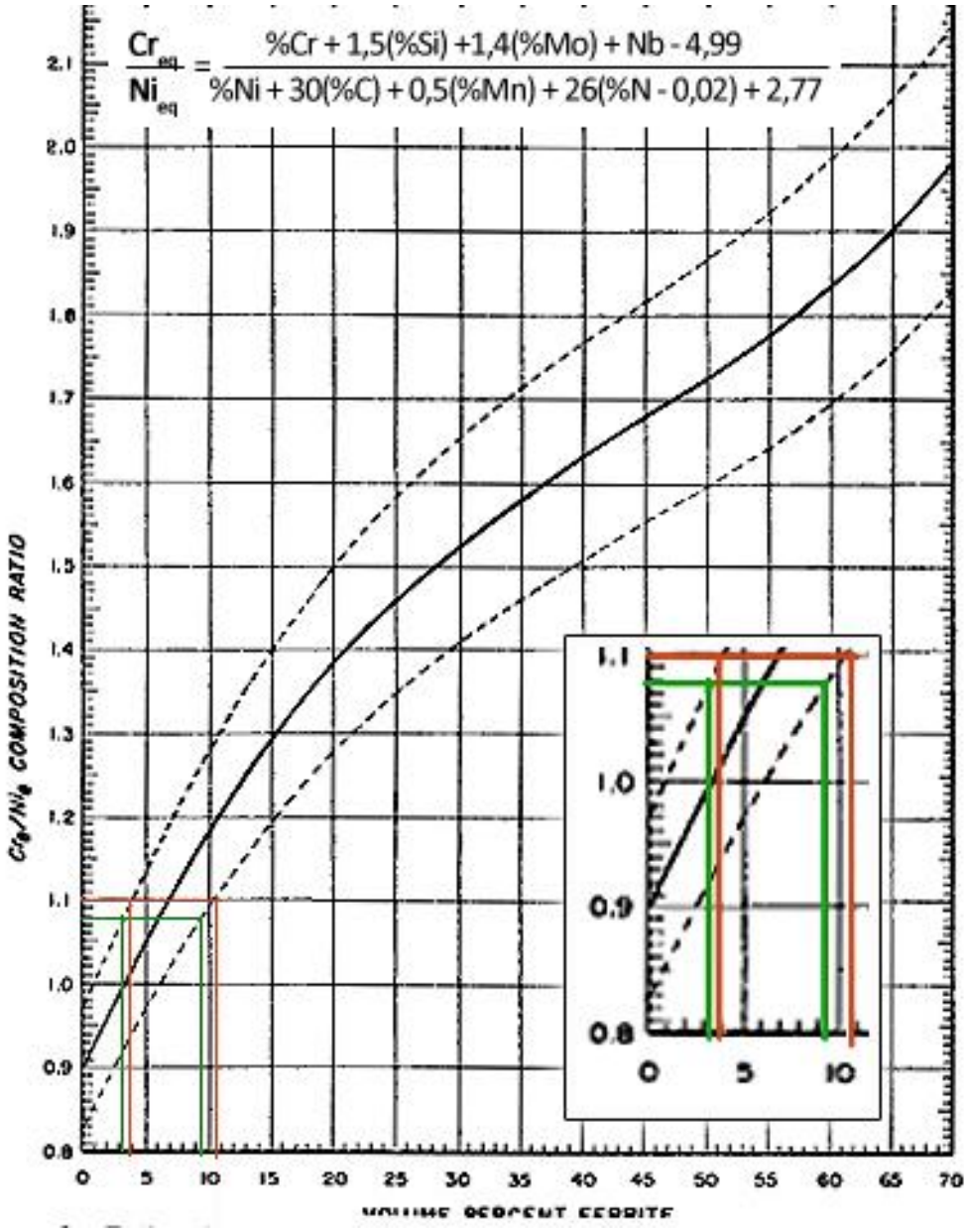


Figura 32 - Diagrama de *Shoefer* para estimativa da quantidade de ferrite.

Tabela XXII - Cálculo do volume de ferrite pelo método de *Shoefer*.

1º Ensaio	**Cr**	**Si**	**Mo**	**Nb**	**Creq**	**Creq/Nieq**
	17,65	1,05	1,61	0	16,49	1,10
	Ni	**C**	**Mn**	**N**	**Nieq**	**Ferrite**
	8,89	0,05	1,15	0,07	15,04	4% - 11%

2º Ensaio	**Cr**	**Si**	**Mo**	**Nb**	**Creq**	**Creq/Nieq**
	17,54	1,48	2,57	0	18,37	1,08
	Ni	**C**	**Mn**	**N**	**Nieq**	**Ferrite**
	9,44	0,08	1,29	0,09	17,08	3% - 9%