

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
TESE DEFENDIDA POR RUBENS LUIZ
BUBENIK E APROVADA
COMISSÃO JULGADORA EM 29/09/2003.

Helena Robert

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO

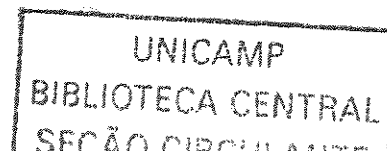
ORIENTADOR

Estudo das Transformações Estruturais na Tixofundição do Aço AISI 304 e suas Conseqüências nas Características de Corrosão do Material

2004103175

Autor: **Rubens Luiz Bubenik**
Orientador: **Prof. Dra. Maria Helena Robert**

Campinas, 2003 - SP – Brasil.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO**

**Estudo das Transformações Estruturais na
Tixofundição do Aço AISI 304 e suas Conseqüências
nas Características de Corrosão do Material**

Autor: Rubens Luiz Bubenik

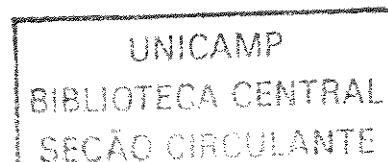
Orientador: Prof. Dra. Maria Helena Robert

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de Doutorado apresentada à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

**Campinas, 2003
SP – Brasil**



UNIDADE	48
Nº CHAMADA	UNICAMP
	B85e
V	EX
TOMBO BC/	57165
PROC.	16/11/04
C	☐
D	☒
PREÇO	1,00
DATA	02/03/04
Nº CPD	

CM00195061-2

313 11 310991

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B85e

Bubenik, Rubens Luiz

Estudo das transformações estruturais na tixofundição do aço AISI 304 e suas conseqüências nas características de corrosão do material / Rubens Luiz Bubenik. -- Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Maria Helena Robert

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Aço - Corrosão. 2. Aço inoxidável austenítico. 3. Microestrutura. I. Robert, Maria Helena. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

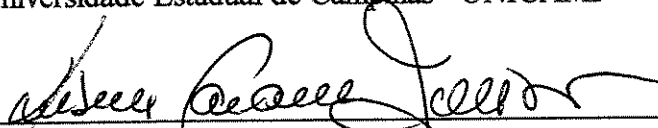
**Estudo das Transformações Estruturais na
Tixofundição do Aço AISI 304 e suas Conseqüências
nas Características de Corrosão do Material**

Autor: Rubens Luiz Bubenik

Orientador: Profª. Dra. Maria Helena Robert



Profª. Dra. Maria Helena Robert, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



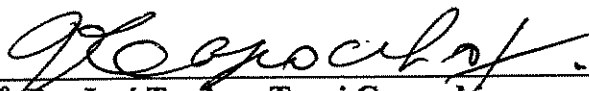
Profº. Dr. Rubens Caran Jr.
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



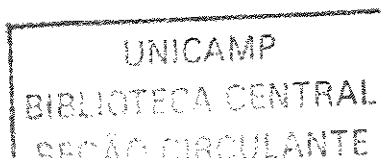
Profº. Dr. Paulo Roberto Mei
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Profº. Dr. Lirio Schaeffer
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



Profº. Dr. José Teodoro Trani Capacchi
Universidade de São Paulo - USP



Campinas, 2003.

Agradecimentos

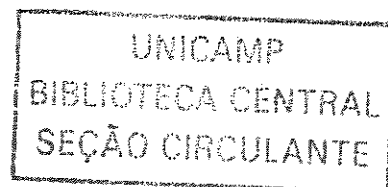
Agradeço a todas as pessoas que direta e indiretamente colaboraram para que esse trabalho pudesse ser concluído. Gostaria, ainda, de agradecer em especial as seguintes pessoas:

- Prof. Dra. **Maria Helena Robert**, quem me acompanhou durante todo esse período mostrando o caminho, opinando e incentivando-me. Agradecer pela compreensão e pela liberdade de trabalho. Gostaria também de dizer que todo esse tempo foi muito bom para mim, começaria tudo novamente se o tempo retornasse.
- a minha família, **Liliane** e **Augusto**, pela fundamental colaboração indireta em todo esse período de trabalho;
- e por fim, aos meus **pais** pela oportunidade de vida, pois é um privilégio viver e estar aprendendo.

.....se estivéssemos todos preocupados uns com os outros, certamente, não haveria lugar neste mundo para a miséria, a fome e a injustiça. Guerra, riqueza, pobreza, racismo..... nada disso teria sentido.....se seguissemos o maior de todos os mandamentos *“zelas pelo teu próximo como a ti”*.

Trabalhos Publicados

1. Pires, G.P.; Bubenik, R.L.; Robert, M.H. - **“Modificações Estruturais na Reofundição de Aços Inoxidáveis AISI304 e seus Efeitos nas suas Características de Corrosão”**. Anais do 9º Congresso Chileno de Ingenieria Mecanica, Valparaiso, Chile, outubro 2000.
2. Robert, M.H.; Bubenik, R. L. - **“On the microstructure evolution during production of rheocast stainless steels slurries”**. Proc. of the ICPR – 16th International Conference on Production Research, Praga (Rep. Tcheka), julho-agosto 2001, p.10-20.
3. Robert, M.H.; Bubenik, R.L.; Zoqui, E.J. = **“Rheocasting Stainless Steels: Effect on the Microstructure and Corrosion Characteristics”**, 7th S2P 2002-International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Japão, setembro de 2002, p.361-366.
4. Robert, M.H.; Bubenik, R.L. – **“Microstructural Modifications during thixocasting AISI 304 stainless steel”**. 11th Interantional Conference Achievements in Mechanical and Materials Engineering, Gliwice-Zakopane, Polônia, dezembro 2002.
5. Bubenik, R. L.; Robert, M. H. **“Microstructural Analysis of AISI 304 Steel Rheocast by Partial Melting”**. XVI COBEM – Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Uberlândia, MG, novembro de 2001, p. 182-189.



SUMÁRIO

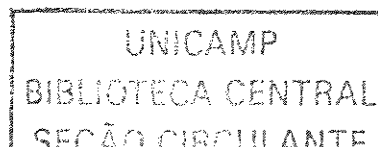
Resumo.....	I
Abstract.....	II
Nomenclatura.....	III
Lista de Figuras.....	V
Lista de Tabelas.....	XIV

Capítulo 1 - Introdução e objetivos

1.1 Introdução Geral.....	1
1.2 Objetivos.....	6
1.3 Composição da tese.....	7

Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos

2.1 Processos de obtenção de pastas tixotrópicas por fusão parcial controlada.....	8
2.1.1 Fusão parcial controlada de estruturas brutas de solidificação.....	9
2.1.2 Fusão parcial controlada de estruturas ultra-refinadas.....	11
2.1.3 Fusão parcial controlada de estruturas dendríticas deformadas.....	11
2.1.4 Fusão parcial controlada de estruturas super-envelhecidas.....	13
2.2 Parâmetros de controle dos processos de tixofundição.....	14
2.3 Tixofundição de ligas de elevado ponto de fusão.....	15
2.4 Microestrutura de aços inoxidáveis	
2.4.1 Modos de solidificação e estruturas resultantes.....	22
2.4.2 Diagramas constitucionais.....	26
2.4.3 Transformações de fases no estado sólido.....	31



2.5 Corrosão de aços inoxidáveis.....	35
2.5.1 Fundamentos da corrosão.....	35
2.5.2 Principais formas de corrosão para aços inoxidáveis.....	41

Capítulo 3 - Modificações microestruturais no aço AISI 304 por efeito de tratamentos para a tixofundição

3.1. Objetivos.....	54
3.2 <i>Caracterização da matéria prima</i>	
3.2.1 <i>Composição química</i>	54
3.2.2 <i>Análise térmica diferencial</i>	55
3.2.3 <i>Microestrutura do aço AISI 304 original</i>	57
3.3. Tixofundição do aço AISI 304	
3.3.1. Técnicas experimentais.....	66
3.3.2. Resultados e discussões.....	72
3.3.3 Conclusões relativas às modificações estruturais no aço AISI 304 por efeito de tratamentos para a tixofundição.....	124

Capítulo 4 - Comportamento à corrosão do aço AISI 304 no estado tixofundido

4.1 Objetivos.....	127
4.2 <i>Procedimentos experimentais</i>	
4.2.1 Preparo de amostras para ensaios de polarização.....	127
4.2.2 Equipamento e dispositivos.....	128
4.2.3 Procedimentos para os ensaios de polarização.....	128
4.3 <i>Resultados e discussões</i>	
4.3.1 Densidade de corrente de corrosão.....	131
4.3.2 Corrosão intergranular.....	150
4.3.3 Corrosão por <i>pits</i>	158
4.4 Conclusões relativas ao comportamento à corrosão do aço AISI 304 no estado tixofundido.....	167

Capítulo 5 - Estudo da viabilidade de recuperação microestrutural do aço AISI 304 tixofundido

5.1 Objetivos.....	168
5.2 Procedimentos experimentais	
5.2.1 Variação da velocidade de resfriamento a partir da temperatura de tixofundição.....	169
5.2.2 Tratamentos térmicos de austenitização no produto tixofundido.....	169
5.2.3 Técnica de análise.....	169
5.3 <i>Resultados e discussões</i>	
5.3.1 Efeito da variação da velocidade de resfriamento na microestrutura tixofundida.....	170
5.3.2 Efeito de pós-tratamentos de austenitização na microestrutura tixofundida.....	173
5.3.3 Efeito do tratamento de austenitização nas propriedades de corrosão do aço tixofundido.....	182
5.3.4 Conclusões relativas à viabilidade de recuperação microestrutural do aço tixofundido.....	196

Capítulo 6 - Conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros

6.1 Conclusões gerais.....	198
6.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	199

Referências Bibliográficas.....	200
--	------------

Anexo 1.....	211
---------------------	------------

Anexo II.....	212
----------------------	------------

Resumo

BUBENIK, Rubens Luiz, *Estudo das Transformações Estruturais na Tixofundição do Aço AISI 304 e suas Consequências nas Características de Corrosão do Material*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 216 p. Tese de Doutorado.

Este trabalho analisa, em primeiro lugar, as transformações microestruturais durante aquecimento para a tixofundição e no resfriamento da pasta tixofundida do aço AISI 304. Para tanto o material foi resfriado a partir de temperaturas entre 1300 e 1425°C e sua microestrutura caracterizada em cada caso. Os resultados obtidos mostraram que no aquecimento, a partir de 1300°C há formação da fase ferrita- δ em contornos de grãos austeníticos. O teor desta fase aumenta com o aumento da temperatura de aquecimento até a temperatura de 1405°C, quando há formação de líquido. Entre 1405 e 1415°C, há co-existência de três fases: líquido, austenita e ferrita. Em temperaturas superiores a 1415°C a estrutura é constituída somente de glóbulos de ferrita- δ e líquido. No resfriamento, a ferrita- δ primária se transforma em placas de austenita de Windmanstätten e o líquido interglobular origina austenita peritética, ferrita secundária eutética e precipitados. Em segundo lugar este trabalho analisa as consequências destas modificações estruturais nas propriedades de corrosão do material. Para tanto, estruturas tixofundidas foram avaliadas quanto à susceptibilidade à corrosão intergranular, por *pits* e à dissolução em ácido sulfúrico no potencial de corrosão. Os resultados mostraram que o aço tixofundido se dissolve com maior intensidade em ácido sulfúrico e é mais susceptível à corrosão por *pits* em solução de cloreto de sódio, porém, apresenta maior resistência à corrosão intergranular do que o material no estado austenítico. Em terceiro lugar, este trabalho analisa a possibilidade de obtenção de estruturas austeníticas monofásicas a partir de pastas tixofundidas do aço estudado. Para tanto a pasta tixofundida foi submetida a resfriamento em diferentes meios e o produto tixofundido sólido submetido a tratamentos de austenitização. Os resultados mostraram que a obtenção de estruturas monofásicas requerer uma taxa de resfriamento incompatível com processos de tixoconformação e que tratamentos de austenitização a 1200°C por 60min não são eficazes na completa homogeneização da estrutura. Como resultado global do trabalho, observou-se que é perfeitamente viável a obtenção de pastas tixotrópicas do aço AISI 304; no entanto, dada a complexidade da estrutura resultante sua aplicação deve ser tomada com cuidados, levando em conta as distintas propriedades de corrosão com relação ao estado monofásico austenítico convencional para este tipo de aço.

Palavras chave

Tixofundição; Semi-sólido; Corrosão; Ligas pastosas; Aços inoxidáveis; Microestrutura

Abstract

BUBENIK, Rubens Luiz, *Study of the Structural Modifications During Thixocasting of AISI 304 Steels and Implications on the Corrosion Characteristics of the Material*. Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2003. 216 p. PhD Thesis.

This work analyses microstructural transformations of the AISI 304 steel during heating to produce thixotropic slurries and during cooling from semi-solid state. The material was rapidly cooled from temperatures between 1300 and 1425°C and the structures characterized for each condition. Results show that during heating, δ -ferrite starts to form in previous austenite grain boundaries at temperatures around 1300°C. Ferrite content increases as temperature increases up to 1405°C, when liquid is formed. At temperatures between 1405 and 1415°C, three phases are present: liquid, δ -ferrite and austenite. At temperatures higher than 1415°C, only liquid and δ -ferrite, which shows globular shape, are present. During cooling, primary δ -ferrite transforms into Widmanstätten austenite plates and peritectic austenite; secondary eutectic ferrite and precipitates are formed from interglobular liquid. The work also analyses the consequences of such transformations upon the corrosion properties of the material. Results show that the thixocast complex structure presents higher tendency to dissolution in sulphuric acid and is more susceptible to corrosion by *pits*; however, presents higher resistance to intergranular corrosion, when compared to the material in the austenitic condition. The work still analyses the viability of producing monophasic austenitic structures from thixocast slurries of AISI 304 steel, by reducing cooling rate of the slurry and by submitting the thixocast material to homogenizing post-treatments. Results show that cooling rates required to produce monophasic structures are not compatible with usually required cooling in thixoforming processes, and that post-treatments at 1200°C for 60 min are not efficient to promote complete homogenization of the thixocast structure. As a general result, the work shows the feasibility of producing thixotropic slurries of the AISI 304 steel, however, structural modifications promoted by the thixocasting process imply in a special attention concerning application of the SSM technology to this kind of material, once its corrosion properties differ from those of the conventional austenitic condition.

Key words

Thixocasting; Semi-solid; Corrosion; Stainless steels; Microstructure

Nomenclatura

Letras Latinas

A – Modo de solidificação Austenítico
AF – Modo de solidificação Austenítico-Ferrítico
FA – Modo de solidificação Ferrítico-Austenítico
F – Modo de solidificação Ferrítico
mV – mili-Volts
mA – mili-Amperes
A – Ampères
G – energia livre de Gibbs
S – Entropia
H – Entalpia
V – Volts
F – constante de Faraday
I – Corrente elétrica
M – Molaridade
N – Normalidade
mV/s – Mili-Volts por segundo

Letras Gregas

α' – Ferrita martensítica
 $\beta_{a,c}$ - Coeficiente de Tafel anódico, catódico
 χ - Fase qui
 δ - Ferrita delta
 ϕ - Polarização (Ecorrosão – Eaplicada)

γ _ Fase Austenita

γ_w – Austenita de Widmanstätten

γ_p – Austenita peritética

σ - Fase Sigma

Ω - Ohm

ϕ_{cg} - Energia interfacial em contorno de grão

ϕ_{sl} - Energia interfacial na interface sólido-líquido

Abreviações

ASTM – American Society For Testing of Materials

AISI – American Iron and Steel Institute

Creq. - Cromo equivalente

Nieq. – Níquel equivalente

CCC – Estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada

DTA – Análise Térmica Diferencial (*Differential thermal analysis*)

Iapl – Corrente aplicada

E – Potencial elétrico

Ecorrosão. – Potencial de corrosão

Icorr. – Corrente de corrosão

Epit – Potencial de início de corrosão por *pits*.

R – Redutor

O – Oxidante

M – metal no estado fundamental

n – Número de elétrons

CSL – *Coincidence Sites Lattice*

SCE – Referência (eletrodo) padrão de calomelano

Aa – Área superficial anódica

Ac – Área superficial catódica

FPC – Fusão Parcial Controlada

L – líquido

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 Esquema representativo de modelo proposto por ZOQUI (2001) para a formação de pastas tixofundidas a partir de estrutura dendrítica.....	10
FIGURA 2.2 – Diagrama parcial de fases do sistema Fe-Cr-Ni indicando os modos de solidificação para aços inoxidáveis.....	23
FIGURA 2.3. Diagrama constitucional de DeLong (1956) para previsão do teor de ferrita residual em cordões de solda de aços inoxidáveis, a partir do Cr e Ni equivalentes.....	28
FIGURA 2.4. Diagrama constitucional elaborado por SUUTALA (1980) para previsão do modo de solidificação de aços inoxidáveis.....	30
FIGURA 2.5 – Curva esquemática de polarização dos eletrodos R e O indicando os trechos principais típicos para um metal (R) que sofre passivação.....	39
FIGURA 2.6 – Representação esquemática da precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grãos e perfil de concentração de Cr em áreas adjacentes.....	42
FIGURA 2.7 – Representação esquemática do mecanismo de corrosão por <i>pits</i> em solução aerada de cloreto de sódio. Reações de dissolução e de redução.....	46
FIGURA 3.1 – Curvas térmicas diferenciais para o aço inoxidável AISI 304. Taxa de variação de temperatura de 10°C/min e atmosfera de argônio a pressão ambiente. Curva de aquecimento (verde) e resfriamento (vermelha).....	57
FIGURA 3.2 – Microestrutura do aço AISI 304 na condição original após ataque eletrolítico com solução de ácido nítrico. (a) plano perpendicular e (b) paralelo ao eixo de laminação da barra cilíndrica.....	59
FIGURA 3.3 – Aço AISI 304 na condição original (a) microestrutura após ataque eletrolítico com ácido oxálico 10 %; (b) curva difratométrica da superfície paralela ao eixo de laminação da barra. Radiação CuK α (em azul: teórica; em vermelho: obtida experimentalmente).....	61

FIGURA 3.4 – Microanálises por espectrometria com energia dispersiva para o aço AISI 304 no estado original. (a) microestrutura do aço AISI 304 original com os pontos de microanálise (b), (c), (d), (e) e (f) curvas superficiais de distribuição do Cr, Ni, Mn, Mo e Si respectivamente.....	62
FIGURA 3.5 - Forno elétrico com câmara vertical de mulita, dotado de sistema de elevação motorizado de amostras e com programação de aquecimento via software, utilizado nos experimentos de tixofundição.....	67
FIGURA 3.6 - Desenho da base móvel do forno (sistema motorizado de elevação) no qual foi inserido um termopar para controle de temperatura da amostra durante tratamento térmico.....	68
FIGURA 3.7 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço AISI 304 após aquecimento até 1420°C, e resfriada rapidamente (0 min). Ataque com solução de NaOH.....	74
FIGURA 3.8 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 5 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.....	74
FIGURA 3.9 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 10 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.....	75
FIGURA 3.10 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 20 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.....	75
FIGURA 3.11 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 40 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.....	76
FIGURA 3.12 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 60 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.....	76
FIGURA 3.13 - Esquema genérico da seção isotérmica, a 1300°C, do sistema Fe-Cr-Ni (RIVILIN, 1980), com destaque para a composição 18%Cr, 8%Ni.....	78
FIGURA 3.14 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1300°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação CuK α).....	79
FIGURA 3.15 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1310°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação CuK α).....	80
FIGURA 3.16 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1320°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação CuK α).....	81

FIGURA 3.17 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1330°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação CuK α).....	84
FIGURA 3.18 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1350°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação CuK α).....	85
FIGURA 3.19 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1360°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).....	86
FIGURA 3.20 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1380°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).....	87
FIGURA 3.21 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1390°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).....	88
FIGURA 3.22 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1400°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).....	89
FIGURA 3.23 - Microestruturas do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora nas temperaturas de (a) 1390°C e (b) 1400°C (ataque com difluoreto de amônia e metabisulfeto de potássio).....	90
FIGURA 3.24 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1405°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).....	93
FIGURA 3.25 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1410°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) Curva difratométrica (radiação sincrotron).....	94
FIGURA 3.26 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1415°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).....	95
FIGURA 3.27 - Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1415°C. Ataque NH ₄ HF ₂ + K ₂ S ₂ O ₅	96
FIGURA 3.28 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1420°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).....	97

FIGURA 3.29 - Microestruturas do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de 1420°C (a) ataque com solução de ácido oxálico; (b) ataque com $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e maior aumento.....	99
FIGURA 3.30 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1 h na temperatura de 1425°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).....	100
FIGURA 3.31 - Seções isotérmicas de diagramas de fases do sistema Fe-Cr-Ni, para distintas temperaturas (RIVILIN, 1980).....	102
FIGURA 3.32 - Curvas térmicas diferenciais típicas do aço AISI 304 obtidas em diferentes condições de ensaio: (a) resfriamento com taxa de 5°C/min; (b) aquecimento e resfriamento com taxa de 10°C/min.....	104
FIGURA 3.33 - Quantidade de ferrita- δ obtida por quantificação magnética em amostras do aço AISI 304 tratadas termicamente entre 1300 e 1425°C.....	105
FIGURA 3.34 - Microestruturas do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico por 60 min a (a) 1405°C; (b) 1410°C. Ataque com $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	107
FIGURA 3.35. Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico por 60 min a 1420°C. Ataque com $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	108
FIGURA 3.36 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 45 min na temperatura de 1425°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).....	111
FIGURA 3.37 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 30 min na temperatura de 1425°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).....	112
FIGURA 3.38 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 15 min na temperatura de 1425°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).....	113
FIGURA 3.39 - Diâmetro médio de glóbulo da fase primária do aço AISI 304 tixofundido a 1425°C por diferentes tempos.....	114
FIGURA 3.40 - Microestrutura tixofundida do aço AISI 304 após tratamento a 1425°C por 15 min. (a) ataque com NaOH; (b) solução de difluoreto de amônia + metabisulfeto de potássio ($\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$).....	115
FIGURA 3.41 - Microestrutura do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C por 15 min mostrando os pontos de microanálise.....	117

FIGURA 3.42 - Detalhe do provável diagrama de fases do aço AISI 304 (18%Cr) estudado, na faixa de solidificação.....	120
FIGURA 3.43 - Modelo do modo de solidificação para o aço AISI 304 estudado.....	121
FIGURA 4.1 – Esquema representativo do corte de amostras tixofundidas ou laminadas/recozidas para preparo de superfícies para ensaios de polarização.....	128
FIGURA 4.2 – Curva de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ + O ₂) do aço AISI 304 no estado laminado+recozido (original); a) polarização linear dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de 0,167 mV/s; b) polarização dinâmica catódica com velocidade de 1 mV/s.....	132
FIGURA 4.3 – Curva de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ + O ₂) do aço AISI 304 tratado termicamente em 1330°C; a) polarização linear dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de 0,167 mV/s; b) polarização catódica dinâmica com velocidade de 1 mV/s.....	133
FIGURA 4.4 – Curva de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ + O ₂) do aço AISI 304 tratado termicamente em 1390°C; a) polarização linear dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de 0,167 mV/s; b) polarização catódica dinâmica com velocidade de 1 mV/s.....	134
FIGURA 4.5 – Curva de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ + O ₂) do aço AISI 304 tratado termicamente em 1410°C; a) polarização linear dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de 0,167 mV/s; b) polarização catódica dinâmica com velocidade de 1 mV/s.....	135
FIGURA 4.6 – Curva de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ + O ₂) do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C; a) polarização dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de 0,167 mV/s; b) polarização dinâmica catódica com velocidade de 1 mV/s.....	136
FIGURA 4.7 – Resistência de polarização R_p obtida após a polarização em solução de ácido sulfúrico das amostras do aço AISI 304 tratadas em diferentes temperaturas.....	139
FIGURA 4.8 – Superposição das curvas de polarização experimentais e teórica para o aço AISI 304 no estado laminado +recozido. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer.....	141
FIGURA 4.9 – Superposição das curvas de polarização experimental e teórica para o aço AISI 304 em 1330°C. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer.....	141

FIGURA 4.10 – Superposição das curvas de polarização experimentais e teórica para o aço AISI 304 em 1390°C. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer.....	142
FIGURA 4.11 – Superposição das curvas de polarização experimentais e teórica para o aço AISI 304 em 1410°C. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer.....	142
FIGURA 4.12 – Superposição das curvas de polarização experimentais e teórica para o aço AISI 304 em 1425°C. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer.....	143
FIGURA 4.13 – Densidade de corrente de corrosão e quantidade de ferrita- δ no aço AISI 304 no estado original (laminado+recozido) e tratado termicamente para tixofundição entre 1330°C e 1425°C.....	144
FIGURA 4.14 – Microestrutura do aço AISI 304 tixofundido em 1360 °C, após dissolução no potencial de corrosão em solução de ácido sulfúrico (1N-H ₂ SO ₄ ; 23±2 °C).....	146
FIGURA 4.15 – Microestruturas do aço AISI 304 tixofundido a 1425°C, após dissolução no potencial de corrosão em solução de ácido sulfúrico (1N-H ₂ SO ₄ ; 23±2°C).....	146
FIGURA 4.16 – Curvas de polarização anódica (ativação e reativação) do aço AISI 304 no estado original e sensibilizado em 680°C durante 15 horas. Solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ +0,01 M KSCN+O ₂ / 23±2 °C) e velocidade de ensaio de 0,167 mV/s.....	152
FIGURA 4.17 – Curvas de polarização anódica (ativação e reativação) do aço AISI 304 no estado tixofundido em 1425°C e sensibilizado em 680°C durante 15 horas. Solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ +0,01 M KSCN+O ₂ / 23±2°C) e velocidade de ensaio de 0,167 mV/s.....	152
FIGURA 4.18 – Razão entre as correntes elétricas reativa e ativa para o aço AISI 304 nos estados original e tixofundido em 1425°C. Polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ +0,01 M KSCN+O ₂ / 23±2°C); velocidade de 0,167 mV/s.....	153
FIGURA 4.19 – Curvas de polarização anódica (reativas) do aço AISI 304 no estado original e tixofundido em 1425°C; ambos sensibilizados em 680°C durante 15 horas. Solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ +0,01 M KSCN+O ₂ / 23±2°C); velocidade de ensaio de 0,167 mV/s.....	154
FIGURA 4.20 – Curvas de polarização anódica entre os potenciais elétricos de -100 e 450 mV do aço AISI 304 no estado original. Taxa de varredura de 1 mV/s; solução de cloreto de sódio (0,5 M-NaCl); temperatura de 23±2°C.....	159
FIGURA 4.21 – Curva de polarização anódica do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C entre os potenciais elétricos de -100 à 450 mV. Taxa de varredura de 1 mV/s; solução de cloreto de sódio (0,5 M NaCl); temperatura de 23±2°C.....	159

FIGURA 4.22 – Micrografia da superfície do aço AISI 304 no estado original após submetida a ensaio de dissolução por <i>pits</i> durante 2 horas em solução de cloreto de sódio (0,5 molar de NaCl).....	162
FIGURA 4.23 – Micrografia da superfície do aço AISI 304 no estado tixofundido após submetida a ensaio de dissolução por <i>pits</i> durante 2 horas em solução de cloreto de sódio (0,5 molar de NaCl).....	162
FIGURA 5.1 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 tixofundida em 1425°C durante 15 minutos e resfriada em óleo. Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vdc, 5 s.....	171
FIGURA 5.2 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 tixofundida em 1425°C durante 15 min e resfriada em ar. Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20Vdc, 5 s.....	171
FIGURA 5.3 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 tixofundida em 1425°C durante 15 minutos e resfriada em forno (~21°C/min.) até 1300°C, em seguida resfriada em água. Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vdc, 5 s.....	172
FIGURA 5.4 – a) microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tixofundida por fusão parcial em 1425°C durante 15 minutos e austenitizado em 1200°C durante 30 min. Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vdc, 20 s.; b) curva difratométrica (radiação CuK α).....	174
FIGURA 5.5 – a) microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tixofundida por fusão parcial em 1425°C durante 15 minutos e austenitizado em 1200°C durante 60 min. Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vdc, 20 s.; b) curva difratométrica (radiação CuK α).....	175
FIGURA 5.6 – a) microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tixofundida por fusão parcial em 1425°C durante 15 minutos e austenitizado em 1200°C durante 90 min. Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vdc, 20 s.; b) curva difratométrica (radiação CuK α).....	176
FIGURA 5.7 – Curvas de distribuição dos elementos de liga para o aço AISI 304 tixofundido em 1425°C e solubilizado 1200°C durante 30 minutos. Microanálise por energia dispersiva; espaços entre pontos de aproximadamente 10 μ m; pontos 1 e 12 localizados nos centros dos glóbulos adjacentes; pontos 5, 6 e 7 regiões interglobulares. a) Cr e Ni; b) Mn, Si e Mo.....	178
FIGURA 5.8 - Microestrutura do aço AISI 304 tixofundido em 1425 durante 15 minutos e austenitizado em 1200 °C durante 30 minutos por microscopia eletrônica.....	181
FIGURA 5.9 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ + O ₂) do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C e austenitizado em 1200°C durante 30 min; a) polarização em torno do potencial de corrosão; b) polarização catódica. (as três curvas indicam três ensaios nas mesmas condições).....	183

FIGURA 5.10 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ + O ₂) do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C e austenitizado em 1200°C durante 60 min; a) polarização em torno do potencial de corrosão; b) polarização catódica. (as três curvas indicam três ensaios nas mesmas condições).....	184
FIGURA 5.11 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ + O ₂) do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C e austenitizado em 1200°C durante 90 min. a) polarização linear em torno do potencial de corrosão; b) polarização catódica. (as três curvas indicam três ensaios nas mesmas condições).....	185
FIGURA 5.12 – Sobreposição das curvas experimentais de polarização linear da amostra em 1200°C durante 30 min e a curva teórica obtida com a substituição da Resistência de polarização <i>R_p</i> e a Constante de Stern-Geary <i>B</i> na equação de Butler-Volmer.....	187
FIGURA 5.13 – Sobreposição das curvas experimentais de polarização linear da amostra em 1200°C durante 60 min e a curva teórica obtida com a substituição da Resistência de polarização <i>R_p</i> e a Constante de Stern-Geary <i>B</i> na equação de Butler-Volmer.....	187
FIGURA 5.14 – Sobreposição das curvas experimentais de polarização linear da amostra em 1200°C durante 90 min a curva teórica obtida com a substituição da Resistência de polarização <i>R_p</i> e a Constante de Stern-Geary <i>B</i> na equação de Butler-Volmer.....	188
FIGURA 5.15 – Corrente de corrosão calculada para amostras que foram tixofundidas em 1425°C e depois austenitizadas em 1200°C durante 30, 60 e 90 min.....	189
FIGURA 5.16 – Curva de polarização anódica do aço AISI 304 austenitizado em 1200 °C por 30 min. Solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ +0,01 M KSCN+O ₂ / 23±2 °C); velocidade de ensaio de 1,67 mV/s.....	190
FIGURA 5.17 – Curva de polarização anódica (reativação) do aço AISI 304 nos estados original+sensitizado a 680 °C por 15 hs, tixofundido em 1425°C+sensitizado a 680 °C por 15 hs e austenitizado em 1200°C por 30 min. Solução de ácido sulfúrico (1N H ₂ SO ₄ +0,01 M KSCN+O ₂ / 23±2°C); velocidade de ensaio de 1,67 mV/s.....	191
FIGURA 5.18 - Curva de polarização anódica entre os potenciais elétricos de -100 e 450 mV do aço AISI 304 tixofundido e depois austenitizado em 1200°C por 30 min. Velocidade de polarização 1 mV/s; solução de cloreto de sódio (0,5 M-NaCl); temperatura de 23±2°C.....	193
FIGURA 5.19 - Curva de polarização anódica entre os potenciais elétricos de -100 e 450 mV do aço AISI 304 tixofundido e depois austenitizado em 1200°C por 60 min. Velocidade de polarização 1 mV/s; solução de cloreto de sódio (0,5 M-NaCl); temperatura de 23±2°C.....	194
FIGURA 5.20 - Curva de polarização anódica entre os potenciais elétricos de -100 e 450 mV do aço AISI 304 tixofundido e depois austenitizado em 1200°C por 90 min. Velocidade de polarização 1 mV/s; solução de cloreto de sódio (0,5 M-NaCl); temperatura de 23±2°C.....	194

FIGURA 5.21 – Curva de polarização anódica cíclica entre os potenciais elétricos de – 0,10 e 0,45 V do aço AISI 304 tixofundido e austenitizado. Velocidade de polarização 1mV/s; solução de cloreto de sódio (0,5M-NaCl); temperatura de 23 ± 2 °C.....195

Lista de tabelas

TABELA 3.1 – Composição química do aço inoxidável AISI 304 utilizado nos experimentos...	55
TABELA 3.2 – Ângulos e intensidade relativa (I%) teórica e experimental dos planos de difração para a austenita utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$	60
TABELA 3.3 – Índice de segregação de elementos de liga no aço AISI 304 na condição original (laminado+recozido).....	65
TABELA 3.4 – Parâmetros de tratamentos térmicos realizados com o aço AISI 304, para sua tixofundição.....	70
TABELA 3.5. Ângulos de difração 2θ Bragg para o aço inoxidável AISI 304 obtidos da base de dados JCPDS e dos ensaios de difração em amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas.....	78
TABELA 3.6 – Diâmetro médio de glóbulos da microestrutura do aço AISI 304 após tixofundição a 1425°C com diferentes tempos de tratamento.....	110
TABELA 3.7. Composição química das fases presentes na microestrutura do aço AISI 304 tixofundido a 1425°C durante 15 minutos.....	117
TABELA 3.8 - Creq. e Nieq. calculados para o aço AISI 304 utilizando a expressão de Hull...	122
TABELA 4.1 – Valores de parâmetros de polarização em solução de ácido sulfúrico 1N - H_2SO_4 ; temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, para o aço AISI 304 em diferentes condições.....	138
TABELA 4.2 – Perda de massa do aço AISI 304 no estado laminado+recozido e tratado termicamente 1425°C (tixofundido) após dissolução em solução ácida (1N- H_2SO_4) durante 72 horas.....	150
TABELA 4.3 – Densidades de correntes anódicas máximas para as curvas de polarização ativa e reativa obtidas com amostras do aço AISI 304 original e reofundido em solução de ácido sulfúrico + KSCN a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e velocidade 1,67 mV/s.....	151

TABELA 4.4 – Parâmetros de análise à corrosão por <i>pits</i> no aço inoxidável austenítico AISI 304 nos estados original e tixofundido em 1425°C.....	160
TABELA 4.5 – Razão entre as quantidades dos elementos de liga presentes nas fases da amostra tixofundida, e no aço no estado original.....	164
TABELA 4.6 – Quantidade de contornos de fase por unidade de comprimento para o aço AISI 304 tixofundido e original. Os valores foram obtidos pelo método de interseção.....	176
TABELA 5.1. Índice de segregação para o aço inoxidável AISI 304 na condição original e tixofundida+austenitizada.O tratamento térmico de austenitização foi em 1200°C durante 30 minutos.....	179
TABELA 5.2 – Composição química dos precipitados interglobulares encontrados no aço AISI 304 após tixofundição em 1425°C - 15 min e austenitizado em 1200°C durante 30 min.....	181
TABELA 5.3 – Valores de parâmetros de polarização em solução de ácido sulfúrico 1N-H ₂ SO ₄ temperatura de 23±2°C, para o aço AISI 304 em diferentes condições.....	186

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1.1 Introdução Geral

O processamento de ligas metálicas no estado semi-sólido com estrutura não dendrítica, isto é, constituído de sólido globular em meio líquido, tem sido assunto de pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos desde meados dos anos 70 (FLEMINGS, 1976), e é hoje já uma realidade comercial no campo de fabricação por fundição sob pressão de ligas não ferrosas.

O processamento semi-sólido não é, no entanto, restrito à fundição (pastas reo ou tixofundidas), pode também ser utilizado com sucesso na fabricação por processos mecânicos onde convencionalmente se utiliza matéria prima no estado sólido, como é o caso do forjamento e da extrusão. A presença de sólido globular ao invés de dendrítico na liga metálica semi-sólida confere um comportamento de escoamento específico e completamente dissimilar ao apresentado por estruturas solidificadas convencionalmente, ou seja, que apresentam a fase primária com morfologia dendrítica.

Tais propriedades de escoamento são traduzidas por um comportamento não Newtoniano tixotrópico: um fluido não Newtoniano é caracterizado pela relação não linear entre a tensão aplicada e a taxa de cisalhamento provocada entre camadas adjacentes de fluido, isto é, a viscosidade não é constante e sim dependente da tensão aplicada. Pastas reo ou tixofundidas apresentam elevada fluidez mesmo para elevadas frações sólidas e, na ausência de pressões, se comportam como sólidos mesmo contendo elevadas frações líquidas. Em adição, um fluido tixotrópico é caracterizado pela necessidade de tempo para a variação de sua viscosidade aparente quando há variação da tensão nele aplicada, o que significa a manutenção de regime de

escoamento não turbulento com variações de tensão. Fundidos obtidos a partir de pastas semi-sólidas não dendríticas apresentam algumas vantagens do ponto de vista metalúrgico em relação aos obtidos por processo convencional:

- a) os glóbulos da pasta semi-sólida são de pequenas dimensões e apresentam uma distribuição homogênea de soluto em toda sua extensão, possibilitando tratamentos térmicos posteriores a menores temperaturas e tempos e conferindo excelentes propriedades mecânicas ao produto;
- b) produtos reo ou tixofundidos apresentam maior estanqueidade que os obtidos por fundição convencional, uma vez que o crescimento globular elimina a possibilidade de formação de vazios interdendríticos;
- c) nos processos de reo e tixofundição os moldes são preenchidos com pasta semi-sólida, evitando a ocorrência de macrosegregação e garantindo maior homogeneidade nas propriedades mecânicas do fundido;
- d) maior facilidade para acomodação interna da estrutura na conformação mecânica, devido à presença de líquido, o que resulta em produtos com ausência de vazios e trincas e menor nível de deformação residual.

Além das vantagens metalúrgicas citadas acima, pode-se também ressaltar outras relacionadas com o processamento de pastas semi-sólidas não dendríticas com propriedades tixotrópicas. Devida sua natureza, a pasta semi-sólida apresenta implicações práticas que a tornam competitiva com materiais no estado 100% líquido (processos de fundição) ou 100% sólido (processos de conformação mecânica). Algumas dessas implicações imediatas podem ser citadas:

- a) possibilidade de manuseio como sólido mesmo contendo até cerca de 50% de líquido;
- b) possibilidade de escoamento, sob tensão, com alta fluidez, mesmo contendo até cerca de 60% de sólido já formado - o que torna a pasta interessante para processos de fundição sob pressão ou compressão;

- c) vazamento não-turbulento - o que permite a obtenção de produtos livres de inclusões de óxidos e vazios; produtos com elevada estanqueidade podem ser obtidos;
- d) menor temperatura de processamento na fundição sob pressão e compressão - o que reduz insumos energéticos, gradientes térmicos em matrizes (aumentando sua vida útil); reduz o tempo de solidificação, aumentando a produtividade;
- e) abre a possibilidade de injeção e compressão de ligas de alto ponto de fusão, como ligas ferrosas em geral;
- f) possibilidade de conformação a menores tensões que as utilizadas para o processamento de sólidos - o que torna a pasta interessante para processos de extrusão, forjamento.

Portanto, qualquer tipo de processamento de ligas metálicas que empregue alguma forma de tensão, tanto a operacionalidade como a produtividade podem ser otimizadas, bem como seu custo energético reduzido e ainda contando com o aumento da qualidade do produto obtido, se utilizar o material no estado semi-sólido reo ou tixofundido ao invés de totalmente sólido ou totalmente líquido. Por exemplo, resultados já obtidos mostram a possibilidade de fabricação de componentes da liga Al-4,5%Cu por forjamento no estado pastoso, utilizando somente 1/3 da força requerida para o forjamento convencional **ROVIRA (2001)**. Ainda **ROVIRA (1997)** mostra que para a tixoextrusão da mesma liga, a redução da força requerida é ainda mais drástica: somente 1/6 da requerida para a extrusão sólida. Também na área de estampagem o uso de material no estado tixofundido pode apresentar uma grande vantagem sobre chapas laminadas, como atestam recentes resultados **ROBERT (2001)** e **PIRES (2002)**.

A mais ampla aplicação comercial da reo e tixofundição está no setor automotivo, mais especificamente, na produção de componentes por fundição sob pressão: partes do conjunto de freios (cilindros mestres), sistema de suspensão e caixa de direção de automóveis, além de outros componentes, são exemplos de produtos fabricados com ligas de alumínio do tipo A357 pela empresa Magneti-Marelli, na Itália (**MOSCHINI, 1998; ROSSO, 2002**).

O uso de pastas tixofundidas como matéria prima para a produção de cilindros mestres de freios de automóveis acarreta uma redução de 70% em perdas por usinagem e aumenta a taxa de

produção (número de peças/molde/hora) em 500%, segundo seus fabricantes. Segundo **BROOK (1982)** com o uso de pastas semi-sólidas não dendríticas para a produção de peças fundidas de ligas de alumínio é possível reduzir em 30% dos insumos energéticos necessários para a produção de um componente.

Apesar da elevada potencialidade de processos de fabricação a partir de pastas semi-sólidas não dendríticas, sua utilização tem sido limitada a ligas de baixo e médio ponto de fusão, em geral ligas de alumínio. O motivo reside na tecnologia envolvida para a fabricação destas pastas. Diferentes processos já foram desenvolvidos para a produção de material semi-sólido com as propriedades de escoamento adequadas para o tixoprocessamento. Dois principais grupos de processos podem ser citados:

- a) Os métodos que envolvem agitação do líquido durante a sua solidificação, para a promoção de globularização do sólido sendo formado, por mecanismos de rompimento e engrossamento dendrítico **FLEMINGS (1991)**;
- b) Os métodos envolvendo tratamento térmico em temperaturas superiores a temperatura *solidus*, para a promoção de fusão parcial controlada e globularização da estrutura via recristalização ou mecanismos de engrossamento dendrítico (**ROBERT, 1993; YOUNG, 1975**).

Ambos os grupos de processos são continuamente aprimorados e cada grupo apresenta especificidades. No primeiro caso, que constitui os processos tradicionais de reofundição, a agitação da liga líquida requer equipamentos especialmente projetados para a promoção de agitação mecânica ou eletromagnética, o que limita a sua utilização a ligas de baixo e médio ponto de fusão. Por este motivo a maioria dos processos de obtenção e processamento de pastas reofundidas se referem a ligas de alumínio ou ligas de magnésio, sendo a aplicação comercial restrita a estes tipos de ligas.

O segundo grupo de processos caracteriza um avanço na tecnologia na produção de pastas semi-sólidas não dendríticas com propriedades tixotrópicas, uma vez que faz uso simplesmente de tratamentos térmicos adequados em fornos convencionais sem, portanto, a necessidade de equipamentos complexos. Por fusão parcial controlada é possível produzir pastas semi-sólidas

não dendríticas de ligas de elevado ponto de fusão, já que neste caso não há a necessidade de manuseio do metal no estado líquido. Ligas ferrosas como o aço ferramenta M2 (CAU, 1992; KAPRANOS, 1992) e ligas de Cu (DAMASCO, 1990; MIDSON, 1992) e ainda os aços inoxidáveis do tipo 304 e 316 (MIDSON, 1992; PIRES, 1998) já foram obtidas com sucesso no estado tixofundido, utilizando fusão parcial controlada.

Sem dúvida, o avanço da tecnologia de processamento semi-sólido trouxe um enorme potencial a ser explorado com uma vasta gama de processos de manufatura de produtos e materiais que hoje não estão disponíveis devido às limitações de conformabilidade próprias das ligas de elevada resistência mecânica. Assim, as limitações anteriores na conformação no estado sólido ou limitações relacionadas à temperatura, como a injeção de aços e outras ligas de elevado ponto de fusão, podem ser eliminadas.

O sucesso já reportado na fabricação de pastas tixofundidas de aços inoxidáveis utilizando método de fusão parcial controlada exige, necessariamente, uma resposta à seguinte pergunta: o que ocorre com a resistência à corrosão do material, por efeito de tratamento de globularização estrutural imposto na tixofundição? Até recentemente, os trabalhos sobre reofundição e tixoconformação de aços inoxidáveis somente trataram da caracterização estrutural em termos de morfologia da fase primária presente na pasta semi-sólida, atestando a possibilidade de obtenção de pastas tixotrópicas.

Trabalhos desenvolvidos na UNICAMP/FEM nos últimos anos constataram mudanças de comportamento na corrosão dos aços austeníticos do tipo 304, como resultado do tratamento de tixofundição. PIRES (1998) encontrou uma maior suscetibilidade à corrosão intergranular e generalizada no aço AISI 304 no estado tixofundido em soluções de cloreto de ferro.

O aço austenítico é susceptível à corrosão intergranular, *pits* e sob tensão, sendo essas as formas mais frequentes de falhas para o material em plantas industriais. A corrosão intergranular no aço monofásico austenítico está associada à precipitação de carbonetos em contornos de grãos, com conseqüente empobrecimento de Cr em regiões adjacentes. Já *pits* são formados no material pelo ataque direto de cloretos ao filme passivo existente em regiões da microestrutura como interface entre fases, maclas, precipitados e contornos de grãos.

A capacidade de resistência à corrosão do aço AISI 304 deve ser afetada pelo processo de tixofundição, pois mudanças estruturais significativas devem ocorrer por efeitos do aquecimento à elevadas temperaturas requerido para a produção da pasta e o subsequente resfriamento rápido requerido no seu processamento. Há, portanto, a necessidade de um estudo mais aprofundado dos efeitos da tixofundição na estrutura do aço AISI 304 e, como consequência, nas suas propriedades de resistência à corrosão, se se deseja avaliar a possibilidade de aplicação da tecnologia de semi-sólidos também a esta classe de materiais.

1.2 Objetivos

É objetivo geral do trabalho analisar a possibilidade de aplicação da tecnologia de semi-sólidos para o aço inoxidável AISI 304. Para tanto, são analisadas as transformações estruturais decorrentes do processo de tixofundição e sua consequência nas características de resistência à corrosão do referido aço. São avaliadas as formas de corrosão intergranular e por *pits*, por serem comuns em aços austeníticos, e ainda a dissolução do material no potencial de corrosão. É ainda avaliada a possibilidade de obtenção de produtos tixofundidos sem comprometimento das propriedades de corrosão do material. Estes objetivos gerais são perseguidos através dos seguintes objetivos específicos:

- a) viabilização da produção de pastas tixofundidas do aço AISI 304 por meio de tratamentos térmicos de fusão parcial controlada, partindo da condição original laminada + solubilizada com estrutura monofásica;
- b) análise das modificações estruturais que ocorrem com o aço AISI 304 no aquecimento até as temperaturas semi-sólidas de tixofundição, bem como no resfriamento rápido da pasta tixofundida;
- c) caracterização das estruturas tixofundidas em termos de diâmetro da fase primária, fases e microconstituíntes presentes e distribuição de elementos de liga;
- d) análise do efeito das transformações estruturais observadas nas características de resistência à corrosão intergranular, *pits* e dissolução ativa no potencial de corrosão do aço no estado tixofundido;

- e) análise do efeito de diferentes taxas de resfriamento da pasta tixofundida e de tratamentos térmicos em estruturas tixofundidas sólidas, na possibilidade de obtenção de produtos com adequadas características de resistência à corrosão.

1.3 Composição da tese

A tese é composta de 6 capítulos. No Capítulo 1 se faz uma introdução ao tema e aos trabalhos executados, buscando situar o assunto abordado e sua importância num contexto científico-tecnológico, e os objetivos gerais e específicos.

No Capítulo 2 são apresentados fundamentos teóricos necessários ao desenvolvimento do trabalho e à análise de resultados, bem como uma apresentação do estado da arte relativa aos assuntos abordados. São três os assuntos abordados: - processos de tixofundição; modos de solidificação de aços inoxidáveis; propriedades de corrosão de aços inoxidáveis.

O Capítulo 3 trata da análise das modificações estruturais no aço AISI 304 decorrentes de tratamentos térmicos para a produção de pastas tixotrópicas. São apresentadas as técnicas experimentais, os resultados obtidos e sua discussão, bem como as conclusões relativas a este tópico.

O Capítulo 4 trata da análise do efeito das modificações estruturais decorrentes da tixofundição do aço AISI 304, apresentadas no Capítulo 3, em suas propriedades de corrosão intergranular, por pits e dissolução no potencial de corrosão. São apresentadas as técnicas experimentais utilizadas, os resultados obtidos e sua discussão, e conclusões relativas a este tópico.

O Capítulo 5 trata da análise da viabilidade de recuperação da microestrutura e propriedades de corrosão do aço AISI 304 tixofundido. São apresentadas as técnicas experimentais utilizadas, os resultados obtidos e sua discussão, e conclusões relativas a este tópico.

O Capítulo 6 apresenta conclusões gerais do trabalho e sugestões para trabalho futuros.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Processos de obtenção de pastas tixotrópicas por fusão parcial controlada

É possível a obtenção de pastas metálicas semi-sólidas com estruturas não dendríticas através de dois métodos básicos: alterando a morfologia de crescimento da fase primária que solidifica a partir do metal líquido ou alterando estruturas já solidificadas. No primeiro caso, a interferência na solidificação pode ser feita pela agitação do metal líquido durante determinados estágios do seu resfriamento, enquanto no segundo, estruturas já solidificadas são submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas superiores a temperatura *solidus*, nos chamados processos de tixofundição ou fusão parcial controlada.

Ligas ferrosas apresentam temperaturas *liquidus* elevadas, o que torna bastante dificultosa a obtenção de pastas tixotrópicas com agitação do metal desde a fase líquida. Assim, para ligas ferrosas, como aços inoxidáveis, é mais conveniente produzir as pastas por fusão parcial controlada ou tixofundição e esse será o processo aqui discutido.

Na tixofundição o material é submetido a tratamento térmico em temperaturas entre as *Tsolidus* e *Tliquidus*, isto é, as temperaturas onde estão presentes as fases sólida e líquida. A idéia básica é promover a globularização da fase sólida primária em meio líquido, movida pelo requisito termodinâmico de mínima energia superficial. Pastas metálicas tixotrópicas podem assim ser produzidas sem a necessidade do emprego de equipamentos especiais que muitas vezes são de alto custo, de complexa operacionalidade e controle e, ainda, de eficiência discutível.

Diferentes técnicas de fusão parcial controlada têm sido desenvolvidas, as quais podem ser classificadas de acordo com a condição da matéria-prima empregada, ou seja: a) FPC de estruturas brutas de solidificação; b) FPC de estruturas ultra-refinadas; c) FPC de estruturas previamente deformadas (diferentes tipos de tratamentos termomecânicos podem ser empregados); d) FPC de estruturas super-envelhecidas.

2.1.1 Fusão parcial controlada de estruturas brutas de solidificação

No final da década de 80 foi viabilizada a produção de pastas metálicas tixotrópicas pela simples manutenção de estruturas brutas de fusão em temperaturas semi-sólidas. **ROBERT (1987)** obteve pastas semi-sólidas de Al-Si com diâmetro médio da fase primária globular em torno de 120µm após manter o material (originalmente em estado fundido convencional - dendrítico), em temperaturas na zona *solidus/liquidus* por tempos da ordem de 15 min.

O processo de obtenção de pastas tixotrópicas por tixofundição foi testado em outras ligas com resultados semelhantes: ligas Al-Cu (**DAMASCO, 1992; ZOQUI, 1996**), Cu-Zn (**DAMASCO, 1992**); aços ferramenta do tipo M2 (**CAU, 1992**), ferros fundidos nodulares (**KAPRANOS, 1998**).

Na tixofundição, quando estruturas brutas de fundição são submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas semi-sólidas, as dendritas originais do material passam por um processo de engrossamento que as levam à globularização. Como as temperaturas envolvidas são superiores à temperatura *solidus*, fases secundárias são fundidas primeiramente, formando uma fase líquida que circunda as dendritas da fase primária. Essas dendritas sofrem globularização por fenômenos naturais de engrossamento movidos pela necessidade de redução de energia superficial. Os fenômenos de globularização são termicamente ativados, pois envolvem difusão de massa, resultando na completa globularização da fase primária da pasta em tempos da ordem de 10-15 min à temperatura de tratamento (**ROBERT, 1993**). A transformação da estrutura se dá através de estágios intermediários, passando de dendrítica para formas irregulares como rosetas, em seguida, atingindo a forma globular. Nessas transformações, braços dendríticos vizinhos podem aprisionar pequenos volumes de líquido. A pasta metálica semi-sólida tixotrópica resultante, em geral, apresenta glóbulos irregulares de grandes dimensões com poças de líquido em seu interior.

A formação desta estrutura globular é apresentada esquematicamente na Figura 2.1, segundo modelo proposto por ZOQUI (2001) para ligas Al-Cu hipoeutéticas. Um grão contendo, por exemplo, três dendritas, evolui para três glóbulos distintos, onde o líquido de composição eutética existente no espaçamento interdendrítico pode ficar aprisionado dentro dos glóbulos, gerando poças de eutético na pasta tixotrópica solidificada. Assim, um grão original pode originar mais de um glóbulo na estrutura tixofundida.

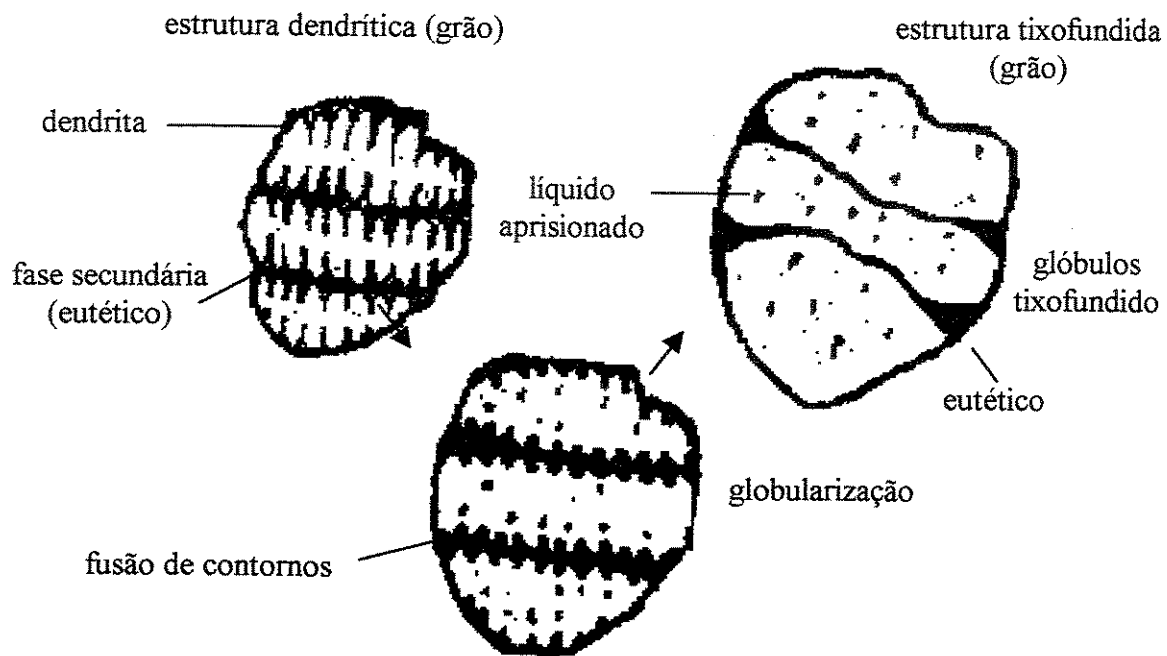


FIGURA 2.1 Esquema representativo de modelo proposto por ZOQUI (2001) para a formação de pastas tixofundidas a partir de estrutura dendrítica.

Pastas tixotrópicas obtidas por fusão parcial de estruturas dendríticas em geral apresentam glóbulos grosseiros e irregulares, o que, somando à presença de poças de eutético no interior dos glóbulos, resulta deficientes propriedades de escoamento. Assim, pastas tixotrópicas a partir de sólidos dendríticos não são em geral consideradas de boa qualidade.

2.1.2 Fusão parcial controlada de estruturas ultra-refinadas

Buscando a redução no tamanho dos glóbulos das pastas tixotrópicas e também do tempo envolvido no processo de tixofundição, **ROVIRA (1996)** utilizou estruturas brutas de fusão ultra-refinadas como matéria prima. Entende-se por estruturas ultra-refinadas aquelas constituídas de grãos equiaxiais finos com alta homogeneidade interna, obtidas por solidificação em condições tais a não permitir excessivo crescimento dendrítico. No caso, o autor utilizou associadamente técnicas químicas e térmicas de refino para a obtenção de estrutura ultra-refinada em ligas Al-Cu.

Na produção de pastas tixotrópicas por FPC de estruturas ultra-refinadas (sem dendritas, ou com dendritas pouco desenvolvidas) a globularização se dá diretamente, sem estágios morfológicos intermediários, uma vez que a estrutura original é já equiaxial e refinada. Os mecanismos de engrossamento necessários à completa globularização são rápidos, dadas as pequenas distâncias para a difusão na estrutura refinada, resultando em reduzidos tempos para a tixofundição. Neste caso, um grão da estrutura original resulta em um glóbulo na pasta tixofundida.

São obtidas pastas de boa qualidade com reduzido diâmetro de glóbulo e ausência de líquido aprisionado, portanto, de qualidade superior às obtidas por FPC de estruturas fortemente dendríticas. No entanto, embora se utilize matéria-prima com reduzido tamanho de grão, o aquecimento e manutenção às temperaturas de tixofundição podem promover crescimento do glóbulo na pasta tixofundida. Como as propriedades de escoamento da pasta dependem do tamanho dos glóbulos, é desejável a obtenção de glóbulos de menores dimensões possíveis.

2.1.3 Fusão parcial controlada de estruturas dendríticas deformadas

Na tentativa de obter pastas tixotrópicas com a fase primária perfeitamente globular e refinada, foram desenvolvidos processos de tixofundição utilizando material previamente deformado como matéria-prima. Basicamente, o processo consiste em deformar a frio estruturas brutas de fusão (dendríticas), aquecê-las até temperaturas semi-sólidas por tempo suficiente para promoção da globularização. No aquecimento há recristalização da estrutura, quando o grão deformado é substituído por novos grãos. Nas temperaturas semi-sólidas, ocorre fusão de fases

secundárias formando líquido que circunda a fase primária sólida contendo internamente contornos de grãos recristalizados. Se a condição $\varphi_{cg} \geq 2\varphi_{sl}$ (onde φ_{cg} é a energia de contorno de grão recristalizado e φ_{sl} é a energia da interface sólido/líquido) é satisfeita, há penetração do líquido (molhamento) nos novos contornos formados (VOGEL, 1978), promovendo a separação dos grãos recristalizados.

Uma grande quantidade de pequenos grãos equiaxiais é assim formada e tais grãos são globulares em meio líquido, resultando numa pasta tixotrópica de excelente qualidade, com estrutura fina e sem a presença de líquido retido no interior da fase sólida.

Diferentes técnicas de deformação prévia podem ser utilizadas: - o processo SIMA (*Stress Induced Melt Activation*), patenteado pela ITT CORP.- USA, 1983, consiste na deformação inicial a quente acima da temperatura de recristalização, seguida por deformação a frio; enquanto no processo RAP (*Recrystallization and Partial Melting*), (KIRKWOOD, 1994), o material é deformado à temperatura acima da temperatura de recristalização seguido de deformação a quente, porém abaixo da temperatura de recristalização. Ambos processos produzem pastas com propriedades tixotrópicas de excelente qualidade.

Ainda é possível a produção de pastas tixotrópicas de ligas ferrosas (aços de alta liga) e não ferrosas (ligas Al-Cu, Cu-Zn) pelo tratamento em temperaturas semi-sólidas de estruturas deformadas à temperatura ambiente (ROBERT, 1993). Tempos da ordem de 10 minutos são requeridos para a formação de estruturas perfeitamente globulares, homogêneas e de grãos finos.

Utilizando o processo SIMA, MIDSON (1992) obteve pastas semi-sólidas tixotrópicas de aços de alta liga, como aços ferramenta M4 e inoxidáveis 304 e 440C. Aços inoxidáveis do tipo 304 podem ser tixofundidos a partir de estruturas extrudadas a quente, por tratamentos térmicos por períodos da ordem de 15 min, segundo PIRES (1998).

O processo de fusão parcial controlada de estruturas previamente deformadas tem sido apreciado graças à sua facilidade operacional e à qualidade do produto obtido; por estes motivos, a sua aplicação a novas ligas, como Al-Ge, tem sido estudadas (VALER, 1998).

2.1.4 Fusão parcial controlada de estruturas super-envelhecidas

À medida que são entendidos os fenômenos envolvidos na formação das estruturas globulares refinadas, que em temperaturas semi-sólidas adquirem propriedades tixotrópicas, os processos de reofundição e tixofundição evoluem buscando operacionalidade, controle e melhoria do produto obtido.

Levando em conta que pastas tixotrópicas com glóbulos de pequenas dimensões apresentam melhores propriedades de escoamento e que estruturas globulares refinadas apresentam melhores propriedades mecânicas (ZOQUI, 1995), é interessante desenvolver processos que permitam a produção de pastas contendo a fase sólida globular com o menor diâmetro possível.

Com este intuito, MARGARIDO (1998), analisou a possibilidade de obtenção de estruturas globulares da liga Al-3,3%Cu por fusão parcial controlada a partir de matéria prima submetida a tratamento de solubilização e super-envelhecimento, seguido de deformação a frio. O autor observou que a presença de partículas precipitadas no interior da fase primária estimula a recristalização durante aquecimento e inibe o crescimento de glóbulos durante a tixofundição. São produzidas assim pastas tixofundidas constituídas de sólido globular refinado.

Neste caso, os mecanismos envolvidos na formação da estrutura globular são os mesmos anteriormente discutidos para o material deformado: recristalização, com a nucleação e o crescimento de novos contornos de grãos, formação de líquido e sua penetração nesses contornos, o que promove a separação dos novos grãos constituindo a pasta semi-sólida tixotrópica. Na estrutura super-envelhecida a recristalização é iniciada com a nucleação de grãos em regiões com alta deformação, devida à presença de precipitados incoerentes na matriz, oriundos do tratamento de super envelhecimento. Ainda, o crescimento dos grãos durante a recristalização secundária é inibido pela presença desses precipitados, levando à obtenção de estruturas refinadas.

2.2 Parâmetros de controle dos processos de tixofundição

Os principais parâmetros de controle dos processos de tixofundição são:

- a) tamanho de grão da matéria-prima – interfere na morfologia e tamanho final dos glóbulos;
- b) grau de deformação prévia – interfere na morfologia e tamanho dos glóbulos; define os tipos de mecanismos envolvidos;
- c) temperatura do tratamento térmico - define quantidade de sólido e líquido presentes;
- d) tempo do tratamento térmico – permite ou não a completa ocorrência;
- e) presença de precipitados na matéria-prima – define a morfologia e tamanho final dos glóbulos através do controle da recristalização.

TIETMANN (1992), investigou a produção por FPC de pastas tixotrópicas das ligas de alumínio comerciais A2024 e A7075 submetidas a diferentes graus de deformação inicial. O autor verificou que para um mesmo tempo de permanência na temperatura de tratamento, decrescentes taxas de aquecimento promovem aumento no tempo total de processamento, resultando em maiores tamanhos de grãos finais na pasta globular obtida.

DAMASCO (1992) analisou a influência de parâmetros de processo na estrutura das ligas Al-8%Cu, Al-7%Si e Cu-33%Zn tixofundidas por FPC a partir de estruturas brutas de fusão e deformadas. Verificou que o aumento do tempo de tratamento aumenta a taxa de crescimento do glóbulo, e que a temperatura de tratamento estimula a cinética dos mecanismos de globularização mas não interfere na natureza destes mecanismos.

CAU (1992) analisou a produção de pastas semi-sólidas tixotrópicas de aços M-2 e 308-L através de tratamento isotérmico em diferentes temperaturas entre a *solidus* e *liquidus* e diferentes tempos de tratamento, partindo de diferentes graus de deformação inicial. Fase primária perfeitamente globular com baixos índices de microsegregação no seu interior foi obtida após reduzido tempo de tratamento (5 min) a partir de estruturas altamente deformadas. O autor também constatou que o diâmetro médio da fase primária aumenta com o aumento do tempo de

tratamento, e que a temperatura de tratamento influencia a cinética de transformação estrutural, a globularização sendo acelerada a temperaturas mais elevadas.

SALVO (1994) investigou a influência da condição inicial da matéria-prima em estruturas globulares obtidas por FPC. A liga A357 foi solidificada convencionalmente com e sem adição de refinador e também solidificada sob agitação eletromagnética, seguido por deformação inicial de 50 %. Estes materiais em diferentes condições de processamento foram tratados a temperaturas suficientes para a formação de fração líquida da ordem de 45%. O autor verificou que o tempo de tratamento de 5 minutos foi suficiente para a modificação estrutural da matéria-prima obtida por agitação eletromagnética + 50% de deformação, enquanto tempos da ordem de 10 a 20 min foram requeridos para globularização de matéria-prima não submetida à agitação eletromagnética mas também submetida a 50% de deformação.

TURKELI (1996) e **YUNHUA (1998)** analisaram os efeitos da deformação inicial, temperatura e tempo de tratamento na tixofundição por SIMA das ligas A7075 e Zn-12%Al. Observaram que temperaturas elevadas proporcionam o aumento do diâmetro das partículas sólidas e que a morfologia das mesmas tende a ficar mais globular com o aumento da fração líquida. O aumento da fração líquida, por sua vez, pode também causar porosidade na pasta semi-sólida globular pelo aumento do teor de hidrogênio no líquido, o que reduz as propriedades mecânicas do produto final. Segundo o estudo, o aumento do grau de deformação e do tempo de tratamento estimulam a globularização mas, para deformações acima de 20%, pode ocorrer um aumento no tamanho de glóbulo final. Os autores concluem pela necessidade de uma combinação favorável entre deformação e temperatura de tratamento para a obtenção de estrutura globulares com adequadas propriedades reológicas.

2.3 Tixofundição de ligas de elevado ponto de fusão

A tixofundição é já uma realidade comercial para as chamadas ligas leves. Desde o início dos anos 70 muito se pesquisou utilizando ligas Al-Cu, Al-Mg, ligas de Mg e outras, resultando num grande desenvolvimento nos métodos de produção de pastas semi-sólidas não dendríticas com propriedades tixotrópicas de escoamento.

Certamente, a preferência inicial por ligas leves se deve a maior facilidade de trabalho com estes tipos de ligas que apresentam em geral baixo e médio ponto de fusão. Dessa forma, as ligas de elevado ponto de fusão e densidade, como as ferrosas, foram ainda pouco exploradas no campo do processamento semi-sólido.

Uma grande limitação ao desenvolvimento de pastas semi-sólidas de ligas de ponto de fusão elevado é relacionada com as características dos primeiros processos de obtenção destas pastas, envolvendo agitação de líquido. Como já visto, a produção de pastas semi-sólidas por agitação requer a fusão completa da liga, que em seguida é agitada mecânica ou eletromagneticamente à medida que se solidifica. Com ligas de alto ponto de fusão, as altas temperaturas envolvidas trazem uma série de complicações na construção de equipamentos para produção de pastas reofundidas: na agitação mecânica pode ser citado, por exemplo, o elevado desgaste de pás agitadoras. No processo de agitação eletromagnética as bobinas não podem estar muito próximas da câmara de reofundição devido à temperatura elevada, o que torna dificultoso o projeto de bobinas que produzam um eficiente e bem distribuído campo magnético para agitação adequada e homogênea do líquido. O uso de viscosímetros, como aqueles utilizados por **SPENCER (1971)** também trazem limitações relacionadas ao desgaste nas superfícies internas dos cilindros em contato com a pasta metálica.

O desenvolvimento de novas técnicas como a fusão parcial, tornou possível a obtenção de pastas semi-sólidas não dendríticas de ligas de alto ponto de fusão, aumentan o interesse por parte dos pesquisadores no desenvolvimento da tecnologia de semi-sólidos para estes tipos de ligas.

CAU (1992), **ROBERT (1983)** e **PIRES (1998)**, por exemplo, comprovaram a possibilidade de obtenção de pastas semi-sólidas não dendríticas de ligas ferrosas como aço ferramenta M2, AISI 308-L e AISI 304 por fusão parcial de estruturas previamente deformadas a frio.

Foram observados pelos autores a globularização e o engrossamento da fase primária como decorrência do tratamento térmico à temperaturas superiores à *solidus*, por tempos da ordem de 10 min . Em trabalhos de **CAU (1992)** foi observado que estruturas mais perfeitamente globulares

são obtidos a mais elevadas temperaturas. Provavelmente, na presença de maior fração líquida, os glóbulos sólidos se apresentam relativamente separados, desestimulando fenômenos de coalescência que levam à irregularidade da morfologia do sólido. Crescimento dos glóbulos da fase sólida na pasta tixofundida, com o aumento do tempo de manutenção à temperatura de tratamento, é em geral observado. Tal crescimento pode ocorrer por coalescência de glóbulos sólidos que entram em contato ou por fenômenos de engrossamento tipo “*Ostwald rapening*” que envolve difusão sólido / meio de separação / sólido.

OBLAK (1976), utilizando três diferentes ligas de elevado ponto de fusão, Udimet 700, aço M2 e aço 440C, constatou que em elevadas temperaturas o engrossamento da fase primária se dá por difusão atômica através do líquido, sendo que os glóbulos maiores crescem em detrimento dos menores, isto é, por mecanismo de “*Ostwald rapening*”.

YOSHIDA (1994) contribuiu à tecnologia de semi-sólidos realizando experiências substituindo o metal líquido por pasta semi-sólida na conformação de chapas finas pelo processo *thin strip casting*. As ligas utilizadas foram Cu-8%Sn-0,1%P e o aço AISI 310. Segundo o autor, o uso de pastas semi-sólidas no lugar da liga fundida pode trazer vantagens na produção de chapas finas: maior estabilidade no processo, maior homogeneidade estrutural e maior produtividade.

KIM (2002) também estudou a possibilidade de transferir a tecnologia semi-sólida para o processo de fundição de chapas finas (*thin strip casting*). Com a pasta semi-sólida, produzida por agitação eletromagnética, foram obtidas chapa de 2 a 3 mm de espessura. Também foram observadas vantagens como aumento da produtividade e da conformabilidade, em relação ao processo convencional a partir de líquido.

KAPRANOS (1994) fez estudos microestruturais (fração sólida e diâmetro de grão) e da resistência mecânica de amostras de aço ferramenta M2 tixoforjadas. O autor utilizou como matéria-prima para o tixoforjamento pastas obtidas por fusão parcial de estruturas deformadas, segundo processo SIMA e estruturas refinadas segundo processo OSPREY®.

A microestrutura típica dos tixoforjados obtidos foi constituída de glóbulos da fase primária envoltos por uma fase secundária de menor ponto de fusão. Para tempos de tratamentos da ordem de 10 minutos a 1300°C , o autor obteve pastas com diâmetro médio de glóbulos da fase primária em torno de 64 μm , o qual pode ser considerado relativamente reduzido e bastante favorável para processo de tixoconformação. Os produtos tixoforjados obtidos apresentam resistência à fratura entre 1000 e 1500 MPa e dureza em torno de 63 HRC, valores semelhantes aos obtidos em forjamentos convencionais. Estes valores de propriedades no produto tixoforjado atestam a grande vantagem do processamento semi-sólido: produtos similares podem ser obtidos com uma substancial redução do dispêndio de energia na conformação. Segundo o autor, foi utilizada tensão inferior a 1 MPa, enquanto que no forjamento a quente são necessários valores de tensão em torno de 100 MPa, para o tipo de amostra utilizada.

ABDELFATTAH (2000) encontrou também vantagens na utilização de pastas tixofundidas de ligas de elevado ponto de fusão na conformação de partes metálicas. O autor observou que é possível, no tixoforjamento, uma deformação de 96% em um único passo, com dispêndio de baixa energia de conformação. Os produtos obtidos não apresentam diferenças significativas nos valores de tensões de fratura e escoamento em relação a produtos obtidos por processo convencional. Porém, o autor ressaltou a importância da qualidade da pasta semi-sólida e do controle de processo na obtenção de produtos tixoforjados de qualidade, por exemplo a necessidade de um sistema de aquecimento rápido do material para não provocar demasiado crescimento dos glóbulos da microestrutura. Outro aspecto a ser considerado, também importante, é a homogeneidade no aquecimento do material a ser conformado: a temperatura deve ser uniforme em todo o seu volume de modo a garantir homogênea viscosidade e uniformidade de escoamento e preenchimento na conformação.

MIWA (2000) fez um estudo específico para o aço inoxidável AISI 304, visando a análise dos efeitos dos parâmetros temperatura, velocidade e pressão de conformação no processo de tixoextrusão. Como já mencionado, é desejável um diâmetro globular tão pequeno quanto possível para que a pasta semi-sólida tenha alta fluidez no preenchimento de moldes. Portanto, o tempo de aquecimento não deve ser demasiado. Por outro lado, quanto maior a taxa de aquecimento imposta maior será a heterogeneidade da fração sólida e diâmetro de glóbulos em todo o volume

do metal, prejudicando a qualidade da pasta. É preciso então encontrar, segundo o autor, a adequada taxa de aquecimento, para cada caso.

Com relação à velocidade de conformação o autor observou que: - a) para velocidades entre 100 e 1800 mm/s ocorreu segregação entre as fases presentes, com a fase líquida se concentrando próximo à superfície do produto tixoextrudado; b) para velocidades da ordem de 10 mm/s, não ocorre segregação. Contudo, a baixa velocidade de conformação propiciou o rápido resfriamento da superfície do lingote, o que impediu um adequado preenchimento do molde e produziu má qualidade superficial no produto. Quanto a pressão de conformação, esta deve ser elevada, para compensar os defeitos superficiais dos lingotes tixoextrudados em baixas velocidades de conformação, segundo constatou o autor.

Conformação por tixoforjamento, assim como por tixoestrusão, traz também muitas vantagens: - possibilidade de conformação de peças à temperaturas menores, o que influencia decisivamente a vida útil de todo ferramental; a possibilidade de obtenção de produtos tixoforjados com qualidade usando menores velocidades de conformação; possibilidade de obtenção de produtos com menor rechupe, menor aprisionamento de gases e, ainda, a possibilidade de automação no manuseio do lingote semi-sólido.

NOHN (2000) também estudou a possibilidade de utilizar a tecnologia de semi-sólidos de ligas C70S6 (aço 206) e HS6-5-2 (aço M2) para conformação de componentes da suspensão de automóveis, os quais são obtidos normalmente por forjamento convencional. Experimentos indicaram a possibilidade do perfeito preenchimento de geometrias complexas em um única etapa. Segundo o autor, no processo convencional são previstas até 8 etapas para obtenção do produto final, sendo: - laminação, recalque, pré-forjamento, forjamento, corte, dobramento, punçonnement e calibração. Uma força de forjamento de 30 MN é necessária no processo de uma barra de conexão da suspensão de automóveis. No processo simi-sólido, somente a etapa de tixoforjamento é necessária, utilizando uma força de 4 MN. Quanto as propriedades mecânicas, tanto a dureza como as resistências à fratura e ao escoamento da barra tixoforjada resultaram inferiores aos valores obtidos no processo de forjamento convencional, segundo o autor devido à

heterogeneidades internas (porosidade) das barras tixoforjadas, as quais, no entanto, podem ser eliminadas pela otimização dos parâmetros de conformação.

NOHN (2000), de maneira distinta a **KAPRANOS (1994)**, encontrou diferenças significativas para valores de dureza, limites de escoamento e fratura entre produtos forjados no estado semi-sólido e convencional. As diferenças foram atribuídas à presença de porosidades.

A análise da viabilidade de utilização da tecnologia de semi-sólido não deve se limitar à avaliação de propriedades de tração no produto tixoconformado. A tixofundição produz profundas modificações estruturais no material que resultam na descaracterização das suas propriedades físicas e mecânicas. É fundamental, portanto, associar sempre uma adequada análise microestrutural à definição de condições de tixoprocessamento e à caracterização das propriedades do produto final.

Para exemplificar a importância do aspecto microestrutural, pode ser citado o trabalho de **OBLAK (1976)**. O autor estudou a microestrutura do aço inoxidável 440C tixofundido e encontrou significativas alterações microestruturais em relação ao aço convencional. A solidificação do aço 440C segue o modo ferrítico, sendo que a ferrita sofre transformação para austenita em temperaturas inferiores à *solidus*. O alto nível de carbono dissolvido na matriz austenítica torna esta fase inviável na temperatura ambiente e transformações martensíticas ocorrem. Barras do aço 440C laminadas convencionalmente são, portanto, constituídas essencialmente por grãos martensíticos. Na microestrutura tixofundida, o tempo de globularização em temperaturas semi-sólidas permite a segregação dos elementos liga para o líquido. Dentre esses elementos, o carbono é o que sofre maior migração e, com isso, no estágio final da solidificação ocorre a formação de carbonetos eutéticos em contornos dos glóbulos primários. No resfriamento da pasta tixofundida, os glóbulos de austenita são transformados em martensita, mas a rede de carbonetos eutéticos se mantém. Considerando que parte do carbono se apresenta na forma de precipitados em contornos dos glóbulos, a martensita formada apresenta baixa resistência mecânica, além disso, eutéticos em contornos de glóbulos podem influenciar o comportamento do material, por exemplo, em relação à resistência a corrosão.

MURTY (1978) estudando também o aço 440C tixofundido obteve resultados semelhantes aos de **OBLAK (1976)** em relação à microestrutura e propriedades mecânicas. Para o primeiro, a redução na resistência ao escoamento do aço 440C na condição tixofundida é devida à presença de carbonetos como M_7C_3 em contornos dos glóbulos. Tratamentos térmicos posteriores podem elevar os valores desta propriedade devido à difusão de parte do carbono dos precipitados para a matriz. No entanto, a microestrutura se mantém distinta em relação àquela obtida no forjamento convencional.

ROUFF (2002) estudou a influência da taxa de deformação na qualidade final de peças de aço do tipo C80, obtidas por tixoforjamento. Os resultados mostraram a viabilidade do processo na produção de peças cuja qualidade se mostram proporcional à taxa de deformação imposta.

Como visto, a obtenção de produtos a partir de pastas semi-sólidas de elevado ponto de fusão é perfeitamente possível embora a tecnologia não esteja completamente dominada, o que se reflete na distinção de resultados obtidos por diferentes autores. Tal inconsistência de resultados poderá ser reduzida a otimização dos parâmetros pertinentes ao processo de tixoconformação, como pressão de conformação, temperatura ou fração sólida, velocidade de aplicação de pressão e outras.

2.4 Microestrutura de aços inoxidáveis

2.4.1 Modos de solidificação e estruturas resultantes

Os aços inoxidáveis são constituídos principalmente por Fe, Cr e Ni. Dependendo das proporções destes elementos em solução, assim como de outros, e também da velocidade de resfriamento da liga entre as temperaturas *liquidus* e *solidus*, os aços inoxidáveis apresentam quatro diferentes modos de solidificação. Típico diagrama parcial de fases envolvendo Fe, Cr e Ni é apresentado na Figura 2.2. Pode-se identificar três regiões semi-sólidas ($L+\gamma$, $L+\gamma+\delta$, $L+\delta$) que indicam os modos de solidificação citados acima, os quais são:

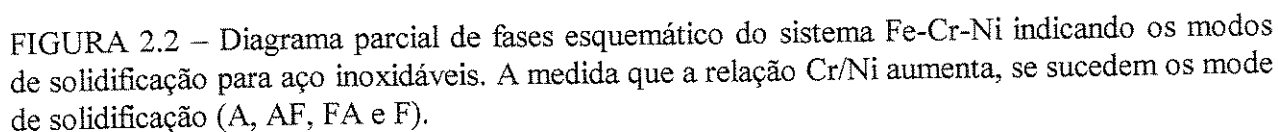
- Modo de solidificação Ferrítico (F)
- Modo de solidificação Ferrítico-Austenítico (FA)
- Modo de solidificação Austenítico-Ferrítico (AF)
- Modo de solidificação Austenítico (A)

Para uma liga solidificando dentro da região delimitada pelo campo de modo de solidificação (F), ocorre, inicialmente, a nucleação e crescimento dendrítico de ferrita- δ até a linha *solidus*. Após a solidificação completa, o aço é puramente monofásico e constituído por grãos ferríticos.

Para o modo de solidificação (A) a descrição é semelhante a anterior. A diferença é que a austenita é a única fase presente na microestrutura após a solidificação, ou seja, ao atingir a temperatura *liquidus* ocorre a nucleação da austenita, que cresce até a solidificação final. O aço é também monofásico, mas constituído somente por grãos austeníticos.

Tanto o modo de solidificação (AF) como o (FA) as transformações ocorrem com um grau maior de complexidade em relação aos dois modos anteriores, principalmente o modo (FA). Para o modo de solidificação (AF) ocorre a nucleação e crescimento dendrítico da fase primária austenítica a partir da temperatura *liquidus*. À medida que as dendritas primárias austeníticas crescem se intensifica a segregação de elementos ferritizantes como Cr e Ni, entre outros, para a fase líquida. A segregação destes elementos provoca o enriquecimento da fase líquida, o que torna

No modo de solidificação (FA), a fase primária a ser formada é a ferrita. Com o seu crescimento, a segregação de elementos austenitizantes para o líquido permite a nucleação da austenita em estágios avançados da solidificação. Em ambos modos de solidificação, AF e FA, a estrutura resultante é bifásica, contendo austenita e ferrita.



23

liga metálica. Inicialmente há a nucleação de ferrita como fase primária; seu crescimento no resfriamento prossegue até o instante em que o líquido interdendrítico se encontra suficientemente enriquecido pela segregação de elementos austenitizantes, quando tem início a formação da fase peritética austenítica na interface entre as fases ferrita e líquido.

A transição da reação peritética para reação peritética/eutética é possível devido à segregação de elementos ferritizantes a partir da reação peritética e durante o crescimento desta fase. Dessa forma, a partir do líquido remanescente, que se encontra suficientemente enriquecido de ferritizantes, poderá ocorrer a formação de fase ferrita secundária concomitante a austenita peritética.

O mecanismo de formação assim como a morfologia da austenita peritética podem variar substancialmente com a composição da liga e a taxa de resfriamento durante a solidificação, visto que a difusividade dos elementos que compõem o material tem um papel preponderante no processo envolvido, segundo **KALINUSHKIN (2000)**.

A microestrutura de um aço inoxidável resultante de um processo de solidificação definirá suas propriedades e seu campo de aplicação. Esta classe de materiais é atualmente amplamente utilizada nas mais diversas situações na indústria em geral. Com aços inoxidáveis são produzidos laminados, utilizados por sua vez na produção de uma variedade de produtos finais destinados à indústria, como tubos, vasos de pressão, reservatórios entre outros. Ainda, devido à sua resistência à corrosão, os aços inoxidáveis são também utilizados na produção de utensílios domésticos, instrumentos cirúrgicos, próteses humanas, entre outros. Atualmente existe uma grande variedade de aços inoxidáveis desenvolvidos para atender necessidades específicas. Alterando a proporção dos elementos de liga básicos como Cr e Ni e também pela adição de outros, é possível obter ligas com diversas características como, por exemplo, resistência ao calor, à corrosão por *pits* e elevada resistência mecânica.

Vários pesquisadores estudaram o efeito da adição de elementos químicos como C, Si, Mn, Mo e outros nas propriedades mecânicas dos aços em geral, quando nas condições fundidas e envelhecidas em temperaturas e tempos pré-determinados. Resultados mostraram que o carbono,

além de ser um forte elemento estabilizador da austenita, também provoca consideráveis variações nas propriedades mecânicas dos aços atribuídas à presença de carbonetos eutéticos na microestrutura. Os carbonetos interferem nas propriedades dos aços inoxidáveis quando presentes como carbonetos eutéticos no espaço interdendrítico ou como precipitados finos dispersos na matriz sólida primária.

Diferentes tipos de carbonetos podem ser formados, como MC, M_6C , $M_{23}C_6$ e M_7C_3 . As quantidades de C e outros elementos tais como Cr, Fe, W, Mo, Zr, Ti, Nb e V, juntamente com as condições de resfriamento durante a solidificação, determinam a variedade desses carbonetos. Carbonetos tipo MC ($M=Nb, Ti, V, Zr$) são os mais estáveis termodinamicamente e os elementos químicos Nb, Ti, V e Zr são conhecidos como estabilizadores desse tipo de composto. Elementos como Fe, Cr, Ni, Mo, Mn e outros podem ser constituintes dos demais tipos de carbonetos.

A presença de carbonetos eutéticos em aços inoxidáveis foi comprovada por vários pesquisadores estudando a solidificação destes aços em diferentes situações e processos. Na ausência de elementos químicos estabilizadores, em geral, se constatou a precipitação primária de carbonetos dos tipos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , que são instáveis termodinamicamente e sofrem, posteriormente, decomposição durante tratamentos de envelhecimento.

WU, (2000) estudando a microestrutura de tubos de aços inoxidáveis contendo 25%Cr-20%Ni, obtidos por fundição com centrifugação, encontrou carbonetos eutéticos com diferentes morfologias no sentido radial das peças produzidas. Esses carbonetos foram identificados como sendo do tipo M_7C_3 . Na zona coquilhada, região próxima à parede do molde e submetida à maior gradiente de temperatura, carbonetos foram encontrados na forma de filmes finos (carbonetos divorciados) envolvendo as dendritas da fase primária. Na zona colunar esses mesmos carbonetos adquirem a forma de lamelas aglomeradas e na zona equiaxial ou central apresentam morfologia de esqueletos. Em todos os trabalhos correlatos, os autores associam a morfologia dos carbonetos encontrados com o coeficiente de partição dos solutos nas respectivas zonas solidificadas. Segundo BURTON (1987), os valores de coeficientes de partição efetivos de solutos desviam daqueles encontrados em condições de equilíbrio à medida que a taxa de resfriamento imposta na solidificação é elevada.

A precipitação primária de carbonetos do tipo M_7C_3 também foi encontrada por **RODRIGUEZ (2000)** em tubos fundidos por centrifugação. A microestrutura após a completa solidificação apresentou uma matriz austenítica com os espaços interdendríticos preenchidos principalmente por estes tipo de carbonetos. A liga utilizada nos experimentos continha elevada quantidade de C e Nb e, por isso, a precipitação de carbonetos ricos em Nb também foi observada.

Utilizando ligas de revestimento à base de Fe, Cr, Ni, C e W, **WU (1999)** detectou a presença de compostos eutéticos nos espaços interdendríticos da microestrutura da camada depositada a LASER, constituída de dendritas finas de austenitas com uma fase eutética lamelar (γ -austenita + M_7C_3) no espaço interdendrítico.

OMSÉN (1971), além da presença dos carbonetos, também encontrou precipitados como fase χ e ocasionalmente Cr_2N e Fe_4N em regiões interdendríticas no aço inoxidável de composição 17,5%Cr-13%Ni-2,8%Mo-0,02%C solidificado em atmosfera de nitrogênio. Com a elevação da quantidade de N dissolvido em solução, se acentuou o nível de segregação para o líquido interdendrítico e a proporção de precipitados eutéticos na microestrutura final. Ainda foi possível observar uma efetiva variação do modo de solidificação ferrítico do aço estudado, que após a adição de nitrogênio passou a solidificar no modo ferrítico-austenítico.

2.4.2 Diagramas constitucionais

As seqüências de solidificação dos aços inoxidáveis podem ser determinadas através da realização de experimentos adequados com posteriores análises metalográficas cuidadosas. A constituição microestrutural final do aço inoxidável e, conseqüentemente, suas propriedades, dependem da seqüência de solidificação, como apresentado em item anterior. Portanto, é importante conhecer e manipular as seqüências de solidificação de forma que se possa prever a obtenção de aços inoxidáveis que atendam as necessidades de projeto.

Uma alternativa aos incompletos e complexos diagramas de fases existentes nos anos 40 e 50 começou a surgir a partir de um problema comum na época. Havia dificuldades em construções mecânicas utilizando soldas com aços austeníticos, já que cordões de solda de aços austeníticos inevitavelmente apresentavam grande suscetibilidade à trinca durante a solidificação. A ferrita,

quando presente em quantidades adequadas na microestrutura como solidificada, revertia essa tendência, beneficiando a estrutura.

No final da década de 40, foi desenvolvido um diagrama capaz de prever a quantidade de ferrita residual na solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos a partir simplesmente de sua composição química. Na verdade o autor utilizou conhecimentos já existentes sobre diagramas constitucionais, elaborados por autores alemães para a soldagem com outros tipos de eletrodos, adaptando-os para eletrodos de aços inoxidáveis.

O diagrama constitucional proposto por **SCHAEFFLER (1947)** foi elaborado a partir das quantidades de ferritas residuais obtidas em cordões de solda produzidos por eletrodos inoxidáveis austeníticos com diferentes composições químicas. O método pondera os efeitos em separado de cada elemento de liga na sequência de solidificação dos aços, ou seja, na quantidade de ferrita formada no final da solidificação. Assim, foi possível elaborar uma expressão matemática capaz de prever a quantidade de ferrita na microestrutura solidificada, com base somente na composição química dos aços.

A expressão matemática elaborada por Schaeffler calcula inicialmente as quantidades de Cr equivalente e Ni equivalente e com estes valores é possível prever a sequência de solidificação ou a quantidade de ferrita presente na microestrutura solidificada. Além de um fator de ponderação, nas expressões matemáticas para cálculo do Cr e Ni equivalentes os elementos químicos foram agrupados conforme sua tendência em estabilizar a ferrita ou a austenita. A precisão do diagrama de Schaeffler foi considerada de $\pm 4\%$ em relação aos valores reais encontrados nos cordões de solda.

Após executar inúmeros cordões de soldas e o cálculo das respectivas quantidades de ferrita delta residual, **DeLONG (1956)** e **LONG (1973)** propuseram nas respectivas épocas atualizações do diagrama de Schaeffler. O diagrama constitucional proposto por DeLong é apresentado na Figura 2.3, reduziu a dispersão entre os valores calculados e medidos de alguns aços como AISI 308 e AISI 307 e deu maior precisão para outros, como AISI 316, AISI 317 e AISI 309.

A diferença entre os diagramas de Schaeffler e de DeLong está na expressão para o Ni equivalente. DeLong incorporou o N como elemento de liga fortemente austenitizante, uma vez que este elemento se dissolve intersticialmente com facilidade na estrutura cristalina da austenita.

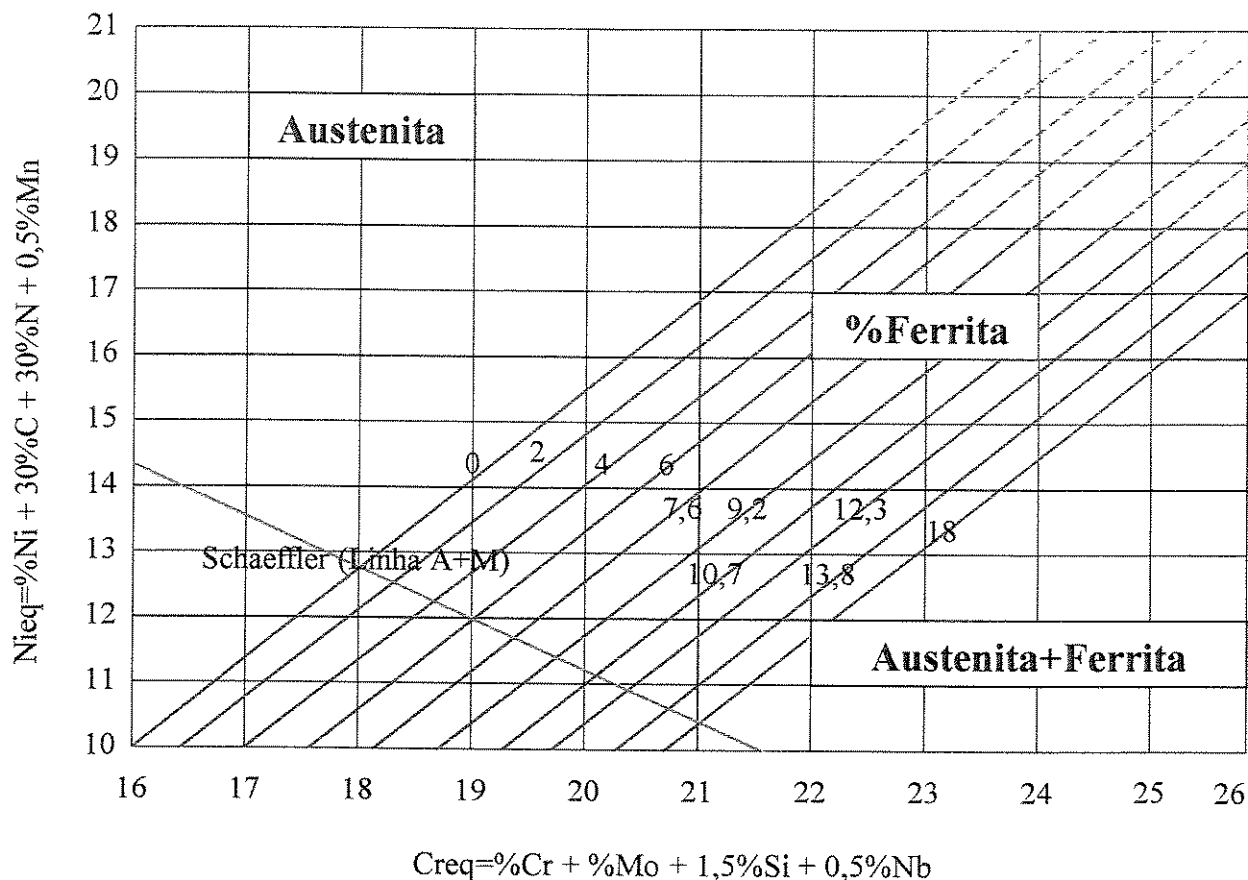


FIGURA 2.3. Diagrama constitucional de DeLong (1956) para previsão do teor de ferrita residual em cordões de solda de aços inoxidáveis, a partir do Cr e Ni equivalentes.

A adição de N em aços austeníticos garante maior resistência mecânica final e permite a redução da quantidade de Ni em solução para estabilização da austenita. A redução de Ni, compensada pela adição de N, inibe transformações martensíticas induzidas por deformações, tão comuns em aços austeníticos (MANGONON, 1970; TAVARES, 2000).

O efeito do N na redução de ferrita residual, prevista por DeLong em seu diagrama constitucional, pôde ser constatada por JANZON (1971) ao analisar a ductilidade dos aços inoxidáveis austeníticos em temperaturas elevadas. Uma série de fundidos com diferentes

quantidades de N (0,041% a 0,24%) foi preparada e testada. Utilizando os diagramas de Schaeffler e DeLong, o autor calculou a ferrita residual na estrutura solidificada, encontrando menores quantidades de ferrita para maiores concentrações de N nos lingotes fundidos.

Esses diagramas constitucionais se mostraram úteis, práticos e incentivaram diversos pesquisadores na elaboração de outros semelhantes, com uso de diferentes expressões no cálculo do Cr e Ni equivalentes, para adequar as condições de solidificações impostas.

SUUTALA (1980) elaboraram um terceiro tipo de diagrama com objetivo de identificar rapidamente os modos de solidificação dos aços inoxidáveis em função de sua composição química, considerando as relações Cr e Ni equivalentes. Tal diagrama é apresentado na Figura 2.4. Os aços que apresentam baixos valores para o Cr equivalente e altos valores para o Ni equivalente iniciam e terminam a solidificação com dendritas de austenitas, enquanto que para aços com altos valores de Cr equivalentes e baixos de Ni equivalentes, somente dendritas primárias de ferrita estão presentes no final da solidificação. Em situações intermediárias é possível nucleação tanto de ferrita como de austenita primária, dependendo da relação Cr-Ni equivalentes. Para a relação $C_{req}/N_{ieq} = 1,5$ ocorre a transição do modo de solidificação de austenita para ferrita (AF $\rightarrow$ FA), enquanto que, para $C_{req}/N_{ieq} = 2$ ocorre a transição do modo (FA) para (F).

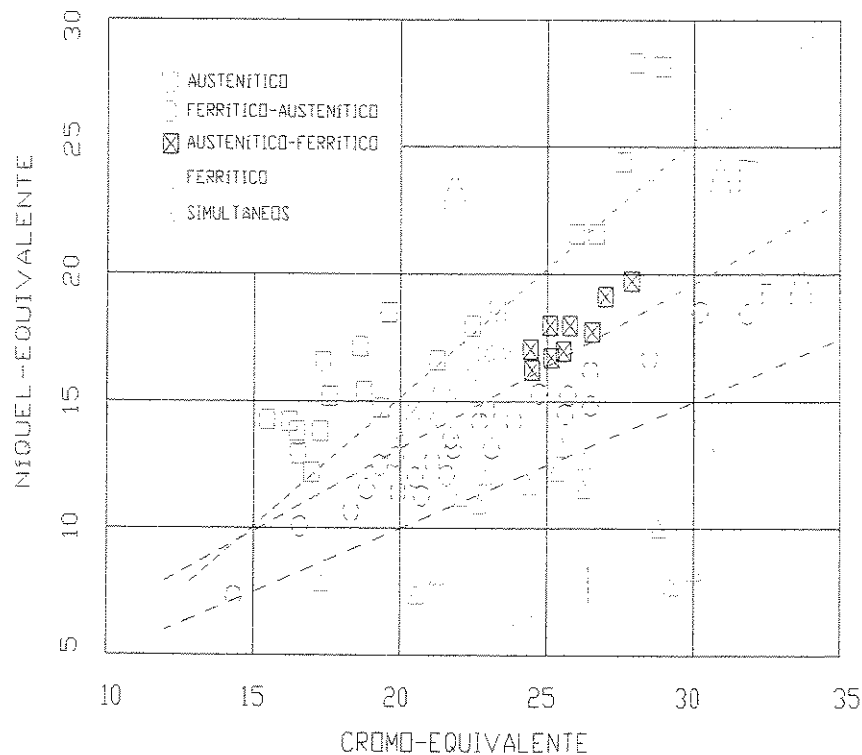


FIGURA 2.4. Diagrama constitucional elaborado por **SUUTALA (1980)** para previsão do modo de solidificação de aços inoxidáveis.

O diagrama de Suutala, de maneira distinta aos de Schaeffler e de DeLong, foi construído a partir de resultados obtidos com diferentes condições de resfriamento: - utilizando análise térmica; soldagem; solidificação direcional e fundição.

Os resultados do autor indicaram que a distribuição de soluto durante a solidificação é fortemente influenciada pela sequência e velocidade de crescimento das fases, o que permite a mesma liga apresentar constituições microestruturais distintas, quando as condições de solidificação são alteradas.

Evidências da influência da taxa de resfriamento na sequência de solidificação dos aços inoxidáveis podem ser observadas em cordões de solda. Elevadas taxas de resfriamento, entre 10^5 a 10^6 K/s, são facilmente alcançadas na zona fundida quando utilizado processo de soldagem a LASER. **DAVID (1987)** e **VITEK (1983)** realizaram experiências a estas taxas de resfriamento e encontraram alterações na sequência de solidificação de aços inoxidáveis com composições numa

ampla faixa, englobando os quatro modos de solidificação. Por exemplo, foi encontrado que aços como AISI 308 e AISI 316, que normalmente apresentam composição bifásica (ferrita+austenita) em processos convencionais de soldagem, sofreram significativa supressão da fase ferrita na solidificação em crescentes velocidades de resfriamento. Foi possível observar também em taxas de resfriamento elevadas que a estrutura é constituída exclusivamente por grãos austeníticos.

Comportamentos diferentes puderam ser observados em diferentes aços com modo de solidificação semelhante. Em alguns casos, para maiores velocidades de soldagem, o conteúdo de ferrita no cordão solidificado sofreu um acréscimo inicial antes de substancial redução até atingir valores residuais em torno de 1%; em outros, sofreu contínuo crescimento até uma estrutura final totalmente ferrítica e ainda em outros, como o aço AISI 310, a microestrutura se mostrou invariável com o aumento da velocidade de resfriamento imposta durante a soldagem por LASER.

Portanto, além da velocidade de resfriamento durante o processo de soldagem, evidentemente a composição química do aço exerce grande influência na microestrutura resultante. Isso pôde ser melhor avaliado considerando as ligas AISI 309 e AISI 316A e 316B utilizadas nos experimentos de **DAVID (1987)** e **VITEK (1983)**. Enquanto o aço 316A apresentou uma transição para estrutura totalmente austenítica em determinada velocidade de resfriamento, o mesmo resultado não foi observado para o aço 316B com composição química diferente.

2.4.3 Transformações de fases no estado sólido

A primeira transformação que ocorre no estado sólido, no resfriamento após terminada a solidificação, com aços inoxidáveis austeníticos que solidificam nos modos (FA) e (F), portanto com a relação $1,5 < C_{req}/N_{eq} < 2$, é substituição da ferrita- δ formada como fase primária. A ferrita- δ , instável em temperatura ambiente, se transforma em austenita em temperaturas logo abaixo da linha *solidus*. O aço inoxidável se torna então constituído apenas por grãos austeníticos na temperatura ambiente.

Para a relação $C_{req}/N_{eq} \sim 2$, quando o aço tende a iniciar e terminar a solidificação com a fase ferrita- δ , a transição ferrita-austenita se dá abaixo da linha *solidus*, onde ocorre a nucleação

da fase austenita em contornos de grãos dendríticos de ferrita, a qual, durante o resfriamento, é consumida com o crescimento da nova fase formada.

Para os aços com a relação $1,5 < C_{req}/N_{eq} < 2$ e que se solidificam no modo (FA), a transformação da ferrita- δ para austenita se inicia na interface entre a própria ferrita- δ e a austenita peritética que se formou nos estágios finais da solidificação. As cinéticas dessas transformações são lentas, de modo que na prática de fundição as velocidades de resfriamento impostas não permitem a formação da microestrutura estável prevista, por não haver tempo suficiente para que as transformações aconteçam ou mesmo ocorram por completo. Portanto, é comum aços austeníticos fundidos apresentarem uma quantidade residual de ferrita- δ à temperatura ambiente. As velocidades de resfriamento empregadas ainda interferem na morfologia da austenita que cresce a partir da ferrita- δ . Para elevadas taxas de resfriamento, há uma tendência geral do crescimento da austenita em forma de placas finas a partir dos contornos dos grãos ferríticos que se formaram durante a solidificação, enquanto que em moderadas taxas ocorre a predominância de grãos austeníticos alotriomórficos.

A maioria dos estudos de formação de estruturas em aços inoxidáveis durante solidificação e resfriamento se relaciona a processos de soldagem, onde o resfriamento após solidificação é rápido. **AARONSON (1982)** observou a presença de placas laterais de austenita de Widmanstätten em cordões de solda e fundidos de aços inoxidáveis resfriados rapidamente.

Também **DAVID (1979)**, objetivando entender a sequência de solidificação na soldagem, observou a presença de estrutura de Widmanstätten em cordões de solda realizados a partir da adição de metal em eletrodos com composição equivalente ao aço AISI 308. Através de microanálises, os autores também observaram a estabilização da ferrita- δ em temperatura ambiente como decorrência de extensiva redistribuição de soluto, principalmente Cr, durante a transformação da ferrita para austenita.

PIRES (1998) observou a presença de placas de austenita de Widmanstätten em estruturas solidificadas de pastas tixotrópicas do aço AISI 304. Os grãos primários de ferrita- δ com morfologia arredondada típica do processo de tixofundição foram decompostos em placas laterais

de austenita intercaladas por veios de ferrita- δ residuais. Outros tipos de reações podem ocorrer no estado sólido em aços inoxidáveis austeníticos: - a precipitação de carbonetos de diferentes tipos e a formação de fases intermetálicas. Durante o resfriamento do aço após solidificação pode ainda haver a possibilidade de precipitação de carbonetos, dependendo da velocidade de resfriamento. Carbono dissolvido na matriz austenítica propicia a formação de uma série de precipitados de carbonetos que podem nuclear tanto em contornos de grãos como em seu interior.

Diferentes dos carbonetos eutéticos primários, os carbonetos secundários, quando precipitados no interior dos grãos, tendem mais efetivamente a elevar a resistência mecânica do aços. Geralmente são precipitados finos e surgem em discordâncias e em falhas de empilhamento. O tipo de carboneto precipitado depende do elemento químico presente em solução.

Carbonetos do tipo MC ($M=\text{Zr, Ti, Nb}$) são os mais estáveis termodinamicamente, sendo de difícil dissolução em tratamentos de solubilização. A presença desses tipos de carbonetos, principalmente como precipitados finos em contornos de grãos, reduzem a sensibilidade do aço durante o envelhecimento, além de aumentar a resistência à fluência em altas temperaturas e aumentar a tensão de ruptura (SHINODA, 1978).

Carbonetos do tipo M_6C ($M=\text{Fe, W, Mo, Cr, V}$) são favorecidos pela presença de Mo em solução. Esses carbonetos podem ser observados em aços de alta liga e em aços rápidos. Carbonetos do tipo M_6C não trazem significantes alterações nas propriedades dos aços austeníticos devido à sua baixa concentração na microestrutura. Já os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ($M=\text{Fe, Cr, Mo, Ni}$) são bastante comuns em aços austeníticos. Normalmente associa-se o fenômeno de corrosão intergranular à precipitação desses tipos de carbonetos, uma vez que a precipitação do $M_{23}C_6$ causa empobrecimento de Cr nas regiões da matriz austenítica adjacentes ao precipitado. Por outro lado, sua presença em contornos de grão pode beneficiar a resistência à fluência do aço em elevadas temperaturas de trabalho.

Para valores de carbono superiores a 0,10% em solução sólida é comum a precipitação de carbonetos do tipo M_7C_3 . Diferentemente dos carbonetos já citados que possuem estrutura cristalina FCC, carbonetos M_7C_3 apresentam estrutura cristalina hexagonal e podem conter Fe, Mn

e Mo. Entre os carbonetos citados, o M_7C_3 possui a menor estabilidade termodinâmica e sofre dissolução em tratamentos térmicos prolongados.

A segunda classe de fases presentes em aços austeníticos decorrentes dos tratamentos de envelhecimento são as fases intermetálicas. Em aços austeníticos são observados normalmente três tipos de fases intermetálicas, ou seja, fase σ , fase χ e fases de Laves- η . A presença desses precipitados depende da composição química da liga e do tipo de tratamento térmico realizado.

A fase σ desperta maior interesse em relação as demais por provocar alterações significativas nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos. Quando presente em determinadas proporções na microestrutura, provoca uma redução sensível da ductilidade do material e, em certas situações, perda de tenacidade por fragilização. Possui uma estrutura cristalina tetragonal e é composta comumente por Fe, Cr, Mo e Ni.

A cinética de precipitação da fase σ é considerada bastante lenta; além disso, devido à insolubilidade de elementos químicos intersticiais tais como C, N e B nesta fase, sua nucleação depende do prévio empobrecimento desses elementos leves através das respectivas precipitações de carbonetos, nitretos e boretos.

A fase intermetálica χ , com estrutura cristalina cúbica tipo α -Mn, foi identificada em aços austeníticos, principalmente aqueles contendo Mo. Possui solubilidade para carbono e também já foi classificada por outros autores como sendo carboneto tipo $M_{18}C$. De maneira semelhante à fase σ , a fase χ também traz efeitos negativos às propriedades do aço.

As fases de Laves- η são estruturas cristalinas hexagonais do tipo $MgZn_2$ com frequência de composição Fe_2Mo , Fe_2Ti e Fe_2Nb . A fase de Laves- η tipo Fe_2Nb apresenta coerência com a matriz austenítica e, portanto, exerce considerado endurecimento da matriz com sua precipitação.

Evidentemente, a precipitação de carbonetos e fases intermetálicas traz alterações nas propriedades dos aços em geral. O tipo de influência que esses precipitados exercem depende consideravelmente da localização, orientação interfacial, tamanho e quantidade.

2.5 Corrosão de aços inoxidáveis

2.5.1 Fundamentos da corrosão

Os materiais sempre interagem com o meio no qual estão inseridos. Dependendo das circunstâncias, podem sofrer deterioração irreversível com conseqüente perda de massa, diz-se então que houve corrosão ou dissolução do material e, certamente, esse fato provocará complicações futuras como falhas de dispositivos ou equipamentos.

Em meio gasoso a corrosão é dita ser seca. Basicamente, o processo de corrosão se dá através da reação química entre o metal e o ar, propiciando a formação de filme de óxido sobre a superfície exposta do metal, pela reação de moléculas de O_2 existentes no ar com o substrato metálico. Aços inoxidáveis em geral apresentam excelente resistência à corrosão seca, mesmo em temperaturas relativamente altas como $800^\circ C$. A proteção efetiva é garantida pela boa estabilidade térmica e mecânica das camadas de óxidos como Cr_2O_3 ou $(Cr,Fe)_3O_4$.

SHIEU (1998) pôde constatar, após pré-tratamento térmico para promoção de oxidação, uma melhoria na resistência à corrosão do aço AISI 316L em solução aquosa de ácido sulfúrico a $105^\circ C$. A camada de óxido formada por tratamento a $500^\circ C$ durante 5 min forneceu uma resistência adicional ao aço.

Em meio líquido, aços inoxidáveis são também susceptíveis à corrosão. Em plantas industriais é muito comum o uso de vasos de pressão, reatores e tubulações de transporte confeccionados com aço inoxidável, contendo ou transportando soluções ácidas agressivas.

O fenômeno de corrosão em meio líquido é de natureza eletroquímica e depende da ocorrência simultânea de duas reações básicas, sendo: - uma anódica e outra catódica. A reação anódica, indicada na equação (2.1), ocorre em regiões com potenciais elétricos menos nobres do material, onde o redutor (**R**), que se encontra na forma fundamental ou metálica, passa para a solução líquida na forma de íon metálico. Já as reações catódicas, indicada na equação (2.2), que ocorre predominantes em regiões com potencial elétricos mais nobres do material, os agentes oxidantes (**O**) em solução são prontamente reduzidos.

Para cada reação descrita acima se associa um potencial elétrico de equilíbrio $\pm E$ V. Para melhor entender a origem desse potencial elétrico, considere a seguinte situação: - uma barra constituída pelo metal (**M**) está inserida em uma solução iônica aquosa de seu próprio sal (M^{n+}). Na interface sólido-solução se dá a formação de uma dupla camada de cargas elétricas, com alinhamento de elétrons do lado sólido e íons positivos do metal (**M**) do lado da solução.

Essa configuração de cargas estabelece na interface sólido-solução uma diferença de potencial elétrico $\pm E$ V. Sem qualquer interferência externa, as velocidades das reações direta e inversa, indicada na equação (2.3), são iguais, ou seja, a medida que o metal (**M**) passa para a solução na forma de íon positivo (M^{n+}), ao mesmo tempo, (M^{n+}) existente na solução se reduz para a forma metálica, ou seja, o efeito associado das reações é nulo.



onde:

R = agente redutor;

O^{n+} = agente oxidante;

ne^{-} = número de elétrons;

M = metal.

Nestas condições, se diz que o sistema está em equilíbrio e o efeito total das reações é nulo. O potencial elétrico E , assim como $E1$ e $E2$ dos eletrodos genéricos **R** e **O**, pode então ser medido em relação ao eletrodo de hidrogênio ($2H^{+} + 2e^{-} = H_2$).

A espontaneidade da reação (2.4), que envolve as reações parciais (2.1) e (2.2), pode ser medida a partir do cálculo da variação da energia livre de Gibbs, dada pela equação (2.5). Como pode ser observado, a energia de Gibbs depende dos potenciais elétricos de equilíbrio das reações

parciais e, para a espontaneidade da reação global, é necessário que a energia de Gibbs dos produtos ($R^{n+} + O$) seja inferior à dos reagentes ($R + O^{n+}$).



$$\Delta G = -ne^- F(E2 - E1) \quad \Delta G < 0 \quad (2.5)$$

onde:

F = constante de Farady - F=96500 Coulombs;

G = energia livre (Gibbs)

A cinética da corrosão (perda de massa) de um determinado material depende da taxa com que as reações anódica e catódica acontecem, o que por sua vez depende da taxa de transferência de elétrons e da difusão de íons em solução. Para que um determinado redutor se oxide, o oxidante deve primeiramente se difundir (difusão atômica) até a região da interface metal-solução e lá receber (transferência) elétrons. A etapa mais lenta no processo (difusão ou transferência de elétrons) é que determinará a velocidade do processo de corrosão.

A reação anódica ($R \rightarrow R^{n+} + ne^-$) independe de difusão atômica, portanto, a taxa de reação ou dissolução do redutor é unicamente controlada pela transferência de cargas elétricas. Já a reação catódica ($O^{n+} + ne^- \rightarrow O$) depende da difusão atômica de seus íons até a superfície do metal para a reação. Nestas condições, reações catódicas podem ser controladas por transferência de cargas, por massa ou mesmo por ambas.

Em sistemas de corrosão compostos com dois ou mais eletrodos, reações anódica e catódica devem ocorrer com taxas equivalentes de transferência de elétrons, devido a lei de conservação de carga elétrica. Portanto, cada potencial de eletrodo deverá se deslocar naturalmente a partir de seus próprios potenciais de equilíbrio para um valor comum intermediário, conhecido como potencial de corrosão.

A determinação da densidade de corrente na interface solido-solução, no potencial de corrosão, é de grande importância, pois, com ela é possível a obtenção da taxa de corrosão ou

dissolução do material e a quantificação da perda de massa sofrida pelo material durante um tempo pré-determinado.

O campo elétrico estabelecido na interface sólido-solução atua como uma barreira para a transposição de cargas elétricas negativas (elétrons). À medida que energia externa (potencial elétrico) é fornecida à essa interface a barreira se torna menos intransponível. O resultado é o maior fluxo de elétrons, com conseqüente intensificação das reações participantes do processo corrosivo. O desequilíbrio entre as reações direta e inversa dos eletrodo **R** e **O**, o que causa um fluxo de corrente líquida na célula de corrosão, depende, então, da polarização de cada eletrodo, ou seja, do deslocamento do seu potencial a partir do equilíbrio.

A Figura 2.5 representa curva típica obtida quando se polariza os eletrodos representados pela equação (2.4). É possível identificar as principais etapas do processo de polarização, quando a cinética de corrosão é totalmente controlada por transferência de cargas, ou seja:

1. *Ponto A* – potencial de corrosão $E_{corrosão}$. - situação onde não existe corrente ou energia potencial externa atuando na célula composta pelos eletrodos **R** e **O**. Os potenciais de equilíbrio dos eletrodos **R** e **O** sofrem deslocamentos até o ponto *A* de corrosão. Dessa forma, a reação anódica do redutor **R** e a catódica do oxidante **O** são intensificadas em detrimento de suas respectivas reações catódica e anódica.

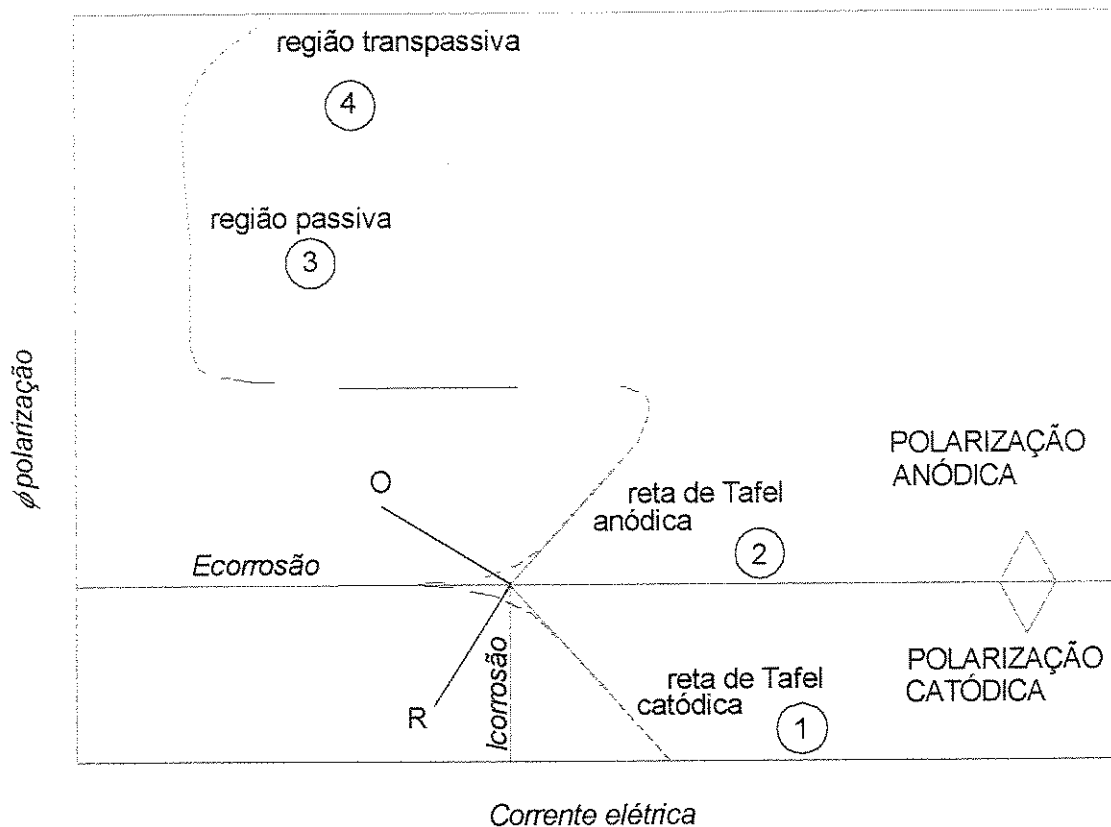


FIGURA 2.5 – Curva esquemática de polarização dos eletrodos R e O indicando os trechos principais típicos para um metal (R) que sofre passivação.

À medida que se aumenta ou diminui a polarização da célula de corrosão ($\pm \phi$ V) a partir do potencial de equilíbrio ($E_{corrosão}$), a densidade de corrente líquida difere de zero e a relação ($\phi \times I_{aplicada}$) segue como apresentada na equação (2.6) de Butler-Volmer. A razão de concentração de oxidantes (O) na interface e na solução foi omitida, já que a taxa de reação é totalmente controlada por transferência de cargas elétricas e, portanto, equivale à unidade.

$$I_{aplicada} = I_{a,R} + I_{c,O} = I_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{\phi}{\beta_{a,R}}\right) - \exp\left(-\frac{\phi}{\beta_{c,O}}\right) \right\} \quad (2.6)$$

onde: $I_{aplicada}$ = corrente aplicada;

β_a = coeficiente de Tafel anódico,

β_c = coeficiente de Tafel catódico,

$I_{\text{corrosão}}$ = corrente de corrosão,

$I_{a,R}$ e $I_{c,O}$ = densidades de corrente anódica e catódica, respectivamente;

ϕ = polarização (*Eaplicada - Ecorrosão*)

2. *Trecho 1* –predominância de reações catódicas ($O^{n+} + ne^- \rightarrow O$) em detrimento das anódicas à medida que o grau de polarização (ϕ) aumenta a partir do potencial de corrosão em direção a potenciais mais negativos (menos nobres). A inclinação da seção linear da curva equivale ao coeficiente de Tafel catódico.
3. *Trecho 2* - predominância de reações anódicas ($R \rightarrow R^{n+} + ne^-$) em detrimento das catódicas a medida que o grau de polarização (ϕ) aumenta a partir do potencial de corrosão em direção a valores mais positivos. A inclinação da seção linear da curva equivale ao coeficiente de Tafel anódico. Nem sempre é bem definida a região linear da curva anódica devido à ocorrência do fenômeno de passivação.
4. *Trecho 3* - A densidade de corrente de corrosão ou a intensidade da reação anódica se reduz sensivelmente devido à ocorrência do fenômeno de passivação. Muitos metais e suas ligas podem ser passivados em meios agressivos. Passivação é capacidade de certos materiais de reverter o comportamento corrosivo para um mais nobre durante sua polarização.

Sistematicamente, materiais sofrem corrosão em potenciais elétricos ativos, mas em concentrações elevadas do agente oxidante ocorre uma reversão do comportamento e a corrente de corrosão é reduzida significativamente. Como exemplo, pode ser citado o caso do ferro em solução de ácido nítrico: inserindo uma barra de ferro em solução de ácido nítrico concentrada nenhum efeito visível pode ser detectado; no entanto, se a solução for diluída e agitada, uma violenta reação ocorrerá provocando o aparecimento de gases. Na exposição do ácido concentrado é formada uma película protetora que impede a corrosão do material; esta película se mantém estável, a não ser que agitação mecânica provoque o seu rompimento, levando à intensa corrosão do metal.

1. *Trecho 4 – Região transpassiva.* É caracterizada pelo aumento abrupto da corrente anódica, o que é devido basicamente a dois fatores: - dissolução do metal ou substrato por rompimento localizado do filme passivo, quando ocorre a formação de *pits*; ou pela evolução de oxigênio conforme a equação ($2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$).

2.5.2 Principais formas de corrosão para aços inoxidáveis

Aços austeníticos, por exemplo, resistem satisfatoriamente à corrosão, principalmente, quando em contato com meios agressivos ácidos. TANAKA (1989) analisando uma série de aços austeníticos pode identificar os modos de corrosão mais freqüentes encontrados na indústria. Sob tensão, *pits* e intergranular são as principais formas de corrosão para os aços austeníticos em plantas industriais

a) Corrosão intergranular

A *corrosão intergranular* está quase sempre associada com transformações que ocorrem em contornos de grãos dos aços inoxidáveis quando envelhecidos em temperaturas entre 550 e 900°C. Nesta faixa de temperaturas ocorrem precipitações principalmente de carbonetos de cromo, que são numerosos e grosseiros quanto maior for a temperatura e o tempo de tratamento térmico.

A corrosão intergranular pode ser atribuída a diferentes mecanismos: - a) microconstituintes precipitados em contornos de grãos durante o tratamento térmico podem ser facilmente removidos da microestrutura em meios agressivos, resultando em erosão no local; b) formação de interfaces incoerentes entre precipitados de contornos de grãos e a matriz. Essas regiões são de alta energia e poderiam atuar como áreas anódicas no processo de corrosão; c) a presença de carbonetos, mais estáveis termodinamicamente, que poderiam atuar como regiões catódicas em uma célula de corrosão; d) surgimento de regiões empobrecidas de Cr em contornos dos grãos cristalinos. Essas regiões surgem devido à precipitação de carbonetos dos tipos M_{23}C_6 , M_7C e outros, durante os tratamentos térmicos de envelhecimento. Este mecanismo é o mais tradicionalmente aceito e é representado na Figura 2.6.

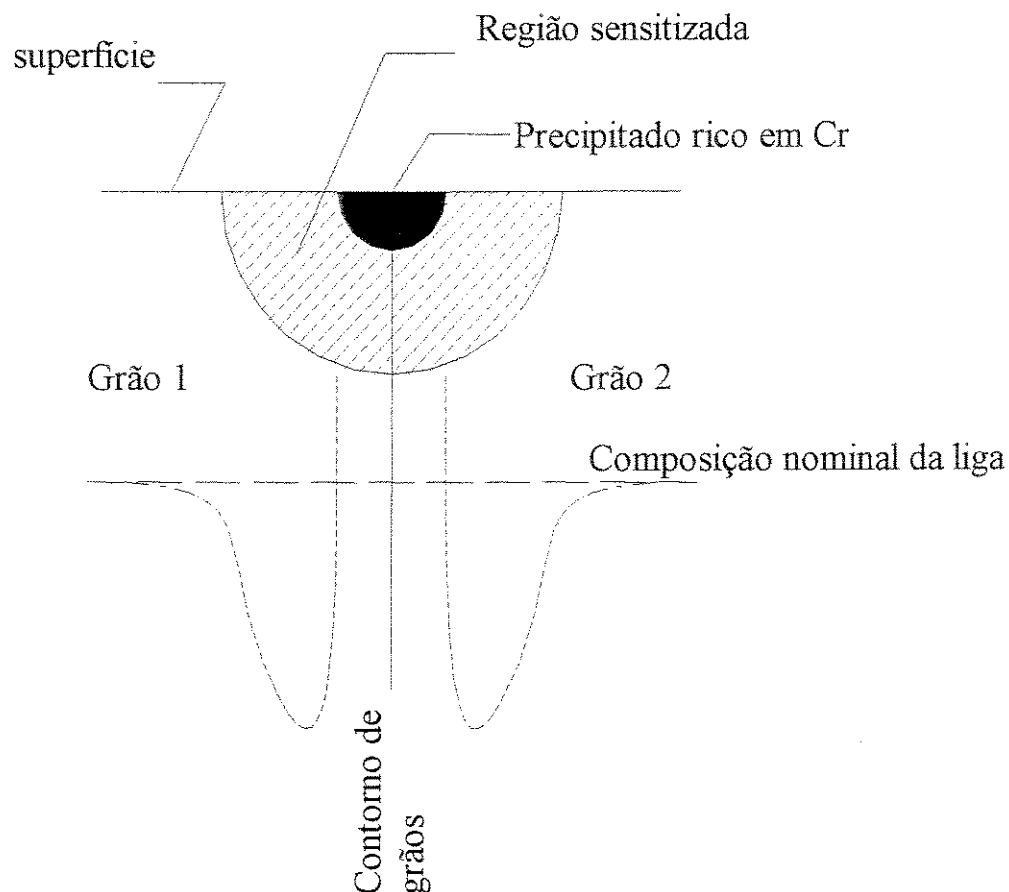


FIGURA 2.6 – Representação esquemática da precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grãos e perfil de concentração de Cr em áreas adjacentes.

A formação de carbonetos de Cr em contornos de grãos provoca redução na concentração do elemento em regiões adjacentes, para concentrações inferiores 15%, seus efeitos benéficos na resistência à corrosão deixam de ser experimentados e as regiões empobrecidas serão facilmente dissolvidas em meios agressivos.

Dada a susceptibilidade de aços inoxidáveis à corrosão intergranular, técnicas têm sido desenvolvidas com o intuito de reduzir tal susceptibilidade e garantir a integridade de componentes destes aços por períodos mais longos.

Refusão Superficial a Laser (RSL) do aço AISI 321 comprovou ser um método promissor na melhoria da resistência à corrosão intergranular. **PAN (1998)** associou o ganho à remoção e ou

redistribuição de carbonetos precipitados durante o envelhecimento. O tratamento RSL ainda promoveu o surgimento de uma rede de ferrita- δ que, interrompendo a interligação direta entre os grãos austeníticos, também contribuiu para a acentuada melhoria na resistência à corrosão intergranular do aço austenítico AISI 321, segundo o autor.

GOODWIN (1987) estudou a corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304L em duas distintas situações: - 1) solubilizado e 2) tratado em 1375 °C para produzir uma estrutura dupla contendo 14 % de ferrita- δ . Ambos materiais foram posteriormente sensibilizados em 700°C durante diferentes tempos. Carbonetos de cromo foram encontrados preferencialmente na interface austenita-ferrita- δ no aço com microestrutura bifásica e em contornos de grãos no aço solubilizado. Os resultados de testes de corrosão mostraram que: - 1) para o aço solubilizado houve um aumento contínuo da susceptibilidade à corrosão intergranular seguido de uma sensível redução com o aumento do tempo de sensitização; 2) já na amostra com estrutura bifásica, houve oscilação do comportamento para os diferentes tempos de sensitização; 3) a amostra solubilizada apresentou o maior corrente elétrica de reativação, indicando uma maior área sensibilizada decorrente do tratamento térmico. O aço com estrutura bifásica apresentou, portanto, maior resistência a corrosão intergranular.

Segundo o autor, há uma real indicação que os resultados foram influenciados pela natureza diferenciada dos contornos (γ - γ no aço solubilizado e γ - δ no aço bifásico), onde ocorrem precipitações de carbonetos. Em relação as amostras mantidas durante longos períodos de tratamento, a menor susceptibilidade à corrosão intergranular foi creditada à redifusão de Cr para as regiões anteriormente empobrecidas com a precipitação dos carbonetos.

Investigação semelhante a de Goodwin foi realizada por **LOPEZ (1997)** estudando a sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos e bifásicos; o autor chegou a conclusão, no entanto, que o aço inoxidável austenítico é mais resistente à corrosão intergranular que o aço com estrutura bifásica.

Resultados obtidos por **LOPEZ (1997)** parece contradizer **GOODWIN (1987)** em relação a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austenítico e duplex. Para Lopez

os aços austeníticos são mais resistente ao ataque intergranular que os duplex. Conclusão definitiva deve ser tomada com muito cuidado, pois, algumas ressalvas referente aos experimentos realizados por ambos autores devem ser consideradas, ou seja: - a) diferença de temperatura de sensitização; b) composição da liga. Lopez, fez uso dos aços AISI 317L (austenítico) e UNS S31803 (duplex), enquanto que Goodwin do AISI 304L; c) composição da solução de polarização de reativação.

Resultados tão distintos apontam para a necessidade de cuidado na análise do comportamento à corrosão de aços inoxidáveis, dada sua susceptibilidade a condições de sensitização, composição, entre outros.

b) Corrosão por *pits*

Corrosão por Pits, também de efeito localizado, é comum em ligas metálicas que sofrem passivação em meios contendo íons halógenos como Cl^- e Br^- . Estes elementos se infiltram facilmente no filme passivo em determinados locais da microestrutura como em contornos de grãos, interfaces entre fases, inclusões, entre outros. Esses locais se tornam vulneráveis e sofrem dissolução em potenciais elétricos mais elevados.

A corrosão por *pits*, apesar de produzir baixíssima perda de massa do material, é considerada extremamente nociva. Seu caracter penetrativo pode perfurar o material em pouco tempo e provocar falhas indesejáveis.

Segundo **SATO (1995)** a corrosão por *pits* pode ocorrer por: - dissolução em valores de potenciais mais elevados gerando *pits* de geometria circular; e dissolução ativa em valores de potenciais menos elevados, gerando *pits* com geometria irregular.

A dissolução em potenciais passivos pode ser assim descrita: - a partir de determinado potencial anódico passivo, *pits* embrionários se estabilizam, desde que as concentrações de cloretos metálicos em seus interiores estejam acima de um valor mínimo necessário; mantidas essas condições, a corrosão do metal prossegue provocando perda de massa do material.

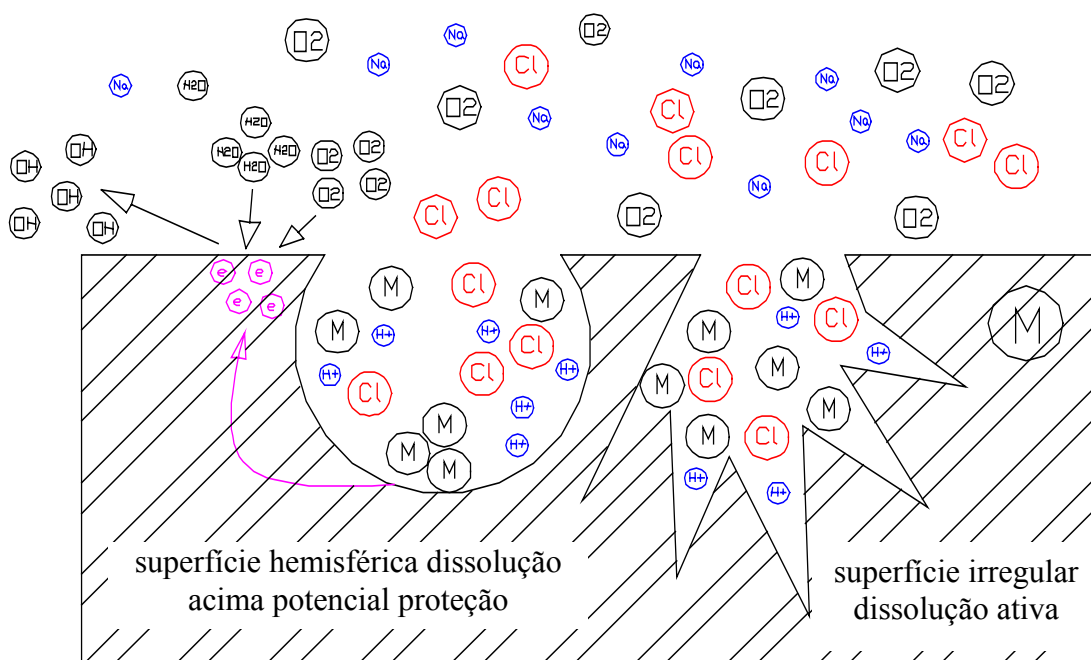


FIGURA 2.7 – Representação esquemática do mecanismo de corrosão por *pits* em solução aerada de cloreto de sódio. Reações de dissolução e de redução.



Devido à falta de reposição, em pouco tempo ocorre escassez de O_2 e acúmulo de íons positivos metálicos no interior das cavidades formadas. A partir deste estágio, a reação de redução de oxigênio ocorre somente externamente à superfície do *pit*. Para contrabalançar o acúmulo de cargas positivas ocorre migração de íons Cl^{-} para esses locais. Com a concentração elevada de cloreto metálico no interior dos *pits*, é possível a formação de íons de hidrogênio por hidrólise, o que torna a solução interna ao *pit* ainda mais agressiva. Esse processo é de efeito acumulativo ou autocatalítico.

O conhecimento os fatores determinantes na corrosão por *pits* possibilita o desenvolvimento de procedimentos para minimizar seus efeitos. É de consenso entre os pesquisadores que a interface ferrita-austenita em aços inoxidáveis bifásicos é uma região

propícia para nucleação e crescimento de *pits*, no entanto há divergência quanto peculiaridades destes locais, que determinam uma menor suscetibilidade a formação de *pits*.

TOMASHOV (1964), por exemplo, sugeriu que na formação de interfaces ferrita-austenita durante a solidificação ocorre depreciação local de Cr, estabelecendo um gradiente composicional deste elemento na interface. O Cr, assim como o Si e Mo, quando em solução sólida aumentam a resistência à corrosão por *pits* do material; portanto, sendo regiões de reduzidas concentrações desses elementos, as interfaces se tornariam susceptíveis à corrosão por *pits*.

MANNING (1980), por outro lado, trabalhando com o aço AISI 304, constatou que o surgimento de *pits* em interfaces de ferrita-austenita não necessariamente está vinculada a um gradiente de concentração ou empobrecimento local do elemento Cr. O autor chegou a esta conclusão analisando amostras do aço AISI 304 aquecidas a 1395°C e depois de algum tempo resfriadas rapidamente em água, o que permitiu uma intensa transformação de ferrita para austenita pelo mecanismo de Widmanstätten. O perfil de concentração de Cr medido através da interface mostrou uma variação percentual de apenas 1,5% entre valores máximo e mínimo. No entanto, após ensaios de corrosão, *pits* foram encontrados nessas interfaces.

O surgimento de *pits* na interface ferrita-austenita é explicado por **MANNING (1980)** seguindo explicações prévias de **STREICHER (1956)**. Segundo o autor, interfaces são propícias à nucleação de *pits* por sua própria natureza: a imperfeição cristalina dessas regiões torna-as, naturalmente, locais para a segregação de impurezas, precipitação de novas fases e absorção de elementos. A heterogeneidade desta região é refletida na composição química e de estrutura cristalina do filme protetivo, tornando-o vulnerável ao ataque localizado.

PALUMBO (1990) estudou a corrosão localizada por *pits* em interfaces formadas por grãos adjacentes de amostras policristalinas de Ni puro, com o objetivo de analisar o efeito da estrutura interfacial - CSL (*Coincidence Site Lattice*). Palumbo observou que, interfaces com reduzidos valores de Σ (CSL), apresenta maior resistência à iniciação de corrosão por *pits* devido à sua maior estabilidade termodinâmica.

crescimento de *pits*, no entanto há divergência quanto peculiaridades destes locais, que determinam uma menor suscetibilidade a formação de *pits*.

TOMASHOV (1964), por exemplo, sugeriu que na formação de interfaces ferrita-austenita durante a solidificação ocorre depreciação local de Cr, estabelecendo um gradiente composicional deste elemento na interface. O Cr, assim como o Si e Mo, quando em solução sólida aumentam a resistência à corrosão por *pits* do material; portanto, sendo regiões de reduzidas concentrações desses elementos, as interfaces se tornariam susceptíveis à corrosão por *pits*.

MANNING (1980), por outro lado, trabalhando com o aço AISI 304, constatou que o surgimento de *pits* em interfaces de ferrita-austenita não necessariamente está vinculada a um gradiente de concentração ou empobrecimento local do elemento Cr. O autor chegou a esta conclusão analisando amostras do aço AISI 304 aquecidas a 1395°C e depois de algum tempo resfriadas rapidamente em água, o que permitiu uma intensa transformação de ferrita para austenita pelo mecanismo de Widmanstatten. O perfil de concentração de Cr medido através da interface mostrou uma variação percentual de apenas 1,5% entre valores máximo e mínimo. No entanto, após ensaios de corrosão, *pits* foram encontrados nessas interfaces.

O surgimento de *pits* na interface ferrita-austenita é explicado por **MANNING (1980)** seguindo explicações prévias de **STREICHER (1956)**. Segundo o autor, interfaces são propícias à nucleação de *pits* por sua própria natureza: a imperfeição cristalina dessas regiões torna-as, naturalmente, locais para a segregação de impurezas, precipitação de novas fases e absorção de elementos. A heterogeneidade desta região é refletida na composição química e de estrutura cristalina do filme protetivo, tornando-o vulnerável ao ataque localizado.

PALUMBO (1990) estudou a corrosão localizada por *pits* em interfaces formadas por grãos adjacentes de amostras policristalinas de Ni puro, com o objetivo de analisar o efeito da estrutura interfacial - CSL ("*Coincidence Site Lattice*"). Palumbo observou que, interfaces com reduzidos valores de Σ (CSL), apresenta maior resistência à iniciação de corrosão por *pits* devido à sua maior estabilidade termodinâmica.

CONDE (2000) pode comprovar uma maior resistência por *pits* do aço AISI 304 após tratamento superficial por refusão a LASER. A melhoria observada depende da velocidade de refusão superficial da composição química da liga. Para uma refusão superficial realizada com 20 mm/s o aço AISI 304 apresentou um aumento no potencial de início de *pits* no mínimo de 500 mV/SCE, já para o aço AISI 310, os resultados não foram tão satisfatórios. A melhoria na resistência por *pits* no aço AISI 304 foi associada à minimização e ou redistribuição de inclusões como sulfetos e a ausência de microporosidades, produzidos pelo processo de refusão superficial a LASER. O processo promove homogeneidade microestrutural, aumentando a resistência a susceptibilidade à corrosão por *pits* dos aços.

GILL (1988) constatou uma redução na resistência à corrosão por *pits* em solução ácida com cloretos, da zona fundida do cordão de solda produzido por arco submerso, do aço AISI 316. O efeito foi mais pronunciado para crescentes insumos de calor e, portanto, menores taxas de resfriamento. Segundo Gill, dois fatos foram determinantes para os resultados: 1) resfriamentos lentos proporcionam enriquecimento de Cr e Mo para a ferrita- δ ; 2) o aparecimento de precipitados em contornos de grãos. Ambos eventos foram responsáveis pelo aumento da susceptibilidade à corrosão por *pits* do material. Cr e Mo em excesso, comprovadamente, aumentam a resistência do filme passivo ao ataque por *pits*. Assim, tanto a matriz austenítica como as regiões adjacentes aos precipitados foram empobrecidas de tais elementos e, portanto, ficaram mais vulneráveis à dissolução.

Gill observou também uma abrupta redução da resistência à corrosão por *pits* após tratamento térmico de alívio de tensão dos cordões de solda. O autor sugere que o aumento da susceptibilidade deve estar associado à redução de Cr na matriz austenítica devido à precipitação de fase- σ ocorrida com o tratamento térmico.

RAJA (1995) estudou a dissolução por *pits* do cordão de solda e do metal base do aço inoxidável tipo 17-4 PH. Constatou que as presenças de ferrita- δ , precipitados de fases secundárias e inclusões afetaram significativamente a resistência à corrosão por *pits* do aço, sendo interfaces entre a ferrita- δ e a matriz locais de nucleação de *pits*, que cresceram preferencial para o interior da austenita. O autor atribuiu este comportamento ao empobrecimento de elementos de

liga na matriz, à semelhança das explicações de Gill apresentadas anteriormente. O autor mostrou ainda uma sensível melhora na resistência a dissolução por *pits* do aço submetido à sensitização, por redução da quantidade de ferrita na microestrutura.

A variação na concentração de determinados elementos afeta o comportamento à corrosão por *pits* de aços inoxidáveis. O Si, elemento ferritizante, ou seja, induz a estabilidade da ferrita, comprovadamente, interfere na resistência à corrosão por *pits* quando adicionado em aços austeníticos. No entanto, resultados obtidos com adição de Si em aços austeníticos não mostram uma relação direta entre o teor de Si e resistência à corrosão por *pits* mas sim com a quantidade de ferrita- δ presente na estrutura que por sua vez depende do teor de Si.

Por exemplo, adições de Si que resultem em quantidades de ferrita- δ inferiores a 15 % promoveu um aumento na susceptibilidade à corrosão, enquanto maiores teores de Si em solução foi observada a elevação do potencial elétrico de início dos *pits*, diminuindo a susceptibilidade a este tipo de corrosão.

LOMBARDI (1997) também avaliou a influência do Si no aço AISI 304 na corrosão por *pits*. Observou que o aumento de Si até 4,73 % provocou um aumento de até 67% no conteúdo de ferrita- δ na microestrutura após subseqüentes tratamentos térmicos, o que proporcionou o deslocamento substancial do potencial de corrosão de *pits* para maiores valores, entre 600 e 1500 mV. Segundo Lombardi, o aumento da resistência observado se deve à formação de filmes passivos mais consistentes sobre a ferrita- δ , em presença de quantidades adequadas de Si.

Resultados semelhantes obteve **WILDE (1986)** estudando a adição de Si no aço inoxidável tipo 18-8. O autor observou significativo aumento do valor do potencial de início de corrosão por *pits* em aços com elevados teores de Si.

DAVIES (1989) estudou o efeito de determinados elementos de liga na corrosão por *pits* do aço inoxidável ferrítico contendo 18 % Cr. Dois tipos de ensaios foram realizados: - polarização anódica em solução de NaCl e por imersão em FeCl₃. As principais conclusões em relação a cada elemento de liga considerado foram: V tem efeito benéfico, elevando o potencial de *pits* em

solução de NaCl, porém, no teste por imersão em FeCl₃ seu efeito foi nocivo; Ti e Nb se mostraram altamente benéficos principalmente em temperaturas de ensaio entre 59 e 81°C; Ni foi benéfico na redução de perda de massa em FeCl₃, mas apresentou efeito variável no potencial de *pits*, Si e Mo foram sempre benéficos na resistência por *pits*.

c) Corrosão galvânica ou seletiva

Corrosão galvânica ou seletiva é um tipo de corrosão comum em aços polifásicos. O processo de dissolução do material se dá devido à dissimilaridade entre os microconstituintes do material. Como visto anteriormente, metais e ligas, quando inseridos em meios oxidantes, desenvolvem uma força eletromotriz como consequência da formação de dupla camada de cargas elétricas na interface sólido-solução oxidante. Assim, microestruturas dissimilares conectados eletricamente produzem um fluxo líquido de corrente elétrica. A fase ou microconstituente que apresentar maior potencial elétrico ou positivo se torna a região catódica e a que apresentar menor potencial se torna região anódica na célula de corrosão. Nas regiões anódicas predominam as reações de oxidação ou dissolução metálica, enquanto que nas regiões catódicas as superfícies são preservadas e predominam as reações de redução.

Visto que sobre a superfície do material em contato com o meio agressivo se formam regiões anódicas e catódicas, em se tratando de corrosão galvânica, é necessário considerar a relação dessas áreas na cinética de dissolução. STERN (1958) desenvolveu um modelo relacionando tais áreas à cinética de corrosão; as equações obtidas são apresentadas em 2.9 e 2.10:

$$E_{corrosão} = E_c - \beta_c \log \frac{I_{corrosão}}{A_c \times I_{oc}} \quad (2.9)$$

$$E_{corrosão} = E_a - \beta_a \log \frac{I_{corrosão}}{A_a \times I_{oa}} \quad (2.10)$$

onde:

A_a = área superficial anódica;

A_c = área superficial catódica;

I_{oa} e I_{oc} = densidade de corrente através da interface sólido-solução, sem polarização, das reações anódica e catódica respectivamente;

$I_{corrosão}$ = corrente elétrica de corrosão;

$E_{corrosão}$ = potencial elétrico de corrosão

E_a e E_c = potencial elétrico de equilíbrio dos eletrodos anodo e catodo respectivamente.

Estas equações podem ser rearranjadas na equação 2.11:

$$\text{Log}(I_{corrosão}) = \frac{\phi_c - \phi_a}{\beta_c - \beta_a} + \frac{\beta_a}{\beta_c + \beta_a} \text{Log}(1 - A_c)I_{oa} + \frac{\beta_c}{\beta_c + \beta_a} \text{Log}(A_c)I_{oc} \quad (2.11)$$

Como pode ser observado, a corrente de corrosão depende da área catódica na microestrutura. O valor máximo de corrente ocorre quando a área catódica for equivalente à relação $\beta_c / (\beta_c + \beta_a)$. Dessa forma, é possível intensificar a polarização de um determinado eletrodo simplesmente variando a relação entre as áreas anódica e catódica. Por exemplo, para um aço bifásico (austenita-ferrita), onde a ferrita é mais resistente (regiões catódicas) ao ataque, uma elevação de sua proporção na microestrutura provocaria um imediato aumento da dissolução da austenita.

Outro parâmetro importante na cinética de dissolução anódica é a resistência interna da célula de corrosão, constituída da resistência de polarização e ôhmica. A primeira está relacionada com o trabalho necessário para a transferência de elétrons através do campo elétrico na interface eletrodo-solução. A segunda está relacionada às resistências naturais impostas ao fluxo de cargas elétricas tanto na solução eletrolítica como no eletrodo.

A resistividade do eletrólito e a geometria das áreas anódica e catódica influenciam decisivamente na resistência interna da célula de corrosão. A geometria, por sua vez, depende das formas dessas áreas e das distâncias entre elas. Como as áreas anódicas e catódicas podem sofrer variações em distâncias e em formas (equiaxial, placas alongadas), mudanças na resistência interna da célula de corrosão são esperadas. Assim, tratamentos térmicos que possibilitam variação na morfologia dos constituintes de um aço podem, por si só, provocar variação na taxa de corrosão do material.

Aços inoxidáveis bifásicos (ferrita-austenita) são conhecidos por terem boas propriedades mecânicas e a resistência à corrosão em meios ácidos. Atualmente, aços inoxidáveis estão sendo substituídos por esses aços em muitas situações dentro da indústria, mas sua constituição bifásica sujeita-o à corrosão galvânica.

Estudos comprovam a natureza galvânica na corrosão dos aços inoxidáveis bifásico. Em solução de ácido sulfúrico, por exemplo, foi constatado o caráter seletivo da corrosão. Em potenciais elétricos abaixo do potencial de passivação, a ferrita se mostrou quase sempre menos resistente que a austenita e, por isso, sofreu dissolução contínua. Para potenciais elétricos acima do potencial de passivação o inverso foi observado, com a corrosão sendo mais pronunciada na austenita. Também foi constatado que no potencial de corrosão a dissolução seletiva depende muito da concentração da solução. Em determinadas situações houve um ataque preferencial da ferrita com proteção efetiva da austenita, mas em outras, onde a austenita apresentou menor resistência, se observou um ataque mais uniforme de toda a estrutura.

SYMNIOTIS (1995) submeteu o aço inoxidável bifásico UNS S31803 laminado a quente a potenciais elétricos dentro da região ativa-passiva da curva de polarização. Observou que a densidade de corrente elétrica sofreu oscilações durante o período de ensaio. Analisando a microestrutura resultante, foi possível associar o aspecto da curva de densidade de corrente elétrica com o caráter da dissolução. A austenita, menos resistente que a ferrita sofreu intensa corrosão, dando origem a pequenas cavidades na superfície do material nos primeiros estágios do ensaio. Com o tempo, a ferrita também começou a se dissolver juntamente com a austenita, período no qual se obteve o pico de densidade de corrente. Com o desaparecimento das protuberâncias iniciais de ferrita, a densidade de corrente elétrica sofreu uma redução. A oscilação da corrente elétrica se deu devido à variação na composição da solução interna às cavidades formadas nos primeiros estágios da dissolução. A concentração de íons metálicos propiciou uma intensificação na taxa de corrosão de ambas as fases. O autor também explicou a elevação da corrente elétrica com base na área superficial da ferrita: - o aumento da superfície catódica propiciou maior taxa de reação catódica, intensificando assim a dissolução da austenita.

Outro resultado relevante observado pelo autor está relacionado com a textura do material. Ensaio de corrosão foram realizados na superfície paralela e na seção transversal à direção de laminação de chapas. As curvas de densidade de corrente de ambas foram completamente diferentes. A superfície paralela à direção de laminação quase não apresentou oscilações na densidade de corrente, sendo o valor máximo da ordem de 40 mA/cm²; ao contrário, na seção transversal foram registrados valores próximos a 100 mA/cm².

O mesmo autor em outro trabalho (SYMNIOTIS, 1990) utilizando um aço bifásico do tipo SAF2205 avaliou o efeito da variação da área catódica na intensidade da sua corrente de dissolução. Constatou que a interação entre a austenita e a ferrita acelerou a taxa de corrosão da liga, pois, as taxas de corrosão das fases separadas foram significativamente inferiores. A austenita, nas condições de ensaio, foi mais resistente ao ataque e, por isso, constituiu regiões catódicas nas células de corrosão formadas. Aquecendo amostras do aço SAF2205 a 1050°C durante 5 min e resfriando-as rapidamente, Symniotis alterou a quantidade de austenita na microestrutura de 50% para 8%, o que provocou uma redução de 30% na taxa de corrosão do material.

Capítulo 3

Modificações microestruturais no aço AISI 304 por efeito de tratamentos para a tixofundição

3.1. Objetivos

Este capítulo apresenta a primeira etapa do trabalho, qual seja, o estudo das modificações microestruturais do aço inoxidável austenítico AISI 304 durante o aquecimento até temperaturas semi-sólidas de tixofundição e no resfriamento da pasta tixofundida até a temperatura ambiente. A tixofundição de ligas ferrosas, em particular de aços inoxidáveis, é ainda pouco explorada devida às elevadas temperaturas envolvidas. No entanto, tendo em vista as potencialidades da aplicação da tecnologia de semi-sólidos para estes tipos de ligas, a sua exploração merece atenção e desenvolvimento.

O tratamento térmico requerido para a tixofundição pode promover significativas modificações estruturais no aço e o conhecimento de tais modificações é fundamental tanto para a compreensão e controle do processo de tixofundição como para a análise da possibilidade de aplicação de pastas tixotrópicas desta classe de materiais em processos de tixoconformação.

3.2 Caracterização da matéria prima

3.2.1 Composição química

Barras cilíndricas de diâmetro $\varnothing = 12,5$ cm do aço inoxidável austenítico AISI 304 foram adquiridas no mercado, no estado laminado + recozido. Foram retiradas, aleatoriamente, amostras para a determinação da composição química do material. Para a quantificação dos elementos de liga foram utilizadas duas diferentes técnicas: - analisador comercial do fabricante LECO, para

detectar elementos leves como carbono e enxofre; - espectrometria de fluorescência de raios-X com um equipamento Philips, para detectar os demais elementos químicos.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.1. Informações adicionais como diâmetro atômico e tipo de solução sólida estão presentes na mesma tabela para cada elemento de liga que compõe o aço estudado. É fornecida também, entre parênteses, a indicação da tendência de influência de cada elemento de liga na estabilização da austenita (A) ou da ferrita (F). Pode-se observar que o aço estudado apresenta três elementos ferritizantes (Cr, Mo e Si) e três austenitizantes (Ni, Mn e C).

Comparando a composição química apresentada na Tabela 3.1 com a prevista na norma AISI, é possível identificar a classe do aço utilizado como austenítico, tipo 304 da série 300.

TABELA 3.1 – Composição química do aço inoxidável AISI 304 utilizado nos experimentos

Elemento de liga	% Peso	Diâmetro atômico Å	Solução sólida
Fe	resto	1,66	-
C (A)	0,05	0,40	Intersticial
Mn (A)	1,56-1,58	1,82	substitucional
Si (F)	0,44-0,45	0,82	"
P	0,023	0,60	"
Cr (F)	18,1-18,0	1,28	"
Ni (A)	8,05-10,0	1,56	"
Mo (F)	0,40-0,43	1,36	"

3.2.2 Análise térmica diferencial

Para a determinação das temperaturas *solidus* e *liquidus* da liga estudada, foram efetuadas análises térmicas diferenciais. Amostras do aço AISI 304 foram fundidas e resfriadas em um analisador térmico diferencial padrão com atmosfera de argônio, à pressão ambiente. Uma taxa de variação de temperatura de 10°C/min foi utilizada por ser julgada adequada ao compromisso de resolução e sensibilidade na detecção dos picos de transformações.

A Figura 3.1 apresenta as curvas térmicas diferenciais típicas de aquecimento e resfriamento para o aço AISI 304. Como pode ser observada, a curva de resfriamento (vermelha) apresenta dois picos exotérmicos relativamente separados, identificando a ocorrência de duas

transformações microestruturais no intervalo considerado. Já na curva de aquecimento (verde) esses picos não se apresentam claramente, dificultando a sua identificação.

Pode-se observar também que há um certo deslocamento entre as curvas de aquecimento e resfriamento, fazendo com que as temperaturas de início e final de transformações não coincidam; a curva de aquecimento apresenta temperaturas de transformações maiores que as observadas no resfriamento. Este deslocamento entre as curvas de aquecimento e resfriamento se deve, provavelmente, à resistência térmica adicional à transferência de calor no aquecimento devida à presença de ar entre amostra e o cadinho de fundição, antes da fusão do material. Após a fusão, o melhor contato metal/molde torna a transferência de calor mais eficiente, podendo resultar nos diferentes valores de temperaturas observados.

Considerando as temperaturas 1379 ou 1396°C e 1432 ou 1461°C das curvas obtidas como sendo as respectivas temperaturas *solidus* e *liquidus* para o aço AISI 304, é possível notar uma certa discrepância, quando comparadas com as temperaturas normalmente encontradas na literatura. Segundo **JERKONTORET (1977)** as temperaturas *solidus* e *liquidus* do aço AISI 304 de composição similar ao aço em estudo, são 1405 e 1452°C, respectivamente.

Neste trabalho foram utilizadas várias temperaturas de tratamento, cuja faixa de variação se estendeu além dos limites estabelecidos nas curvas da Figura 3.1. Abaixo de 1300°C não foram encontradas mudanças significativas na microestrutura, e na temperatura de 1420°C o aço já apresentou fase líquida. Diagramas de fases quaternários do tipo Fe-Cr-Ni-C indicam que abaixo de 1300°C são somente previstas precipitações de carbonetos no aço inoxidável AISI 304.

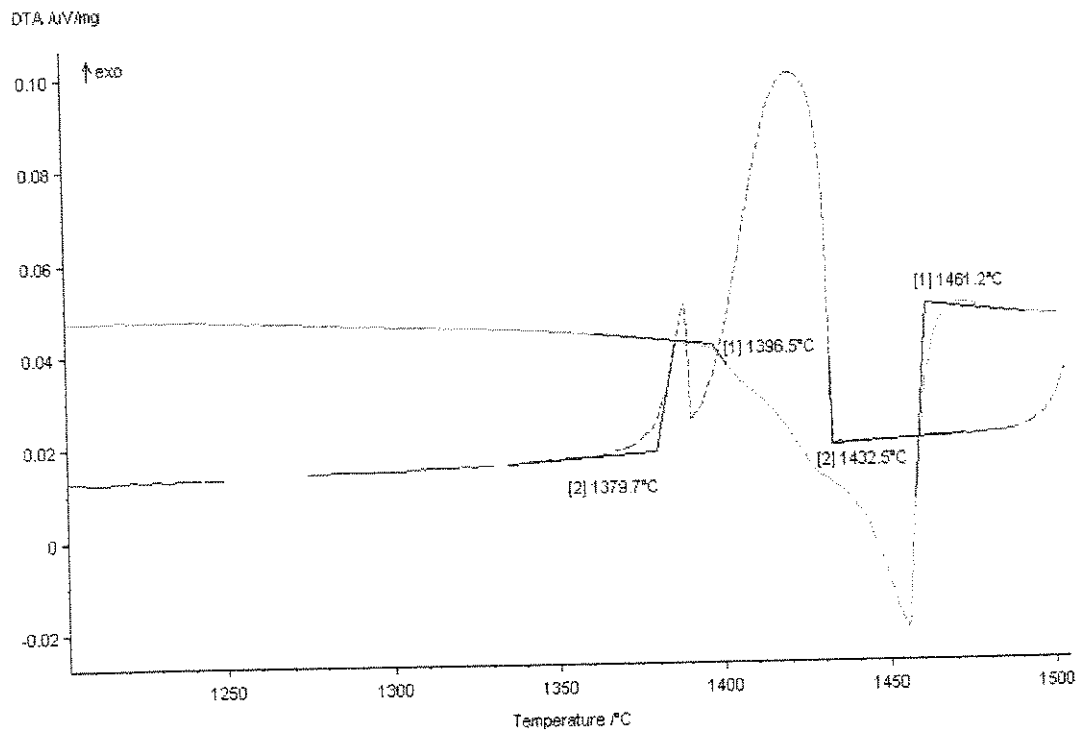


FIGURA 3.1 – Curvas térmicas diferenciais para o aço inoxidável AISI 304. Taxa de variação de temperatura de 10°C/min e atmosfera de argônio a pressão ambiente. Curva de aquecimento (verde) e resfriamento (vermelha).

3.2.3 Microestrutura do aço AISI 304 original

Amostras obtidas através de cortes paralelo e perpendicular ao eixo da barra cilíndrica foram lixadas com lixas de carboneto de silício até a grana 1200 e polidas com pasta de diamante entre 6 e 0,25 μm . Para revelar a microestrutura foram utilizados os seguintes ataques eletrolíticos:

- *Solução de ácido oxálico 10%, 6 Vcc, durante 30 s.* Este tipo de ataque revela a microestrutura geral do aço delineando contornos de grãos, maclas e bandas de deslizamento;
- *Solução de ácido nítrico HNO_3 10%, 2,5 Vcc, durante 120 s.* Este tipo de ataque revela somente contornos de grãos.

a) Microscopia ótica

A microestrutura do aço utilizado foi inicialmente analisada por microscopia ótica em banco metalográfico, com recursos de analisador de imagens e programas apropriados. Os resultados são apresentados na Figura 3.2.

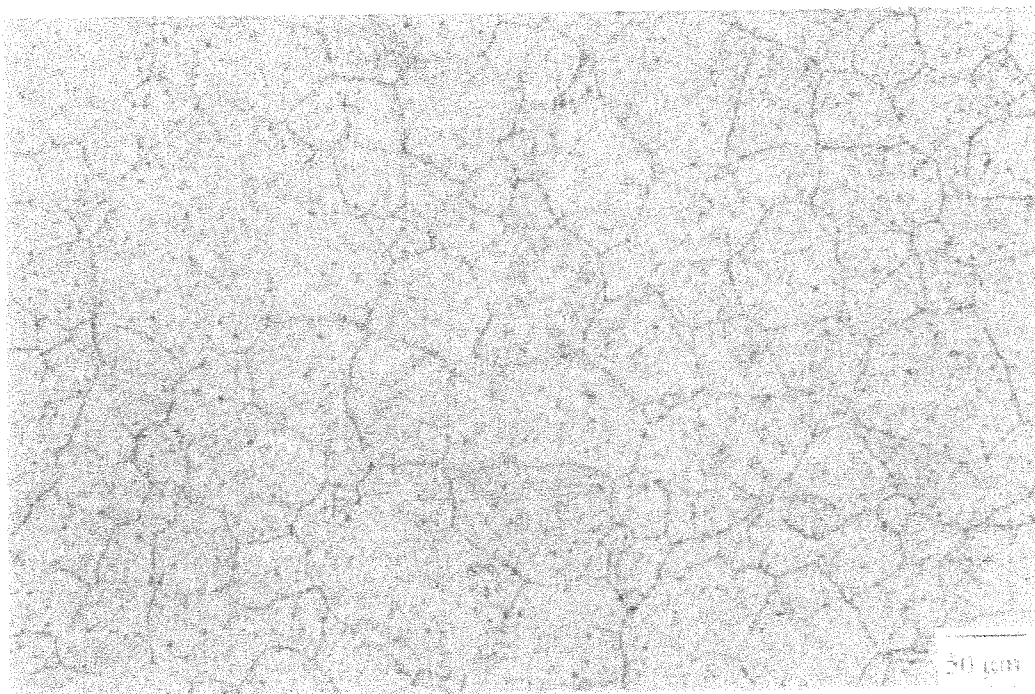
Pode-se observar que a microestrutura do aço AISI 304 é monofásica e constituída por grãos austeníticos poligonais no estado original. É possível observar também efeitos decorrentes do processo de conformação mecânica que ainda permanecem no aço: os grãos austeníticos estão discretamente alongados no sentido do eixo de laminação da barra. O diâmetro médio dos grãos austeníticos, medido com auxílio de analisador de imagens, é de $69 \pm 46 \mu\text{m}$.

Em geral os aços austeníticos são fornecidos com elevada resistência mecânica, alcançada por deformação plástica do material; estes aços são susceptíveis à transformação induzida por deformação plástica, quando parte da austenita se transforma em ferrita α' magnética. Tratamento térmico posterior à conformação mecânica pode eliminar a ferrita α' , ausente na microestrutura observada. A ausência de ferrita na microestrutura foi também comprovada pro difração de raios-X, conforme resultado apresentado em item que se segue.

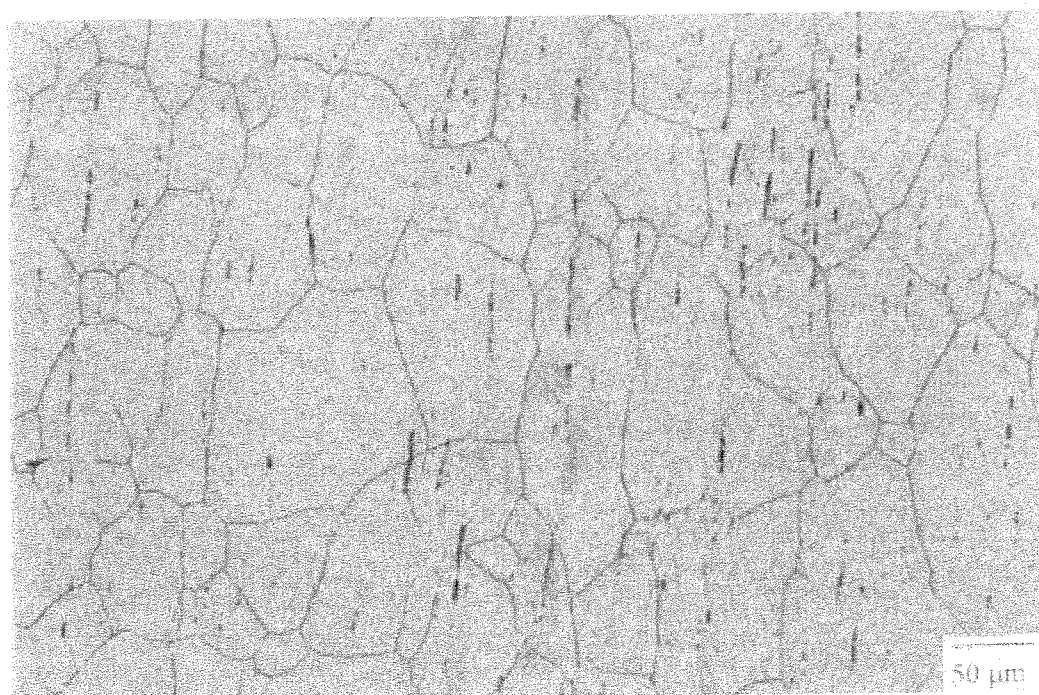
Com o tratamento térmico ocorre também recristalização do material, quando novos grãos substituem os anteriores deformados. O elevado desvio padrão obtido para o diâmetro médio de grão no aço original pode ser decorrente de uma recristalização não uniforme ou completa.

b) Difração de raios X

Foram realizadas medidas de difração de raios-X para auxiliar a caracterização microestrutural do aço empregado. A busca por picos de difração se estendeu entre $40 < 2\theta < 137^\circ$ e as curvas difratométricas foram obtidas utilizando equipamento convencional com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os resultados são apresentados na Figura 3.3.



(a)



(b)

FIGURA 3.2 – Microestrutura do aço AISI 304 na condição original após ataque eletrolítico com solução de ácido nítrico. (a) plano perpendicular e (b) paralelo ao eixo de laminação da barra cilíndrica.

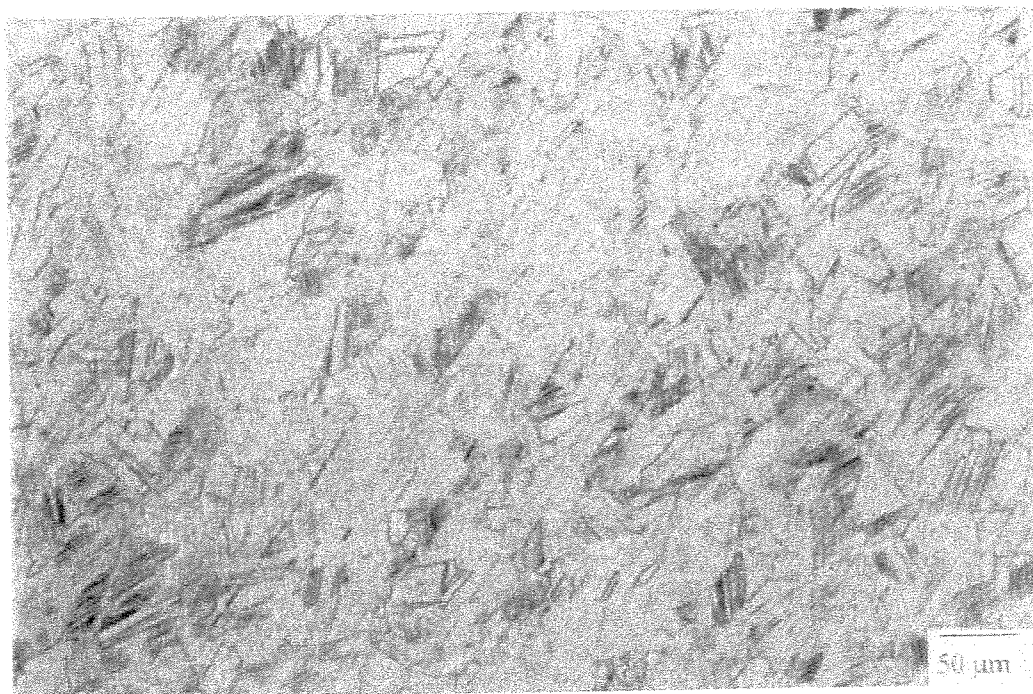
A microestrutura do aço original submetida a ataque com ácido oxálico é apresentada na Figura 3.3. Podem ser observados detalhes da microestrutura como maclas e bandas de deformação. Maclas são comuns em ligas metálicas com poucos sistemas de deslizamento e podem surgir também durante a recristalização do metal. Bandas de deformação são provenientes do processo de deslizamento não homogêneo do metal e são comuns em cristais de face centrada e corpo centrado. Restrições como contornos de grãos são preponderantes para o surgimento de bandas de deformação não homogêneas. Dessa forma, metais policristalinos são mais propensos à formação de bandas de deslizamento e qualquer tipo de restrição ao movimento dos planos compactos durante a deformação mecânica pode causar o seu surgimento.

A Figura 3.3(b) apresenta a curva difratométrica do aço original, juntamente com a curva teórica prevista para o mesmo tipo de aço, construída a partir de dados JCPDS-ICDD. Os ângulos de indexação dos picos de difração são apresentados na Tabela 3.2.

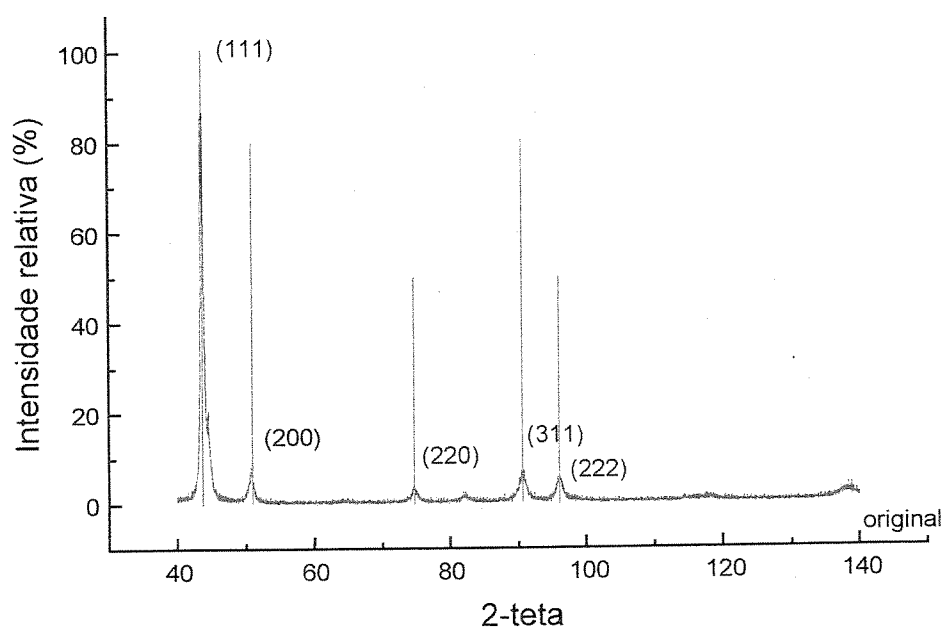
TABELA 3.2 – Ângulos e intensidade relativa (I%) teórica e experimental dos planos de difração para a austenita utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$.

Teórico (JCPDS)			Experimental		
Ângulo 2θ	Planos	I(%)	Ângulo 2θ	Plano	I(%)
43,7°	(111)	100	43,72	(111)	100
50,7°	(200)	80	50,82	(200)	~8
74,7°	(220)	50	74,84	(220)	~3
90,7°	(311)	80	90,68	(311)	~7
-	-	-	96,10	(222)	~6

A indexação dos picos difratados da amostra original confirma a sua microestrutura monofásica e constituída por austenita. A diferença entre as intensidades de difração dos planos cristalinos da amostra testada e de valores teóricos (obtidos em amostras pulverizadas, isto é, com orientação cristalina aleatória), indica a presença de textura na amostra do aço original, consequência dos tratamentos termomecânicos realizados durante o seu processo produtivo.



(a)



(b)

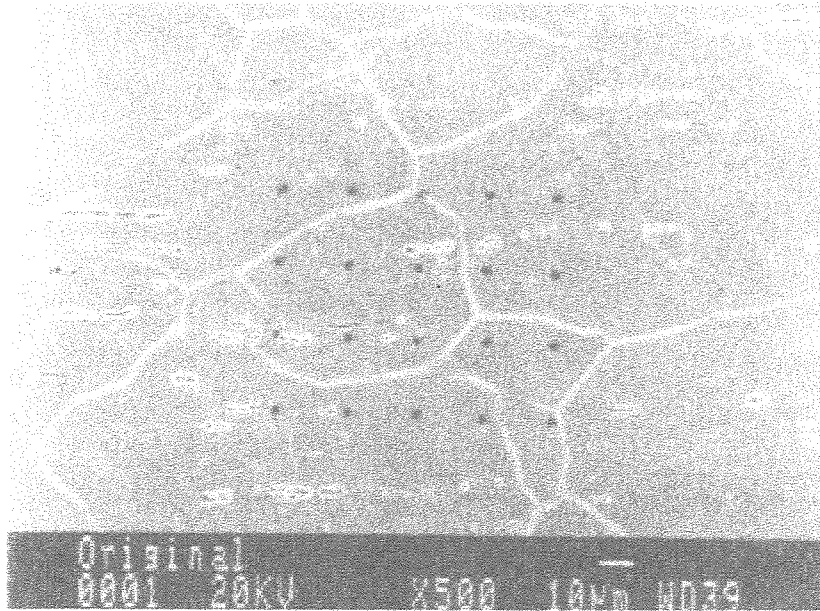
FIGURA 3.3 – Aço AISI 304 na condição original (a) microestrutura após ataque eletrolítico com ácido oxálico 10 %; (b) curva difratométrica da superfície paralela ao eixo de laminação da barra. Radiação $\text{CuK}\alpha$ (em azul: teórica; em vermelho: obtida experimentalmente)

c) Microscopia eletrônica de varredura

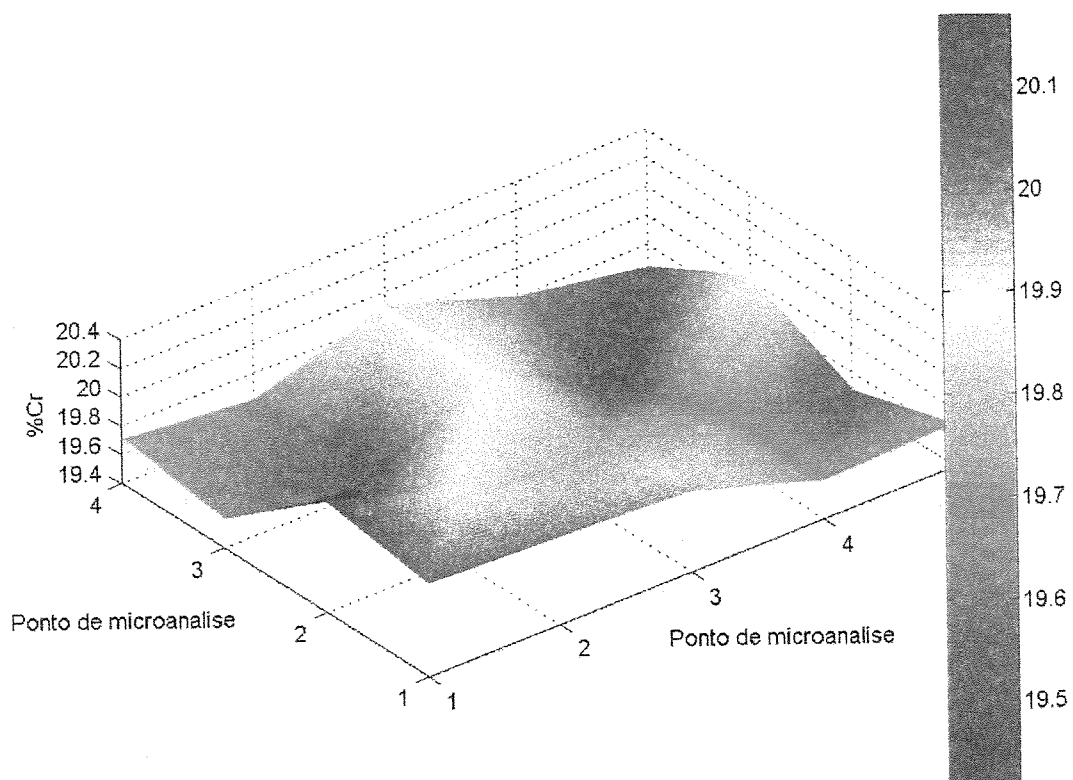
A distribuição dos elementos de liga na microestrutura do aço original foi obtida por microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizado um microscópio eletrônico modelo JEOL acoplado a um analisador de espectro por energia dispersiva. O microscópio operou com uma tensão de 20 KV. Foram escolhidos vinte pontos de microanálise sobre a microestrutura do aço. Os pontos foram dispostos em linhas e colunas conforme indicado na Figura 3.4(a). Linhas e colunas foram separadas a cada 20µm. Os resultados são apresentados na Figura 3.4. Pode-se observar uma distribuição relativamente homogênea para todos elementos de liga. Foi calculado para cada elemento de liga um índice de segregação, de acordo com a equação 3.1.

$$\text{índice de segregação} = \frac{\sum_n |\%E(i) - E(i)\text{média}|}{n} \quad (3.1)$$

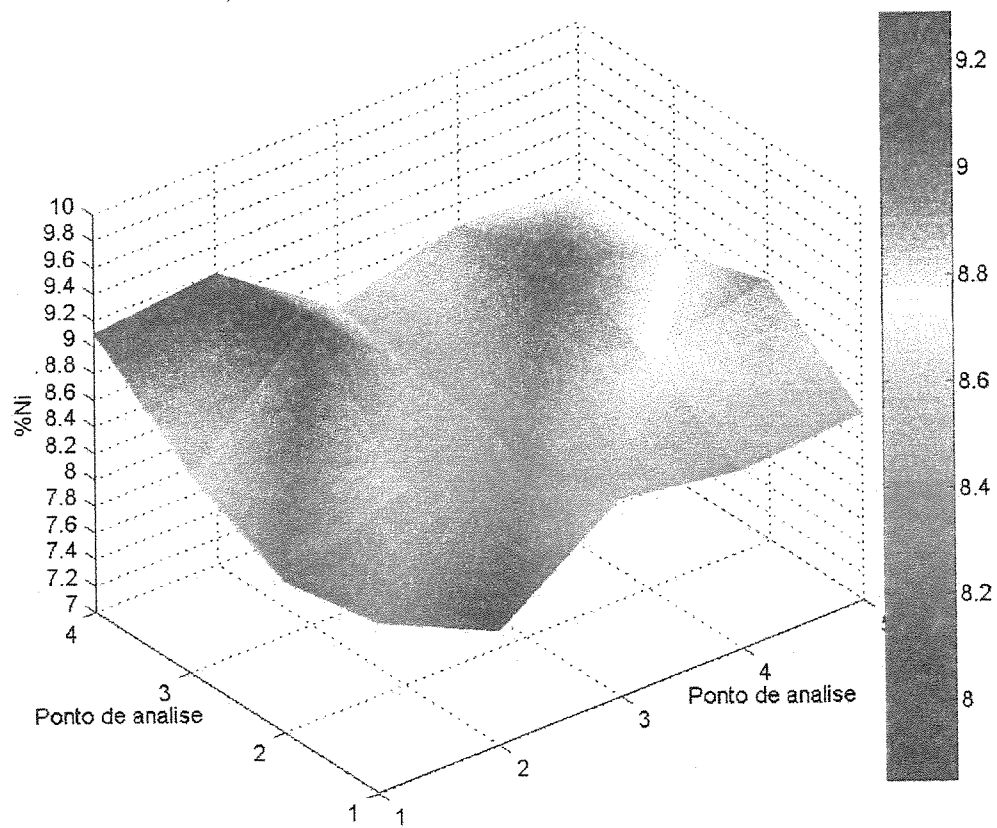
Onde, $E(i)$ = elementos de liga (i); $E(i)\text{média}$ = valor médio do elemento de liga (i); n = número de microanálise. Os resultados são apresentados na Tabela 3.3, para uma média de quatro linhas com cinco pontos de análise cada



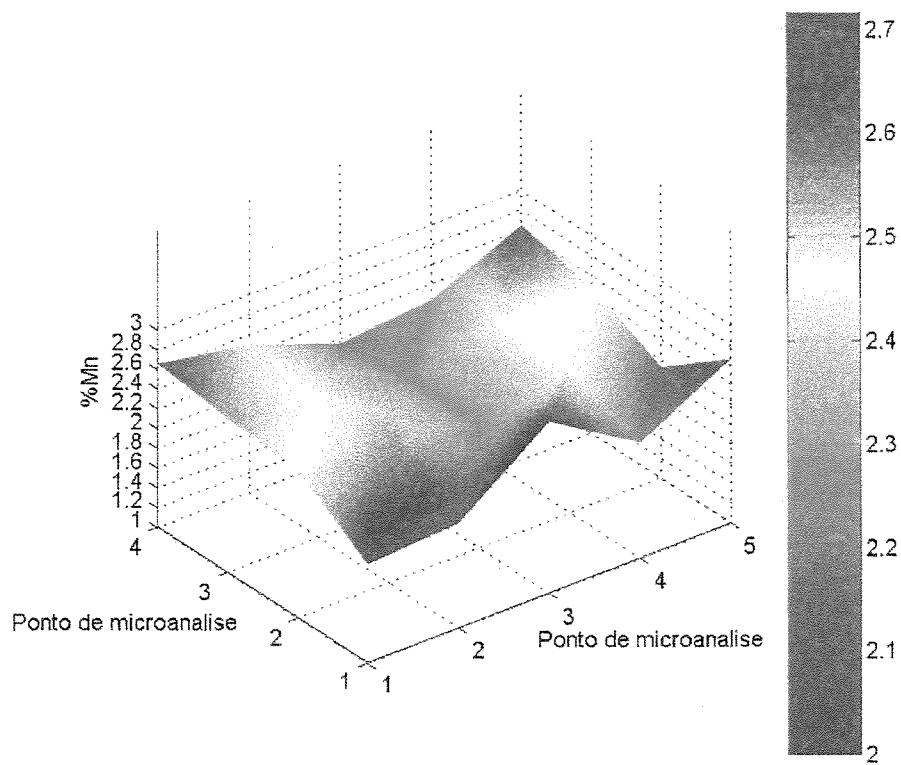
a)



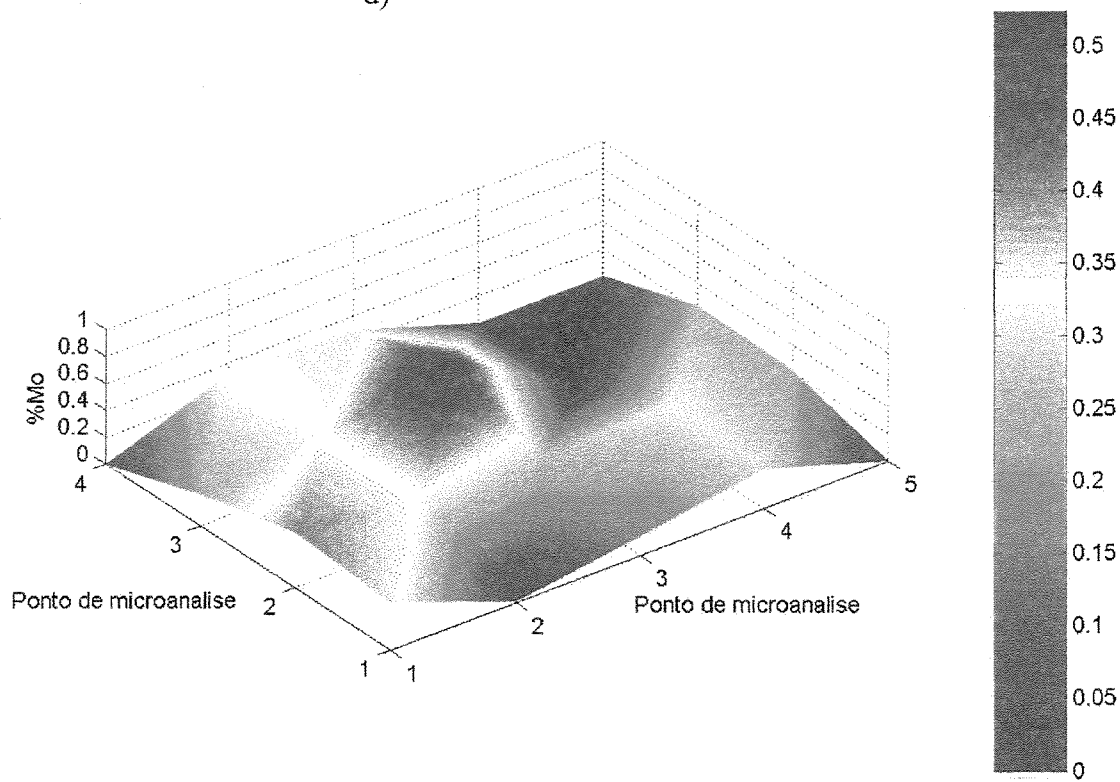
b)



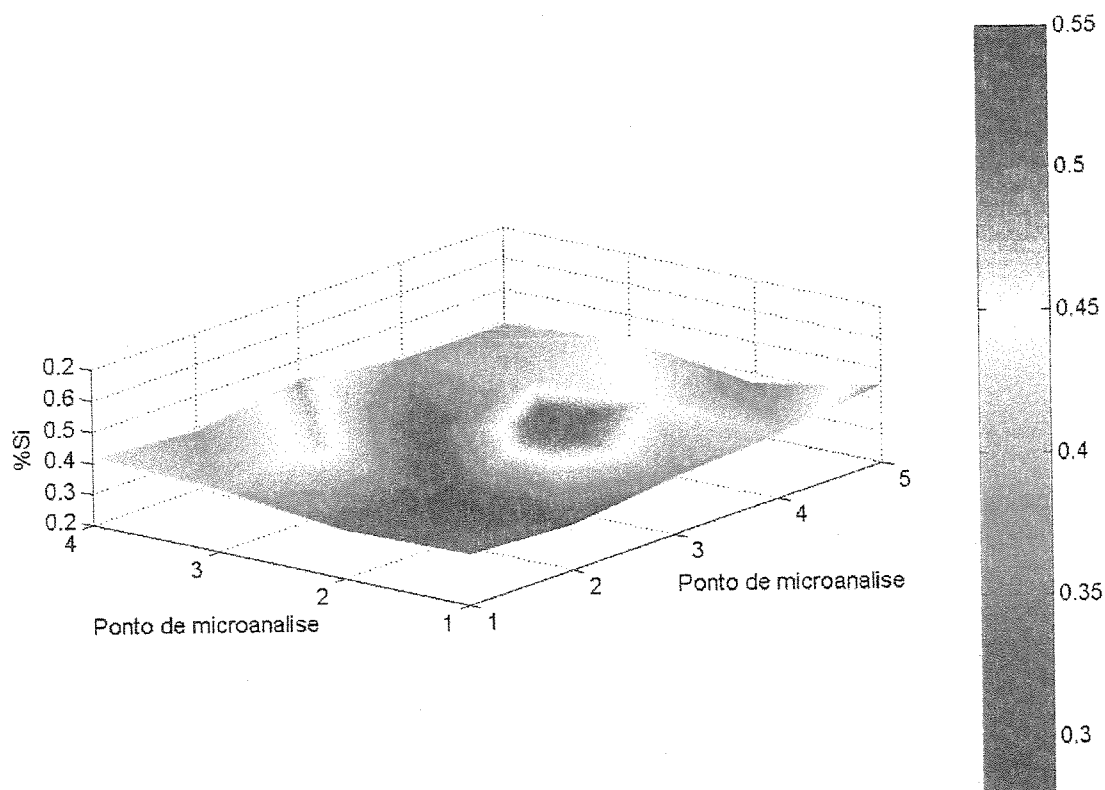
c)



d)



e)



f)

FIGURA 3.4 – Microanálises por espectrometria com energia dispersiva para o aço AISI 304 no estado original. (a) microestrutura do aço AISI 304, original, com os pontos de microanálise (b), (c), (d), (e) e (f) curvas superficiais de distribuição do Cr, Ni, Mn, Mo e Si respectivamente.

TABELA 3.3 – Índice de segregação de elementos de liga no aço AISI 304 na condição original (laminada+recozida).

Elementos de liga	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
Índice de segregação médio	0,18	0,31	0,14	0,19	0,06

Pode-se observar no aço original uma variação na quantidade de Cr da ordem de 19,42 a 20,17% (índice médio de variação de 0,18); enquanto o Ni apresenta quantidades entre 7,85 e 9,29% (índice médio de variação de 0,31). Já o Mn apresenta um nível de variação da ordem de 0,19, com valores mínimo e máximo de 2 e 2,74% respectivamente. O Mo apresenta quantidades entre 0,14 a 0,53% em solução com índice de variação de 0,14, bem superior ao do Si de 0,06.

3.3. Tixofundição do aço AISI 304

3.3.1. Técnicas experimentais

a) preparo de amostras

Para os ensaios de tixofundição, que tiveram o objetivo de analisar a viabilidade de obtenção de estruturas tixofundidas por fusão parcial da liga utilizada no trabalho, bem como as condições adequadas para tal, e ainda a evolução estrutural do material durante aquecimento, manutenção à temperatura de tixofundição, e resfriamento até temperatura ambiente, foram confeccionados corpos de prova a partir da barra do aço AISI 304 adquirida no mercado.

Foram confeccionados corpos de prova cilíndricos, de pequenas dimensões ($\phi 12,5 \times 8$ mm) de modo a minimizar gradiente de temperatura e seus efeitos sobre a homogeneidade microestrutural. As amostras foram, após o corte, usinadas para garantir similaridade dimensional entre elas.

b) tratamentos térmicos

Forno de tratamento térmico utilizado

Foi utilizado no trabalho um forno elétrico com aquecimento resistivo (carboneto de Si), com temperatura máxima de trabalho de 1700°C, o qual é apresentado na Figura 3.5. O forno elétrico é constituído por uma câmara vertical tubular de mulita e conta com um sistema eletrônico de programação de aquecimento via software. O forno é totalmente fechado, possibilitando a utilização de atmosfera protetora durante tratamento.

O forno foi ainda equipado com um sistema motorizado para transporte de amostras até o centro da câmara. Na Figura 3.6 é apresentado esquema da base móvel do forno composta por material refratário sobre flange de aço inoxidável. Abaixo do flange de aço inoxidável uma conexão de cobre permite a saída do argônio após transpor a câmara de mulita. A parte superior da base móvel recebeu ainda dois discos refratários de $\phi 45 \times 20$ mm e $\phi 45 \times 3,5$ mm fixados com cimento térmico, no disco menos espesso foi fixada a junta quente do termopar utilizando para medir a temperatura no interior da câmara.

No interior da câmara foi instalado um termopar tipo S (Pt-Pt 10% Rh), na região central da base do forno, junto à amostra. O forno foi ainda equipado com um circuito elétrico adicional, especialmente projetado, para auxiliar na operacionalidade do forno. Após a montagem do sistema (forno completo), foram feitos testes de simulação de aquecimento para avaliação do seu comportamento térmico, quando em operação. A descrição do circuito elétrico auxiliar, bem como os testes de aquecimento do forno e precisão de leitura de temperaturas são apresentados no anexo 1.

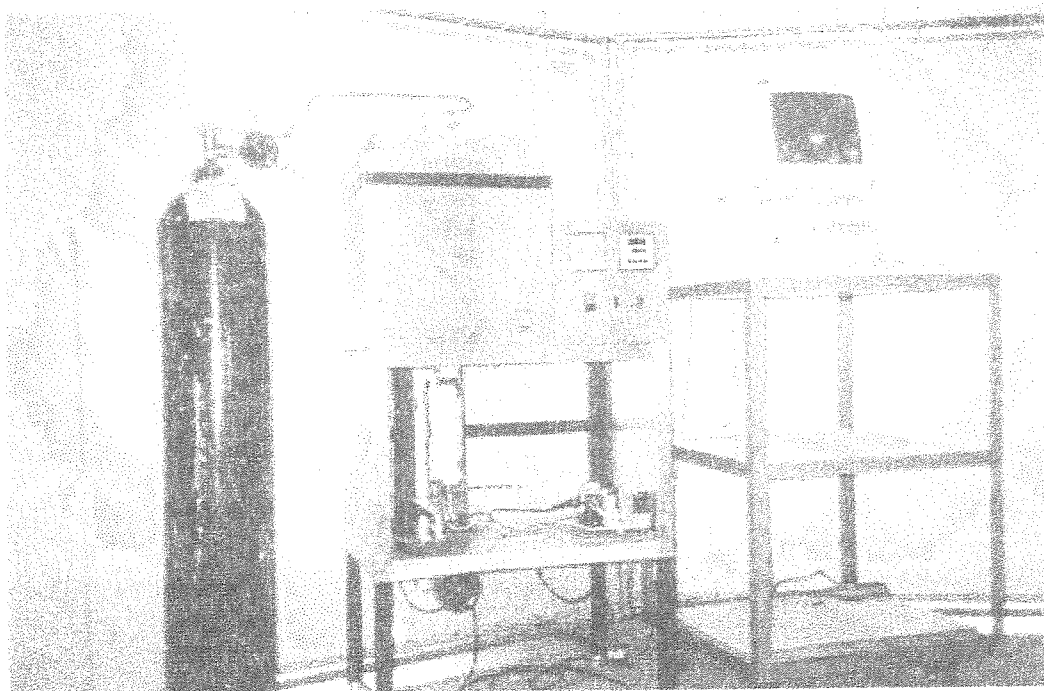


FIGURA 3.5 - Forno elétrico com câmara vertical de mulita, dotado de sistema de elevação motorizado de amostras e com programação de aquecimento via *software*, utilizado nos experimentos de tixofusão.

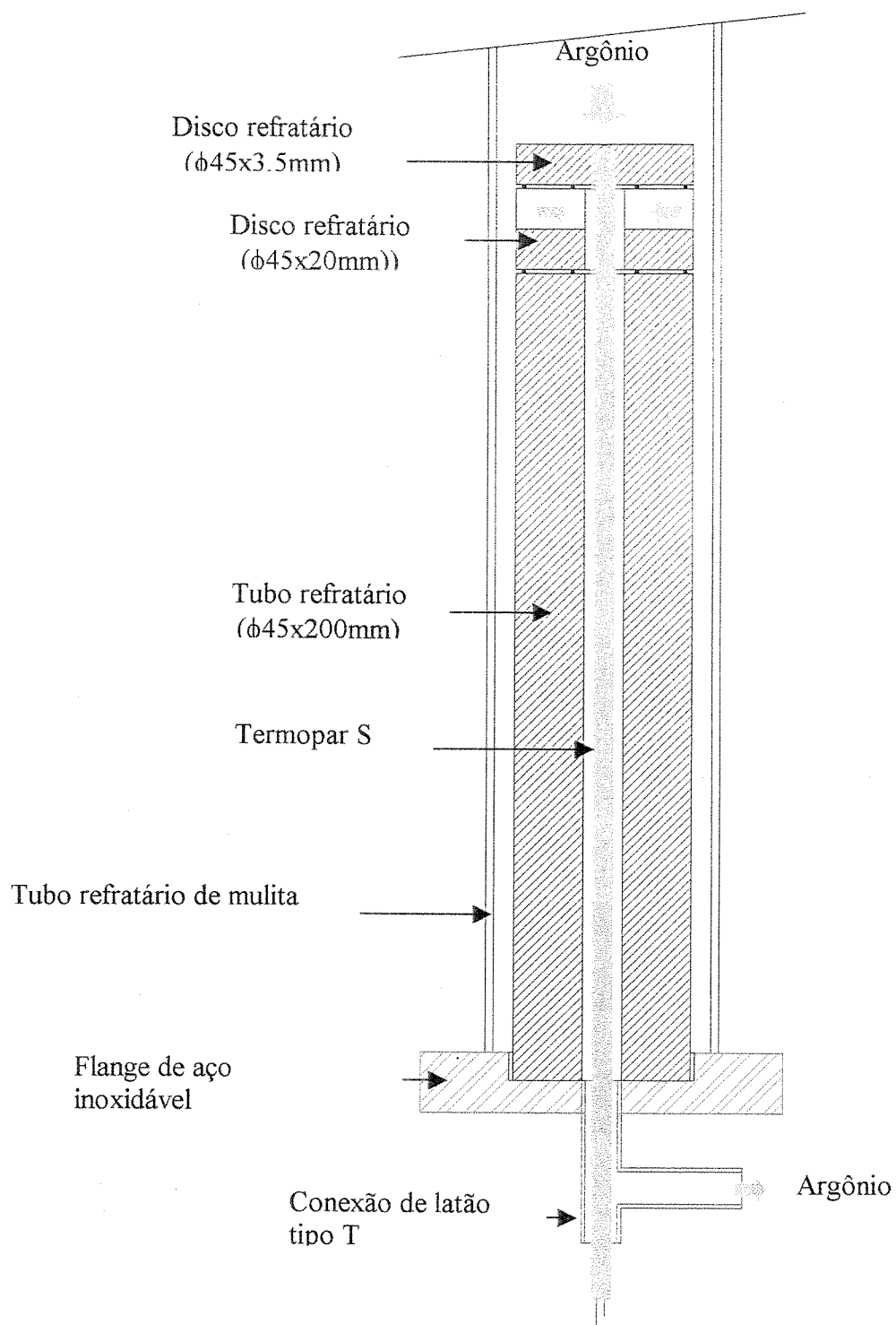


FIGURA 3.6 - Desenho da base móvel do forno (sistema motorizado de elevação) no qual foi inserido um termopar para controle de temperatura da amostra durante tratamento térmico.

Procedimento padrão para os tratamentos térmicos

Todos os tratamentos térmicos realizados tiveram procedimentos comuns como seguem: - o forno foi inicialmente aquecido até a temperatura de tratamento térmico, em seguida foi estabelecido um fluxo contínuo de argônio através do forno, para que se estabeleça uma atmosfera de proteção às amostras e se evite a corrosão seca excessiva.

As amostras foram então inseridas no forno com auxílio do sistema de elevação motorizado, sendo posicionadas no centro da câmara e mantidas no interior do forno nas temperaturas e tempos pré-determinados. Em seguida, foram extraídas e resfriadas rapidamente em água até a temperatura ambiente, buscando a manutenção da estrutura apresentada na temperatura de tratamento. As temperaturas de tratamento foram medidas pelo termopar inserido no interior do forno, junto à amostra.

Parâmetros variados

Efeito do tempo de tratamento – análise da cinética das reações: com base nos resultados obtidos por análise térmica e valores de faixa de solidificação encontrados na literatura para o aço estudado, foi estipulada a temperatura de 1420°C para os tratamentos térmicos de fusão parcial. No entanto, curvas de análise térmica diferencial ou diagramas de fases não fornecem informações sobre a cinética das transformações previstas.

Com objetivo principal de estabelecer o tempo de tratamento adequado para que toda a transformação microestrutural ocorra, ou seja, para que se alcance o equilíbrio termodinâmico e a homogeneidade microestrutural nas amostras, foram feitos testes de tratamentos a 1420°C, isto é, uma temperatura no interior da faixa de solidificação para o aço em questão, por diferentes tempos de manutenção a esta temperatura. Assim, amostras do aço AISI 304 foram inseridas no forno e mantidas a 1420°C durante 0, 5, 10, 15, 20, 40, 50 e 60 min., seguindo-se resfriamento em água.

Efeito da temperatura de tratamento – análise da evolução da estrutura: após avaliação da cinética das transformações ocorridas a 1420°C no material, foi definido o tempo de 60 min para que se obtenha a homogeneidade microestrutural esperada. Foi ainda testada uma temperatura

superior a 1420°C, para a qual foi analisado o efeito da redução do tempo de tratamento. A Tabela 3.4 apresenta todas as condições utilizadas nos tratamentos térmicos realizados.

TABELA 3.4 – Parâmetros de tratamentos térmicos realizados com o aço AISI 304, para sua tixofundição.

Temperatura de tratamento (°C)	Tempo de tratamento (min.)	Temperatura de tratamento (°C)	Tempo de tratamento (min)
1300	60	1380	60
1310	60	1390	60
1320	60	1405	60
1330	60	1410	60
1350	60	1415	60
1360	60	1420	0, 5, 10, 20, 40, 60
		1425	15, 30, 45, 60

c) Técnicas de análise

Microscopia ótica

As amostras tratadas termicamente foram seccionadas no plano paralelo ao eixo do cilindro. A superfícies foram lixadas com lixas de carboneto de silício seguindo procedimento convencional, isto é, seqüência de lixas com granas de 180, 220, 320, 400, 600, 800 e 1200 e polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 0,25µm.

Foram utilizados diferentes ataques químicos seletivos para auxiliar na identificação das fases presentes nas microestruturas. Os seguintes ataques foram utilizados:

- *solução de ácido oxálico 10% -6 Vcc - durante 30 s.* Este tipo de ataque revela a microestrutura geral do aço delineando contornos de grãos, maclas e bandas de deslizamento;
- *ataque eletrolítico em solução alcalina 40 gr. NaOH + 100 ml H₂O - por 5 s .* Este tipo de ataque afeta a ferrita-δ, delineando-a e colorindo-a. A fase austenita permanece sem ataque;

- *ataque químico por imersão com solução composta de 20 gr NH_4HF_2 + 0,8 gr. $K_2S_2O_5$ + 100 ml H_2O - durante 120 s.* Este tipo de ataque atua sobre regiões austeníticas depositando um filme de óxido transparente à luz. O ataque apresenta uma variação de cor de azul para amarelo, conforme os níveis de concentração de Cr e Ni presentes no filme formado. Áreas austeníticas ricas em Cr são coloridas de azul, enquanto que as ricas em Ni, de amarelo. Neste caso, as regiões ferríticas permanecem sem ataque.

As microestruturas foram observadas em microscópio óptico dotado de sistema de análise de imagens, para medida de diâmetro médio de glóbulos em estruturas tixofundidas.

Microscopia eletrônica de varredura

Microanálises foram realizadas usando um microscópio eletrônico modelo JEOL operando com tensão de feixe de 20 KV. O sistema ainda possui um analisador de espectro por energia dispersiva. Microanálises foram realizadas em amostras que apresentaram estruturas tixofundidas.

Difração de raios X

Foram realizadas medidas de difração de raios-X para auxiliar a identificação das fases presentes. A procura por picos de difração se estendeu entre $40 < 2\theta < 137^\circ$. As curvas difratométricas foram obtidas utilizando radiação convencional e sincrotron (agradecimento ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron pela possibilidade de utilização de suas instalações), segundo as condições:

- feixe de raios-X com energia de 6,2372 Kev obtido após o correto posicionamento dos cristais de silício em relação ao feixe primário sincrotron. A resolução de varredura foi de $0^\circ 03' 00''$ com tempo de leitura de 7 segundos;
- Radiação convencional com alvo de cobre - $CuK\alpha = 1,542 \text{ \AA}$.

Ferritometria

Com o uso de contador magnético foram feitas medidas da quantidade de ferrita- δ nas amostras tratadas termicamente. Foram feitas cerca de 30 leituras em cada amostra.

3.3.2. Resultados e discussões

a) Efeito do tempo de tratamento em 1420°C – avaliação da cinética de transformações

Na Figura 3.7 é apresentada a microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após aquecimento até a temperatura de 1420°C e o imediato resfriamento em água. Podem ser observadas modificações estruturais quando comparada com a microestrutura no estado original (Figura 3.2): em contornos dos grãos austeníticos surgem regiões compostas de duas fases lamelares.

Após 5 min de tratamento, pode-se perceber a intensificação de transformações em contornos de grãos austeníticos, com aumento da presença das fases lamelares, conforme microestrutura apresentada na Figura 3.8. O aumento do tempo de tratamento leva ao aumento da substituição da fase austenítica pela nova fase dupla em formação, bem como ao crescimento dos grãos de ambas regiões, conforme pode ser observado nas microestruturas apresentadas nas Figuras 3.7 a 3.10.

As microestruturas produzidas por tratamentos a 1420°C até 20 min são similares, com a formação e crescimento de grãos compostos de duas fases lamelares e uma contínua redução da quantidade de grãos austeníticos na microestrutura do aço, à medida que o tempo de tratamento aumenta. Ambas fases (a austenítica inicial e a nova fase dupla em formação) apresentam morfologia poligonal irregular.

A partir de 40 min de tratamento, a microestrutura apresenta uma modificação significativa quanto à distribuição das fases presentes; as fases lamelares se apresentam agora com morfologia tipicamente de glóbulos, circundada por uma fase de coloração clara, identificada como austenita. Há predominância da fase globular e o aumento do tempo de tratamento térmico para 60 min leva ao aumento no diâmetro médio dos glóbulos como pode ser observado nas Figuras 3.11 e 3.12.

Estas estruturas apresentam características de pastas reo ou tixofundidas solidificadas, as quais, no estado semi-sólido, apresentam a fase primária de solidificação globular circundada por uma fase líquida de menor ponto de fusão.

O aço estudado deve, portanto, a 1420°C, ser constituído de uma fase primária globular em meio líquido. No resfriamento, esta fase primária se transforma na constituição lamelar observada (identificada como austenita e ferrita, como será tratado posteriormente), e o líquido remanescente se transforma na fase secundária de coloração clara (identificada como austenita, como será tratado posteriormente).

Estes testes preliminares mostram, portanto, que a formação de líquido e globularização da estrutura em 1420°C requerem tempos relativamente elevados de tratamento. Considerando que em temperaturas menores os tempos de homogeneização podem ser superiores a 40 min, foi adotado o tempo de 60 min para os testes para análise de transformações estruturais na tixofundição.

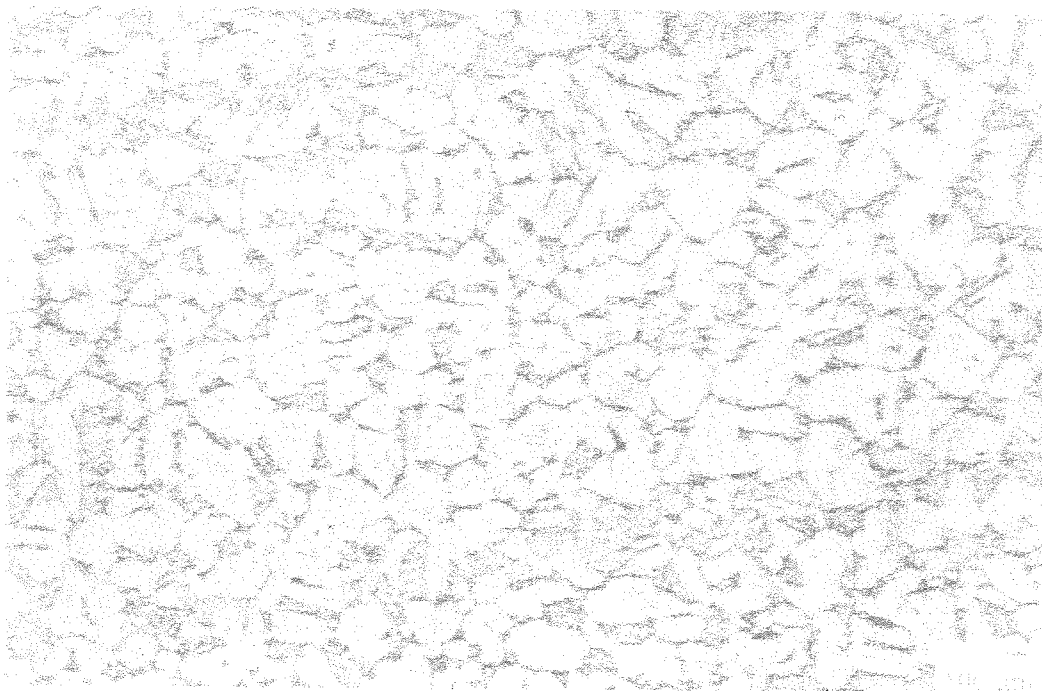


FIGURA 3.7 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço AISI 304 após aquecimento até 1420°C, e resfriada rapidamente (0 min). Ataque com solução de NaOH.

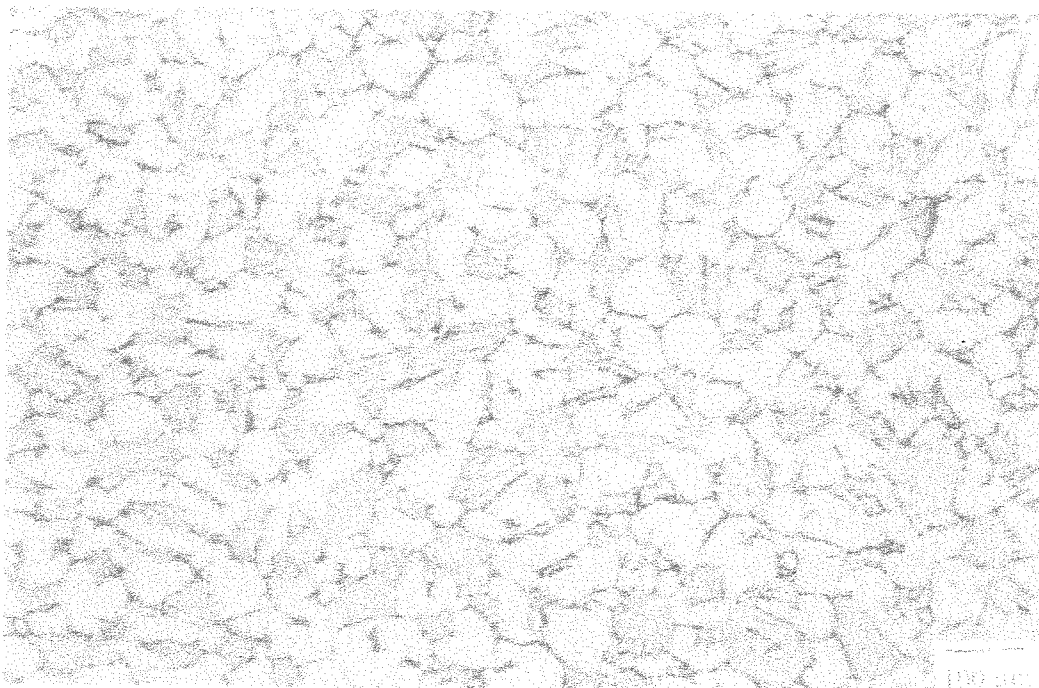


FIGURA 3.8 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 5 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.

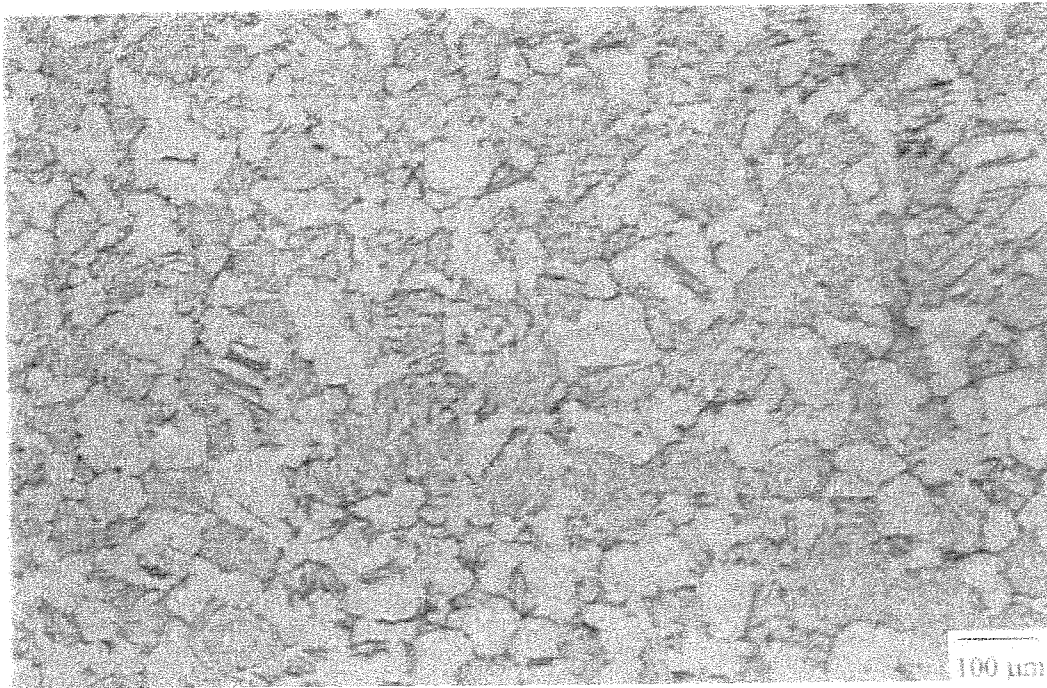


FIGURA 3.9 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 10 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.

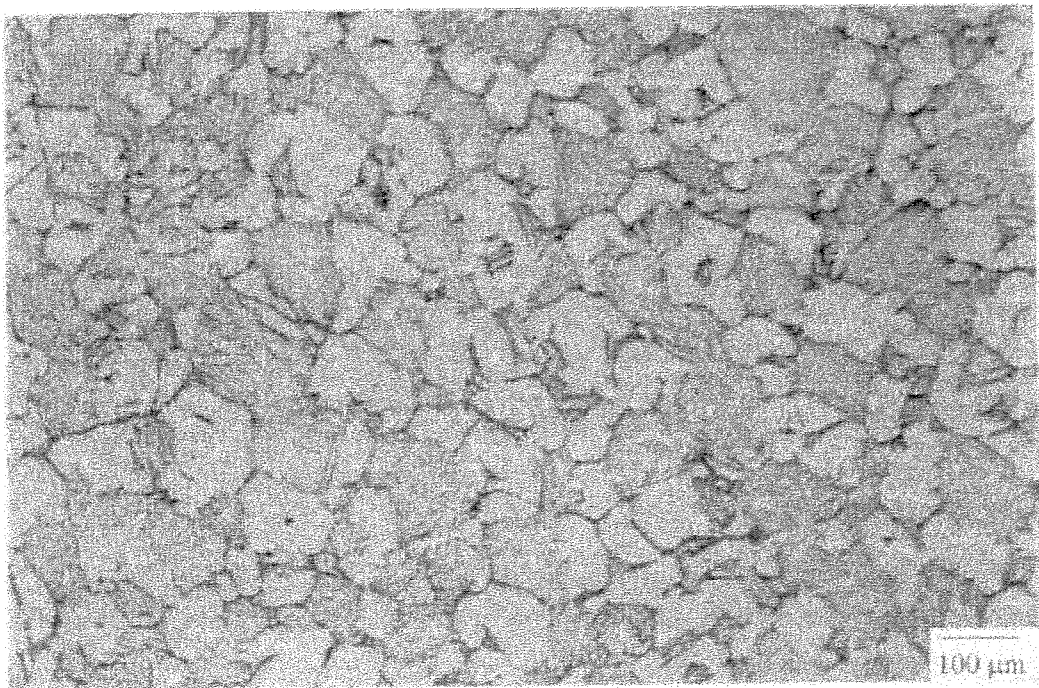


FIGURA 3.10 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 20 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.

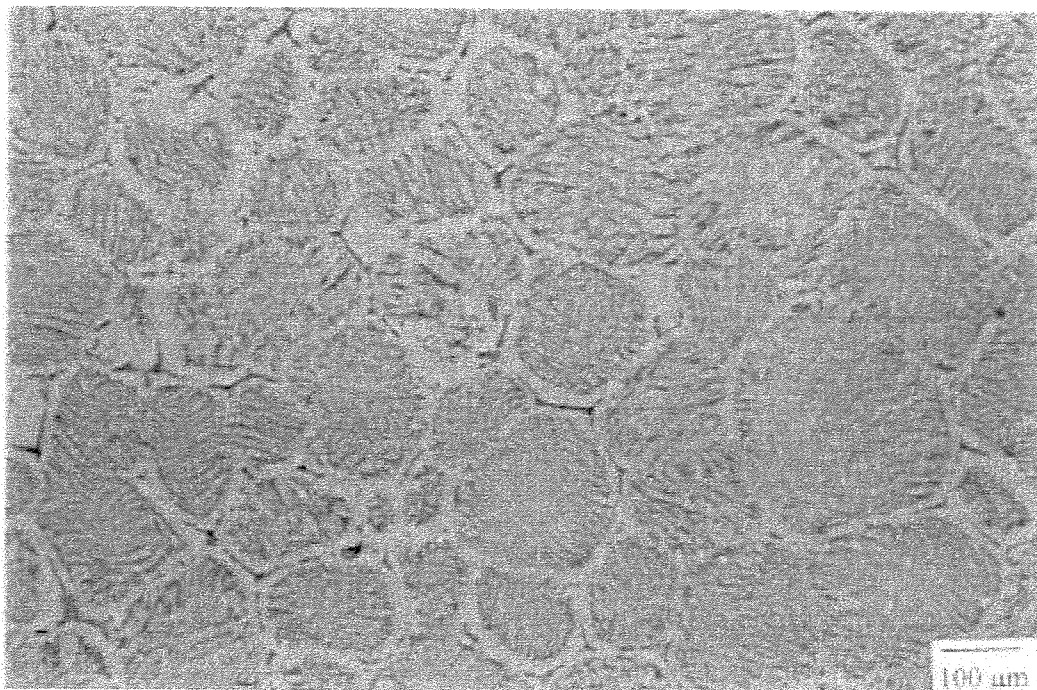


FIGURA 3.11 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 40 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.

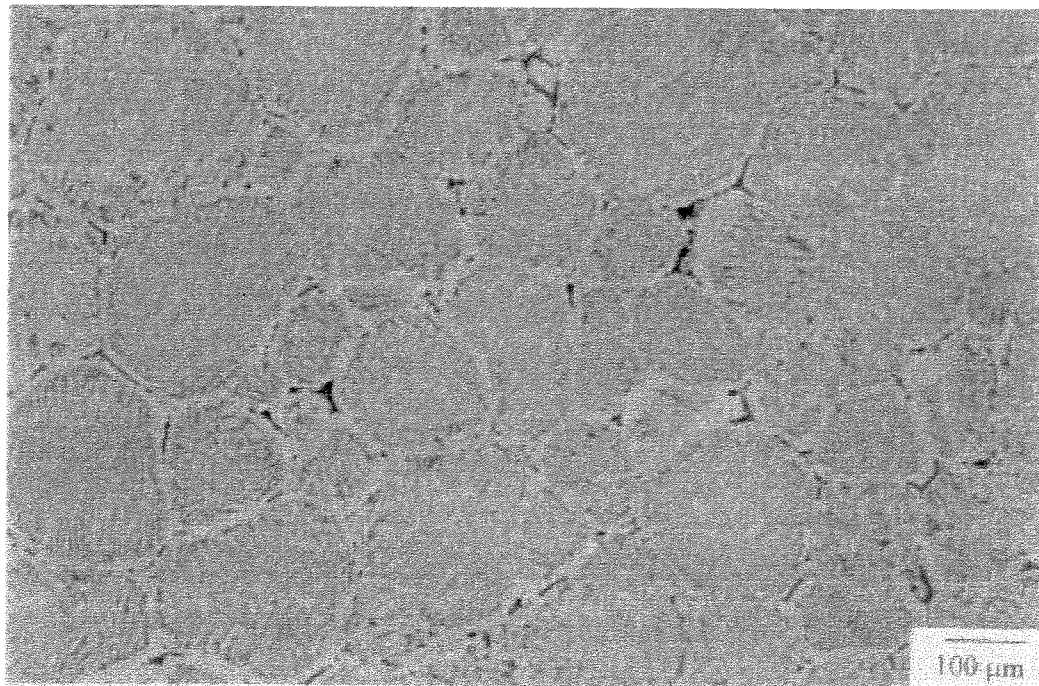


FIGURA 3.12 - Microestrutura da superfície paralela ao eixo de laminação do aço inoxidável AISI 304 após 60 min a 1420°C. Ataque com solução de NaOH.

b) Efeito da temperatura de tratamento - evolução microestrutural do aço AISI 304 durante a tixofundição

As microestruturas obtidas após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas são apresentadas nas Figuras que se seguem com as respectivas curvas de difração de raios-X, para auxiliar a identificação das fases presentes. O ataque eletrolítico utilizado detecta somente a fase ferrítica, deixando a matriz austenítica na condição como polida. A Tabela 3.5 apresenta os ângulos 2θ --Bragg correspondentes aos picos de difração obtidos com uso de radiações sincrotron e convencional para casos selecionados.

Para amostras tratadas a 1300°C, a microestrutura resultante, apresentada na Figura 3.14, é constituída predominantemente pela fase austenítica; no entanto, já se percebe o início da formação de uma segunda fase na matriz. Esta fase é identificada como ferrita- δ formada a partir da austenita original, como pode ser comprovado pela curva difratométrica apresentada na Figura 3.14b. Pode-se observar, além da austenita, a presença de uma segunda seqüência de picos de difração ausente na curva do aço original (Figura 3.3). A nova seqüência de picos, de acordo com a Tabela 3.5, confirma a ferrita com sendo a fase emergente na matriz austenítica a 1300°C. A transformação austenita-ferrita é previsível a esta temperatura para um aço Cr/Ni do tipo estudado, conforme diagrama parcial de fases apresentado na Figura 3.13 (RIVILIN, 1980).

Nas microestruturas obtidas por tratamento a 1310 e 1320°C, apresentadas nas Figuras 3.15 e 3.16 respectivamente, pode-se observar um aumento discreto da quantidade de ferrita- δ . Em suas curvas difratométricas as menores intensidades dos planos difratados com relação às intensidades previstas teoricamente são consequência da orientação cristalina das fases presentes na microestrutura, o que torna impossível quantificar a ferrita presente usando a relação entre as intensidades dos picos difratados conforme método descrito na norma ASTM-E 975-95.

TABELA 3.5. Ângulos de difração para o aço inoxidável AISI 304 obtidos da base de dados JCPDS e dos ensaios de difração em amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

2 θ Bragg (JCPDS)				2 θ Bragg (experimental)				
CuK α		sincrotron		CuK α		sincrotron		
α	γ	α	γ	1300 (°C)	1330 (°C)	1425 (°C)	1380 (°C)	1420 (°C)
44,6° (110)	43,7° (111)	58,5° (110)	57,2° (111)	43,7	43,7	43,2	57,3	57,1
65,0° (200)	50,7° (200)	87,4° (200)	67,2° (200)	44,5	44,6	44,3	58,4	58,3
82,3° (211)	74,7° (220)	115,6° (211)	103° (220)	50,6	50,9	50,8	67	67
98,9° (220)	90,7° (311)	155,5° (220)	133,2° (311)	65	65,1	65,2	87	102

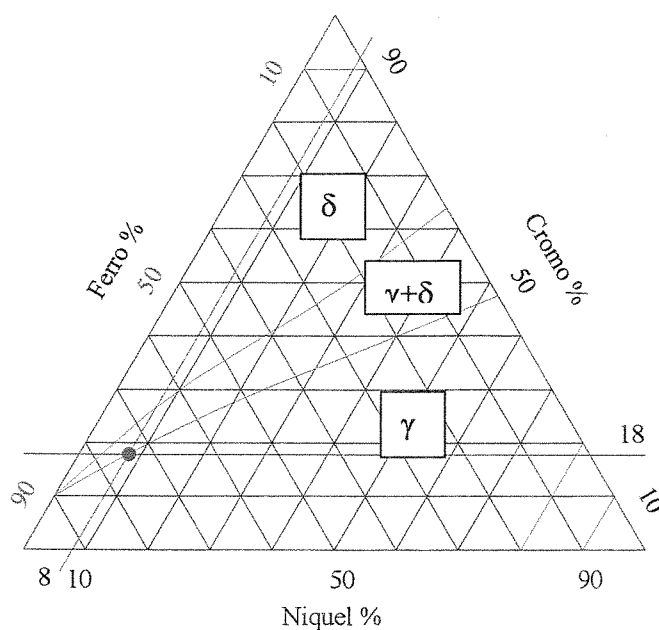
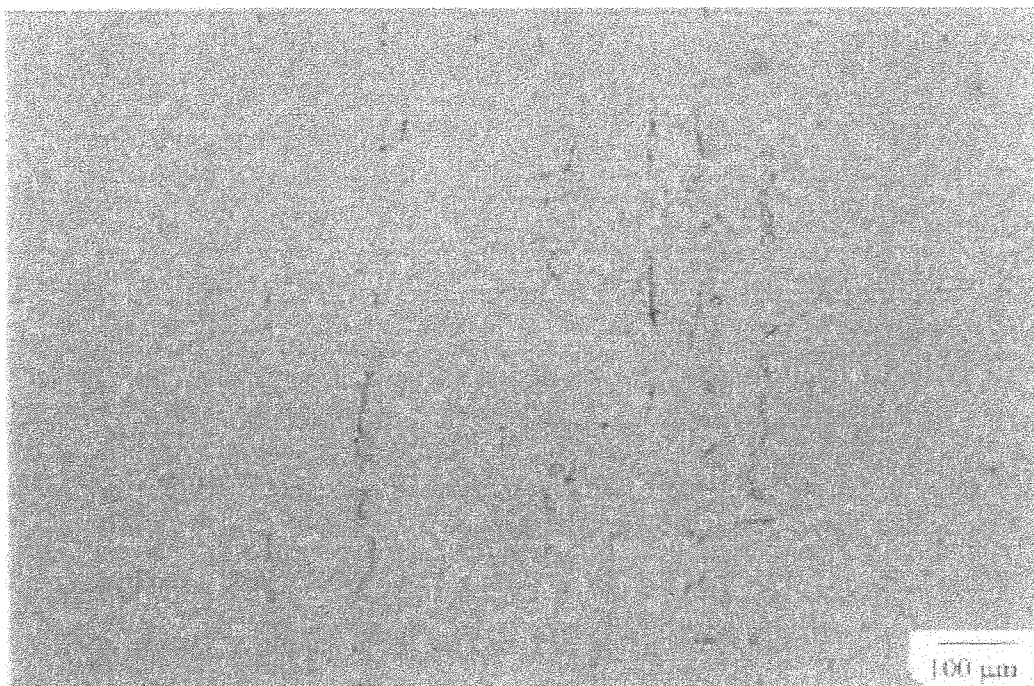
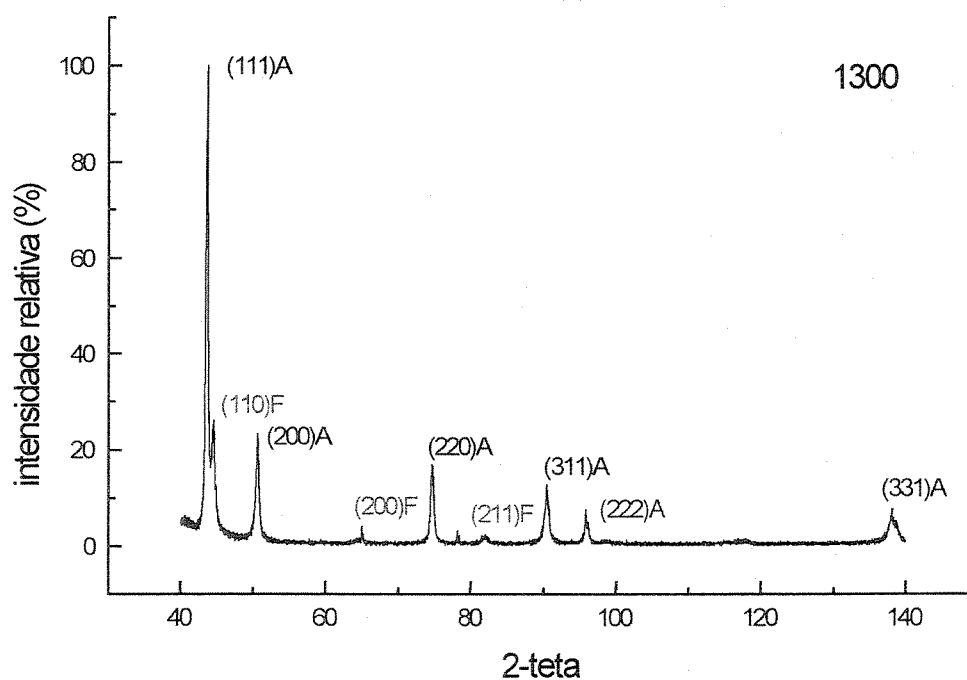


FIGURA 3.13 - Esquema genérico da seção isotérmica, a 1300°C, do sistema Fe-Cr-Ni (RIVILIN, 1980), com destaque para a composição 18%Cr, 8%Ni.

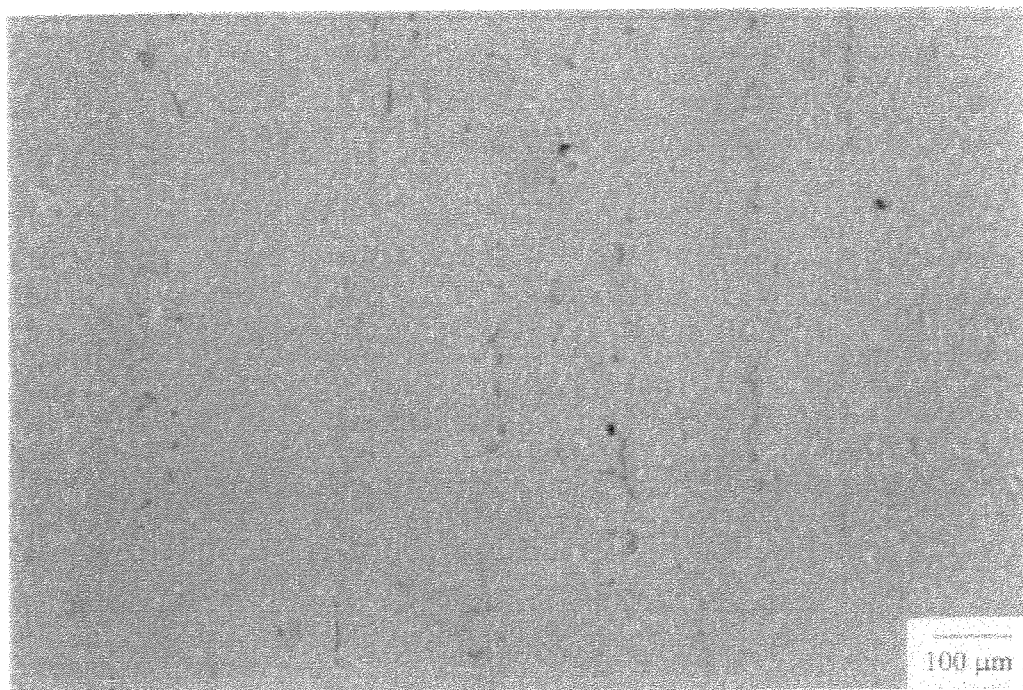


(a)

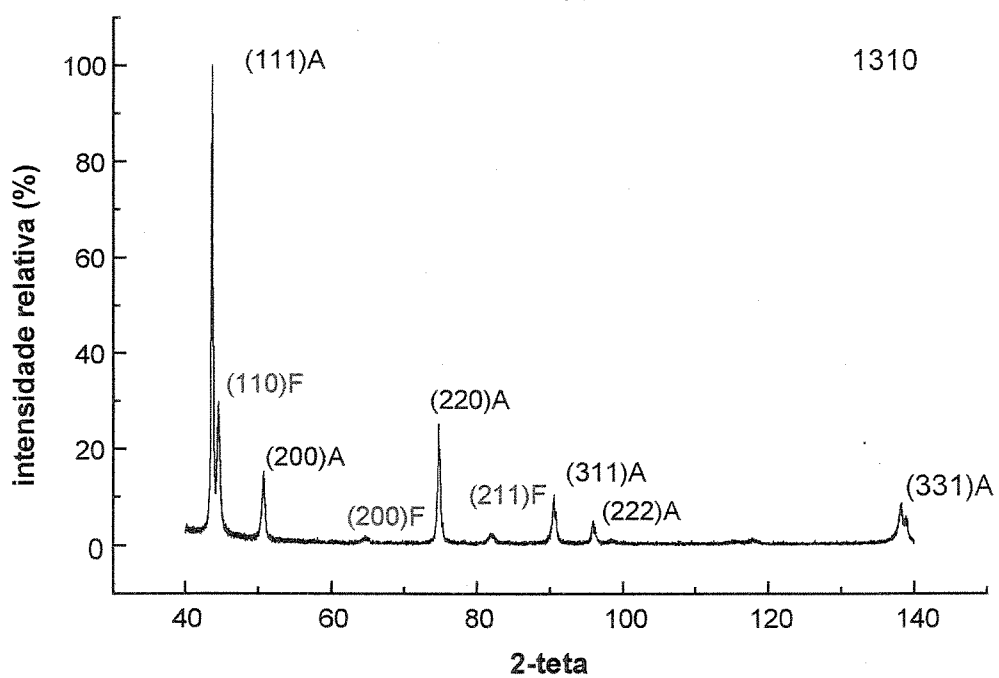


(b)

FIGURA 3.14 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1300°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).

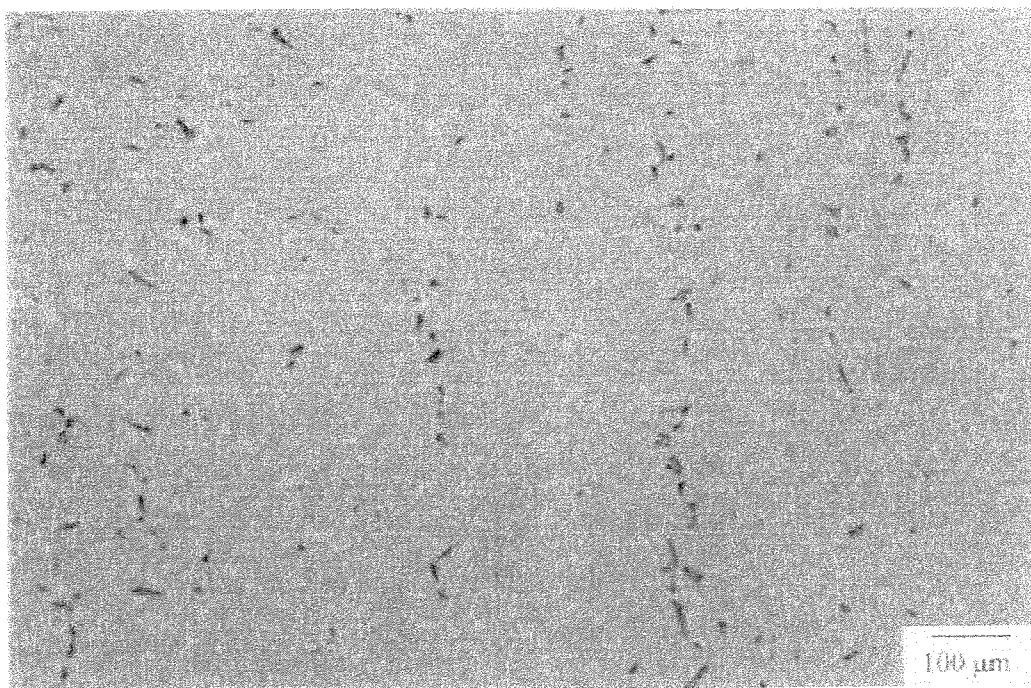


(a)

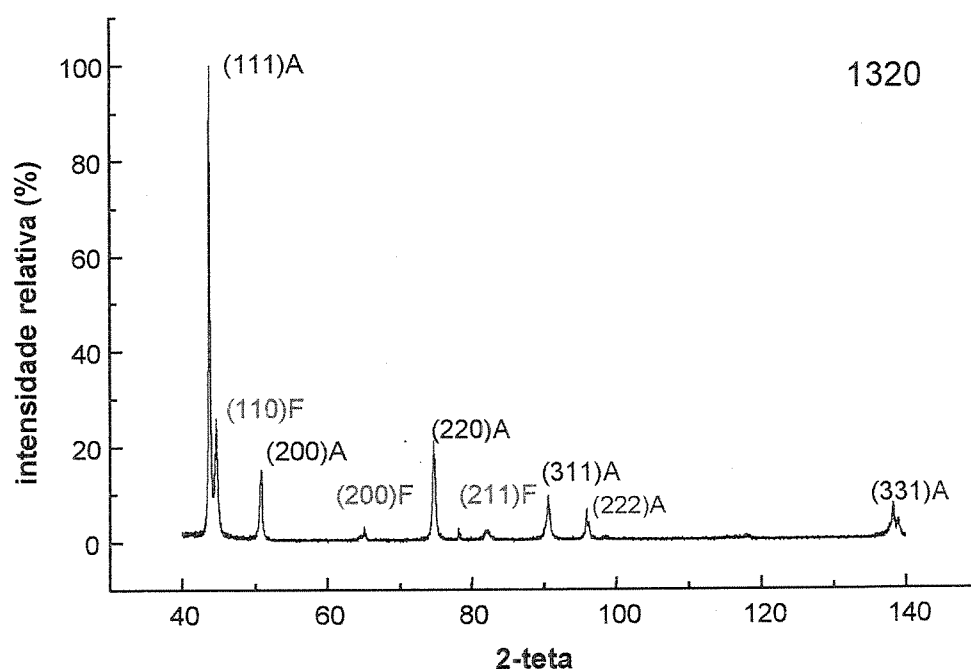


(b)

FIGURA 3.15 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1310°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).



(a)



(b)

FIGURA 3.16 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1320°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).

Pode-se observar nas microestruturas obtidas por tratamentos entre 1300 e 1320°C que a nucleação de ferrita- δ se dá preferencialmente ao longo de linhas paralelas ao eixo de laminação da barra cilíndrica do aço AISI 304, isto é, em contornos de grãos deformados que oferecem melhor condição energética para tal.

A Figura 3.17 apresenta microestrutura resultante de aquecimento a 1330°C. Neste caso a ferrita se forma na maioria dos contornos austeníticos. Provavelmente, favorecidos pelas temperaturas mais altas, os contornos de grãos de menor energia devem também se tornar locais ativos à nucleação. O resultado é a nucleação de ferrita generalizada na microestrutura.

As microestruturas obtidas como resultados dos tratamentos nas temperaturas de 1330, 1350 e 1360°C, apresentadas respectivamente nas Figuras 3.17, 3.18 e 3.19, são semelhantes e mostram o aumento da quantidade relativa de ferrita- δ e a redução da austenita inicial com o aumento da temperatura. Observando os respectivos difratogramas, é possível notar uma variação nas intensidades relativas de ambas as fases austenita e ferrita. A variação é devida normalmente ao efeito combinado das mudanças na quantidade das fases bem como nas texturas decorrentes dos tratamentos térmicos.

Entre 1300 e 1360°C a única transformação observada para o aço AISI 304 é a nucleação e o crescimento da fase ferrita- δ em contornos de grãos. Esta ferrita, como pode ser observado na microestrutura da Figura 3.17(a) apresenta uma forma poligonal irregular.

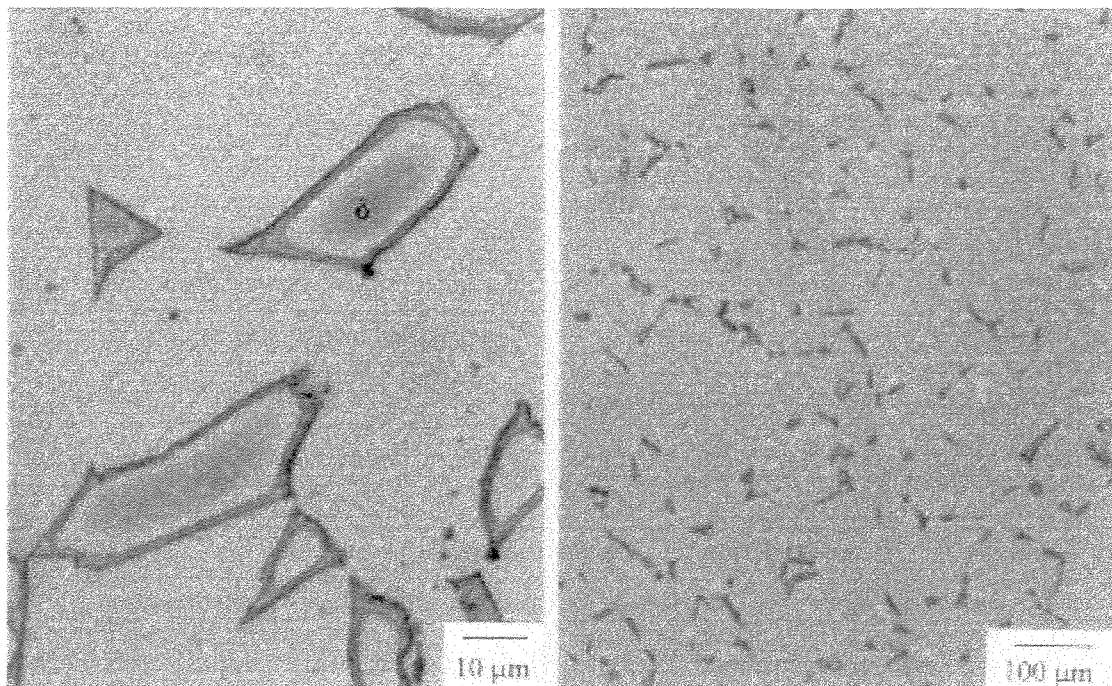
Observando as microestruturas obtidas após aquecimento em temperaturas acima de 1380°C é possível notar que ocorre uma nova transformação. Os grãos ferríticos presentes começam a ser decompostos em placas de austenita como resultado do resfriamento rápido. Pode-se observar no detalhe da Figura 3.20(a) a presença de austenita interna aos grãos poligonais de ferrita. Essa transformação em forma de placas laterais resulta na morfologia de Widmanstätten.

Transformações de Widmanstätten são comuns em ligas ferrosas e as placas formadas são mais finas quanto mais rápido for o resfriamento. A morfologia de placas resultante da transformação se deve à diferença de velocidades de migração das interfaces entre fases. Para o

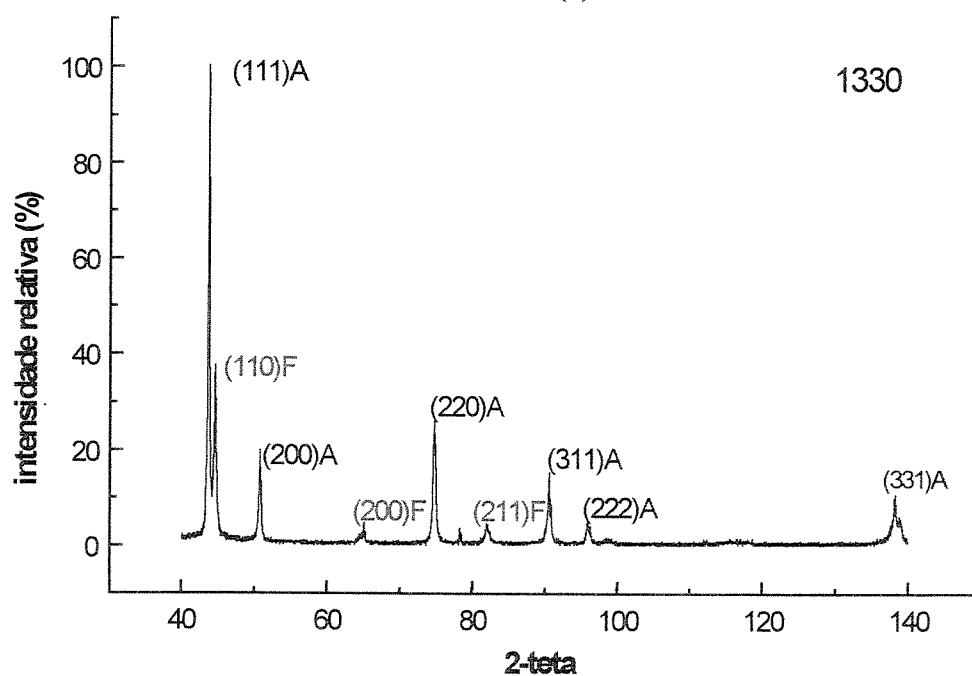
caso presente, como a ferrita e a austenita possuem estruturas cristalinas e parâmetros de redes diferentes, há uma predominância de interfaces semi e incoerentes.

Interfaces semicoerentes apresentam menor mobilidade em relação as incoerentes e sua migração se dá pelo mecanismo de *ledge*, contrariamente, interfaces incoerentes possuem alta mobilidade. Quando o resfriamento é muito rápido se torna difícil a manutenção da atuação do mecanismo de *ledge*, e interfaces incoerentes se sobrepõem às semicoerentes em velocidade de crescimento e migram com maior rapidez. O resultado do crescimento direcional é, como visto, a formação de placas de austenita na microestrutura resfriada a partir de 1380°C.

As Figuras 3.21 e 3.22 apresentam as estruturas tratadas a 1390 e 1400°C, respectivamente, onde se observa a tendência a esta transformação. Na Figura 3.23 as microestruturas obtidas em 1390 e 1400°C são reapresentadas após ataque com metabisulfeto de amônia. Com maior clareza, placas de austenita (cor amarela), internas aos grãos poligonais de ferrita, são observadas (sem ataque).

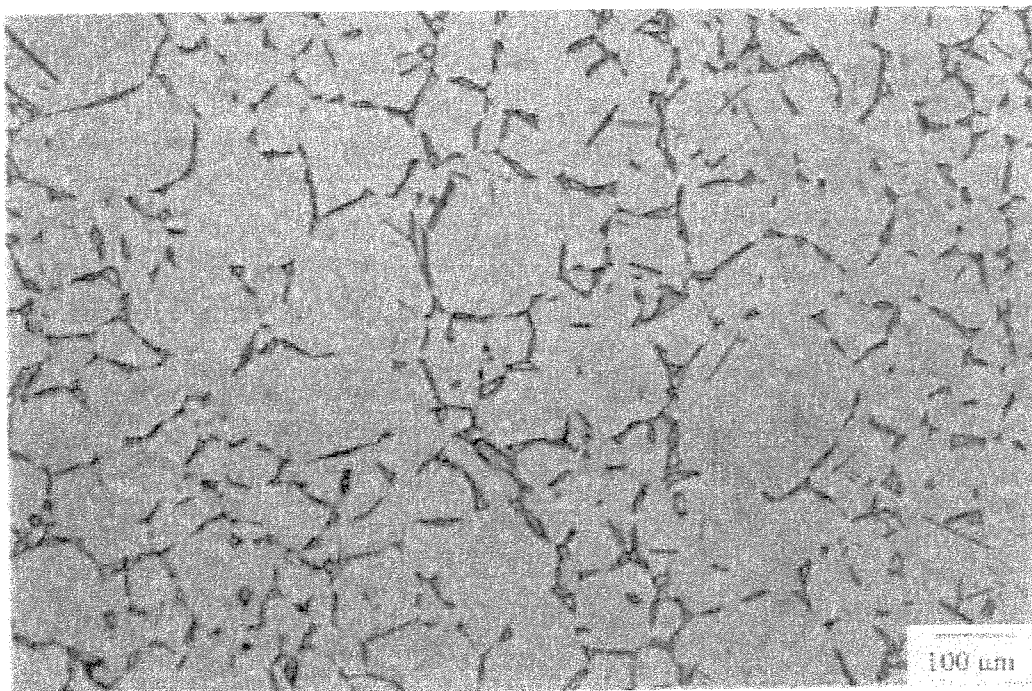


(a)

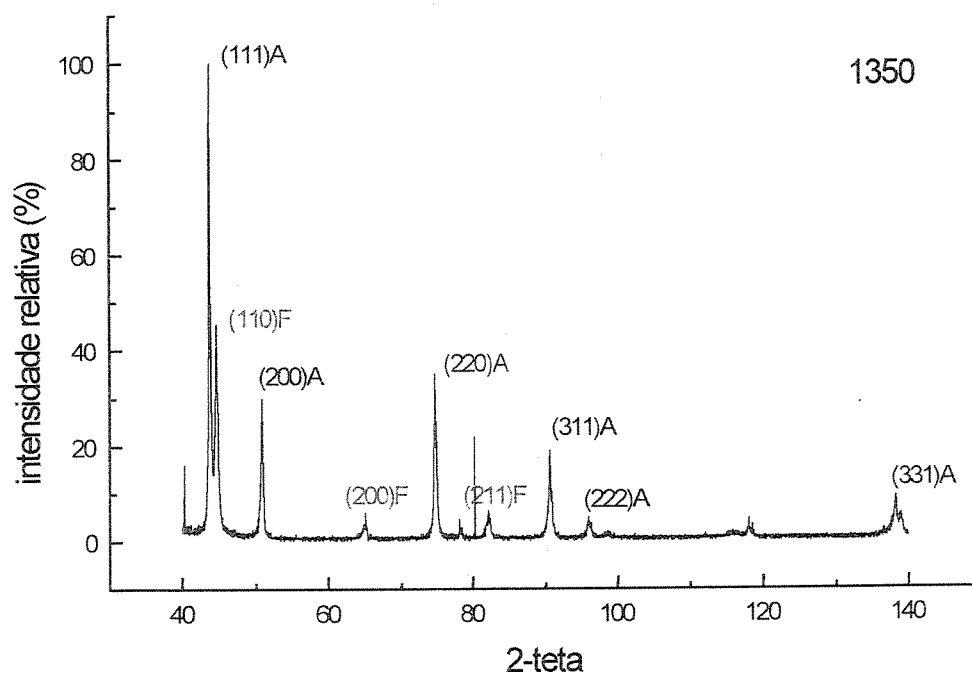


(b)

FIGURA 3.17 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1330°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).

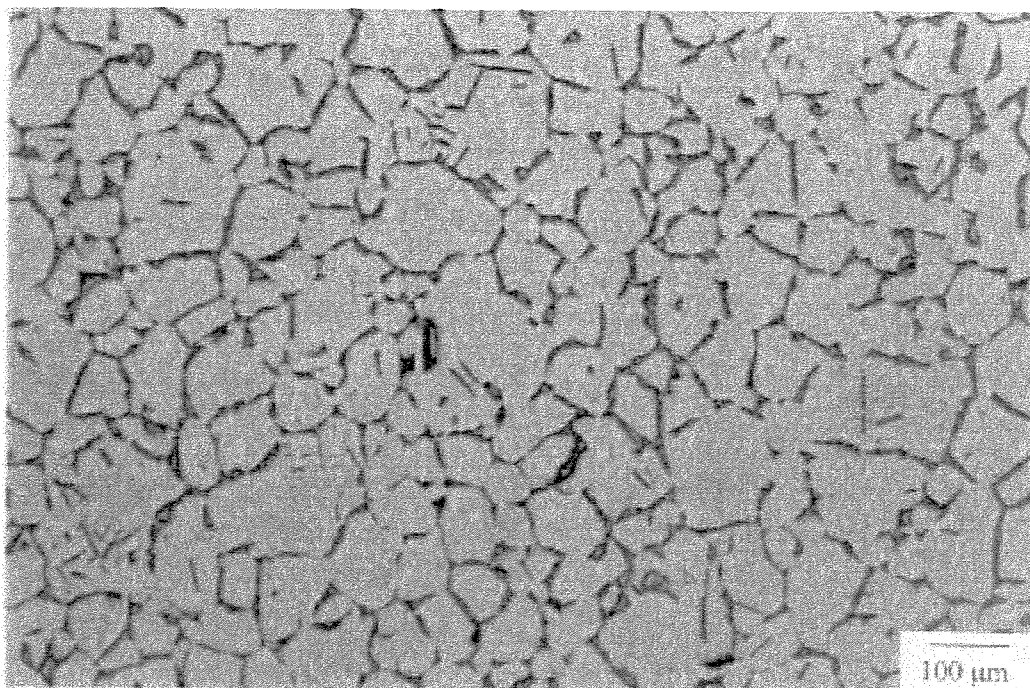


(a)

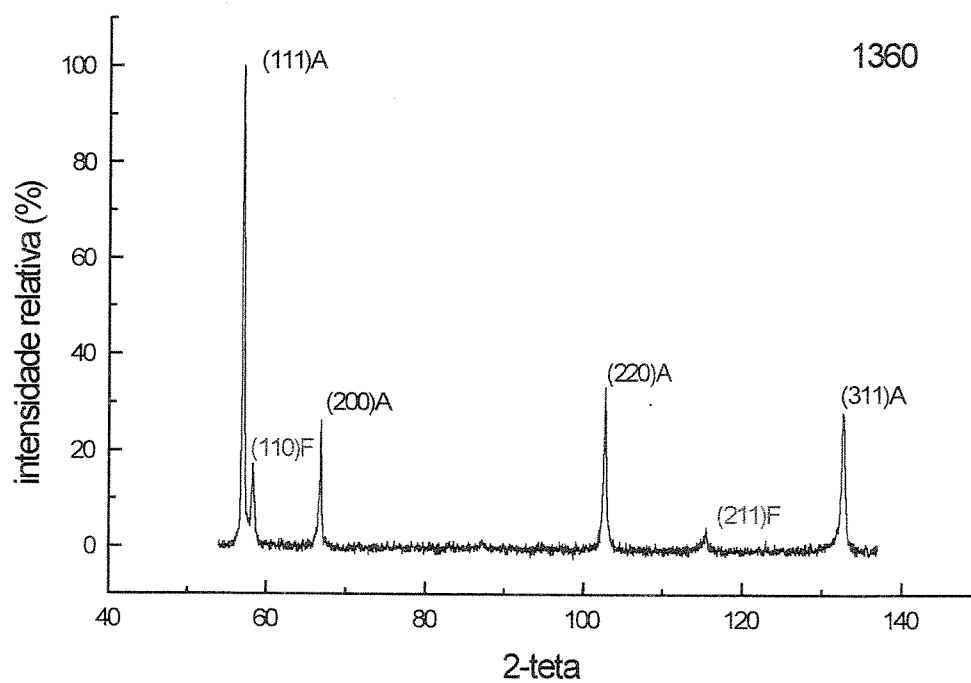


(b)

FIGURA 3.18 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1350°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).

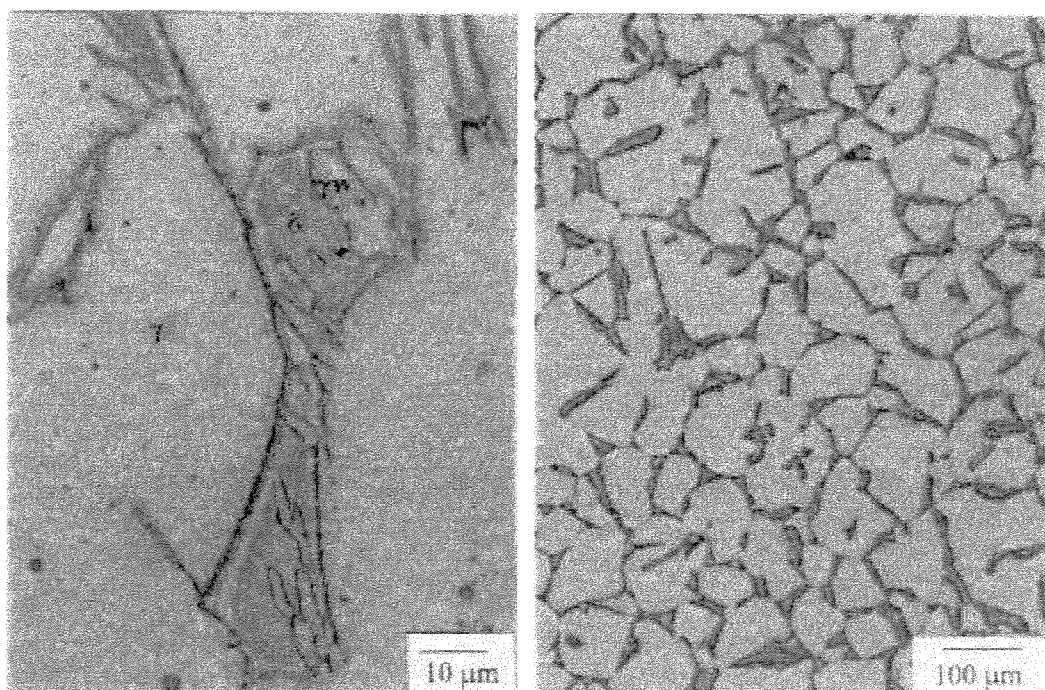


(a)

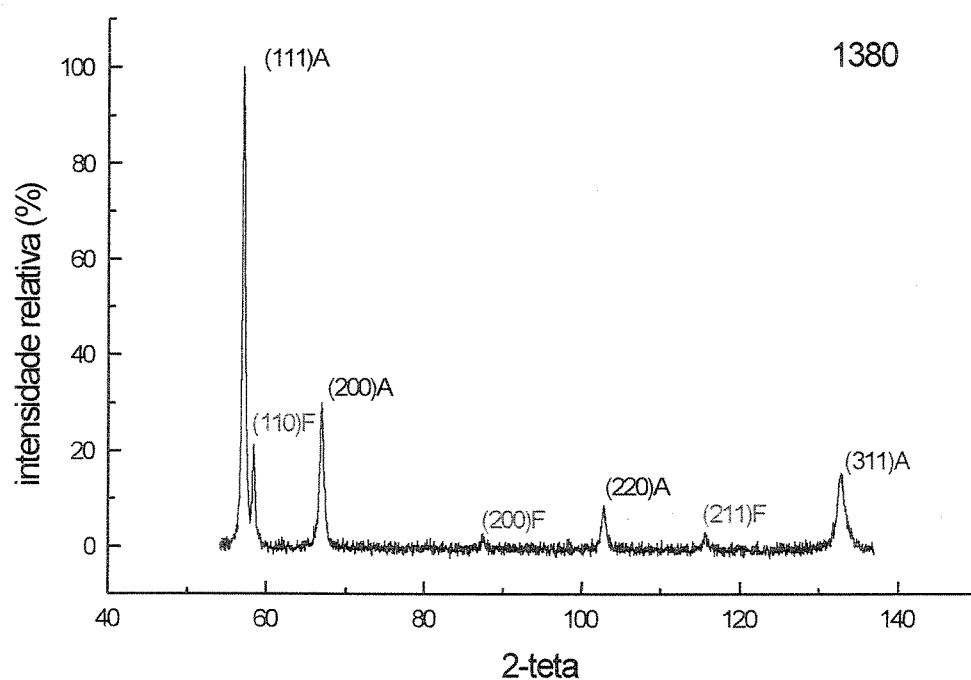


(b)

FIGURA 3.19 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1360°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).

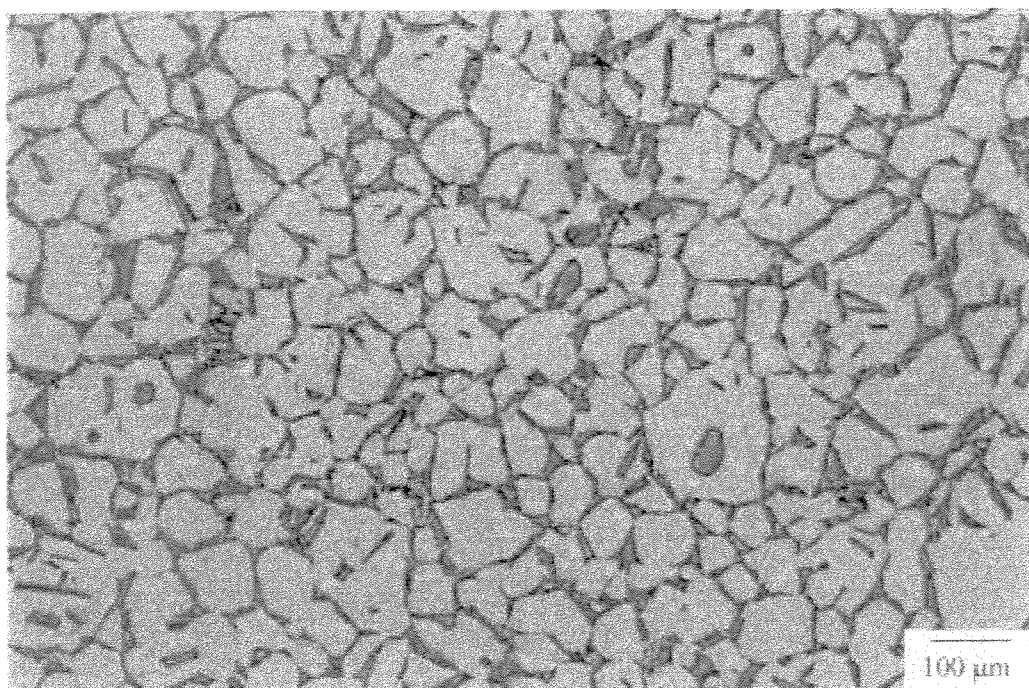


(a)

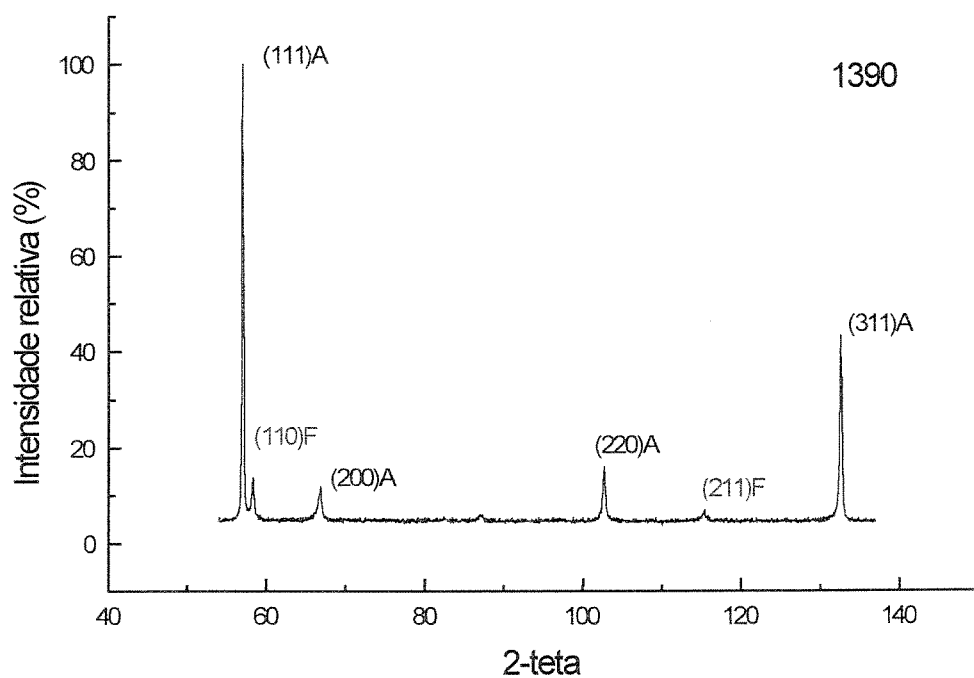


(b)

FIGURA 3.20 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1380°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).

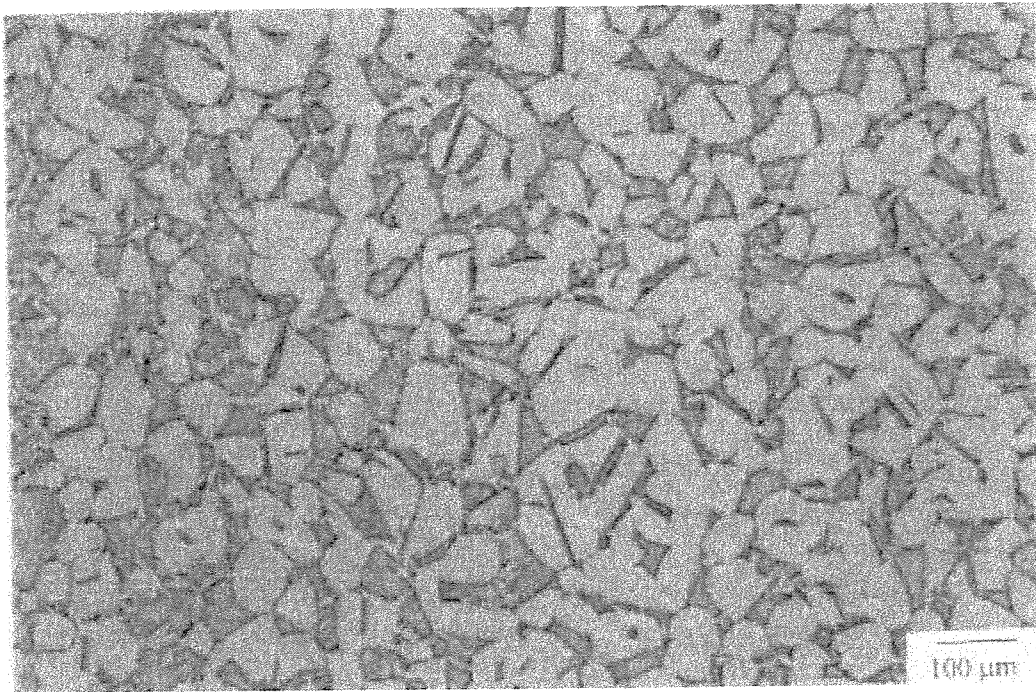


(a)

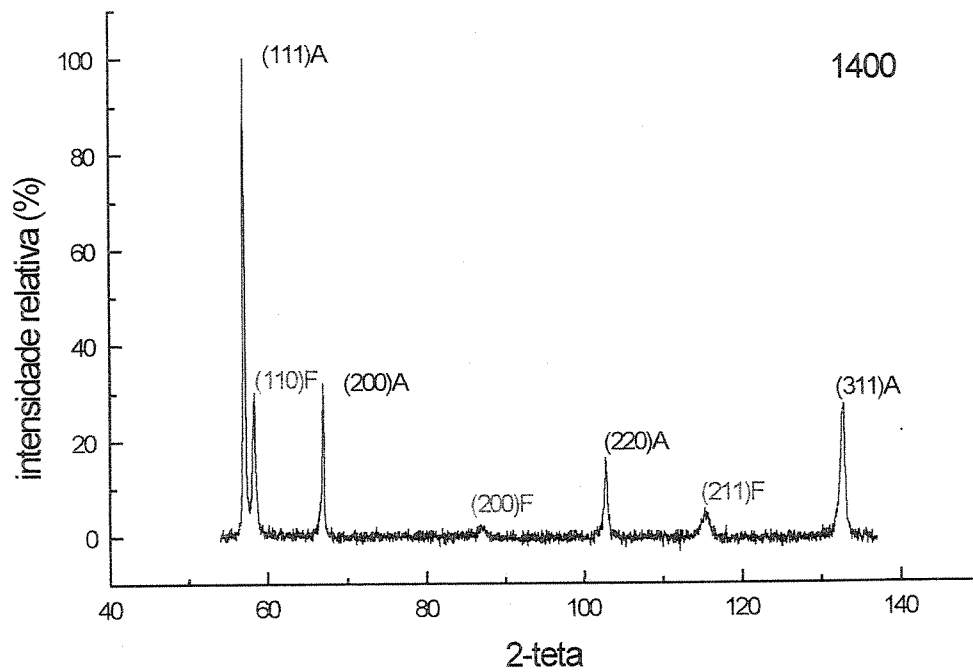


(b)

FIGURA 3.21 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1390°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).

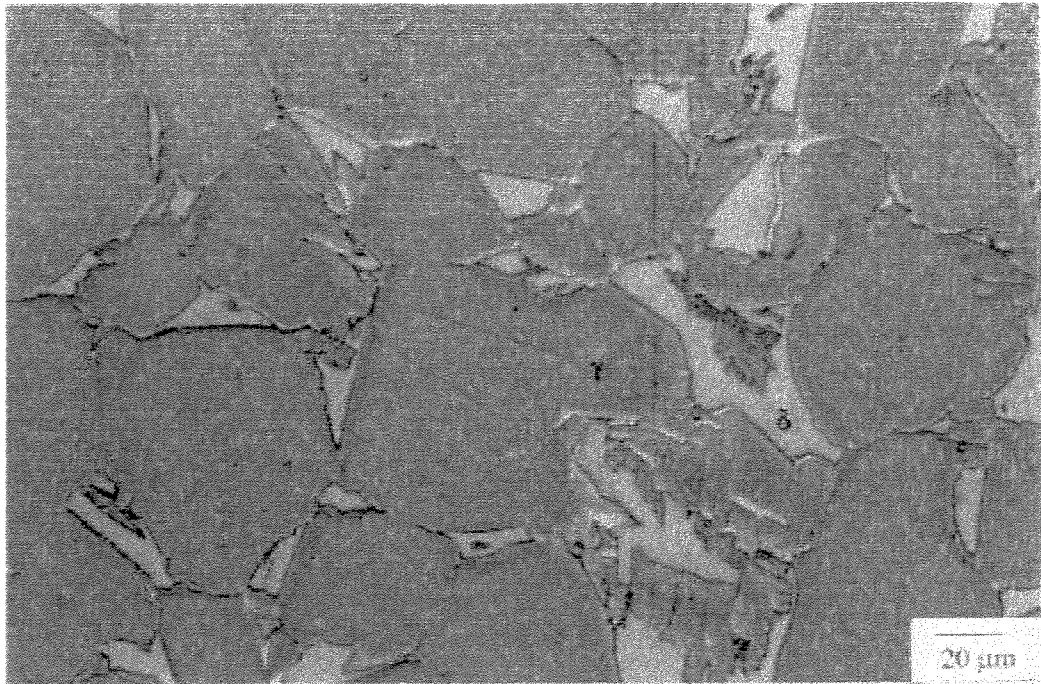


(a)

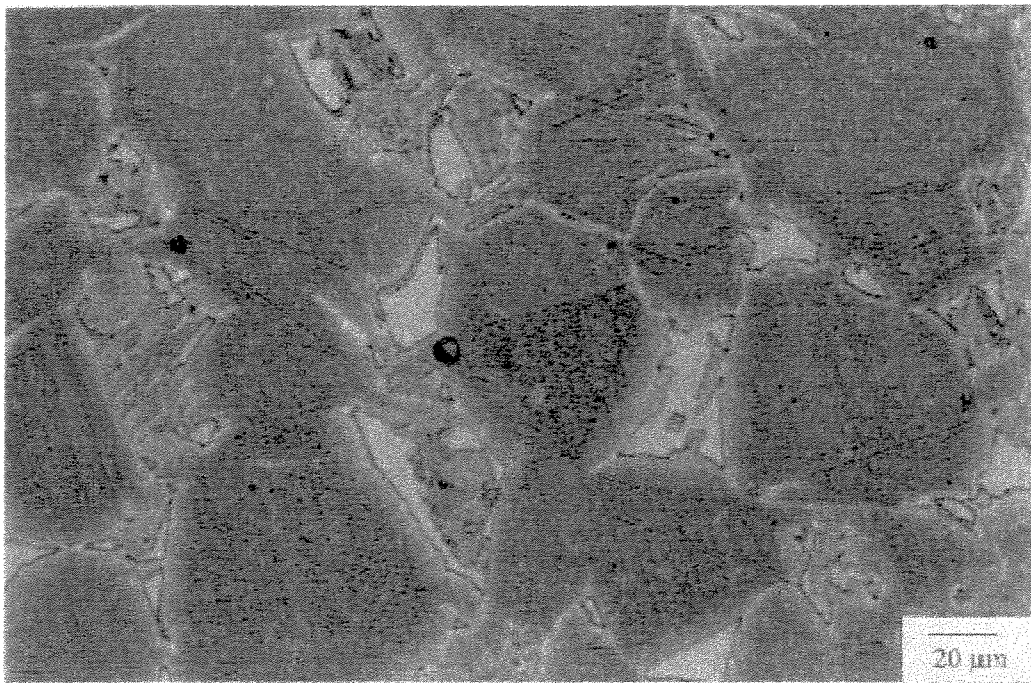


(b)

FIGURA 3.22 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1400°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH; (b) curva difratométrica (radiação síncrotron).



(a)



(b)

FIGURA 3.23 - Microestruturas do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h nas temperaturas de (a) 1390°C e (b) 1400°C (ataque com difluoreto de amônia e metabisulfeto de potássio).

As Figuras 3.24 a 3.26 apresentam os resultados obtidos por tratamentos entre 1405 e 1415°C; pode-se observar a decrescente quantidade de grãos austeníticos originais em favor do crescimento da quantidade de grãos contendo em seu interior placas de austenita e veios de ferrita. É evidente que há um aumento da quantidade de ferrita formada a partir da austenita original durante aquecimento e na temperatura de tratamento. Pode-se observar que ferrita formada de grãos austeníticos durante aquecimento não estão mais presentes na estrutura à temperatura ambiente. A ferrita- δ é agora quase que totalmente degenerada sendo composta de placas de austenita com veios de ferrita, dado o resfriamento rápido da amostra.

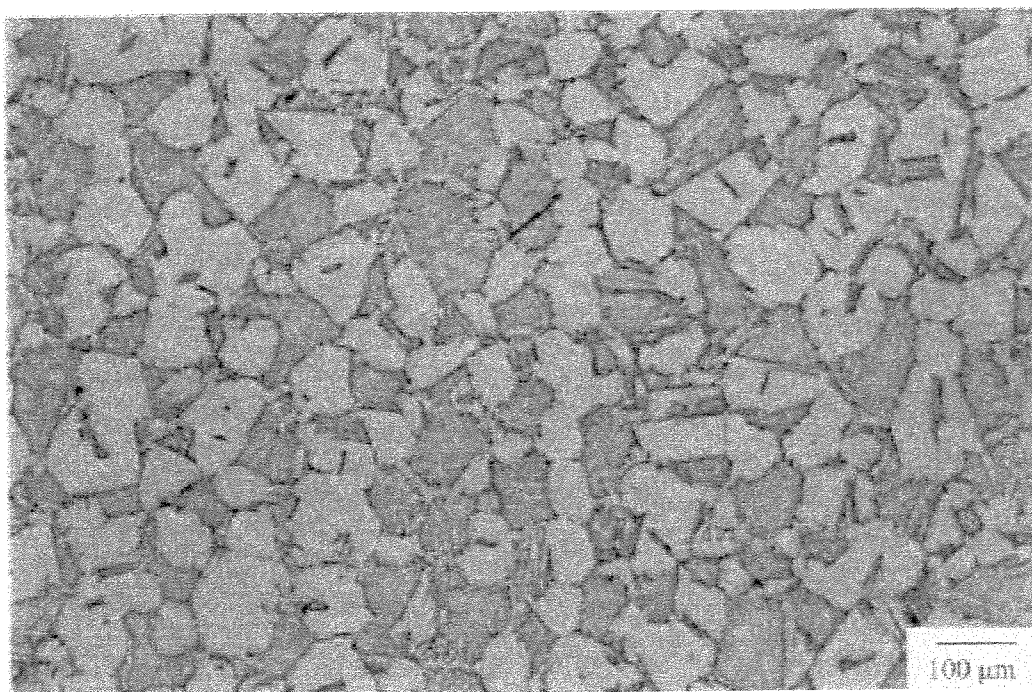
Com o aumento da temperatura de tratamento, ao mesmo tempo em que ocorre a redução da quantidade de austenita na microestrutura, se observa também maior eficiência no processo de transformação da ferrita- δ para placas de austenita no resfriamento. Pode-se observar ainda o engrossamento e a globularização dos grãos ferríticos que são posteriormente decompostos.

Como comentado, a transformação de Widmanstätten depende basicamente da existência de interfaces incoerentes (alta energia) e, certamente, de difusão atômica, ambos fenômenos termicamente ativados, garantindo maior eficiência na transformação dos grãos de ferrita em placas de austenita no resfriamento a partir de elevadas temperaturas. Em relação à temperatura, a associação é direta, pois, com maior temperatura maior número de vazios está presente na microestrutura, garantindo maior difusão atômica e, com isso, maior mobilidade da interface incoerente.

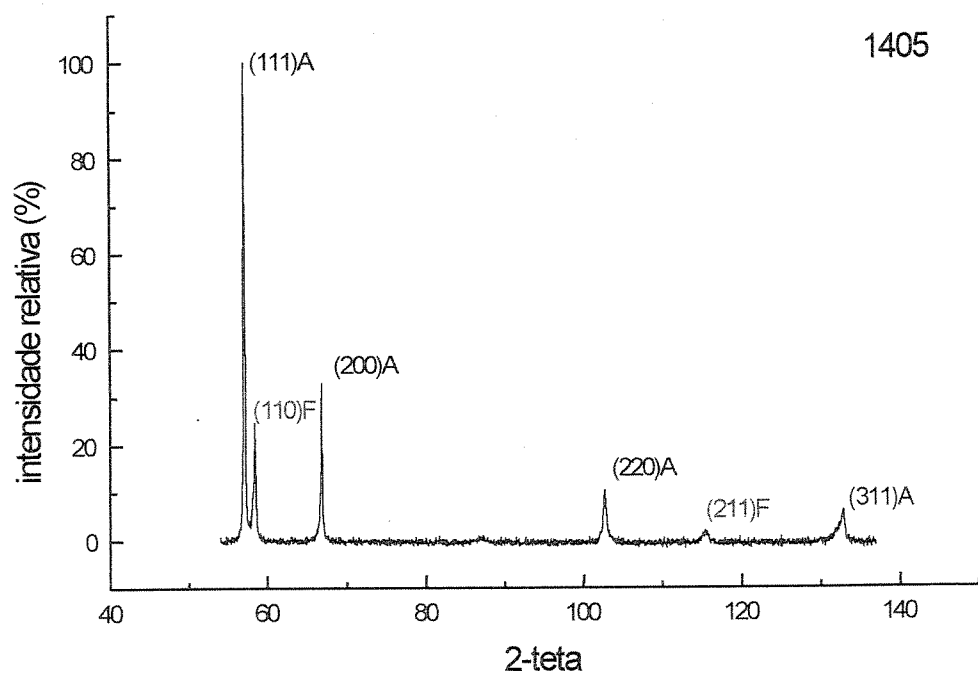
Quanto à existência de interfaces incoerentes, pode-se observar na micrografia da Figura 3.17(a), que na temperatura da ordem de 1330°C, os grãos de ferrita são predominantemente poligonais, ou seja, limitados por contornos planos ou facetados. Contornos planos ou facetados, com algumas exceções, são associados à interfaces semi ou coerentes, o que dificultaria a formação de placas de austenita no resfriamento rápido. Contrariamente, acima de 1380°C o processo de transformação de Widmanstätten se torna mais eficiente porque os grãos de ferrita tendem a se tornar globular ou formar interfaces curvas que são quase sempre associadas a interfaces incoerentes.

A quantidade de austenita de Widmanstatten aumenta com o aumento da temperatura, da qual a estrutura é resfriada, isto é, com a quantidade de ferrita δ formada durante o aquecimento; esta ferrita quando formada em altas temperaturas em aços inoxidáveis austeníticos não é estável e estará ausente em temperatura ambiente, caso o processo de resfriamento seja lento o suficiente para permitir a transformação $\delta \rightarrow \gamma$. No entanto, a maiores velocidades de resfriamento os grãos primários ferríticos são decompostos em placas de austenita de Widmanstatten, que surgem nos contornos da fase primária e avançam em direção ao seu interior, conforme foi observado.

Em estruturas tratadas a temperaturas superiores a 1405°C e resfriadas rapidamente, não se observa, praticamente, a presença da fase ferrita formada em altas temperaturas, a não ser como veios remanescentes entre placas de austenita.

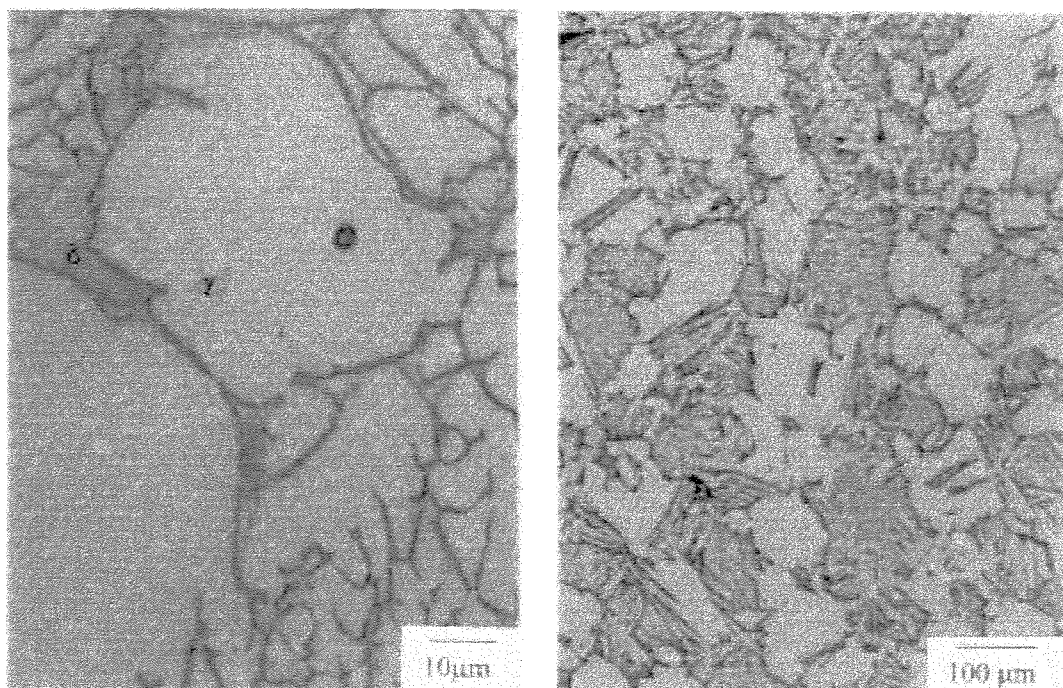


(a)

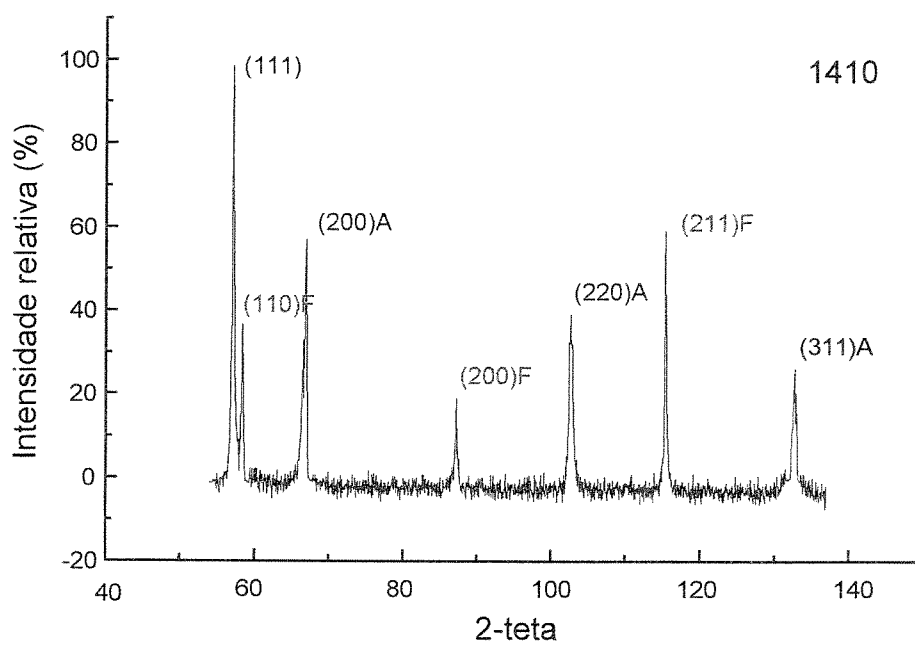


(b)

FIGURA 3.24 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1405°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).

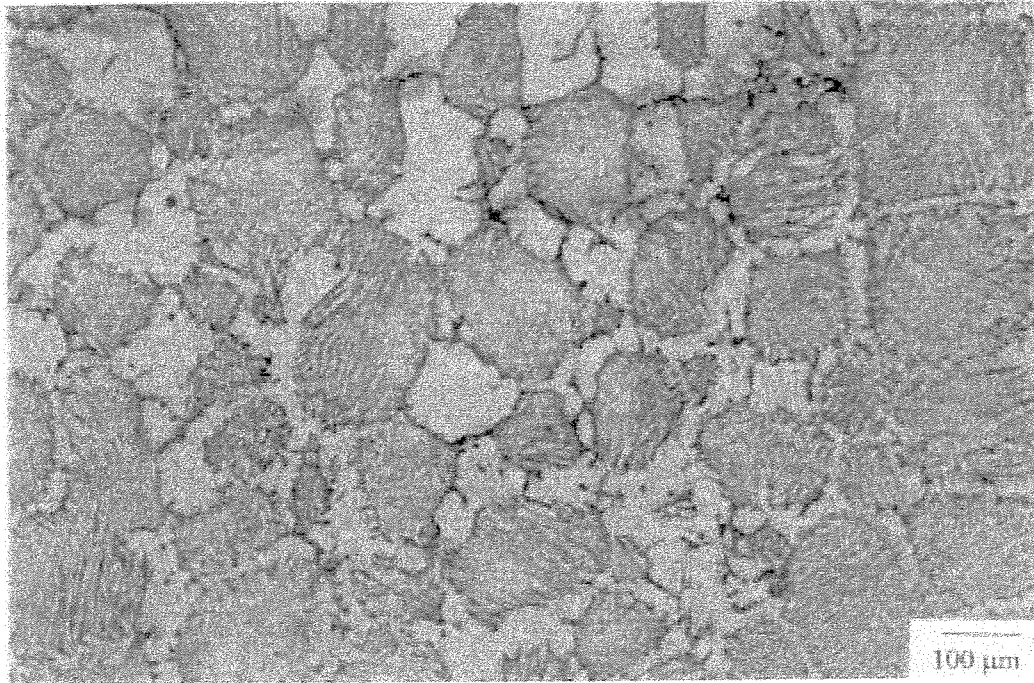


(a)

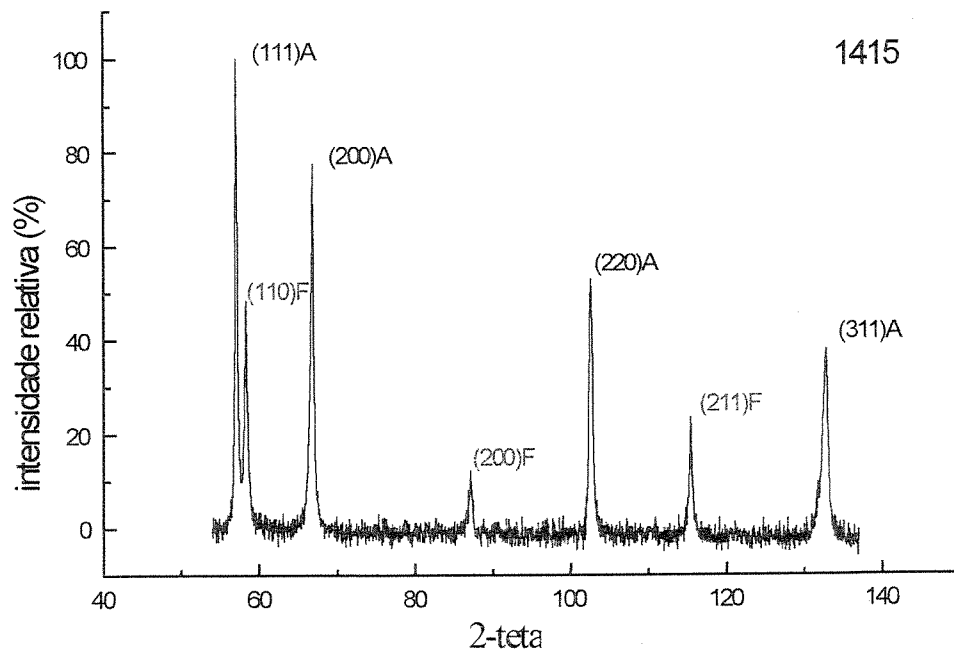


(b)

FIGURA 3.25 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1410°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) Curva difratométrica (radiação sincrotron).



(a)



(b)

FIGURA 3.26 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1415°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).

Outro tipo de ataque metalográfico (ataque $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) revela que a partir da temperatura de tratamento de 1415°C a estrutura tende a apresentar diferenças: - os grãos austeníticos são menos definidos, já os glóbulos de ferrita são intensamente decompostos em placas de austenita, conforme pode ser observado na Figura 3.27. A austenita parece agora envolver a fase globular.

Esta modificação estrutural se torna mais evidente na temperatura de 1420°C , cujo resultado é apresentado na Figura 3.28. A estrutura, à alta temperatura, deve apresentar a formação de líquido; a partir da fusão da austenita; portanto, coexistem somente líquido e ferrita na região de tratamento. Esta estrutura é típica de pastas semi-sólidas não dendríticas com propriedades tixotrópicas, a ferrita se apresenta globular, em meio líquido.

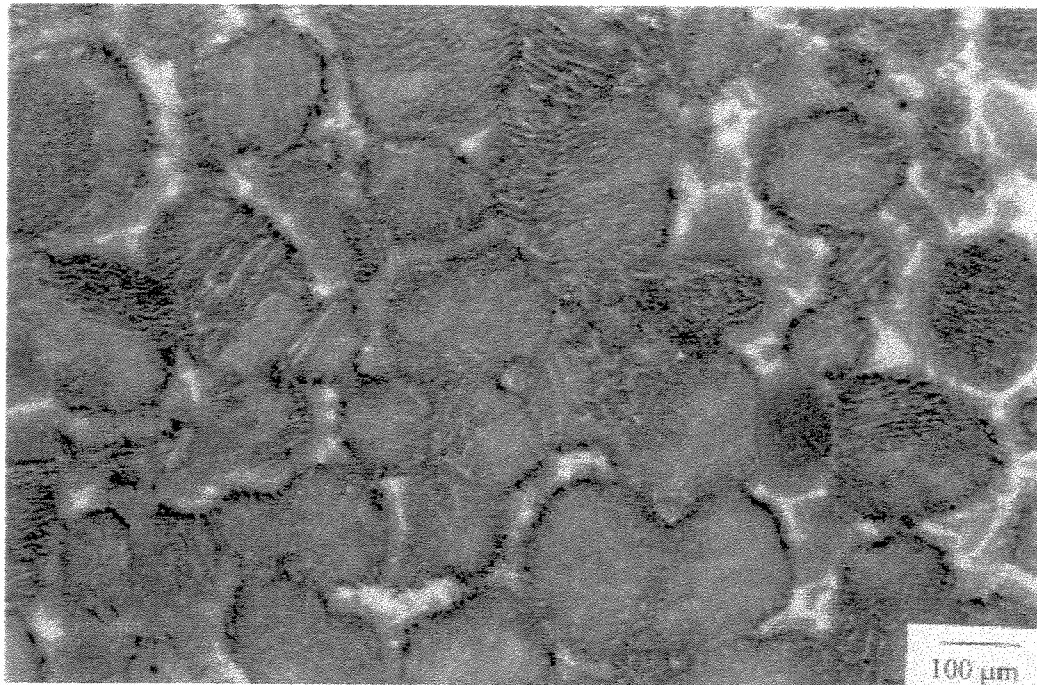
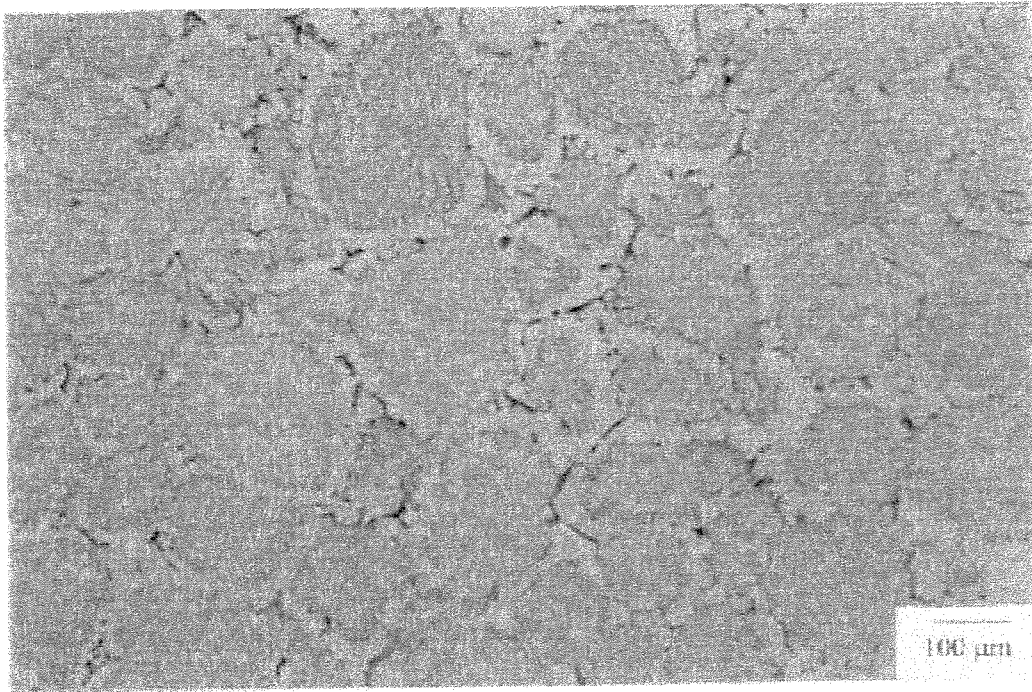
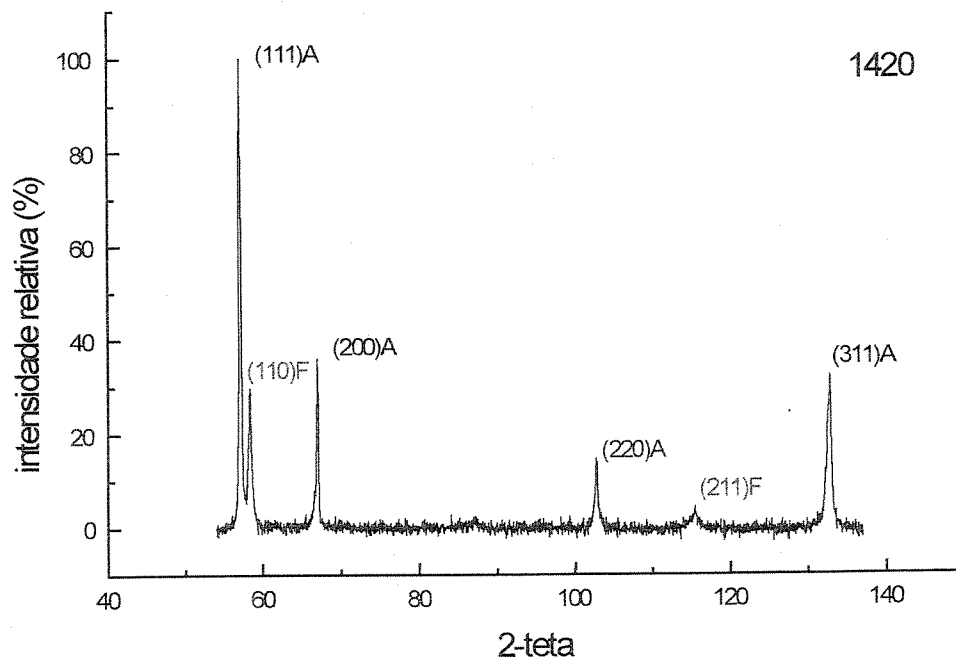


FIGURA 3.27 - Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1415°C . Ataque $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.



(a)



(b)

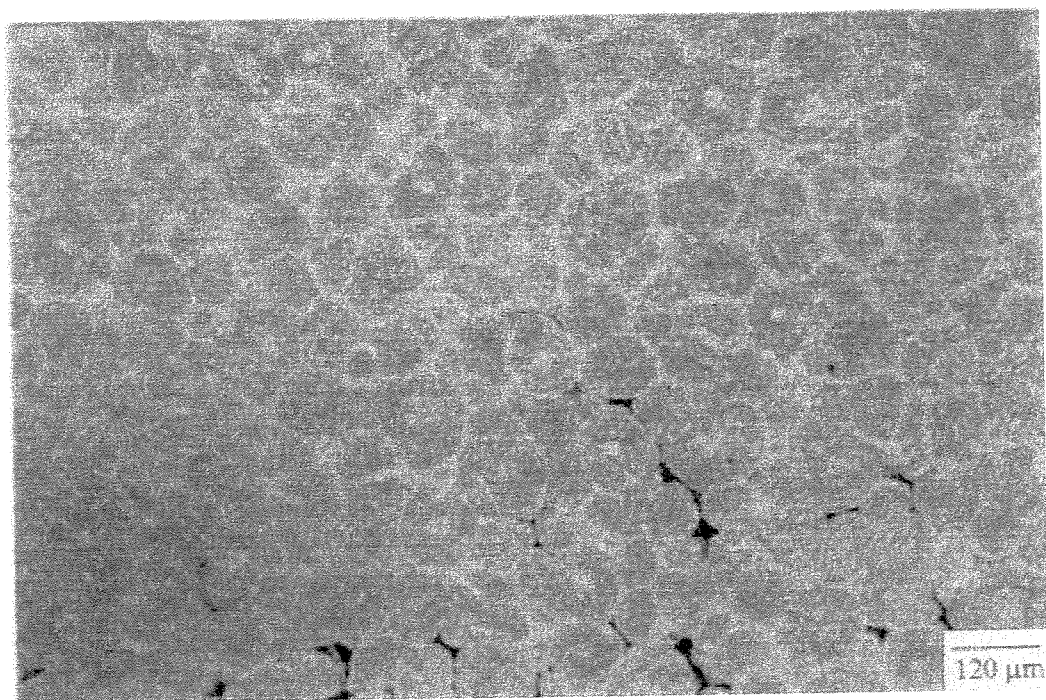
FIGURA 3.28 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1420°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação sincrotron).

Para uma melhor caracterização da estrutura tixofundida obtida após 1h de tratamento em 1420°C, a Figura 3.29 apresenta outras imagens, com diferentes aumentos e ataques metalográficos. Em 3.29 pode-se observar que a estrutura é totalmente globular e decomposta em placas de austenita de Widmanstätten. Em 3.29(b) se nota um gradiente de composição na fase presente em contornos de glóbulos, revelado pela variação da coloração de ataque. A fase em contornos é identificada, pelo ataque utilizado, como a austenita; o difratograma da amostra confirma esta identidade, uma vez que predominam picos de difração da fase austenita e poucos picos da fase ferrita, presentes no interior dos glóbulos.

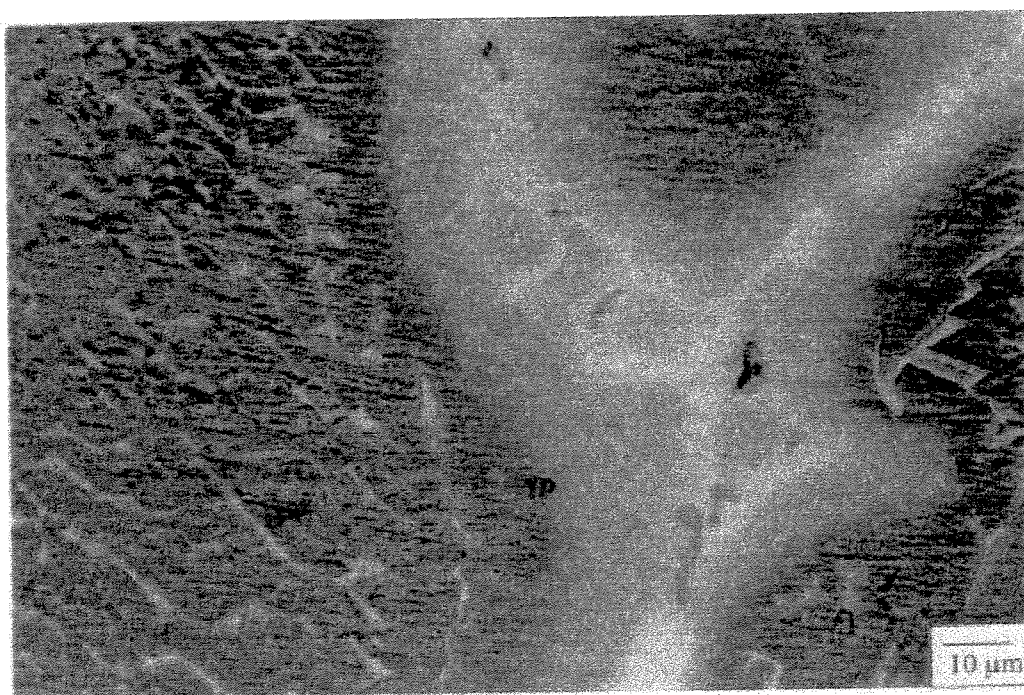
Na microestrutura da Figura 3.29.b pode-se ainda observar a formação de uma outra fase no interior da austenita secundária de contorno. Esta fase está também presente em amostras tratadas à temperatura mais elevada de 1425°C, conforme será apresentado a seguir.

A microestrutura obtida por tratamento à temperatura de 1425°C, juntamente com o respectivo difratograma por raios-X, é apresentada na Figura 3.30. Pode-se também observar a total globularização da estrutura, constituída de glóbulos compostos por placas de austenita de Widmanstätten e veios finos de ferrita remanescentes, envoltos por fase austenita formada durante o resfriamento da pasta tixofundida.

Pode-se ainda observar o crescimento dos glóbulos se comparado com a microestrutura obtida em 1420°C. O crescimento se deve, provavelmente, a mecanismos de coalescência, já que podem ser observados na microestrutura glóbulos em contato e com finos contornos entre eles. Também mecanismos de *Ostwald ripening* podem estar atuando, uma vez que há uma grande dispersão nos tamanhos dos glóbulos presentes.

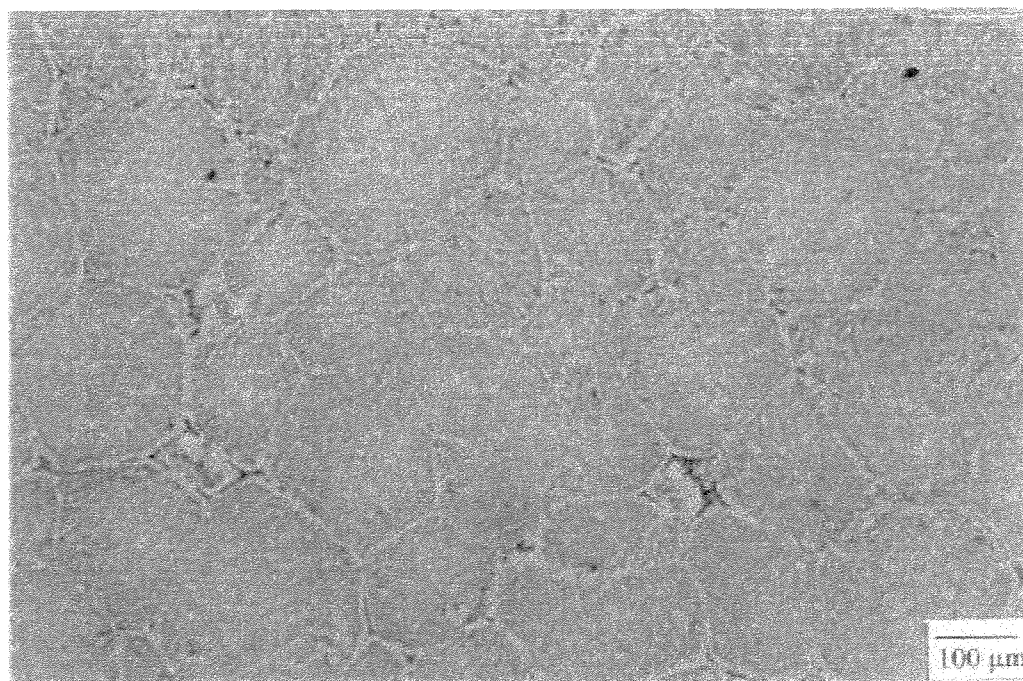


(a)

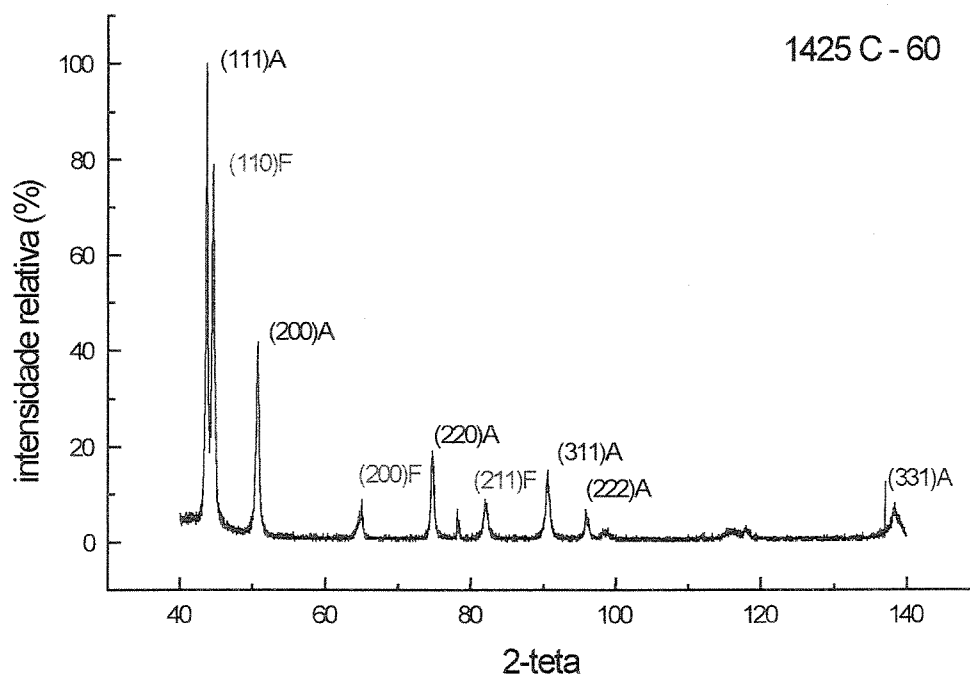


(b)

FIGURA 3.29 - Microestruturas do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1420°C (a) ataque com solução de ácido oxálico; (b) ataque com $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e maior aumento.



(a)



(b)

FIGURA 3.30 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 1h na temperatura de 1425°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).

c) Transformações estruturais durante o aquecimento

No aquecimento até as temperaturas onde se produzem pastas tixofundidas, o aço estudado passa por distintas transformações estruturais. Os diagramas de fases existentes na literatura indicam a co-existência das fases austenita e ferrita numa faixa de temperaturas não muito facilmente identificada. Seções isotérmicas em sistemas Fe-Cr-Ni apresentadas na Figura 3.31 mostram de maneira mais precisa a faixa de co-existência destas duas fases. Pode-se observar que a transformação austenita-ferrita, no aquecimento, pode ocorrer a temperaturas da ordem de 1000°C, dependendo da composição do aço.

As temperaturas de transformação de fases em um determinado sistema são altamente dependentes da sua composição química, o que somada a pouca informação em geral disponível sobre a cinética envolvida nas transformações, cujo conhecimento depende de dados experimentais, torna difícil a previsão segura, na prática, das modificações estruturais durante o aquecimento de uma determinada liga. Paralelamente a diagramas de fases, análises térmicas poderiam também fornecer subsídios para a previsão de transformações durante o aquecimento ou resfriamento de um material, mas como já mencionado, a análise térmica diferencial não trouxe resultados conclusivos.

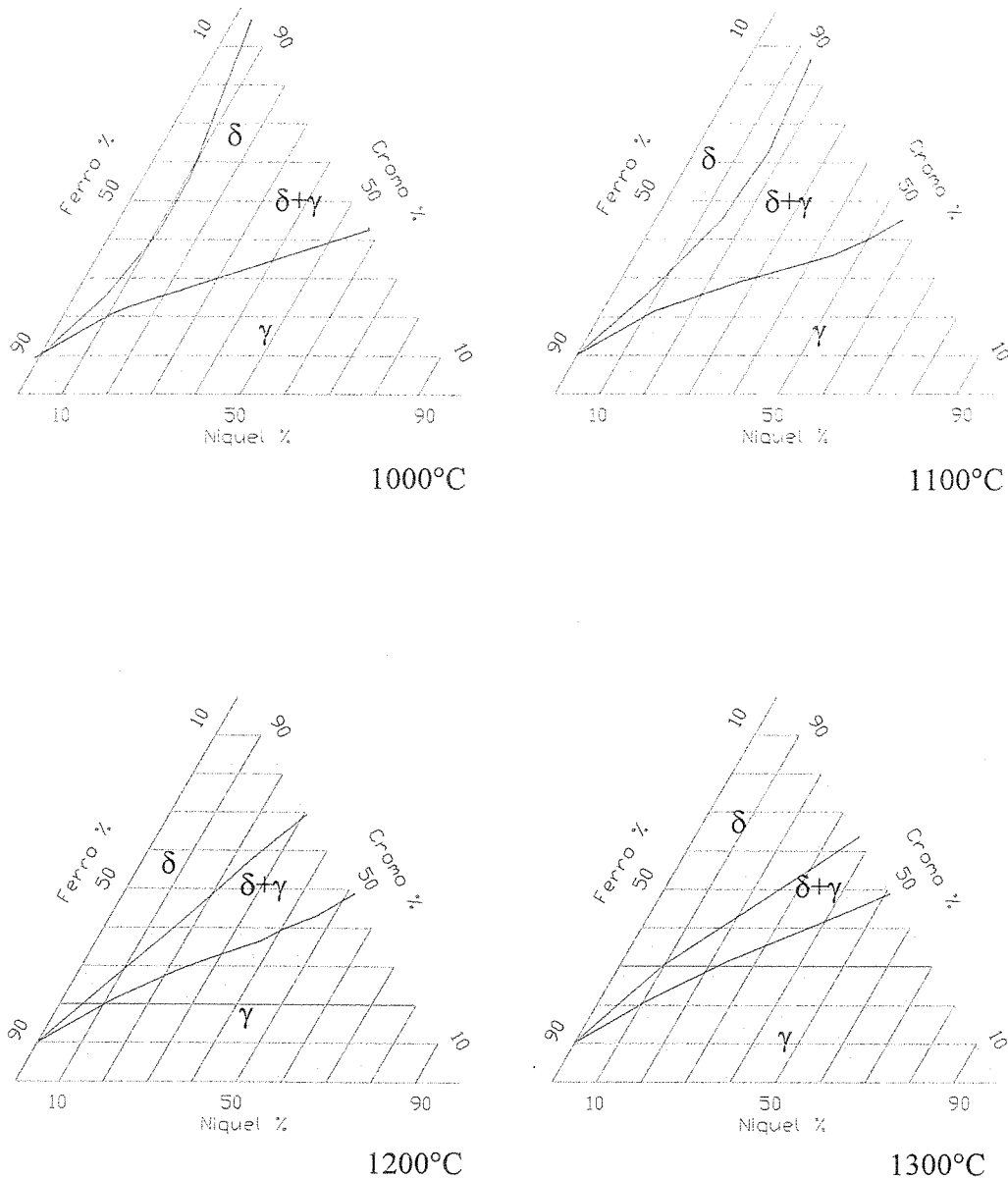


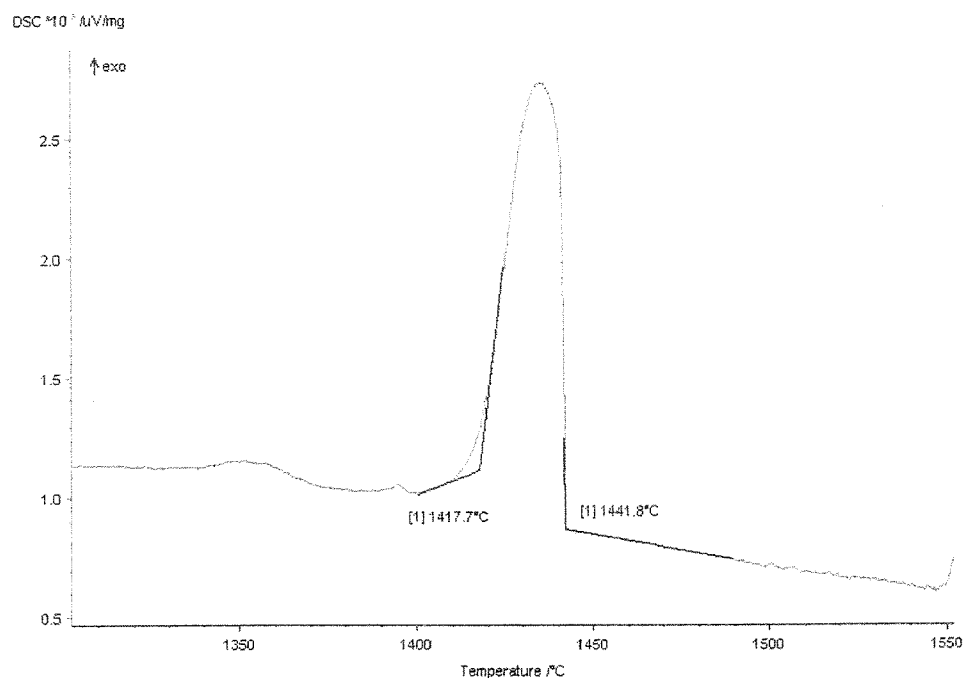
FIGURA 3.31 - Seções isotérmicas de diagramas de fases do sistema Fe-Cr-Ni, para distintas temperaturas (RIVILIN, 1980).

Os resultados por análises térmicas são sensíveis às taxas de resfriamento e aquecimento impostas, como pode ser observado quando comparadas às curvas apresentadas na Figura 3.32, obtidas para o aço utilizado. Para curvas de resfriamento tomadas com duas diferentes taxas, 5 e

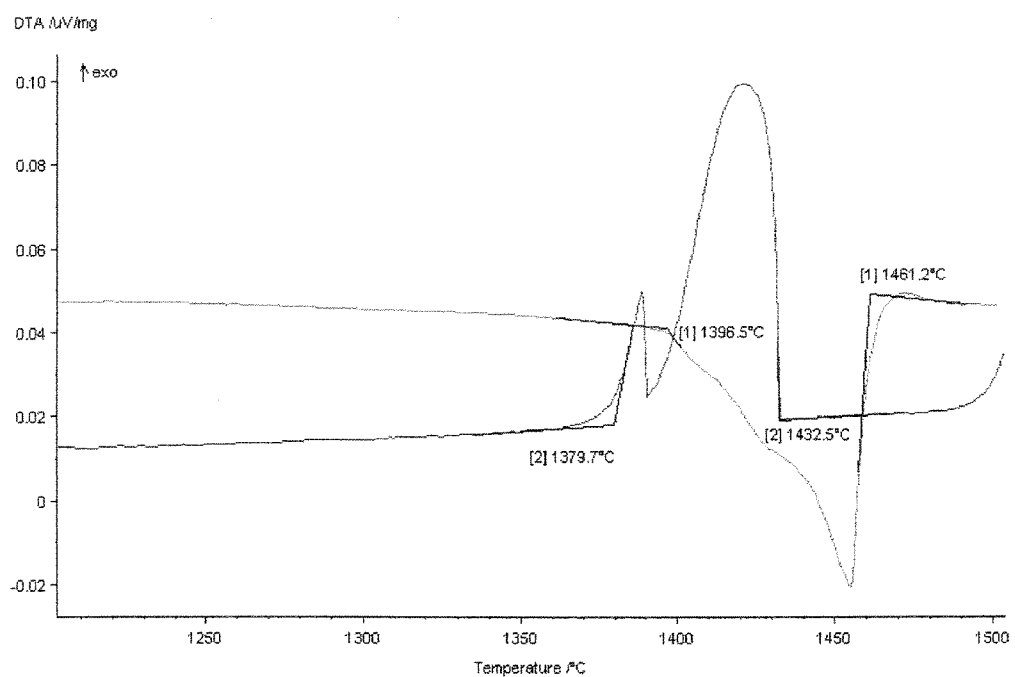
10°C/min, foi detectado somente um pico importante, relativo às temperaturas de início e final de transformação em torno de 1380°C e 1432°C, respectivamente, ou a 1418°C e 1442°C, dependendo da taxa utilizada. Tomados durante aquecimento, os dados mostram uma transformação importante a 1396°C/1461°C. Em nenhum dos casos foram detectadas reações importantes a temperaturas inferiores a 1380°C.

Assim, os resultados experimentais decorrentes dos tratamentos térmicos em distintas temperaturas procuram identificar, com mais segurança, as temperaturas de transformação que ocorrem no aço AISI 304 durante o aquecimento para tixofundição. As observações das microestruturas obtidas nas diferentes condições de tratamento mostram a formação de ferrita em contornos dendríticos apenas a partir de 1300°C, e para um tempo de manutenção de 60 min. A lenta cinética envolvida na transformação austenita-ferrita em aços comerciais foi também observada por **PARKER (1971)**.

A formação da ferrita em contornos de grãos austeníticos de aços Fe-Ni ou Fe-Cr foi estudada por vários autores, entre eles, **PARKER (1971)** e **SWINDEN (1971)**. O processo envolve nucleação principalmente em contornos de grãos de alta energia. Os embriões da nova fase devem possuir um volume crítico de maneira que ocorra uma redução da energia livre local. Núcleos formados em contornos de alta energia se desenvolvem consumindo os grãos austeníticos adjacentes. A superfície dos novos grãos de ferrita formados pode ser constituída por interfaces coerentes, semicoerentes e incoerentes. A forma geométrica do grão ferrítico será aquela que minimize a energia livre superficial, portanto, interfaces planas (coerentes ou semicoerentes) devem ser maximizadas enquanto que interfaces curvas (incoerentes) devem ser minimizadas. Interfaces planas crescem de maneira facetada, originando precipitados poligonais, enquanto interfaces curvas podem originar uma morfologia com arestas mais curvas. Como observado anteriormente, a ferrita formada a partir de austenita, no aquecimento, apresenta geometria poligonal, com arestas planas bem definidas.



(a)



(b)

FIGURA 3.32 - Curvas térmicas diferenciais típicas do aço AISI 304 obtidas em diferentes condições de ensaio: (a) resfriamento com taxa de 5°C/min; (b) aquecimento e resfriamento com taxa de 10°C/min.

Segundo **PARKER (1971)**, pode ainda haver nucleação de ferrita em ambos lados de um contorno austenítico; neste caso a sua formação seria consequência da presença de elevada supersaturação de elementos ferritizantes e menos dependente do requisito de redução de energia de interface, que é a força motriz responsável pela nucleação em contornos de alta energia citada anteriormente.

A fração relativa ferrita/austenita aumenta com o aumento da temperatura de tratamento, com a ferrita formada mantendo a sua morfologia característica, até temperaturas da ordem de 1380°C. A quantidade de ferrita em amostras tratadas a diferentes temperaturas foi medida com auxílio de ferritometria, cujos resultados são apresentados no gráfico da Figura 3.33. A difração de raios-X efetuada em todas as amostras não permitiu a quantificação de fases via intensidade de picos, dada a textura das microestruturas (não foram utilizadas amostras pulverizadas nos ensaios de difração e sim amostras sólidas).

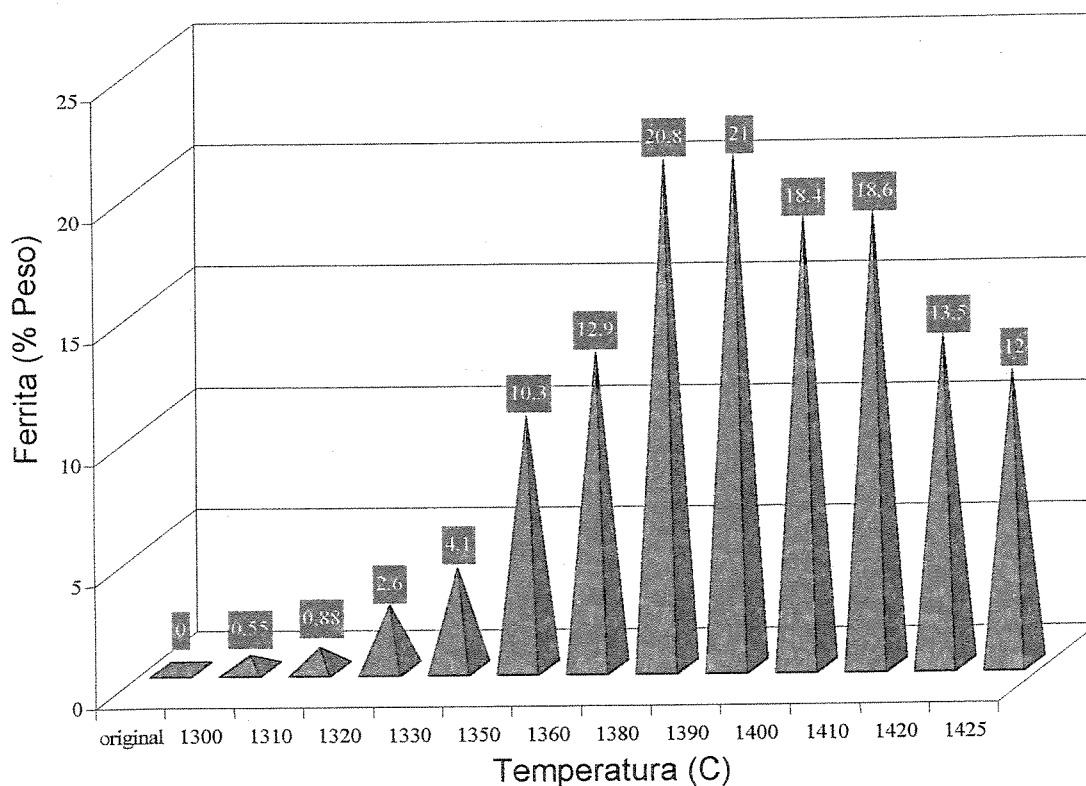
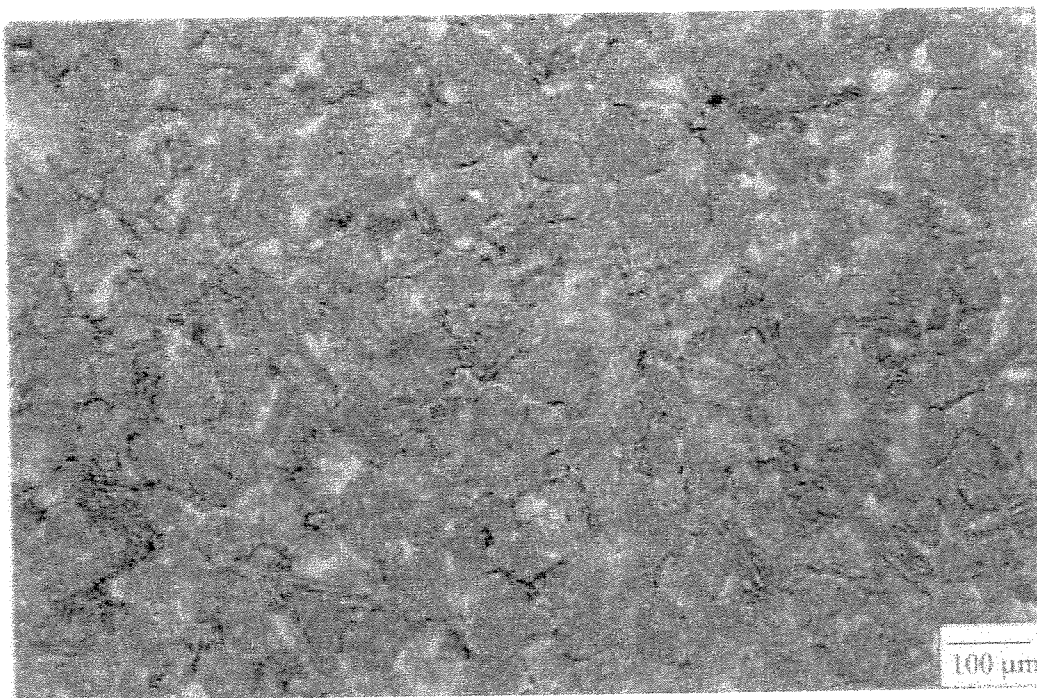


FIGURA 3.33 - Quantidade de ferrita- δ obtida por quantificação magnética em amostras do aço AISI 304 tratadas termicamente entre 1300 e 1425°C.

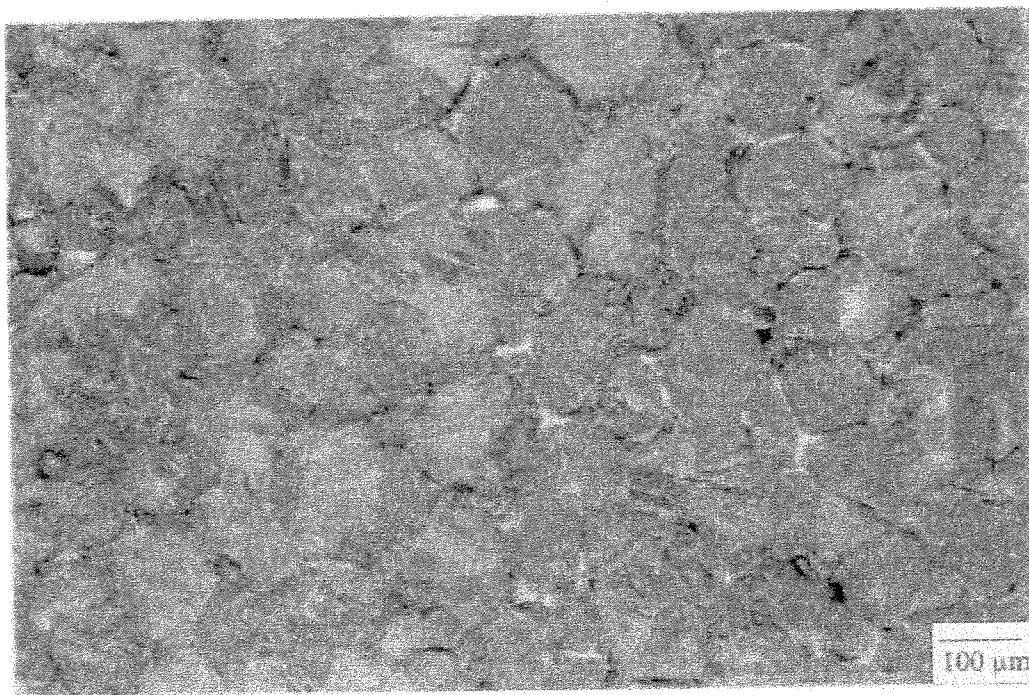
Pelos resultados obtidos pode-se observar a crescente quantidade de ferrita no aço com o aumento da temperatura de tratamento até cerca de 1380 - 1390°C. A partir desta temperatura, ocorre uma redução da quantidade de ferrita medida com o aumento da temperatura de tratamento. Como observado anteriormente (Figura 3.23) a microestrutura resultante de tratamentos a partir desta temperatura começa a apresentar, após o resfriamento, a formação de placas de austenita de Widmanstätten a partir da ferrita. A quantificação da ferrita foi feita à temperatura ambiente, e seus resultados indicam, portanto, a presença da ferrita remanescente após a transformação ferrita-placas de austenita, por isto o seu decréscimo.

No aquecimento, portanto, as fases presentes para as menores temperaturas empregadas são somente austenita original e ferrita em contornos de grão. Até a temperatura de 1380°C, pode-se supor que a quantidade de ferrita formada e suas ainda pequenas dimensões possibilitem a sua sobrevivência durante o resfriamento rápido do material; o aumento da temperatura de tratamento aumenta a quantidade de ferrita presente, suas dimensões e ainda facilita fenômenos de difusão, possibilitando a transformação ferrita-placas de austenita no resfriamento.

O fenômeno será discutido com mais detalhes em item posterior que trata de transformações estruturais durante o resfriamento. O aumento da temperatura de tratamento leva à formação de líquido em contornos da austenita por fusão desta à temperatura da ordem de 1405°C, como pode ser observado na Figura 3.34, denunciado pela coloração amarela mais evidente. A partir desta temperatura, três fases estão presentes na estrutura: austenita original, ferrita (observado na amostra à temperatura ambiente como austenita de Widmanstätten e veios remanescentes de ferrita), e líquido (observada na amostra à temperatura ambiente como austenita secundária). A partir de 1410°C, a presença de líquido é mais evidente, conforme pode ser observado na mesma figura. Microestruturas obtidas por tratamentos a 1415°C já não apresentam austenita original, conforme pode ser observado na Figura 3.27. Pode-se observar que a formação de líquido intergranular leva a globularização da fase sólida: as estruturas apresentam, na presença de líquido, a fase ferrita com morfologia globular, típica de reo ou tixofundidos. Pode-se notar ainda o aumento dos grãos ou glóbulos com o aumento da temperatura de tratamento.



(a)



(b)

FIGURA 3.34 - Microestruturas do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico por 60 min a (a) 1405°C; (b) 1410°C. Ataque com $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

A microestrutura obtida por tratamento a 1420°C e mostrada na Figura 3.35 pode ser considerada perfeitamente tixofundida, constituída à temperatura semi-sólida de grãos globular de ferrita e líquido. Como pasta semi-sólida não dendrítica com propriedades tixotrópicas, pode ser considerada adequada a processos de tixoconformação.

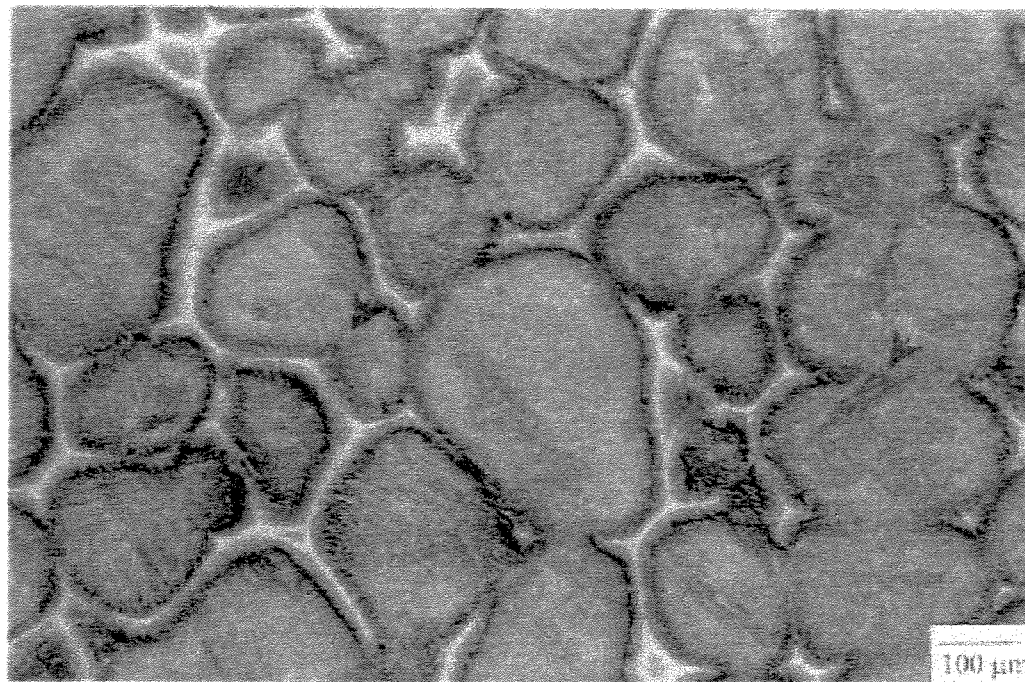


FIGURA 3.35. Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico por 60 min a 1420°C. Ataque com $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

d) Transformações estruturais durante manutenção à temperatura de tixofundição

Como visto anteriormente, o processo de globularização das fases presentes na estrutura do aço já se inicia durante o aquecimento a elevadas temperaturas. A tendência é natural cuja força motriz é o requisito termodinâmico de redução de energias associadas a superfícies.

O processo de globularização ocorre por meio de diferentes mecanismos, os quais envolvem difusão atômica entre superfícies sólidas ou a partir de uma superfície sólida seguida de difusão em um meio de separação (líquido) e para outra superfície sólida. Estes mecanismos são amplamente estudados em processos de solidificação, por exemplo, no entendimento de

engrossamento dendrítico ou na metalurgia do pó, para o entendimento de fenômenos de engrossamento de partículas na sinterização, etc.

Simultaneamente a globularização, também ocorre o aumento de dimensões das partículas sólidas (seu engrossamento); os mecanismos de engrossamento comandados por fenômenos de difusão no estado sólido são chamados de mecanismos de coalescência e tem como consequência a redução total de superfícies do sistema pela supressão de superfícies em contato. A microestrutura apresentada na Figura 3.35 mostra claramente o fenômeno de coalescência (indicado pela seta) entre vários grãos ferríticos mantidos a 1420°C por 60 min, levando ao aumento significativo da dimensão do glóbulo, como resultado da supressão de interfaces de separação entre glóbulos distintos que se tocam. Parâmetros importantes na ocorrência da coalescência e na sua cinética são a epitaxial entre as orientações cristalinas dos grãos adjacentes e a taxa de difusão na interface, obviamente estimulada pelas elevadas temperaturas presentes.

Um outro importante fator a ser levado em conta é a fração sólida presente na pasta tixotrópica, já que há necessidade do contato entre glóbulos para a ocorrência de difusão sólida - sólido. **ROBERT (1993)** observa que mecanismos de coalescência são os preferenciais de crescimento de glóbulos em pastas tixotrópicas em situações de alta fração sólida. Por outro lado, mecanismos de crescimento do tipo *Ostwald ripening* são os preferenciais em situações de elevada fração líquida. Nestes casos, a globularização e o crescimento se dão por difusão de átomos de uma superfície de reduzido raio de curvatura através do meio líquido em direção à superfícies de raios de curvatura elevados, que são mais estáveis. O resultado é o crescimento dos grãos ou glóbulos de maiores dimensões em detrimento dos de menores dimensões, que tendem a desaparecer.

A observação das estruturas tixofundidas obtidas do aço estudado mostram uma significativa dispersão de tamanhos de glóbulos sólidos em meio líquido, o que garante a presença do mecanismo de *Ostwald ripening*. O resultado global quando este mecanismo prevalece sobre o de coalescência, é a tendência à uniformização dos tamanhos médios de glóbulos ou redução da dispersão em torno do valor médio. O mecanismo de coalescência, por sua vez, leva ao aumento da heterogeneidade de dimensões de grãos, já que depende somente do contato entre glóbulos (um ou mais) com orientações cristalográficas apropriadas.

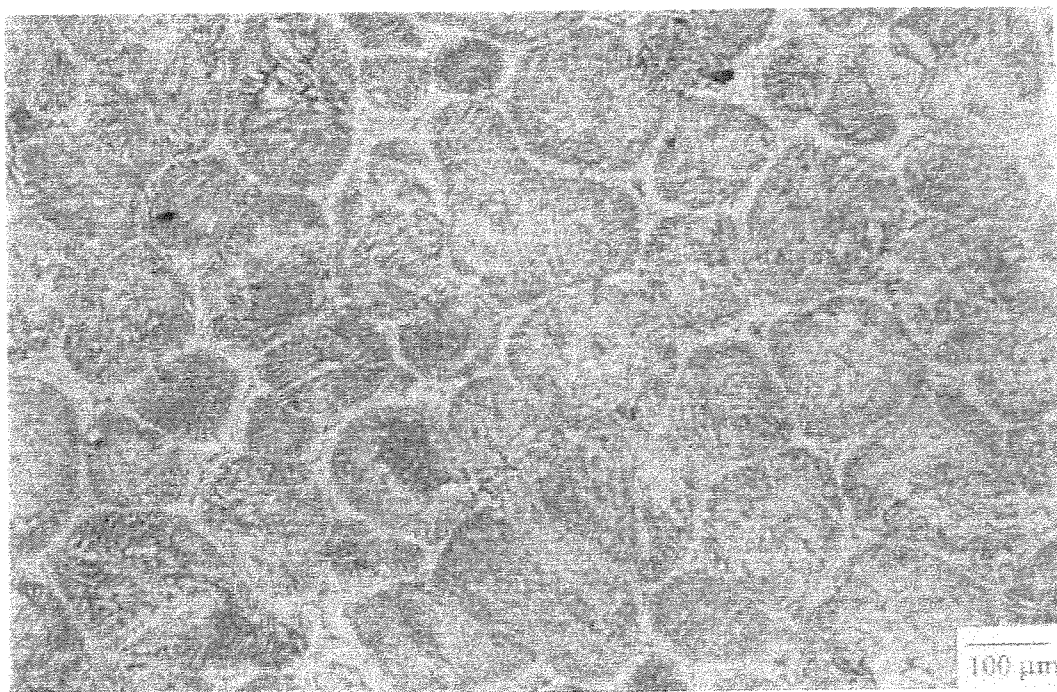
O tempo de manutenção de uma estrutura a elevadas temperaturas e, principalmente, da pasta tixotrópica na região semi-sólida, pode levar ao excessivo crescimento dos seus glóbulos. Como os tempos envolvidos nas transformações do aço AISI 304 para a obtenção de estruturas tixofundidas foram da ordem de 60 min foi feito um estudo da possibilidade de redução deste tempo, se elevada a temperatura para 1425°C. Os resultados obtidos para os tempos de tratamento de 45, 30 e 15 min são apresentados nas microestruturas das Figuras 3.36 a 3.38. Pode-se observar que estruturas tixofundidas contendo quantidade de líquido suficiente para a promoção da globularização da ferrita, já podem ser obtidas com apenas 15 min de manutenção à temperatura de 1425°C. Comparando com estruturas obtidas para tempos de manutenção aproximadamente equivalentes, porém à temperatura de 1420°C (Figuras 3.9 e 3.10), pode-se avaliar a importância do controle da temperatura na tixofundição. Para ligas com estreitas faixas de solidificação, uma pequena variação da temperatura pode significar uma variação significativa na fração líquida a ser formada, e o sucesso ou não da tixofundição.

Quanto às fases presentes, os difratogramas são bastante semelhantes aos obtidos para as amostras tratadas nas demais condições: somente as fases ferrita e austenita são detectadas. Pode-se também observar o aumento do tamanho médio de grãos da fase sólida ferrita em meio líquido, com o aumento do tempo de manutenção à temperatura de tratamento. Os valores de diâmetro médio de glóbulos são apresentados na Tabela 3.6 e graficamente na Figura 3.39.

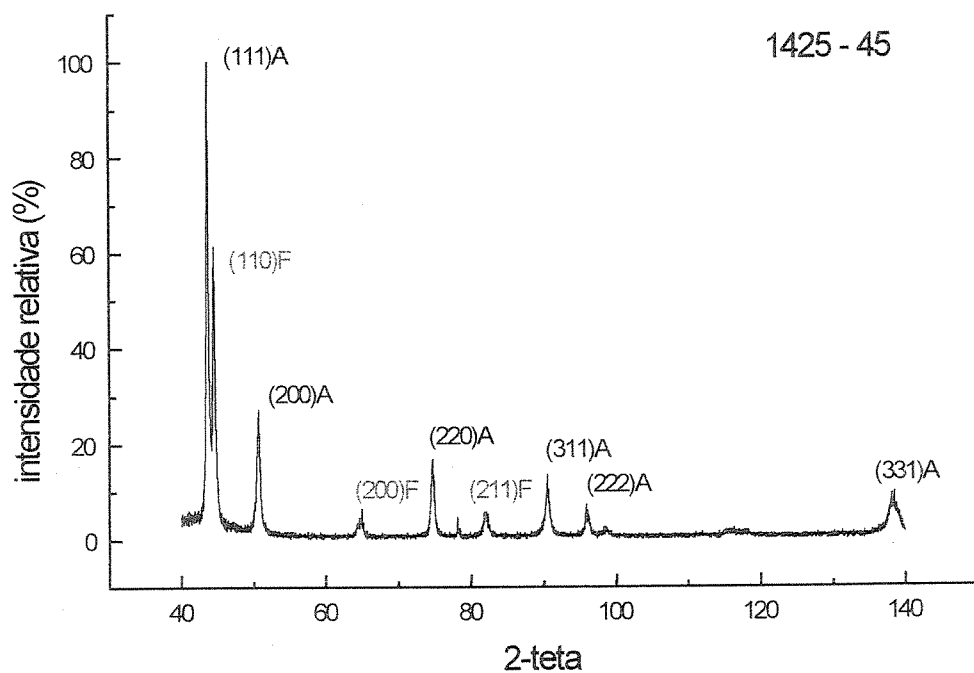
TABELA 3.6 – Diâmetro médio de glóbulos da microestrutura do aço AISI 304 após tixofundição a 1425°C com diferentes tempos de tratamento.

Parâmetros	Valores obtidos			
	15	30	45	60
Tempo (min.)				
Diâmetro médio do glóbulo (µm)	114	136	143	163
Desvio Padrão (µm)	27	29	40	47

Pode-se ainda observar a partir dos dados apresentados, que o valor do desvio padrão é também aumentado com o aumento do tempo de tratamento, isto é, há aumento da heterogeneidade das dimensões dos glóbulos na pasta tixofundida, indicando, como discutido anteriormente, a preponderância de mecanismos de coalescência sobre mecanismos de *Oswald ripening* no processo de crescimento.

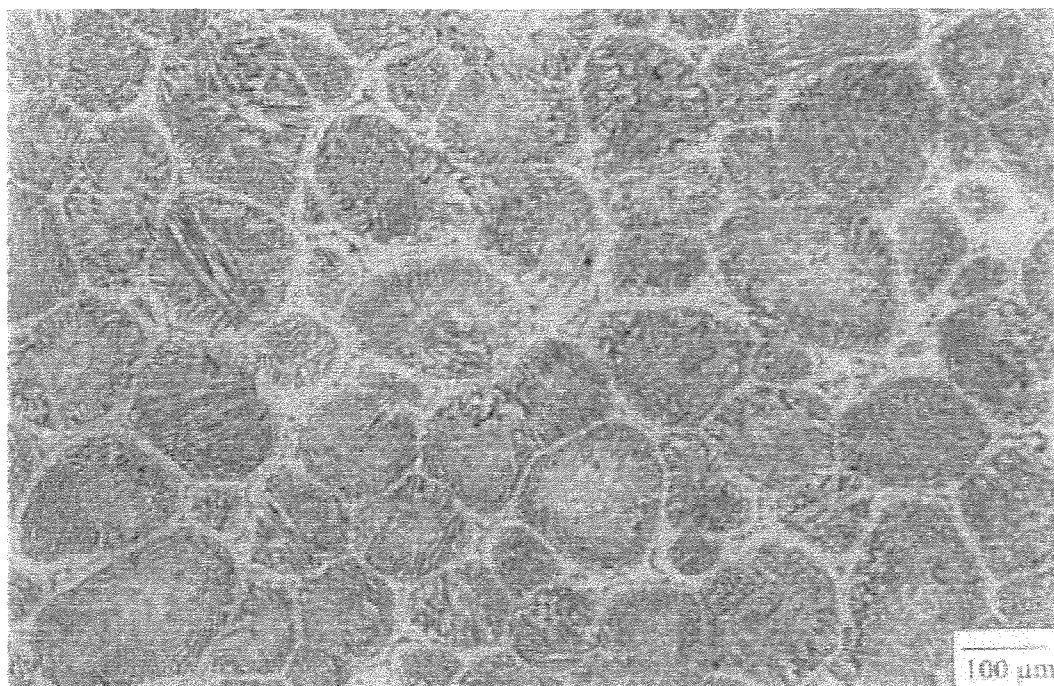


(a)

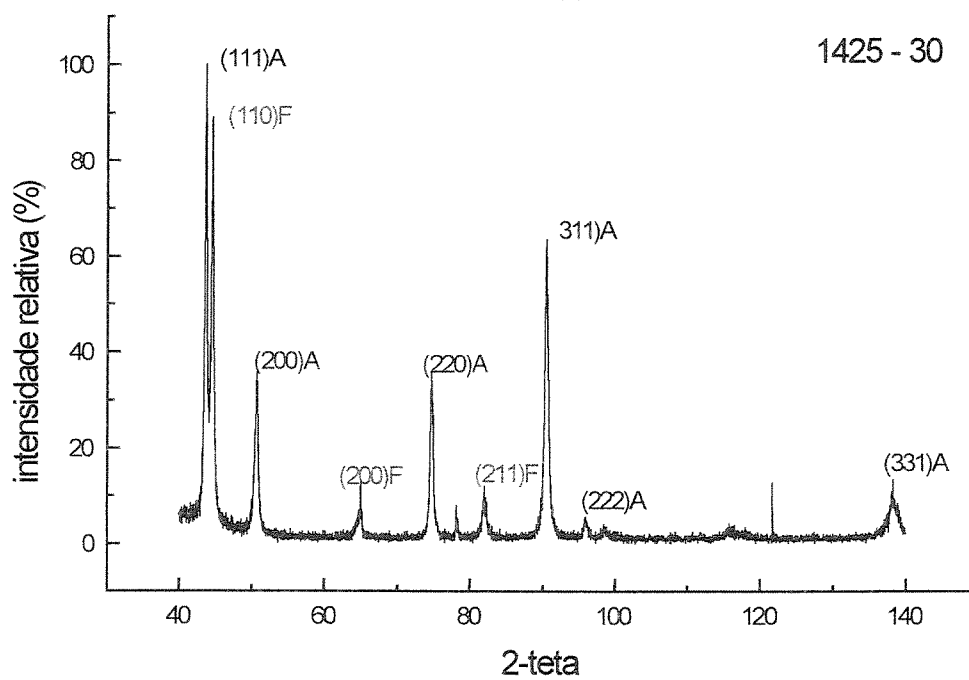


(b)

FIGURA 3.36 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 45 min na temperatura de 1425°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).

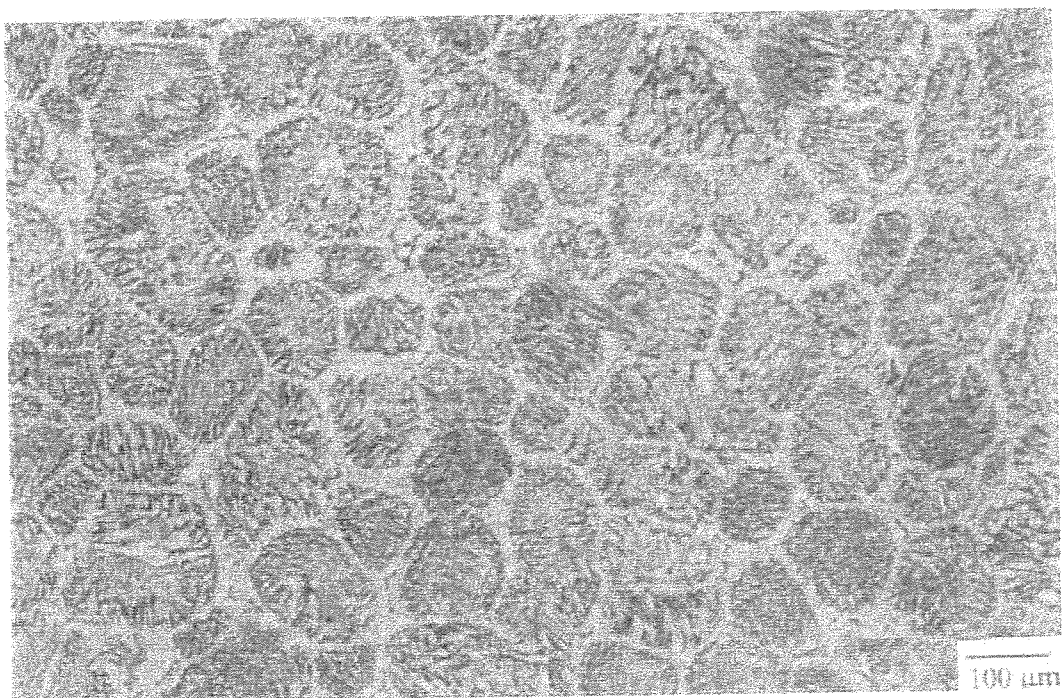


(a)

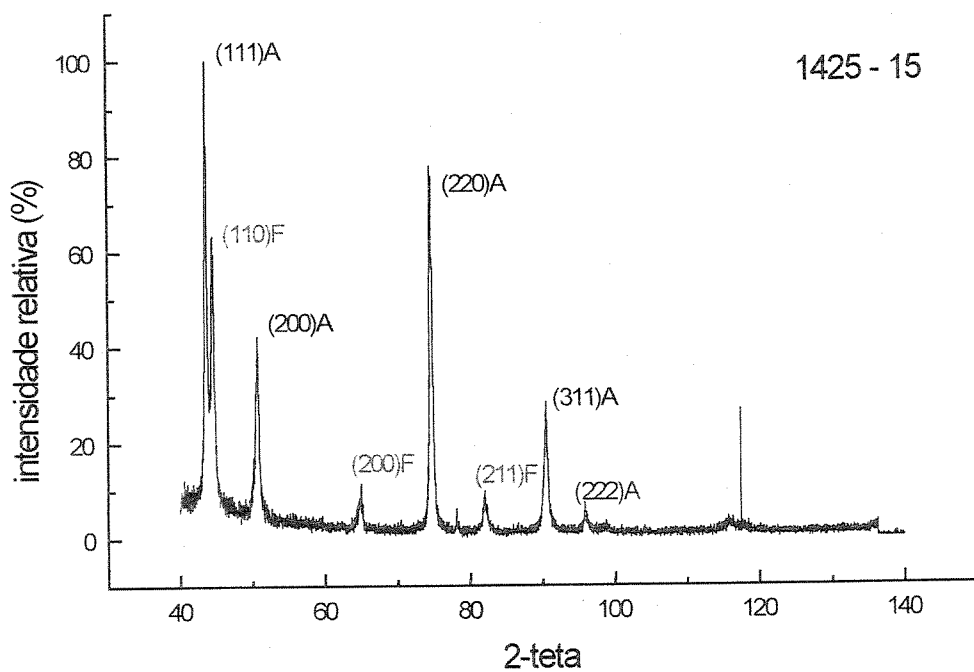


(b)

FIGURA 3.37 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 30 min na temperatura de 1425°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).



(a)



(b)

FIGURA 3.38 - (a) Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tratamento térmico durante 15 min na temperatura de 1425°C e ataque eletrolítico com solução de NaOH. (b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).

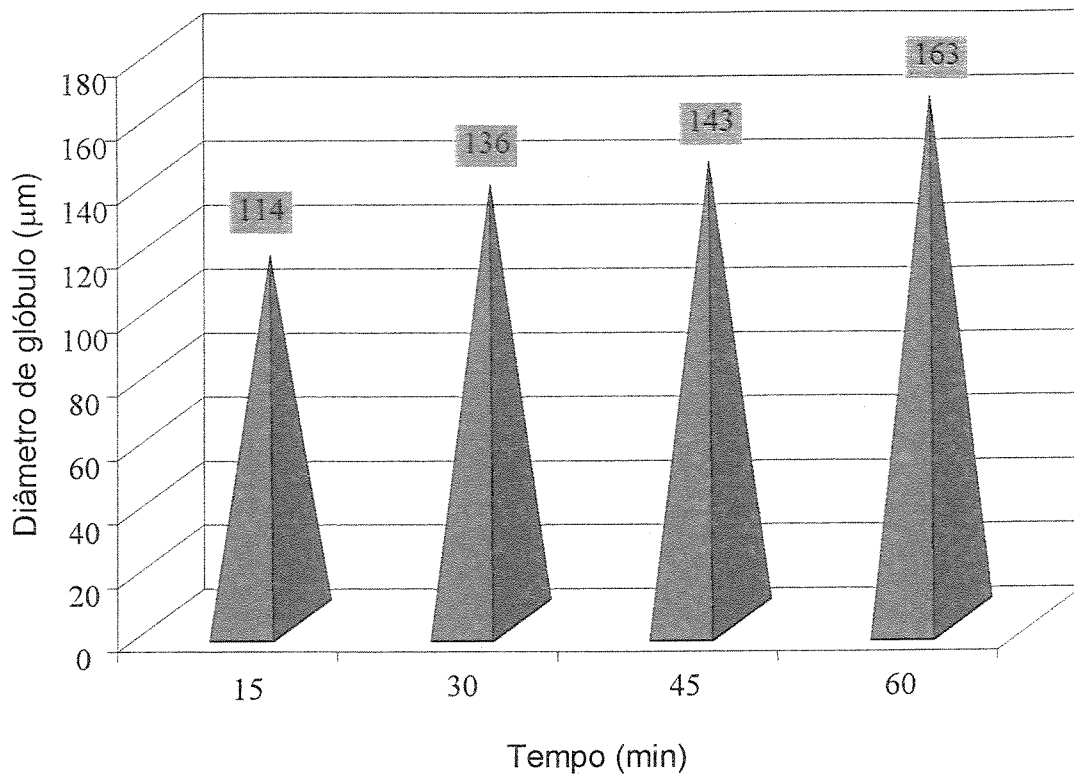
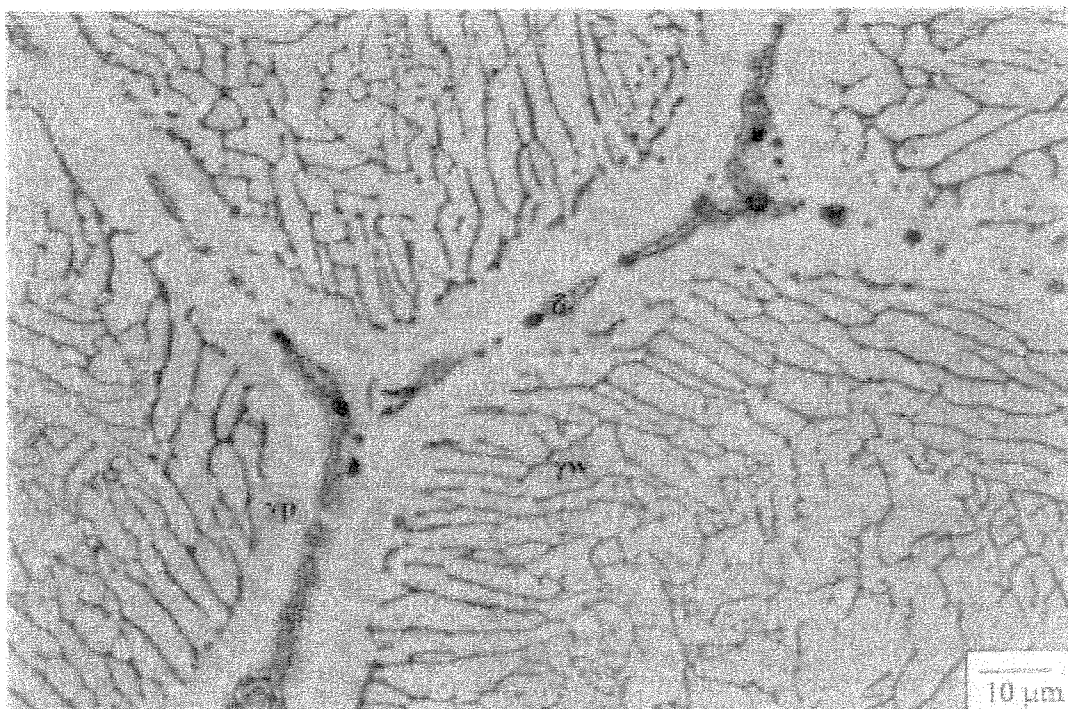


FIGURA 3.39 - Diâmetro médio de glóbulo da fase primária do aço AISI 304 tixofundido a 1425°C por diferentes tempos.

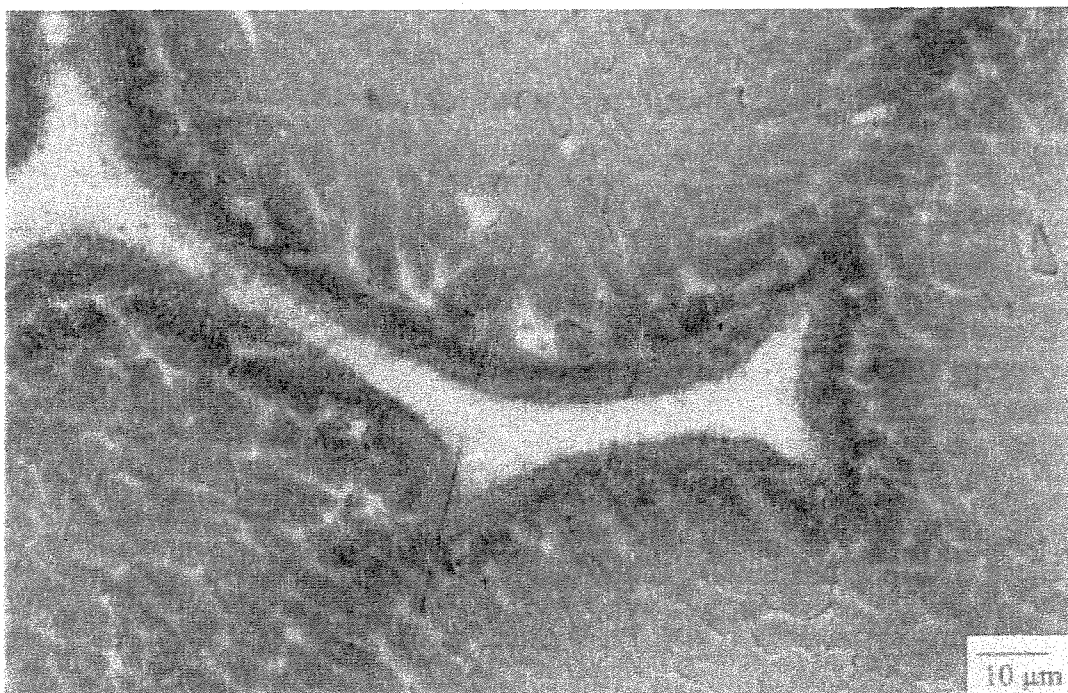
e) Transformações estruturais no resfriamento da pasta tixofundida

Caracterização da microestrutura

Após manutenção à temperatura de tixofundição, quer seja por 60 min a 1420°C ou por 15 min a 1425°C, a microestrutura do aço é constituída de glóbulos de ferrita e líquido. No resfriamento rápido desta pasta, requerido para manutenção das propriedades tixotrópicas de escoamento necessárias ao processamento semi-sólido, a estrutura sofre modificações. A microestrutura apresentada na Figura 3.27, referente ao tratamento a 1415°C por 60 min, mostra a presença de dois principais constituintes: glóbulos de coloração azulada e regiões interglobulares em coloração amarelada, com nítida presença de gradiente de coloração. As Figuras 3.29(b) e 3.40 apresentam com maior detalhe microestruturas tixofundidas, onde se pode notar que os glóbulos são constituídos de placas azuladas de austenita (a cor azul indica, para o ataque regiões ricas em Cr), e veios de ferrita, que permanecem sem coloração, e que a região interglobular é constituída de austenita com forte presença de segregação de elementos de liga.



(a)



(b)

FIGURA 3.40 - Microestrutura tixofundida do aço AISI 304 após tratamento a 1425°C por 15 min. (a) ataque com NaOH; (b) solução de difluoreto de amônia + metabisulfeto de potássio ($\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

A estrutura tixofundida é, portanto, à temperatura ambiente, constituída de três principais microconstituíntes, os quais são diferentemente atacados pelos reagentes metalográficos utilizados:

- *Regiões azuladas.* Constituídas por placas de austenitas de Widmanstatten formadas durante o resfriamento rápido em temperaturas mais baixas, por reações no estado sólido. Isso significa que no estado semi-sólido essas regiões eram constituídas por glóbulos ferríticos envoltos por fase líquida. A cor azulada, conforme o ataque, revela regiões austeníticas ricas em Cr, um elemento de liga ferritizante, significando que a austenita foi, nesta região, formada a partir de estrutura contendo alto teor de Cr, isto é, de ferrita. A ferrita é, portanto, a fase primária na solidificação.
- *Regiões claras ou sem ataque no interior dos glóbulos.* São regiões de ferrita remanescentes da transformação da ferrita primária original em austenita de Widmanstatten.
- *Regiões amarelas escuras ou marrons.* São regiões austeníticas ricas em Ni. Durante a solidificação a partir da zona *solidus/liquidus*, a fase em crescimento é a ferrita primária; tal crescimento segrega elementos austenitizantes como o Ni, enriquecendo o líquido nestes elementos, de modo que ao final da solidificação, a fase austenítica pode ser formada na região interglobular. O crescimento desta fase produz o gradiente composicional observado.

Na Figura 3.40(a), bem como na Figura 3.29(b) pode ainda ser observada a presença de uma outra fase e de precipitados no centro da região interglobular. Segundo **KALINUSHKIN (2000)**, ferrita pode ser formada nos últimos estágios da solidificação de aços Cr-Ni bem como carbonetos eutéticos.

Microanálises foram feitas para melhor caracterização das fases presentes na estrutura tixofundida. Os resultados para a condição de tratamento a 1425°C por 15 min são apresentados na Tabela 3.7. Os pontos de microanálise são mostrados na Figura 3.41.

Pode-se observar que a austenita interna aos glóbulos, formada a partir da ferrita por transformação de Widmanstatten, tende a apresentar maior teor de Cr do que a austenita presente nos contornos dos glóbulos (secundária). Da mesma maneira, a ferrita presente em regiões interglobulares (ferrita secundária) tende a apresentar maior teor de Ni do que a ferrita presente na forma de veios (ferrita- δ) no interior dos glóbulos.

TABELA 3.7. Composição química das fases presentes na microestrutura do aço AISI 304 tixofundido a 1425°C durante 15 min.

Fases	Cr (%)	Ni (%)	Si (%)	Mo (%)
Austenita Widmanstatten	19,80	9,10	0,30	0,36
Ferrita- δ	22,09	7,02	0,45	0,24
Austenita secundária	20,02	10,19	0,54	0,29
Ferrita secundária	25,07	13,22	0,50	0,43
Precipitado	26,65	6,95	0,41	10,11

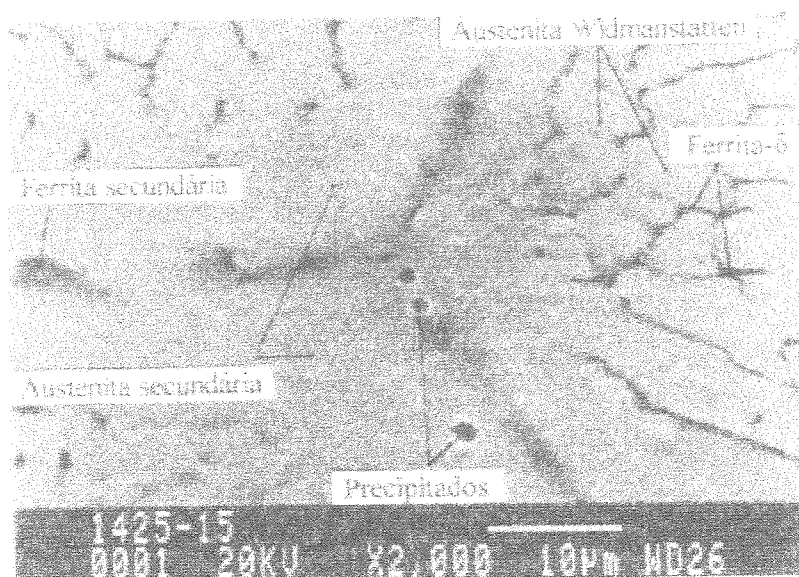


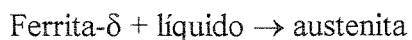
FIGURA 3.41 - Microestrutura do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C por 15 min mostrando os pontos de microanálise.

O aço AISI 304 pode ser solidificado, em condições normais de fundição, formando inicialmente ferrita, a qual pode estar presente residualmente à temperatura ambiente como consequência da sua transformação incompleta para austenita. No resfriamento rápido, por outro lado, o líquido enriquecido de elementos austenitizantes como Ni, torna possível a nucleação e crescimento da fase austenítica em contornos, como será discutido posteriormente. A maior quantidade de Ni encontrada na região identificada como sendo de austenita secundária, formada na solidificação a partir de líquido em contornos de ferrita, confirma essa hipótese. O crescimento desta austenita durante a solidificação segrega elementos como Cr e outros ferritizantes que se acumulam na região interglobular, como pôde ser detectado. Nesta região, uma outra fase, possivelmente ferrita secundária rica em Cr e Ni, e carbonetos foram observados.

Os precipitados em contornos de glóbulos, provavelmente são intermetálicos ricos em molibdênio ou mesmo carbonetos eutéticos. Duas são as possibilidades para os intermetálicos: - fase χ ($\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$) ou fases de Laves η (Fe_2Mo). A fase χ é considerada nociva às propriedades dos aços austeníticos por fragilizá-los, enquanto que as fases de Laves provocam endurecimento da matriz austenítica.

Modo de solidificação proposto

As observações feitas permitem propor o modo de solidificação do aço estudado: a fase primária em equilíbrio com líquido, à temperaturas entre a *liquidus* e a *solidus*, como visto, é a ferrita- δ . No resfriamento, ainda no interior da região *liquidus/solidus*, o crescimento da fase primária (aumento da fração relativa sólido/líquido), segrega elementos como Ni (austenitizantes) para o líquido à frente da interface de crescimento. Como o resfriamento é rápido, no caso do resfriamento em água da pasta tixofundida, não há degeneração dos glóbulos em frentes de crescimento dendríticos, como ocorre na solidificação convencional (JERKONTORET, 1977). O aumento de elementos austenitizantes no líquido possibilita, em estágios mais avançados da solidificação, a formação da austenita em contornos da ferrita, por reação peritética do tipo:



A reação peritética pode cessar ao ser formada uma camada de austenita ao redor da ferrita, impedindo o contato desta com o líquido, mas a transformação peritética poderia prosseguir por

crescimento da austenita a partir do líquido previamente enriquecido em Ni e por difusão no estado sólido na interface austenita/ferrita.

KALINUSHHKIN (2000), resfriando rapidamente ligas ferrosas a partir de temperaturas dentro da zona *liquidus-solidus*, detectou a presença da fase peritética nas microestruturas solidificadas. O autor identificou dois mecanismos básicos de formação da austenita peritética, ou seja, por reação inicial ferrita + líquido gerando austenita e por transformações, onde a fase ferrita primária é totalmente envolvida por uma camada de austenita decorrente da reação peritética inicial. O crescimento da austenita em detrimento da ferrita depende então de difusão de soluto através das fases sólidas tanto na ferrita primária como na austenita. Nesta situação, o crescimento da austenita consumindo ferrita é mantido por difusão de soluto através de canais líquidos que interligam a interface de reação com o líquido.

O mecanismo proposto para a formação de canais líquidos que transportam solutos durante a solidificação envolve uma seqüência complexa de eventos. Num primeiro estágio, reação peritética ocorre entre o líquido e a ferrita primária, formando austenita. A nucleação da fase austenita na interface ferrita-líquido gera elevadas tensões provenientes da diferença de volumes específicos entre as duas diferentes fases sólidas. O resultado então é a formação de trincas que se propagam na superfície entre ferrita e austenita, através das quais é realizado o transporte de líquido para a interface da ferrita, garantindo a manutenção da reação peritética até a completa solidificação.

A ocorrência de reação peritética em aços inoxidáveis é também observada por **SUUTALA (1980)**, ao estudar a solidificação de poças de soldagem em aços do tipo 304. De acordo com **VITEK (1983)** e **DAVID (1987)**, elevadas taxas de resfriamento na solidificação (como as produzidas na soldagem a LASER) podem suprimir a reação peritética ou podem ainda modificar o modo de solidificação do aço de ferrítico/austenítico para totalmente austenítico. No entanto estas taxas de resfriamento não são atingidas no presente caso, possibilitando a reação peritética como observado. O crescimento da austenita peritética promove por sua vez a segregação de elementos ferritizantes, como o Cr, para o centro da região interglobular, como pode ser observado nas microestruturas. O enriquecimento do líquido em elementos ferritizantes pode possibilitar a formação, em estágios avançados da solidificação, de ferrita a partir deste líquido,

ou possivelmente de carbonetos eutéticos. Neste momento, pode-se dizer que o líquido está dando origem a duas fases: austenita e ferrita, portanto, uma reação eutética está em curso:

Líquido $\rightarrow$ austenita (engrossando a camada formada por reação peritética) + ferrita

FREDRIKSSON (1979) também observou a transição de reação peritética para peritética/eutética nos estágios finais da solidificação de algumas ligas ferrosas. A presença de ferrita eutética envolta por uma camada de austenita peritética é ainda observada por **ALLAN (1995)** e **RAJASEKHAR (1997)**, ao utilizar ataques metalográficos especiais em aços com solidificação do modo ferrítico/austenítico. Esta sequência define o modo de solidificação para o aço 304 como sendo ferrítico-austenítico (FA). O provável diagrama de fases aplicável ao aço em estudo é apresentado na Figura 3.42, enquanto a Figura 3.43 apresenta o modelo de solidificação proposto. Na Figura 3.43 são assinaladas as prováveis temperaturas de transformação, segundo resultados dos experimentos efetuados.

Para o aço estudado, portanto, ferrita e líquido são as fases presentes à temperatura de tixofundição. No aquecimento do aço a partir da temperatura ambiente, portanto, austenita é inicialmente transformada parcialmente em ferrita e em seguida fundida ao ser atingida a temperatura *solidus*, de modo que o líquido em torno de grãos de ferrita é rico em elementos austenitizantes como o Ni, possibilitando a formação de austenita peritética no resfriamento.

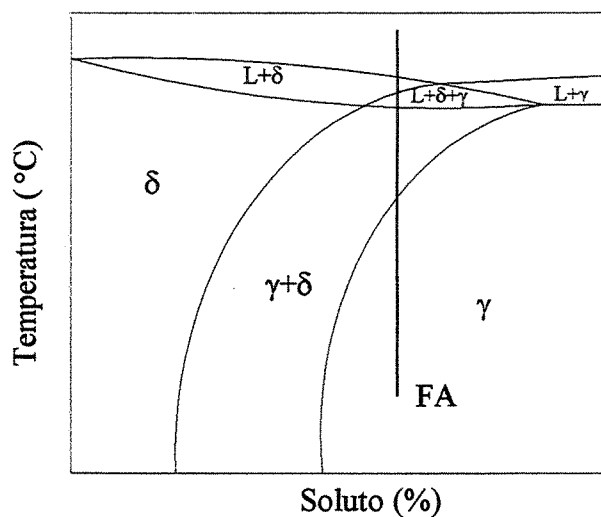


FIGURA 3.42 - Detalhe do provável modo de solidificação do aço AISI 304 (18-8) durante o processo de tixofundição. Diagrama parcial de fases esquemático.

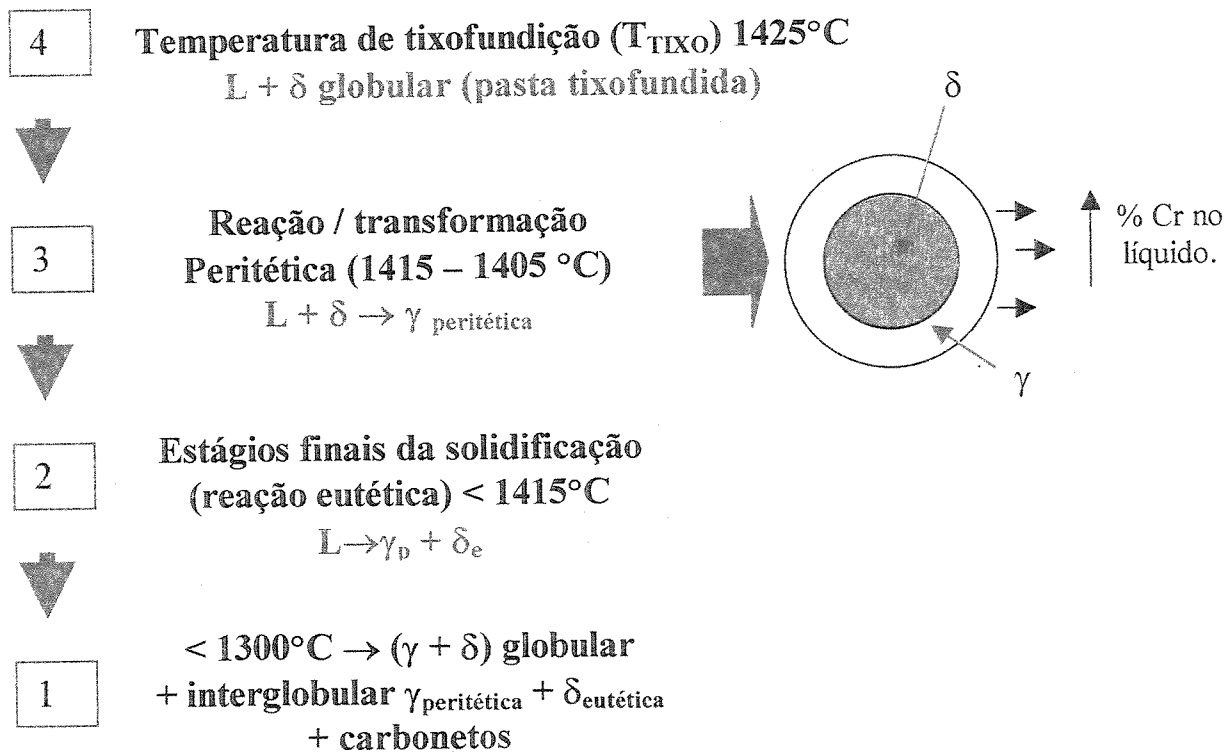
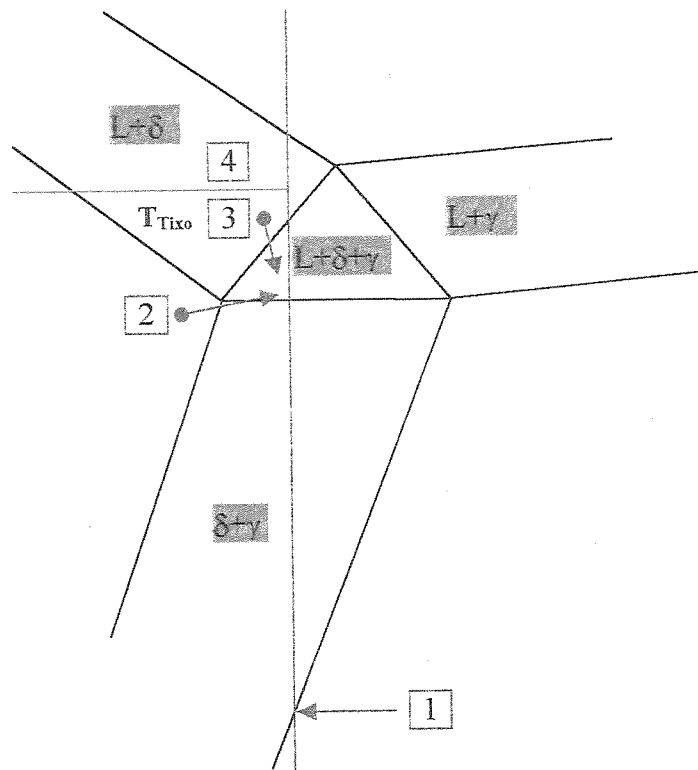


FIGURA 3.43 - Modelo do modo de solidificação para o aço AISI 304 estudado.

A solidificação de aços de alta liga, como os inoxidáveis, pode ser bastante complexa e altamente dependente da composição do aço e das taxas de resfriamento, pois, como visto, a cinética envolvida em algumas transformações pode ser bastante lenta. A solidificação destes aços tem sido bastante estudada com relação à solidificação de poças de soldagem; nestes casos, algumas ferramentas úteis foram desenvolvidas buscando a previsão do comportamento do material durante a sua solidificação. Em particular para o caso de aços Cr-Ni, diagramas especiais relacionam a relação Cr/Ni equivalentes com a estrutura resultante do resfriamento, como apresentado no Capítulo 2.

Algumas expressões matemáticas têm sido sugeridas para o cálculo de Cr e Ni equivalentes. **HULL (1973)** propôs a seguinte expressão para o cálculo de Cr e Ni equivalentes em aços resfriados rapidamente no processo de fundição:

$$\text{Creq.} = \% \text{Cr} + 0,48\text{Si} + 1,21\text{Mo}$$

$$\text{Nieq.} = \% \text{Ni} + 0,11\text{Mn} + 24,50\text{C},$$

Onde: as constantes são conhecidas por “fator de Hull”.

A Tabela 3.8 contém o resumo dos cálculos efetuados para a determinação do Creq e Nieq. Plotando estes valores no diagrama constitucional de **SUUTALA (1980)** apresentado na Figura 2.4 Capítulo 2, pode-se constatar que o aço estudado se encontra no limite entre os modos de solidificação ferrítico (F) e ferrítico-austenítico (FA). A razão entre do $\text{Creq} / \text{Nieq} \sim 2$ também indica o modo de solidificação entre ambos os campos.

TABELA 3.8 - Creq e Nieq calculados para o aço AISI 304 utilizando a expressão de Hull .

Elementos	%	Fator Hull	Creq.	Nieq.	Creq. / Nieq
Si	0,45	0,48	18,82	9,50	1,98
Cr	18,10	1,00			
Mo	0,42	1,21			
C	0,05	24,50			
Mn	1,57	0,11			
Ni	8,10	1,00			

De acordo com o diagrama de Suutala, aços inoxidáveis com valores de C_{req} / N_{ieq} entre 1,5 e 2,0 apresentam ferrita- δ como fase primária e para crescentes valores de C_{req} / N_{ieq} a partir de 1,5 pode haver austenita no final da solidificação. Para aços entre $C_{req} / N_{ieq} = 1,5$ e $C_{req} / N_{ieq} = 2$, o crescimento da fase primária ferrita pode promover suficiente enriquecimento do líquido em Ni e outros elementos austenitizantes, o que promoverá a formação de austenita à medida que a solidificação progride, levando à co-existência de ambas fases na faixa de solidificação. Relações C_{req} / N_{ieq} superiores a 2 podem levar à formação de ferrita somente, na faixa de solidificação.

Para o aço estudado no trabalho, os valores obtidos indicam o modo de solidificação com formação da fase primária ferrita, como observado nas microestruturas. Como as microestruturas apresentaram austenita, o modo de solidificação pode ser identificado como ferrítico/austenítico, com austenita formando a partir de líquido enriquecido em Ni. Como visto, em seguida ferrita e precipitados podem ser formados ainda em estágios posteriores da solidificação. Portanto, após solidificação total, o aço tixofundido é constituído de ferrita primária- δ , austenita peritética e ferrita eutética e precipitados como prováveis carbonetos eutéticos.

Transformações no estado sólido

No resfriamento do material tixofundido após completada a solidificação, a ferrita- δ se decompõe, como observado, em placas de austenita, por reação do tipo Widmanstätten.

Transformações no estado sólido com formação e crescimento de uma fase secundária na forma de placas finas são comuns principalmente em ligas ferrosas. Esse mecanismo de transformação, conhecido por transformação de Widmanstätten, origina placas cuja espessura é inversamente proporcional às taxas de resfriamento impostas.

No mecanismo de transformação de Widmanstätten interfaces incoerentes aproveitam melhor a energia de transformação fornecida pelo resfriamento rápido. Assim, interfaces incoerentes adquirem maiores velocidades de crescimento em direção ao interior dos grãos primários. O resultado é a formação de placas finas a partir de contornos de grãos. Do ponto de vista termodinâmico, essa é uma forma de minimizar a energia interfacial entre a matriz e a nova

fase formada. As faces laterais das placas formadas com o resfriamento rápido são, portanto, de menor energia e, por isso, favorecidas.

A ocorrência de transformações de Widmanstatten (observadas em estruturas em temperaturas superiores a 1380°C) a partir da ferrita primária reduz, como já observado, a quantidade total de ferrita na microestrutura do aço tixofundido à temperatura ambiente. Para temperaturas de tratamento inferiores a este valor não foi observada formação de placas de austenita na ferrita primária; provavelmente pela pequena quantidade de ferrita ou de suas dimensões, mecanismos de difusão não são eficientemente ativados.

Com o prosseguimento do resfriamento, toda a ferrita deveria se transformar em austenita e, à temperatura ambiente, o aço seria composto somente por esta fase. No entanto, veios de ferrita permanecem entre placas de austenita, como resultado da alta taxa de resfriamento, pois não há tempo para a completa transformação ferrita-austenita. Além disto, a segregação de Cr durante a transformação de Widmanstatten pode estabilizar a ferrita ainda não transformada entre duas placas de austenita. A formação de placas de austenita pode levar à segregação de elementos formadores de ferrita para ambos os lados da placa em formação, portanto, a transformação da ferrita em austenita pode não ser completada. O resultado é a obtenção de estruturas complexas no aço AISI 304 no estado tixofundido.

3.3.3 Conclusões relativas às modificações estruturais no aço AISI 304 por efeito de tratamentos para a tixofundição

Os resultados apresentados neste Capítulo permitem concluir que:

- a) é perfeitamente viável a produção de pastas com características de pastas tixotrópicas (constituídas de uma fase sólida globular em meio líquido) do aço AISI 304, por simples tratamentos térmicos a temperaturas superiores à *solidus*;
- b) o tempo de tratamento à temperaturas superiores à *solidus* requerido para a produção de pastas com características de pastas tixotrópicas é dependente da temperatura utilizada, isto é, da fração líquida formada. Os resultados mostraram que em temperaturas da ordem de 1420°C e tempos da ordem de 60 min são requeridos para o aço analisado, o que indica lenta

cinética para ocorrência das transformações. Se, no entanto, a temperatura for elevada a 1425°C, o tempo de tratamento pode ser reduzido a 15 min;

- c) a pasta tixofundida do aço AISI 304 analisado é constituída de glóbulos de ferrita e líquido;
- d) o aço AISI 304 analisado apresenta, no estado tixofundido sólido, microestrutura bastante complexa e não mais monofásica, como decorrência de transformações de fases ocorridas no aquecimento até a temperatura de tixofundição, sua manutenção a esta temperatura, requerida para globularização e estabilização da microestrutura, e no resfriamento rápido até a temperatura ambiente. O resfriamento rápido da pasta tixofundida é necessário em processos de tixoconformação para a manutenção da sua fluidez;
- e) a microestrutura do aço AISI 304 tixofundido sólido é constituída de glóbulos contendo placas de austenita de Widmanstatten e veios remanescentes de ferrita primária, contornos de glóbulos constituídos de austenita peritética e, na região central de contornos, fase ferrita secundária eutética e precipitados, provavelmente carbonetos ricos em Cr e Mo;
- f) no aquecimento do aço analisado até a temperatura de tixofundição as seguintes transformações ocorrem: nucleação e crescimento de ferrita em contornos de grãos austeníticos, até temperaturas da ordem de 1405°C; formação de líquido em contornos de austenita, por sua fusão, a partir desta temperatura e até temperaturas da ordem de 1415°C. Para temperaturas superiores a 1415°C o material é constituído somente de fase sólida ferrita em meio líquido;
- g) a manutenção do aço analisado em temperaturas superiores a 1415°C leva à globularização da fase ferrita e seu crescimento em meio líquido, por fenômenos de coalescência e *Ostwald ripening*;
- h) no resfriamento rápido em água, da pasta tixofundida do aço analisado, as seguintes transformações ocorrem na sua solidificação: crescimento da fase ferrita primária em meio líquido, segregando elementos austenitizantes; formação de austenita via reação peritética a partir do líquido enriquecido destes elementos austenitizantes; crescimento da austenita peritética, com segregação de elementos ferritizantes; formação de ferrita eutética nos

estágios finais da solidificação, a partir do líquido enriquecido destes elementos ferritizantes. Precipitados intermetálicos e carbonetos podem também ser formados na região central de contornos interglobulares nesse estágio de solidificação;

- i) no resfriamento rápido em água, da pasta tixofundida do aço analisado, as seguintes transformações ocorrem no estado sólido, após finda a sua solidificação: transformação de ferrita primária em placas de austenita de Widmanstatten; nem toda a ferrita é consumida no processo, permanecendo veios entre as placas de austenita.

Capítulo 4

Comportamento à corrosão do aço AISI 304 no estado tixofundido

4.1 Objetivos

Em geral os aços austeníticos apresentam excelente resistência à corrosão em soluções aquosas. Mas, como visto no Capítulo anterior, tratamentos térmicos requeridos para a obtenção de estruturas tixofundidas provocam transformações microestruturais significativas no aço austenítico AISI 304, que podem influenciar a susceptibilidade à corrosão do material. É, portanto, necessário caracterizar as propriedades de corrosão do aço AISI 304 no estado tixofundido, comparativamente ao seu estado laminado-recozido, condição em que é geralmente utilizado na indústria. Foram avaliadas as susceptibilidades à corrosão intergranular e por *pits*, por serem estas formas freqüentes de falhas nos aços austeníticos. Foi ainda estudada a dissolução do aço AISI 304 em solução de ácido sulfúrico no potencial de corrosão.

4.2 Procedimentos experimentais

4.2.1 Preparo de amostras para ensaios de polarização

As superfícies submetidas aos ensaios de polarização foram obtidas pelo corte das amostras no plano paralelo ao eixo cilíndrico, conforme mostrado na Figura. 4.1. Em seguida, foram lixadas com lixas de carboneto de silício até grana 1200 e polidas com pasta de diamante entre 6 a $0,25\mu\text{m}$. As demais superfícies do cilindro foram recobertas com resina sintética, resistente à dissolução em ácidos. As superfícies foram submetidas a ensaios de polarização num prazo máximo de 1 h após serem preparadas.

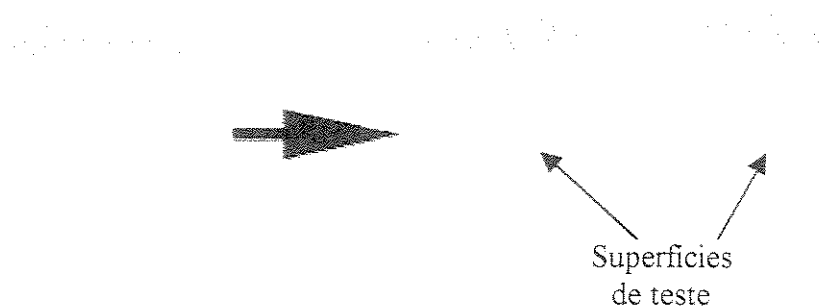


FIGURA 4.1 – Esquema representativo do corte de amostras tixofundida e original (laminada +- recozida) para ensaios de polarização.

4.2.2 Equipamento e dispositivos

Os ensaios de polarização foram realizados com equipamento padrão acoplado com sistema de leitura e registro de tensão-corrente. A célula de polarização foi composta por três eletrodos básicos: 1) eletrodo de trabalho – amostra do aço 304; 2) eletrodo auxiliar - platina, com 2 cm² de área superficial e 3) eletrodo de referência - calomelano saturado, $V_{\text{referência}} = 0,2414 \text{ V}$.

4.2.3 Procedimentos para os ensaios de polarização

a) Taxa de dissolução

Solução de teste. Os procedimentos para a condução dos testes de polarização seguiram a norma ASTM G59-91. Foi utilizada solução de ácido sulfúrico (0,5 molar de H₂SO₄ dissolvido em água destilada + O₂). A solução de ensaio foi mantida na temperatura de 23±2°C durante todo o transcorrer da polarização.

Procedimento de Polarização. As amostras do aço AISI 304 original e tratado termicamente em 1330, 1390, 1410°C e 1425°C foram inseridas em um *becker* contendo a solução de ácido sulfúrico, mantidas durante 60 min antes do início dos ensaios de polarização. Em seguida, sucessivos potenciais elétricos externos foram aplicados entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, para que o potencial da célula se deslocasse em ± 30 mV a partir do potencial de corrosão. A velocidade de polarização foi de 0,167 mV/s.

Densidade de corrente de corrosão. A densidade de corrente de corrosão, parâmetro fundamental para o cálculo da taxa de dissolução do material, foi obtida com auxílio da equação 4.1, a qual relaciona a constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p .

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (4.1)$$

Obtenção da resistência de polarização R_p . A resistência de polarização R_p foi obtida como segue: - as curvas ($\Delta\phi \times I$) experimentais podem apresentar oscilações, independentemente do fenômeno estudado; as causas dessas oscilações são de natureza elétrica. Para eliminar essas oscilações indesejáveis e melhorar a precisão dos resultados, foi obtida uma curva média para cada curva experimental através do método de ajuste com polinômios, segundo equação 4.2. Dessas curvas teóricas foram extraídas as respectivas retas tangentes $R_p = \frac{\partial Y}{\partial x}$ (ou resistência de polarização R_p) no potencial de corrosão ($\Delta\phi = 0$).

$$Y(x) = P_0 + P_1x^1 + P_2x^2 + P_3x^3 + + P_nx^n \quad (4.2)$$

Constante de Stern-Geary B . A constante de Stern-Geary B é dada pela equação 4.3. Para sua determinação é necessário conhecer as inclinações de Tafel anódica β_a e catódica β_c . Essas inclinações são obtidas polarizando a célula de ensaio além de ± 50 mV do potencial de corrosão e calculando as inclinações das respectivas retas conforme a equação 4.4. Para cada condição da amostra, foram feitas três réplicas de ensaios de polarização.

$$B = \frac{R_p \times I_{ap}}{\exp\left(\frac{2,3 \times \Delta\phi}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{2,3 \times \Delta\phi}{\beta_c}\right)} \dots (mV) \quad (4.3)$$

$$\beta_{a,c} = \frac{\partial E}{\partial \log(i_{ap})} \dots (mV) \quad (4.4)$$

Onde: E = Potencial elétrico aplicado,

I_{ap} = Corrente aplicada,

R_p = Resistência de polarização,

$\Delta\phi$ = Polarização (E-Ecorrosão),

β_a, β_c = Constantes de Tafel.

A constante de Tafel catódica β_c foi obtida seguindo o procedimento: - as amostras foram inseridas em solução de ácido sulfúrico (1N $H_2SO_4 + O_2$, temperatura de 23 ± 2 °C) e mantidas durante 5 min no potencial elétrico de -600 mV para estabilização das reações catódicas $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ e $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$; em seguida sucessivos potenciais foram aplicados com velocidade de 1 mV/s até atingir o potencial elétrico de -500 mV.

Não foi possível a obtenção, através de ensaios experimentais, da constante de Tafel β_a , devido o material apresentar efeito de passivação muito próximo do potencial de corrosão. Valores de β_a foram então aplicados iterativamente na equação 4.3 e o valor aceito foi o que apresentou o menor desvio padrão no cálculo da constante de Stern-Geary B .

b) Corrosão intergranular

Tratamento térmico prévio. Amostras do aço AISI 304 no estado original e tixofundido em 1425°C foram submetidas a tratamento térmico em 680°C durante 15 hs para promoção de precipitação de carbonetos em contornos de fases. O aquecimento das amostras até a temperatura desejada se deu no forno elétrico apresentado na Figura 3.5 do capítulo anterior. A câmara interna do forno foi preenchida com gás argônio para evitar oxidação excessiva das amostras. No término do período de tratamento, as amostras foram retiradas rapidamente do forno e resfriadas em água; em seguida, preparadas conforme procedimentos descritos no item 4.2.1.

Polarização anódica (reativação eletroquímica). A suscetibilidade à corrosão intergranular das amostras original e tixofundida em 1425°C foi avaliada de acordo com procedimentos estabelecidos pela norma ASTM G108-94.

Foi utilizada uma solução ácida (1N $H_2SO_4 + 0,01$ M KSCN + O_2) para preencher a célula de ensaio. A solução foi mantida em temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e sem agitação durante todo o período de polarização.

A polarização anódica cíclica teve início 5 min após a imersão das amostras em solução; em seguida, sucessivos potenciais elétricos foram aplicados com velocidade de $1,67$ mV/s entre os potenciais de corrosão e $+200$ mV.

A razão entre as correntes elétricas máximas atingidas nas curvas de polarização direta e reversa forneceu o parâmetro básico para avaliar a suscetibilidade à corrosão intergranular do material.

c) Corrosão por *pits*

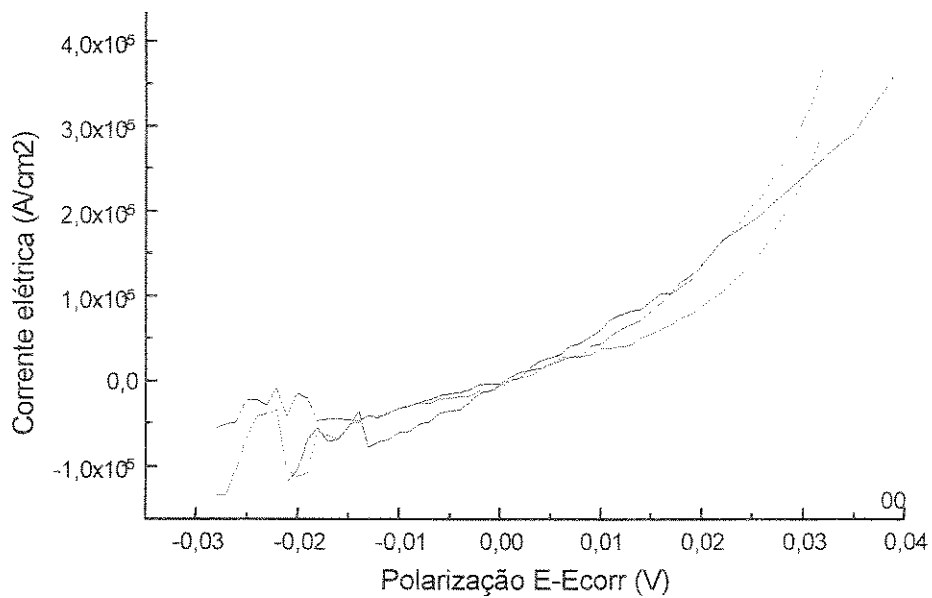
Os procedimentos para avaliação da corrosão por *pits* do material nos estados tixofundido e laminado+recozido (original) seguiram a norma ASTM G61-86. Amostras do aço AISI 304 original e tixofundida em 1425°C foram preparadas conforme descrito no item 4.2.1 e, em seguida, foram inseridas em solução de cloreto de sódio (0,50 M NaCl + O₂, temperatura de 23±2 °C). Após 5 min. de repouso, teve início a polarização cíclica com velocidade de 1 mV/s, entre os potenciais de -100 e 450 mV. O potencial de *pits* E_p , o potencial de repassivação e a área interna de enlace das curvas foram considerados como parâmetros de avaliação para a suscetibilidade à corrosão por *pits*.

4.3 Resultados e discussões

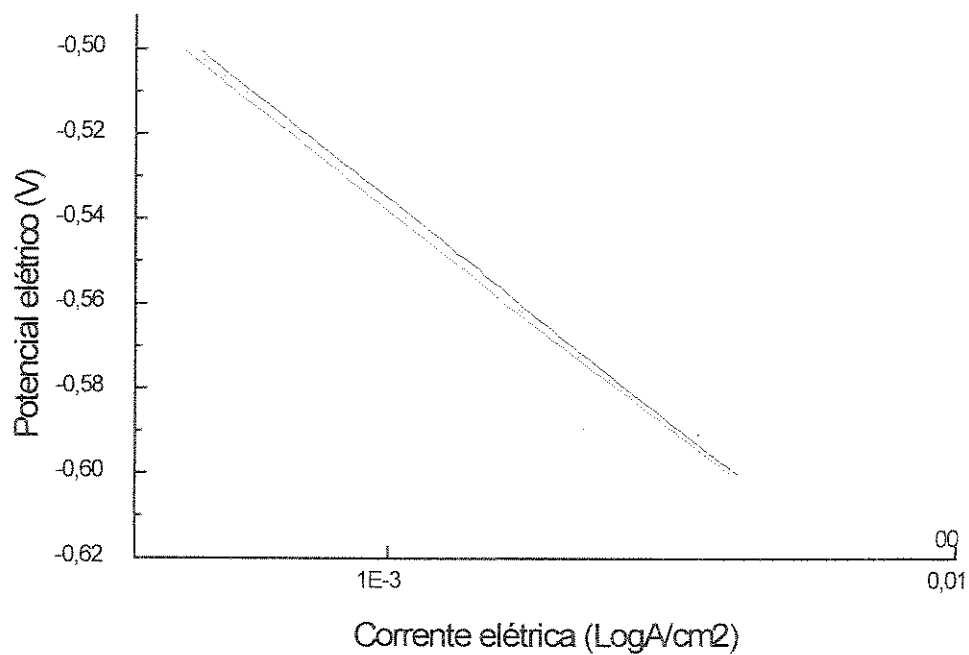
4.3.1 Densidade de corrente de corrosão

Nas Figuras 4.2 a 4.6 são apresentadas as curvas típicas obtidas após a polarização das amostras submetidas a tratamento de tixofundição a 1330, 1390, 1410 e 1425°C. Em cada gráfico são apresentados resultados de três réplicas para a mesma condição de ensaio. Pode-se observar em todos os casos uma boa repetibilidade dos resultados, com as curvas apresentando boa concordância.

As curvas de polarização catódica se mantêm praticamente paralelas, indicando uma inclinação de Tafel comum nos três ensaios. As oscilações observadas no início das curvas nas Figuras 4.2a e 4.4a são prováveis distúrbios elétricos que não representam o fenômeno estudado.

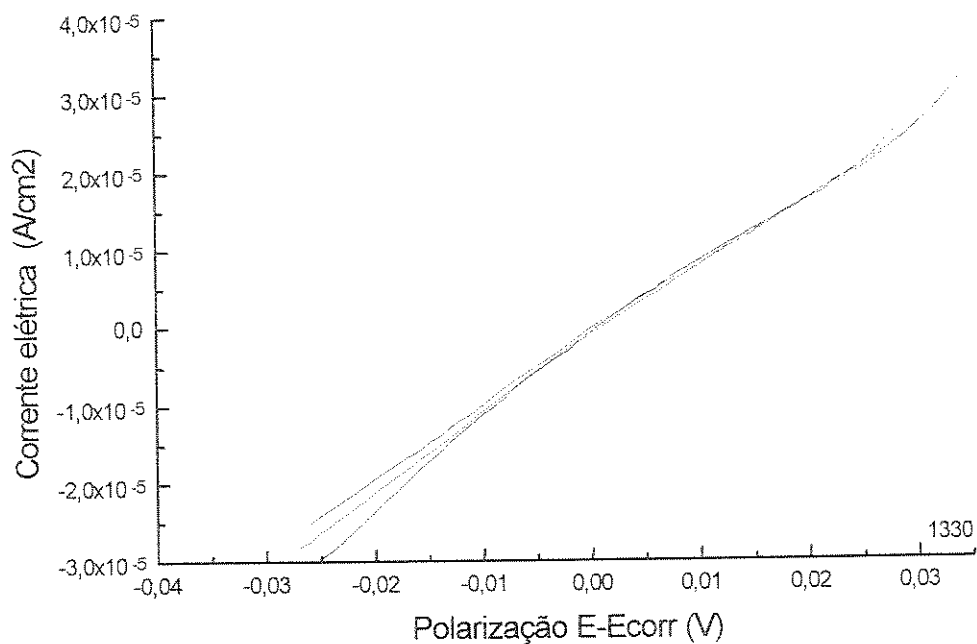


a)

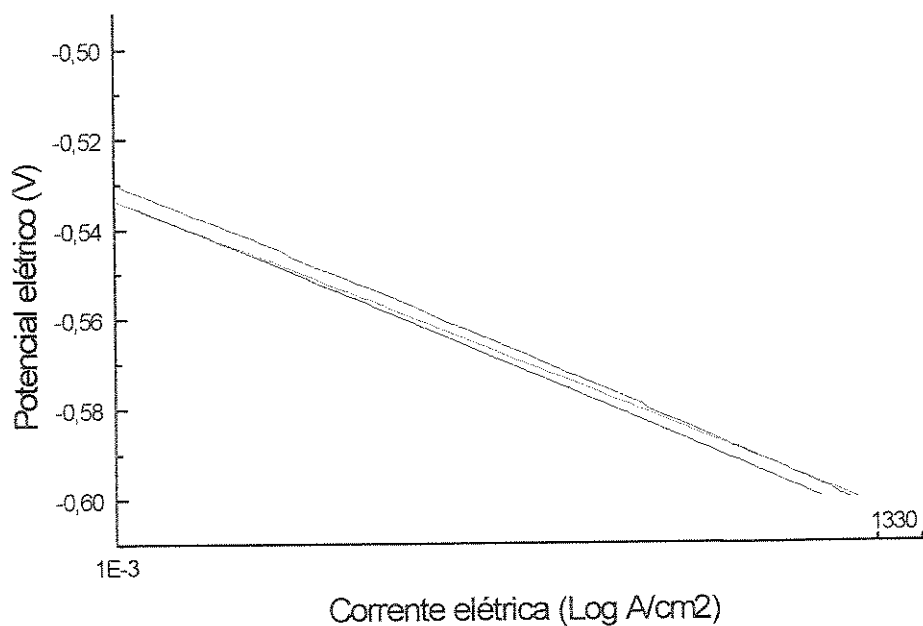


b)

FIGURA 4.2 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$) do aço AISI 304 no estado laminado+recozido (original); a) polarização linear dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de 0,167 mV/s; b) polarização dinâmica catódica com velocidade de 1 mV/s.

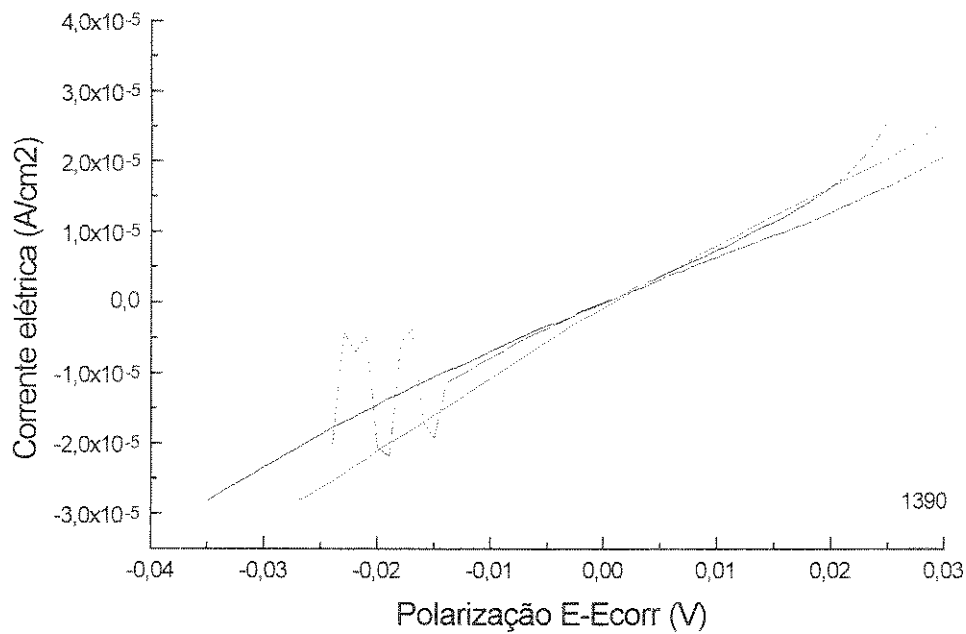


a)

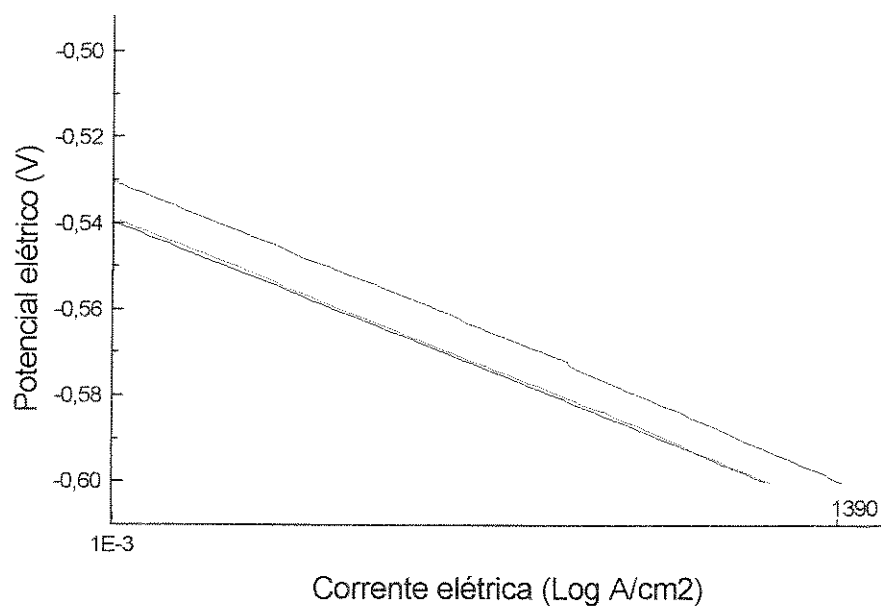


b)

FIGURA 4.3 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico ($1\text{N H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$) do aço AISI 304 tratado termicamente em 1330°C ; a) polarização linear dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de $0,167\text{ mV/s}$; b) polarização catódica dinâmica com velocidade de 1 mV/s .

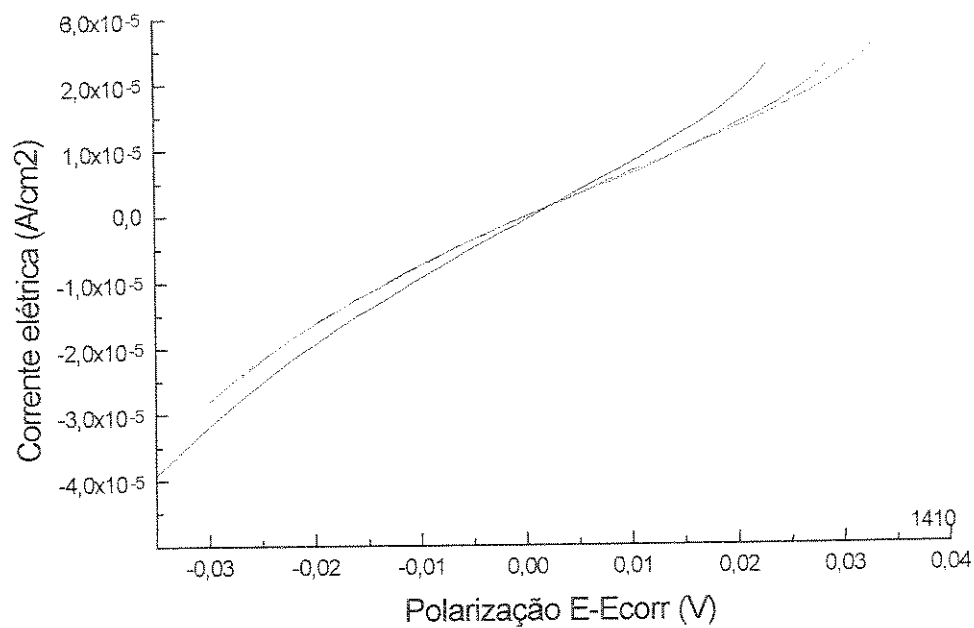


a)

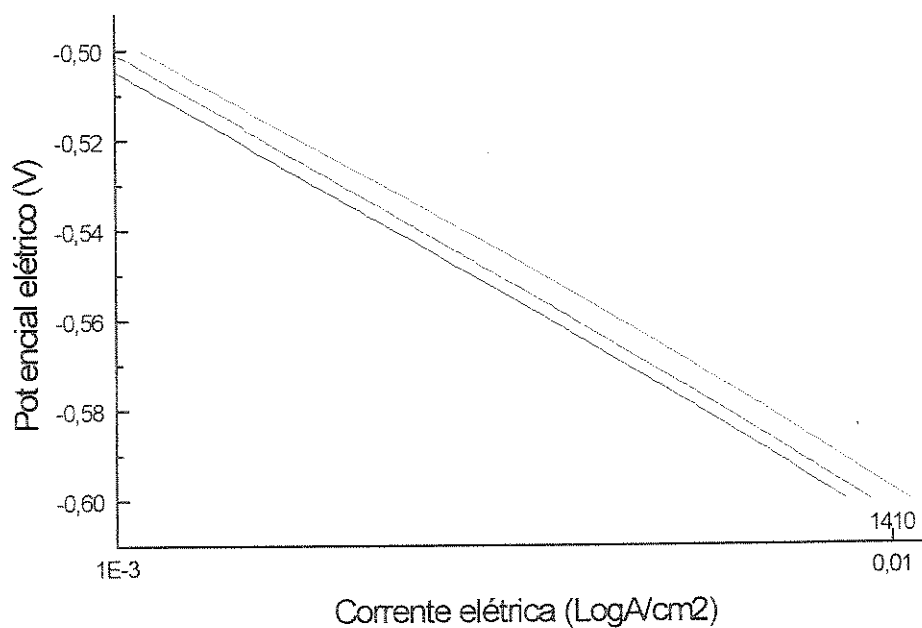


b)

FIGURA 4.4 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico ($1\text{N H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$) do aço AISI 304 tratado termicamente em 1390°C ; a) polarização linear dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de $0,167\text{ mV/s}$; b) polarização catódica dinâmica com velocidade de 1 mV/s .

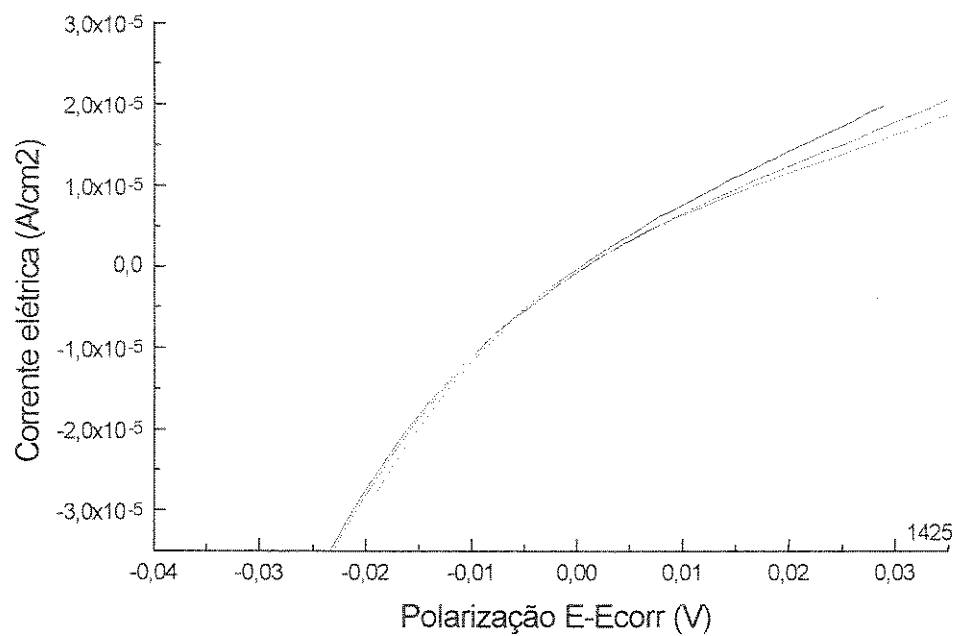


a)

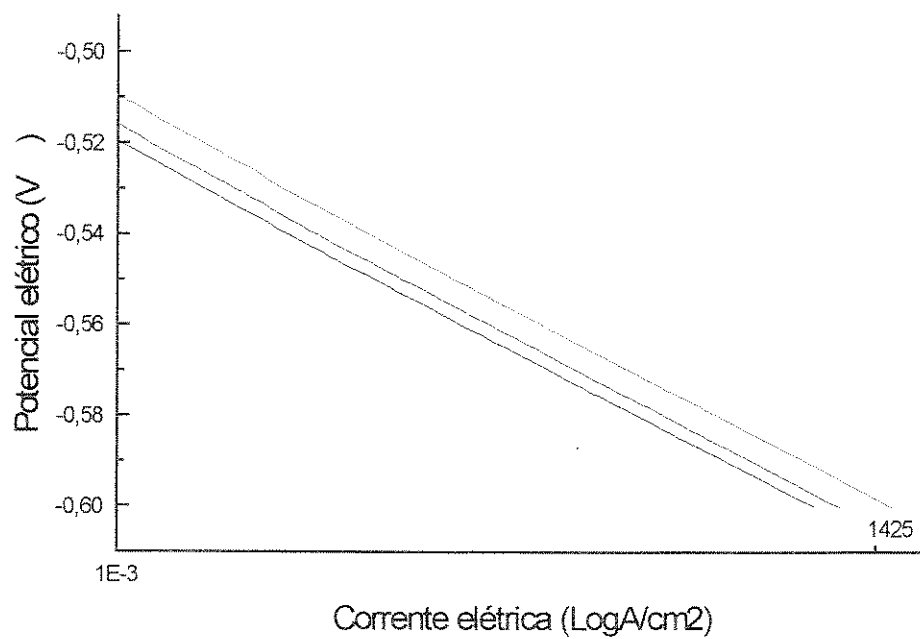


b)

FIGURA 4.5 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico ($1\text{N H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$) do aço AISI 304 tratado termicamente em 1410°C ; a) polarização linear dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de $0,167\text{ mV/s}$; b) polarização catódica dinâmica com velocidade de 1 mV/s .



a)



b)

FIGURA 4.6 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico ($1N H_2 SO_4 + O_2$) do aço AISI 304 tixofundido em $1425^{\circ}C$; a) polarização dinâmica em torno do potencial de corrosão com velocidade de $0,167 mV/s$; b) polarização dinâmica catódica com velocidade de $1 mV/s$.

Observando as Figuras 4.2 a 4.6 se constata uma certa variação na forma das curvas de polarização para o material nas diferentes condições de microestruturas: - para o aço nos estados laminado+recozido e tixofundido a 1425°C a curva é ligeiramente curva, enquanto que no aço tratado a 1330, 1390 e 1410°C as curvas tendem à linearidade.

A forma da curva de polarização depende da cinética dos mecanismos de transferência de cargas na corrosão do material, ou seja, da relação ou dos valores absolutos das inclinações de Tafel. A reação global de corrosão (redução-oxidação) necessita, primeiramente, de difusão de íons, onde cargas positivas (cátions) migram para a interface eletrodo-solução, em seguida, de transferência de elétrons do eletrodo (material corroendo) para esses mesmos cátions.

Se a passagem de elétrons pela interface eletrodo-solução é a etapa mais rápida do processo de transferência de cargas, a difusão de cátions na solução controla a cinética de corrosão do eletrodo. Nestas condições, uma densidade de corrente de corrosão limite pode ser atingida no sistema assim que seja estabelecido um gradiente de concentração de cátions máximo na interface eletrodo-solução. Segundo **MANSFELD (1973)**, para tal situação, quanto menor for o coeficiente de inclinação de Tafel anódico, a curva de polarização obtida é mais curvada. Quando a etapa mais rápida do processo de transferência de cargas for a difusão de cátions na solução, a passagem de elétrons pela interface eletrodo-solução é quem controla a velocidade de corrosão do eletrodo. Nestas condições, quanto mais próxima da unidade for a relação entre os coeficientes de Tafel anódico e catódico mais linear é a curva de polarização.

Portanto, é possível afirmar em todas as condições experimentais que o mecanismo de controle preponderante é a transferência de cargas e o gradiente de concentração de cátions na zona da interface eletrodo-solução é mantido no mínimo possível. A taxa de corrosão do eletrodo pode ser então estimada com base na equação de Butler-Volmer, a qual assume: valores desprezíveis para a queda ôhmica na solução, valores de potencial de corrosão distante dos respectivos potenciais reversivos dos eletrodos participantes da célula corrosiva e ausência de polarização por concentração (difusão de cátions), entre outros.

Das curvas de polarização obtidas foram extraídos os seguintes parâmetros: - resistência de polarização R_p , a inclinação de Tafel catódica (experimental) e a constante de Stern-Geary B , os quais são apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Valores de parâmetros de polarização em solução de ácido sulfúrico 1N - H_2SO_4 ; temperatura de 23 ± 2 °C, para o aço AISI 304 em diferentes condições.

Amostras	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	Inclinação Tafel β_c (mV/dec.)	B (mV)	$I_{corr}=B/R_p$ $\mu A/cm^2$
Laminado+ recozido (original)	2482 $\pm$ 795	105 $\pm$ 1	14 $\pm$ 4	5,6 $\pm$ 3
1330°C	949 $\pm$ 127	98 $\pm$ 1	19 $\pm$ 3	20 $\pm$ 6
1390°C	1165 $\pm$ 213	95 $\pm$ 1	19 $\pm$ 2	16 $\pm$ 4
1410°C	568 $\pm$ 73	100,3 $\pm$ 0,5	20 $\pm$ 2	35 $\pm$ 8
Tixofundido a 1425°C	460 $\pm$ 104	104,3 $\pm$ 0,5	39 $\pm$ 8	84 $\pm$ 34

Pode-se observar que o aço AISI 304 no estado laminado+recozido (original) apresenta maior resistência de polarização R_p , enquanto que o menor valor deste parâmetro é obtido para o aço na condição tixofundida a 1425°C. Percebe-se uma tendência à redução do valor da resistência de polarização com o aumento da temperatura de tratamento a que o material foi submetido (exceto para a amostra tratada em 1390°C). Esta tendência é observada no gráfico da Figura 4.7.



FIGURA 4.7 – Resistência de polarização R_p obtida após a polarização em solução de ácido sulfúrico das amostras do aço AISI 304 tratadas em diferentes temperaturas.

A inclinação de Tafel catódica β_c , calculada a partir das curvas de polarização catódicas obtidas, apresenta valores entre 95 a 105 mV/década para todas as amostras. Percebe-se pela seqüência dos valores na Tabela 4.1 que não há uma aparente tendência de variação com a temperatura, ou seja, considerando o erro experimental na determinação dessas inclinações, pode-se dizer que todas têm um valor médio comum. A constância da inclinação de Tafel catódica para todas as amostras pode ser entendida considerando alguns aspectos pertinentes ao sistema de corrosão.

O primeiro aspecto a ser ressaltado é a natureza das reações de redução envolvidas. Os eletrodos apresentam velocidades de transferência de elétrons diferenciadas nas interfaces catódicas, o que pode influenciar a inclinação de Tafel da reação catódica. No caso presente, no entanto, competindo com os elétrons provenientes das reações de dissolução metálica ($\text{Metal} = \text{Metal}^+ + e^-$), estão presentes, em todos os casos, as mesmas reações de redução como do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) e do oxigênio ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$). Esse aspecto, por si, garante uma constância na inclinação de Tafel.

Uma fonte secundária de variação na inclinação de Tafel catódica está relacionada à natureza química do substrato onde acontecem as regiões catódicas. Os eletrodos de hidrogênio e oxigênio, como outros, apresentam variações na inclinação de Tafel para diferentes tipos de substratos metálicos.

No caso presente, apesar das amostras testadas apresentarem diferenças microestruturais dependendo do tratamento térmico a que foram previamente submetidas, a sua composição química em regiões catódicas é basicamente a mesma, eliminando a interferência deste fator na variação da inclinação de Tafel.

Em relação à constante de Stern-Geary B , pode ser observado na Tabela 4.1 que o aço no estado original apresenta o menor valor, enquanto o maior é apresentado pelo aço tratado termicamente em 1425°C. Entre 1330 e 1410°C não existem diferenças significativas entre os valores de B . Estes valores obtidos são semelhantes aos normalmente encontrados na literatura para aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico, como por exemplo, os citados por SCHWENK (1963), da ordem de 18 mV, BUTLER (1965) entre 13 e 26 mV e JONES (1966) 22 mV.

A resistência de polarização R_p e a constante de Stern-Geary B foram substituídas na equação de Butler-Volmer apresentada no capítulo 2 (equação 2.6), e o resultado foi comparado com as respectivas curvas experimentais. Tal procedimento teve como objetivo avaliar a confiabilidade dos valores R_p e B no cálculo da corrente de corrosão para cada condição de tratamento. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.8 a 4.12.

Como pode ser observado em todos os casos que as curvas experimentais e teóricas apresentam boa concordância; pode-se assim afirmar que os valores R_p e B utilizados no cálculo da corrente de corrosão são realmente representativos dos seus valores reais.

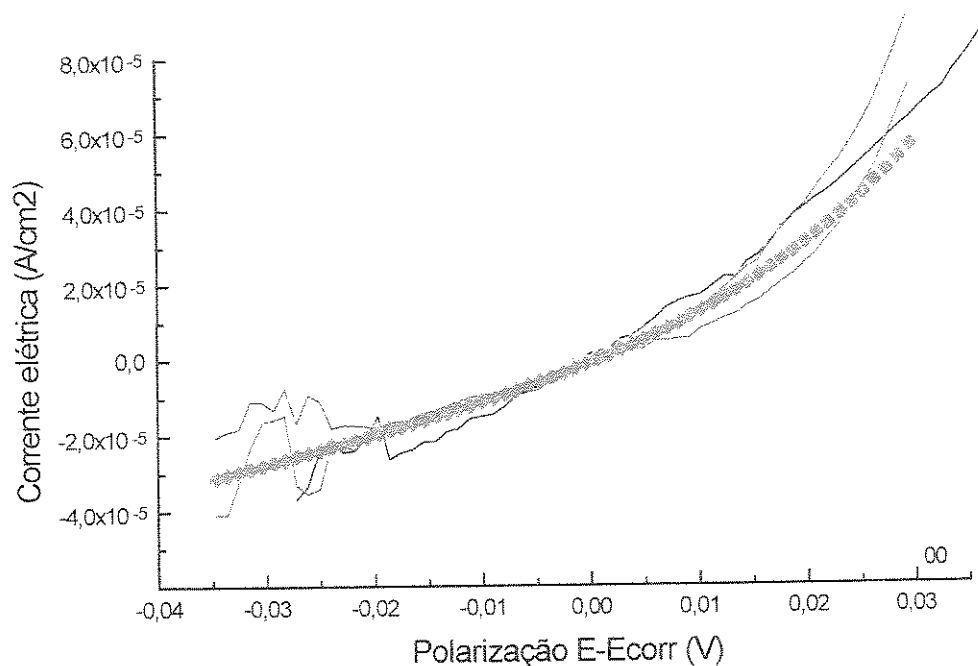


FIGURA 4.8 – Superposição das curvas de polarização experimentais e teórica para o aço AISI 304 no estado laminado +recozido. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer.

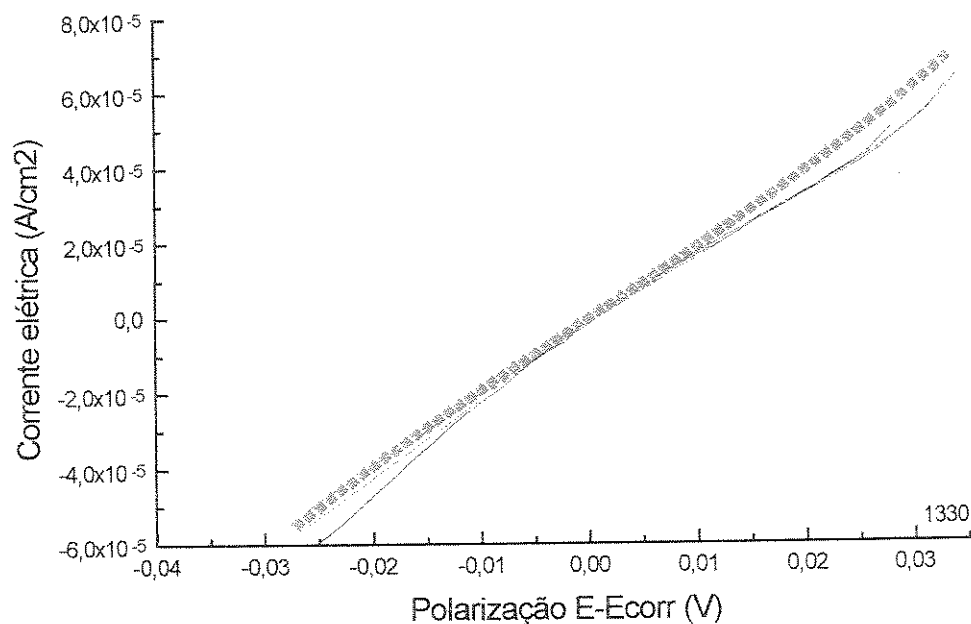


FIGURA 4.9 – Superposição das curvas de polarização experimental e teórica para o aço AISI 304 em 1330°C. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer.

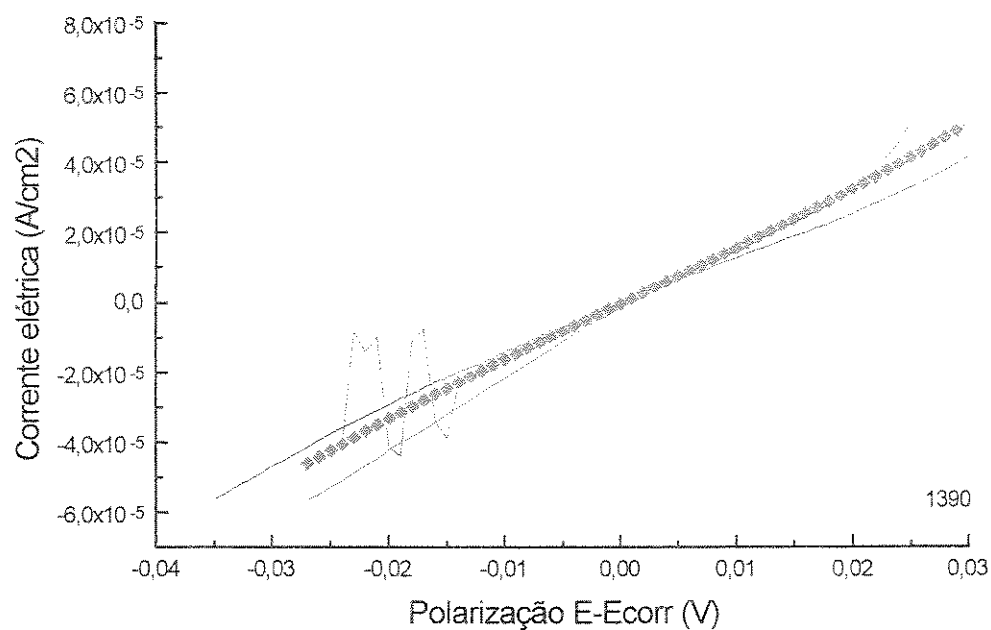


FIGURA 4.10 – Superposição das curvas de polarização experimentais e teórica para o aço AISI 304 em 1390°C. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer

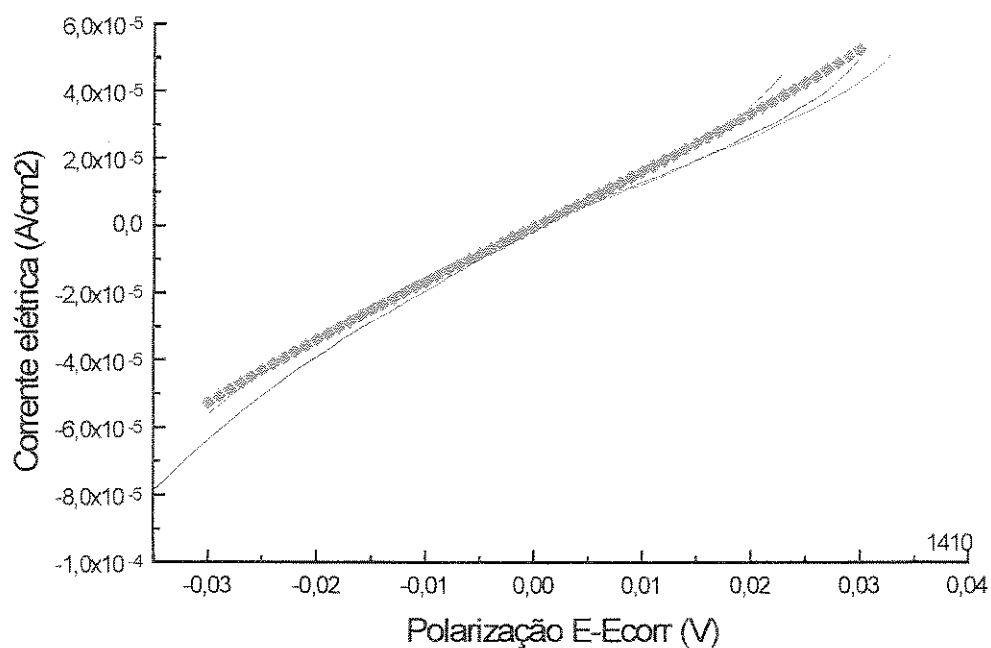


FIGURA 4.11 – Superposição das curvas de polarização experimentais e teórica para o aço AISI 304 em 1410°C. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer.

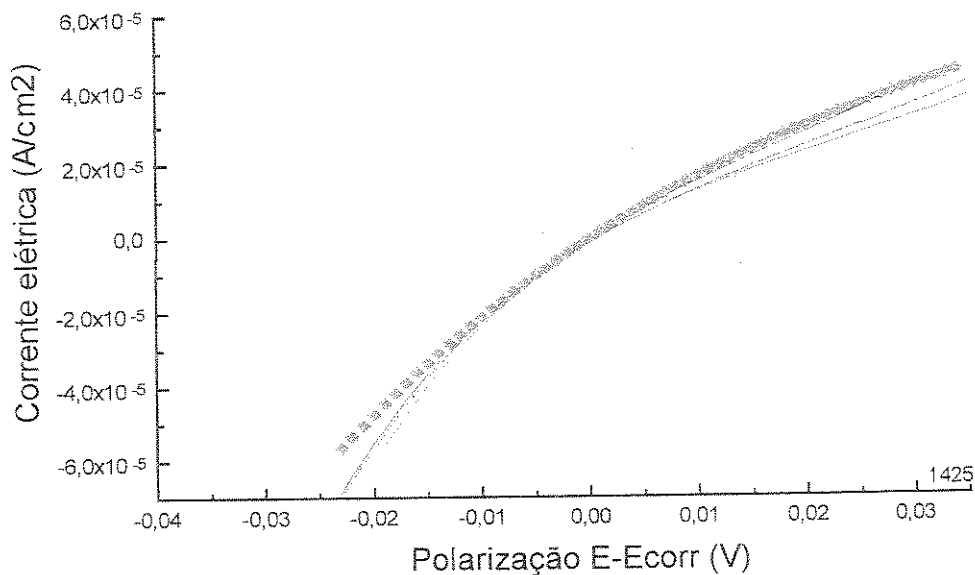


FIGURA 4.12 – Superposição das curvas de polarização experimentais e teórica para o aço AISI 304 em 1425°C. A curva teórica foi obtida substituindo os respectivos valores da constante de Stern-Geary B e a resistência de polarização R_p na equação de Butler-Volmer.

Os resultados de corrente de corrosão obtidos para o aço AISI 304 nas diferentes condições da microestrutura são também apresentados na Tabela 4.1 e graficamente na Figura 4.13. Pode-se observar os maiores valores de corrente para as amostras que sofreram tratamento para tixofundição, indicando que o tratamento térmico para modificação estrutural provoca redução na resistência à corrosão do material, quando comparado com a amostra na condição original (laminada+recozida).

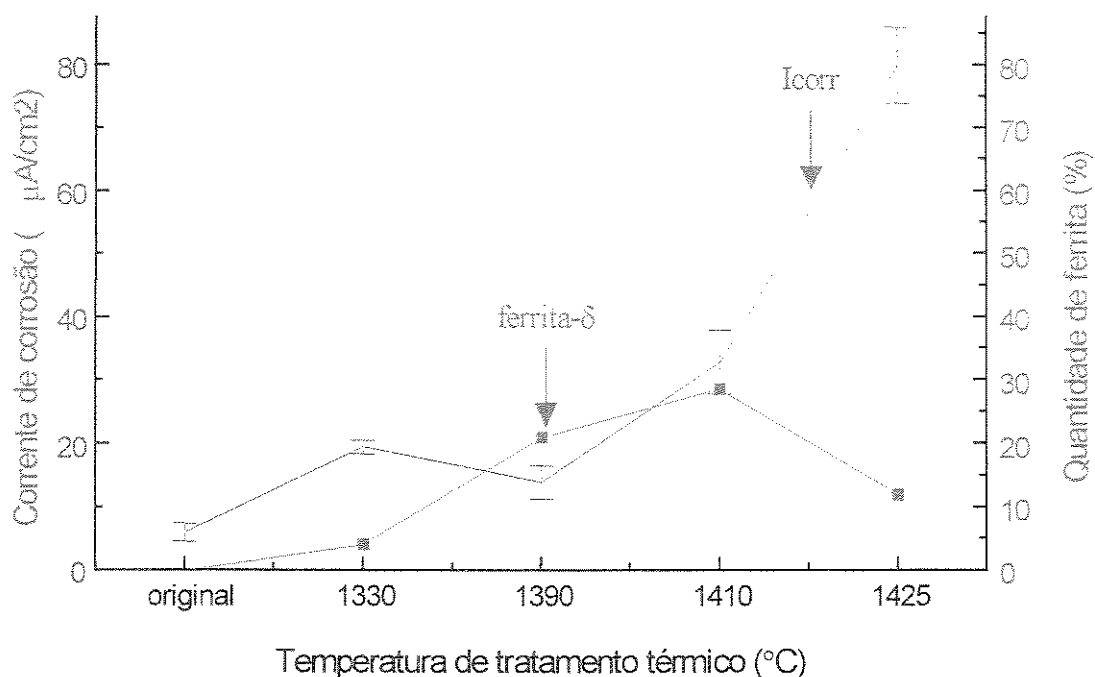


FIGURA 4.13 – Densidade de corrente de corrosão e quantidade de ferrita- δ no aço AISI 304 no estado original (laminado+recozido) e tratado termicamente para tixofundição entre 1330°C e 1425°C.

Pode ser observado que ocorre um aumento da corrente de corrosão com a temperatura de tixofundição; portanto, o processo de tixofundição é prejudicial à resistência do aço AISI 304 à dissolução em ácido sulfúrico.

Este aumento da densidade de corrente de corrosão em amostras tixofundidas certamente está relacionado à variação microestrutural que o aço AISI 304 sofre com o tratamento térmico entre 1300 e 1425 °C. Como visto no Capítulo 3, a estrutura monofásica original do aço 304 deixa de existir após os tratamentos térmicos e passa a ser composta principalmente por austenita e ferrita- δ .

Na Figura 4.13 são apresentadas também as quantidades de ferrita- δ nas microestruturas tratadas a diferentes temperaturas. É possível observar que em geral a corrente de corrosão aumenta com o aumento na quantidade de ferrita- δ presente na microestrutura, exceção feita ao material tixofundido a 1425°C, que apresenta uma maior densidade de corrente de corrosão para um menor teor de ferrita, quando comparado com o material tratado à temperatura de 1410°C.

O aumento da densidade de corrente de corrosão com o aumento da temperatura de tratamento a que o material foi submetido que provoca, como visto, o aumento do teor de ferrita, é explicado pelo favorecimento do processo de corrosão por acoplamento galvânico entre as suas fases presentes na estrutura.

Como mencionado no Capítulo 2, na corrosão galvânica as fases dissimilares assumem papéis de pólos catódicos e anódicos na composição da célula básica de corrosão. No caso do aço estudado, as duas fases distintas presentes, austenita e ferrita, passam a constituir uma célula básica de corrosão.

A cinética de corrosão por acoplamento galvânico é fortemente influenciada pelas áreas relativas das regiões catódicas e anódicas em contato com a solução corrosiva. Se mantidos constantes parâmetros como temperatura, pressão e concentração dos oxidantes em solução, uma forma alternativa de polarização adicional de eletrodo ou de aumentar a densidade de corrente de corrosão é através do aumento da quantidade de áreas catódicas, que no caso presente representa o aumento da quantidade de ferrita- δ na estrutura.

Pelos resultados obtidos, que mostram o aumento da corrente de corrosão com o aumento do teor de ferrita- δ na microestrutura, pode-se dizer que a ferrita- δ é preservada no processo de corrosão ou possui caráter catódico, e a austenita sofre dissolução preferencial.

O caráter catódico da ferrita- δ nas estruturas tratadas por tixofundição pode ser confirmado pela observação de superfícies de amostras após imersão em ácido sulfúrico (1N-H₂SO₄) por 72hs. As superfícies expostas foram fotografadas e são apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15 para o caso de material tratado para tixofundição a 1360 e 1425°C. Pode-se observar que a fase não atacada é a ferrita- δ , enquanto que a austenita apresenta marcas de erosão causada pela ação da solução ácida.



FIGURA 4.14 – Microestrutura do aço AISI 304 tixofundido em 1360°C, após dissolução no potencial de corrosão em solução de ácido sulfúrico (1N-H₂SO₄; 23±2 °C).



FIGURA 4.15 – Microestruturas do aço AISI 304 tixofundido a 1425°C, após dissolução no potencial de corrosão em solução de ácido sulfúrico (1N-H₂SO₄; 23±2°C).

O caráter catódico da ferrita- δ está compatível com a cinética de corrosão por acoplamento galvânico mencionada, pois o acréscimo da quantidade de ferrita- δ leva ao aumento de sua área na microestrutura resultando no aumento da densidade de corrente de corrosão.

Um exemplo do efeito de maximização de áreas catódicas provocando aumento da corrente de corrosão pode ser visto na armazenagem e transporte de ácido sulfúrico em tambores de aço carbono. Estudos revelam que a cementita possui potencial de eletrodo mais nobre que a ferrita, em solução de H_2SO_4 (como a ferrita- δ em relação a austenita no caso do aço AISI 304 tixofundido). Assim, aços com teores elevados de carbono são preferidos na produção desses tambores, pois, eles apresentam alta quantidade de cementita na microestrutura e conseqüentemente elevado valor de áreas catódicas.

O aumento das áreas catódicas na microestrutura provoca, portanto, uma intensificação das reações catódicas, o que por sua vez eleva o grau de polarização dos eletrodos anódicos (dissolução metálica) até a região de passivação, a partir de então o material é bem mais resistente ou quase imune aos efeitos da solução ácida.

Assim, é perfeitamente possível imaginar, com base no exemplo citado, que no presente caso a ferrita- δ é mais resistente ou possui potencial mais nobre que a austenita. A densidade de corrente de corrosão crescente se deve, portanto, à intensificação das reações catódicas devido ao aumento da quantidade de ferrita- δ na microestrutura tixofundida a temperaturas superiores a $1330^\circ C$.

O efeito das áreas catódicas na densidade de corrosão do material pode ser também analisado com base em argumentos matemáticos. Segundo a equação 4.6, que relaciona a corrente de corrosão com a relação entre áreas catódicas e anódicas, o aumento da relação A_c/A_a provoca o aumento da corrente de corrosão do metal.

$$I_{corr} = 10^{\frac{\phi_{corr} - 0,059 pH}{\beta}} \times \frac{A_c}{A_a} \times i_o \quad (4.5)$$

onde: I_{corr} = Corrente de corrosão por acoplamento galvânico,

A_c/A_a = Relação entre as áreas catódicas e anódicas.

A equação 4.6 deve ser tomada apenas como referência, uma vez que não contempla outra reação catódica além do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$). No caso do aço tixofundido estudado, a polarização dos eletrodos metálicos que estão se dissolvendo se deve, além da reação de evolução de hidrogênio, também à redução de oxigênio ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O$).

O efeito de área na corrosão por acoplamento galvânico foi observado também por **SYMNIOTIS (1990)**, que comparou as densidades de corrosão no potencial de corrosão do aço inoxidável SAF 2205 obtidas com relações de austenita-ferrita de 50/50 e 8/92. O aumento de 8 para 50% do teor relativo de austenita, catódica nesse caso, elevou a densidade de corrente de corrosão em cerca de 30 %.

O caráter catódico ou anódico de uma determinada fase pode variar. O mecanismo de dissolução ou a interação entre ferrita e austenita em solução ácida depende de vários fatores, principalmente do potencial de polarização. **SYMNIOTIS (1995)** pôde identificar a alternância do comportamento catódico e anódico de ambas as fases ferrita e austenita no intervalo de potencial ativo-passivo.

No gráfico da Figura 4.13 pode-se observar que para o caso do material tixofundido a 1425°C há redução do teor de ferrita na estrutura com aumento da corrente de corrosão, quando comparado com o material tratado à temperatura de 1410°C. Este comportamento pode ser explicado levando em conta as microestruturas produzidas por tratamentos às diferentes temperaturas.

Estruturas produzidas por tixofusão a 1330°C apresentam grãos de ferrita- δ e grãos de austenita, como observado na Figura 3.17 do Capítulo 3. Essa forma da ferrita- δ é mantida nas estruturas tratadas até 1390°C. O material tratado a partir de 1400°C apresenta grãos de ferrita- δ . Esses grãos são compostos por placas de austenita e veios finos de ferrita- δ , conforme observado na Figura 3.25 do Capítulo 3. A microestrutura do aço 304 é completada por grãos adjacentes de austenitas. Já no caso de estruturas tixofundidas a 1425°C, conforme observado na Figura 3.30 do Capítulo 3, não são observados grãos de austenita isolados, mas sim, glóbulos compostos por placas de austenita intercaladas por veios de ferrita- δ . Em regiões interglobulares são ainda

encontrados filmes de ferrita secundária e precipitados ricos em Cr e Mo, prováveis carbonetos eutéticos (vide Figura 3.40a).

Nestas diferentes configurações de ferrita e austenita, as distâncias médias entre estas fases são distintas, o que deve trazer implicações na corrente de corrosão do material, já que a resistência ôhmica entre as regiões anódicas (austenita) e catódicas (ferrita- δ) depende da distância entre elas.

Assim, onde as distâncias entre as fases são relativamente grandes como na estrutura tratada a 1330°C, é de se esperar resistências ôhmicas maiores, enquanto que em estruturas tratadas a 1425°C a proximidade das fases permite uma queda nesta resistência, o que favorece maior polarização dos eletrodos envolvidos na corrosão. Portanto, o aumento da corrente de corrosão em estruturas tixofundidas à temperaturas da ordem de 1425°C é provavelmente devido à queda da resistência ôhmica das células de corrosão galvânicas se sobrepondo ao efeito da redução da quantidade de ferrita. Ainda, a presença de precipitados em regiões interglobulares, provavelmente de caráter catódico, pode acarretar efeitos adicionais no aumento da corrente de corrosão do material.

Uma relação entre densidade de corrente de corrosão e perda de massa do material pode ser obtida, desde que se conheçam particularidades como valência iônica e a proporção de cada elemento dissolvido no processo de corrosão.

Este fato pode ser entendido melhor se for imaginada uma situação hipotética de corrosão em que são produzidos íons de dois elementos, sendo o primeiro bivalente (A^{++}) e o segundo pentavalente (B^{5+}). Para a dissolução de 1 mol do elemento A são necessários dois moles de elétrons, enquanto que para o elemento B 5 moles. Uma densidade de corrente de corrosão que corresponda a 7 moles de elétrons produzirá então 2 moles de átomos (1 mol de A + 1 mol de B) em solução desde que esses elementos se dissolvem na mesma proporção. Portanto, 7 moles de corrente elétrica fará que o material perca 1 mol grama de A mais 1 mol grama de B.

No caso de corrosão preferencial de A ou B, a quantidade de mol de átomos dissolvidos para os mesmos 7 moles de elétrons será completamente diferente. Para o elemento B seria produzido 1,4 mol de átomos, enquanto que para o elemento A 3,5 moles. No caso de não existir

diferença significativa de peso atômico entre os elementos A e B, pode ser visto que a mesma densidade de corrente de corrosão leva a diferentes perdas de massa no material.

No caso do aço tixofundido não foi possível neste trabalho fazer a co-relação direta entre a densidade de corrente de corrosão e perda de massa. Medidas de perda de massa em amostras no estado laminado+recozido e tratado a 1425°C foram então feitas pela pesagem antes e após ensaio de dissolução em ácido sulfúrico por 72 hs. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2. Como pode ser observado, o aço tixofundido apresenta maior perda de massa, o que comprova sua menor resistência à corrosão nas condições de ensaio.

TABELA 4.2 – Perda de massa do aço AISI 304 no estado laminado+recozido e tratado termicamente 1425°C (tixofundido) após dissolução em solução ácida (1N-H₂SO₄) durante 72 hs.

Amostra	Massa (mg)
	Perda de massa
Laminado+recozido	4,2
1425 °C (tixofundido)	17,6

4.3.2 Corrosão intergranular

Nas Figuras 4.16 e 4.17 são apresentadas as curvas de polarização anódica ativa e reativa para o aço nos estados laminado/solubilizado e tixofundido. Os ensaios de polarização foram realizados conforme procedimentos já descritos e objetivaram detectar o grau de sensitização do aço AISI 304 em diferentes condições de microestrutura. São apresentados resultados de três ensaios feitos nas mesmas condições, para cada material.

Como pode ser observado, o potencial de início de passivação se mantém praticamente constante, em torno de – 100 mV, para as duas condições de microestruturas testadas. No entanto, o material no estado tixofundido apresenta maiores valores de corrente de ativação e menores de reativação do que o material no estado laminado+recozido, conforme apresentado na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Densidades de correntes anódicas máximas para as curvas de polarização ativa e reativa obtidas com amostras do aço AISI 304 original e tixofundido em solução de ácido sulfúrico + KSCN a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e velocidade $1,67\text{ mV/s}$.

Amostra	Corrente de reativação			$\bar{I}_r$	Corrente de ativação			$\bar{I}_a$	$\frac{I_r}{I_a} \times 100$
	I_r (mA/cm ²)				I_a (mA/cm ²)				
	A	B	C		A	B	C		
Tixofundida	1,6	0,8	1,1	1,2±0,3	45,6	45,7	47,1	46,1±0,7	2,6±0,7
original	3,5	3,0	6,2	4,2±1,4	38,0	37,3	37,6	37,6±0,3	11,0±4

A razão entre as correntes reativa e ativa fornece um parâmetro básico de avaliação de susceptibilidade à corrosão intergranular do material. Como pode ser visto na Tabela 4.3 e Figura 4.18, valores de 2,6% e 11,0% foram obtidos para as amostras do aço no estado tixofundido e original respectivamente. O menor valor para a amostra tixofundida indica maior resistência à corrosão intergranular.

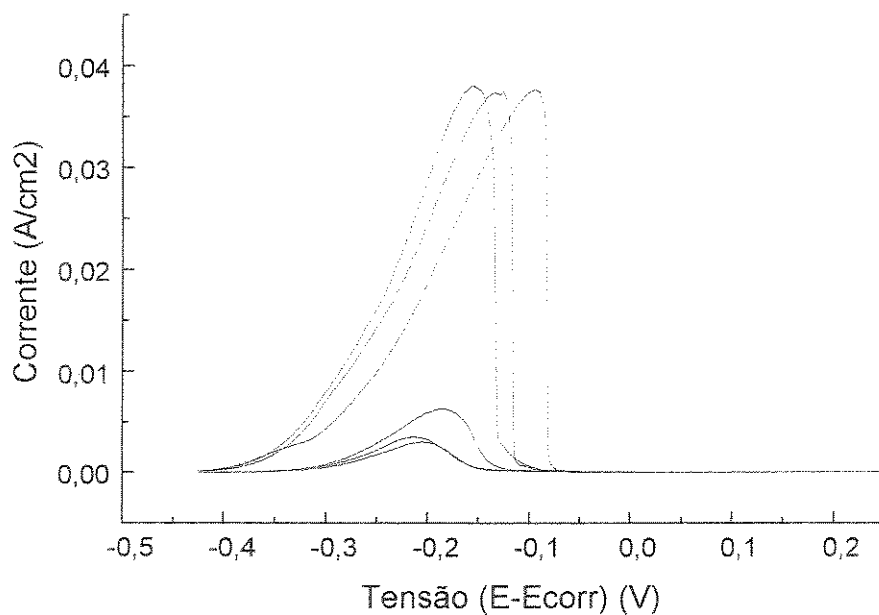


FIGURA 4.16 – Curvas de polarização anódica (ativação e reativação) do aço AISI 304 no estado original e sensibilizado em 680°C durante 15 hs. Solução de ácido sulfúrico (1N H_2SO_4 +0,01 M $\text{KSCN}+\text{O}_2$ / $23\pm 2^\circ\text{C}$) e velocidade de ensaio de 0,167 mV/s.

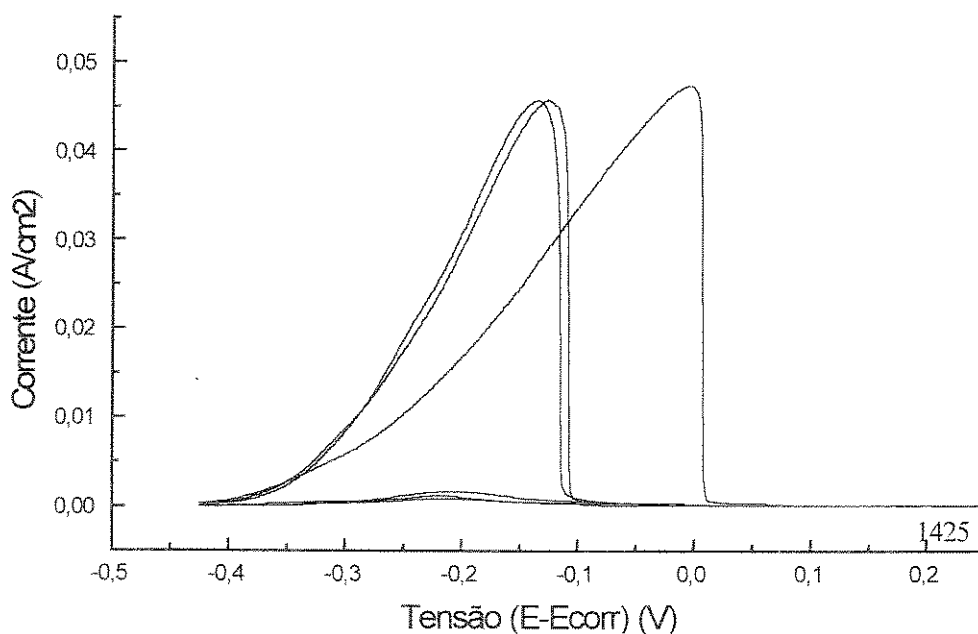


FIGURA 4.17 – Curvas de polarização anódica (ativação e reativação) do aço AISI 304 no estado tixofundido em 1425°C e sensibilizado em 680°C durante 15 hs. Solução de ácido sulfúrico (1N H_2SO_4 +0,01 M $\text{KSCN}+\text{O}_2$ / $23\pm 2^\circ\text{C}$) e velocidade de ensaio de 0,167 mV/s.

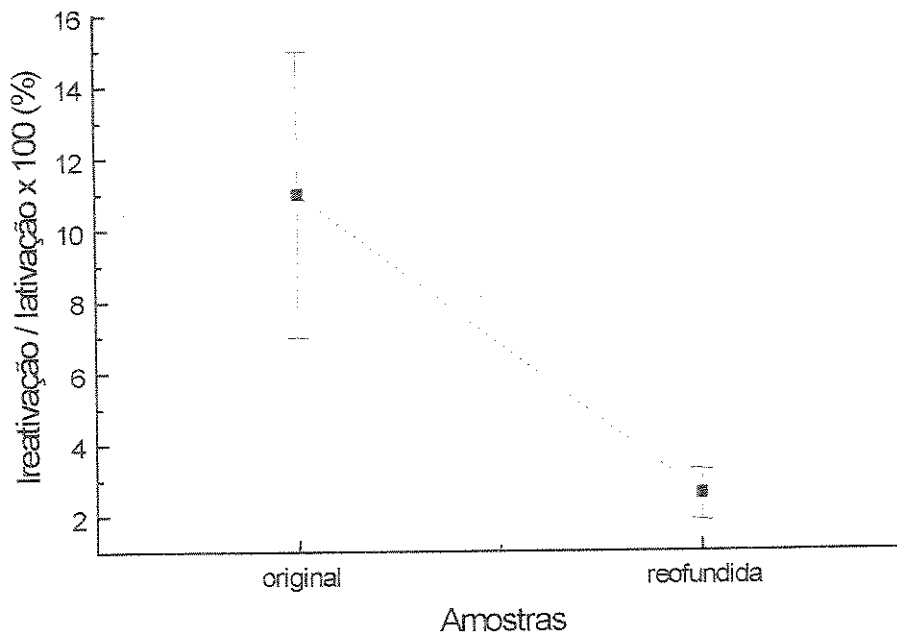


FIGURA 4.18 – Razão entre as correntes elétricas reativas e ativas para o aço AISI 304 nos estados original e tixofundido em 1425°C. Polarização em solução de ácido sulfúrico (1N $H_2SO_4 + 0,01$ M $KSCN + O_2$ / $23 \pm 2^\circ C$); velocidade de 0,167 mV/s.

A maior resistência encontrada ao ataque intergranular para o aço tixofundido se deve primeiramente ao pequeno valor da corrente de reativação, fato que indica menor susceptibilidade à formação de carbonetos de cromo em regiões como contornos de glóbulos, durante o tratamento térmico de sensitização em 680°C, do que no caso da estrutura original, o que resulta em menores áreas sensitizadas adjacentes aos carbonetos. Portanto, o aço tixofundido apresenta maior resistência à corrosão intergranular que o aço original, o qual é constituído somente por grãos de austenita.

Na Figura 4.19 são reapresentadas somente as curvas de reativação, sendo possível perceber com clareza a maior disposição do aço tixofundido em resistir à corrosão intergranular, quando comparado com o aço original. Como se pode observar, as densidades de correntes anódicas reativas para o aço no estado tixofundido são inferiores às do material no estado original (laminado+recozido).

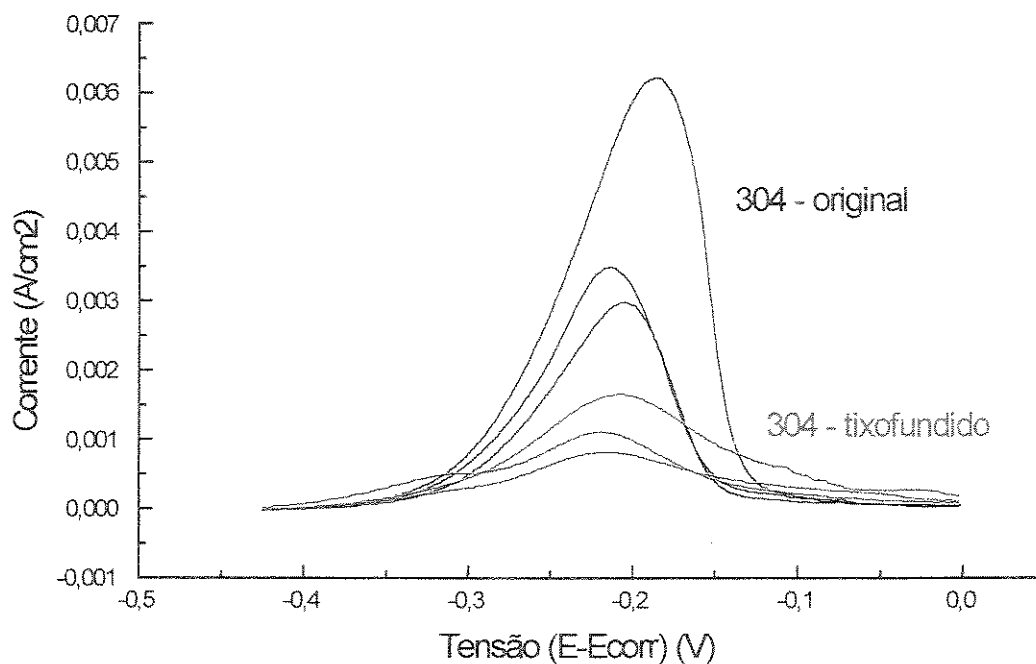


FIGURA 4.19 – Curvas de polarização anódica (reativas) do aço AISI 304 no estado original e tixofundido em 1425°C; ambos sensitizados em 680°C durante 15 hs. Solução de ácido sulfúrico (1N H₂SO₄+0,01 M KSCN+O₂ / 23±2°C); velocidade de ensaio de 0,167 mV/s.

O valor de corrente de reativação depende da presença e área de regiões sensitizadas ou empobrecidas de elementos de liga como Cr e outros. No caso de uma amostra não sensitizada, o filme passivo formado é bastante homogêneo em relação à sua espessura, composição química e estrutura cristalina e, portanto, muito estável termodinamicamente, o que garante elevada resistência durante a polarização reativa. Nessas condições, a corrente de reativação será próxima de zero. Já para o caso de amostras sensitizadas, o aumento da área empobrecida dos elementos de liga resulta no aumento da corrente de ativação. Se as regiões sensitizadas apresentarem teor de Cr inferior ao valor de ~15%, por exemplo, além da queda da resistência à corrosão ativa, ocorrerá também a formação de um filme passivo bastante vulnerável. Filmes passivos consistentes dependem do teor dos elementos de liga em solução sólida e os menos estáveis são facilmente rompidos durante a polarização de reativação.

Os resultados obtidos para o aço no estado tixofundido mostram, portanto, que este material apresenta, após sensitização a 680°C por 15 hs, menor grau de precipitação ou de crescimento de

carbonetos de Cr em contornos do que o aço no estado original laminado. A menor precipitação ou crescimento de precipitados resultou em redução de regiões sensitizadas.

A menor sensibilidade à precipitação ou crescimento de carbonetos no aço 304 no estado tixofundido, com relação à condição laminada, pode ser discutida levando em conta as diferenças microestruturais nas duas condições.

O crescimento de carbonetos depende primariamente de difusão atômica dos elementos constituintes. As velocidades de crescimento de carbonetos devem ser diferentes em interfaces γ/δ no aço tixofundido e em γ/γ no aço original, quando as condições externas são as mesmas. Os elementos de liga estão presentes em diferentes concentrações e apresentam distintos coeficientes de difusão em solução sólida. Por exemplo, a difusividade de carbono é bem menor na austenita, mas esse valor pode aumentar para maiores concentrações do elemento em solução.

Para o caso presente, o aço AISI 304 tixofundido é composto por glóbulos primários ferríticos decompostos em placas de austenita de Widmanstätten e envoltos por uma fase austenítica peritética. Em triplas junções ou mesmo em contornos de glóbulos, ainda é possível a presença de uma ferrita secundária ou eutética e precipitados ricos em Mo e Cr. Há, portanto, diferentes fases presentes em curtas distâncias, o que deve interferir na cinética de precipitação de carbonetos e na conseqüente sensitização das áreas adjacentes, resultando em distinto comportamento quando comparado com o aço no estado de microestrutura monofásica.

Alguns trabalhos da literatura investigam a precipitação de carbonetos em aços inoxidáveis contendo mais de uma fase. PAN (1998), utilizando feixe de LASER para refundir a superfície do aço inoxidável austenítico AISI 321 sensitizado em 650°C durante 20 hs, associou a composição e a morfologia microestrutural da camada superficial refundida à melhoria da resistência à corrosão intergranular do material.

Para o autor a precipitação e o crescimento de carbonetos $M_{23}C_6$ foram afetados, além de outros fatores, pela presença de ferrita- δ no espaço interdendrítico da austenita primária. Depois de refundida, a camada superficial foi constituída por ferrita- δ no espaço interdendrítico da austenita, o que parece favorecer a redução à corrosão intergranular por provocar uma descontinuidade ou por criar uma barreira à difusão atômica entre as dendritas primárias,

resultando em baixa nucleação e crescimento de carbonetos. Além disso, a elevada difusão do Cr e seu alto teor na fase ferrita, quando comparados com a sua difusão e teor na austenita, resultou na redução de áreas sensitizadas e, por consequência, à susceptibilidade à corrosão intergranular.

Também **LEE (1999)** observou que carbonetos têm crescimento preferencial na ferrita- δ , sugerindo uma maior concentração e difusão do Cr como fatores básicos para o crescimento de carbonetos nesta fase em detrimento do crescimento na fase austenítica.

Portanto, para o caso do aço AISI 304 tixofundido, pode-se imaginar que os locais preferenciais para a nucleação e crescimento de carbonetos são interfaces entre a austenita e a ferrita- δ , com tendência a crescimento com maior velocidade na fase ferrita- δ . No entanto, as áreas sensitizadas do lado da ferrita- δ são rapidamente reduzidas devido a alta difusão de Cr nesta fase. O efeito final percebido foi uma melhora na resistência à corrosão intergranular do aço tixofundido.

Ainda um outro fator pode ser levado em conta para a explicação da influência da presença de mais de uma fase em aços inoxidáveis sensitizados, em seu comportamento à corrosão intergranular: - a atividade do carbono em solução, que pode resultar em reduzida taxa de nucleação de carbonetos e, portanto, redução de áreas sensitizadas.

BJARBO (1991), associou a atividade do carbono em solução à existência de uma zona livre de carbonetos em um aço martensítico-ferrítico. O carbono dissolvido na ferrita de Widmanstätten apresentou uma alta atividade em solução, se difundindo rapidamente para a ferrita primária em tratamentos térmicos. A falta de carbono na ferrita de Widmanstätten em quantidade adequada proporcionou uma baixa nucleação ou mesmo ausência de carbonetos nessa região da microestrutura.

Portanto, é possível pensar que o carbono presente na ferrita- δ da amostra tixofundida possa apresentar uma atividade elevada; com o tratamento térmico de sensitização, o carbono então tenderia a se difundir rapidamente para a austenita de Widmanstätten. Esse fato provocaria uma redução na nucleação de carbonetos do lado da fase ferrítica e um aumento na resistência à corrosão intergranular, como encontrado.

A deformação mecânica do aço no estado original, antes do tratamento térmico de sensitização é ainda outro fator a ser levado em conta na eficiência da precipitação de carbonetos em contornos de grãos, com conseqüente depreciação de Cr em áreas adjacentes.

MURR (1997), estudando os efeitos da pré-deformação e do tratamento térmico na sensitização de contornos de grãos do aço AISI 316, observou que a maior deformação do aço antes do tratamento de sensitização leva a um aumento na corrosão intergranular do material. O acúmulo e a geração de discordâncias em contornos de grãos após a deformação foram considerados pelo autor como fatores fundamentais para o aumento da suscetibilidade à corrosão intergranular.

Reexaminando a microestrutura da Figura 3.2 do anterior podem ser observados resquícios de conformação mecânica nas amostras do aço original. Bandas de deslizamentos e as formas um pouco alongadas dos grãos austeníticos na direção do eixo de laminação são evidências. Ainda, pela curva difratométrica da Figura 3.3 também do capítulo anterior pode ser notada a presença de certa textura no aço original proveniente dos efeitos combinados de deformação mecânica e recristalização. Estes fatos levam a crer que o aço original pode conter ainda acúmulos de discordâncias que podem induzir a precipitação de carbonetos em contornos de grãos.

O tratamento térmico de tixofundição por fusão parcial controlada, face as elevadas temperaturas utilizadas, deve ter reduzido substancialmente a densidade de discordâncias nas regiões propícias à nucleação de carbonetos, contribuindo para sua menor suscetibilidade à corrosão intergranular quando comparada com o aço laminado.

Comparando as microestruturas do aço original e tixofundido se observa também que os grãos austeníticos do aço original possuem maclas que estão ausentes no tixofundido. Contornos desse tipo podem ser propícios à precipitação de carbonetos e, com isso, à corrosão intergranular. Portanto, a ausência deles no aço tixofundido deve também ter contribuído para sua maior resistência a corrosão intergranular.

PALUMBO (1990), por exemplo, considerou o efeito de contornos de grãos especiais, como os de maclas, na precipitação de carbonetos com conseqüente sensitização do material. **TRILLO (1998)** observou que contornos de maclas não coerentes no aço AISI 304 contêm

energia livre suficiente para precipitar carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Portanto, a sua ausência no aço tixofundido deve também ter contribuído para a maior resistência à corrosão intergranular do material nesta condição.

4.3.3 Corrosão por *pits*

Nas Figuras 4.20 e 4.21 são apresentadas as curvas de polarização anódica para o aço AISI 304 no estado original e tixofundido, para três diferentes amostras em cada caso. As curvas cíclicas indicam a susceptibilidade à corrosão por *pits* das amostras quando inseridas em solução de cloreto de sódio (0,5 molar de NaCl).

Um aumento acentuado da densidade de corrente de dissolução anódica na região passiva abaixo do potencial elétrico de evolução de oxigênio ($4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$, $\sim 1,22$ V), indica a ocorrência de corrosão localizada por *pits*. O potencial onde ocorreu um aumento repentino da corrente foi considerado o potencial de início (E_{pit}) de corrosão por *pits*.

A formação de *pits* depende de vários fatores tanto metalúrgicos como aqueles relacionados com o meio no qual o metal está inserido. Fatores determinantes em meio líquido são a concentração de halogênios como cloretos (Cl⁻) e brometos (Br⁻), temperatura, pH e outros, enquanto que fatores metalúrgicos determinantes são as presenças de fases e precipitados como carbonetos, fase χ e outros, conforme constatado por SEDRIKIS (1986).

Pits surgem mesmo antes do crescimento abrupto da densidade de corrente de dissolução anódica. Nesta fase, *pits* instáveis surgem aleatoriamente em regiões da microestrutura mais propícias para sua nucleação. Imediatamente após nucleação, esses mesmos *pits* se repassivam e outros novos surgem com o mesmo destino. Esta situação se mantém até que condições externas adequadas sejam estabelecidas e *pits* estáveis possam crescer continuamente.

O crescimento contínuo de *pits* estáveis provoca então o aumento da densidade de corrente de dissolução na região passiva da curva de polarização, como observado nas Figuras 4.20 e 4.21.

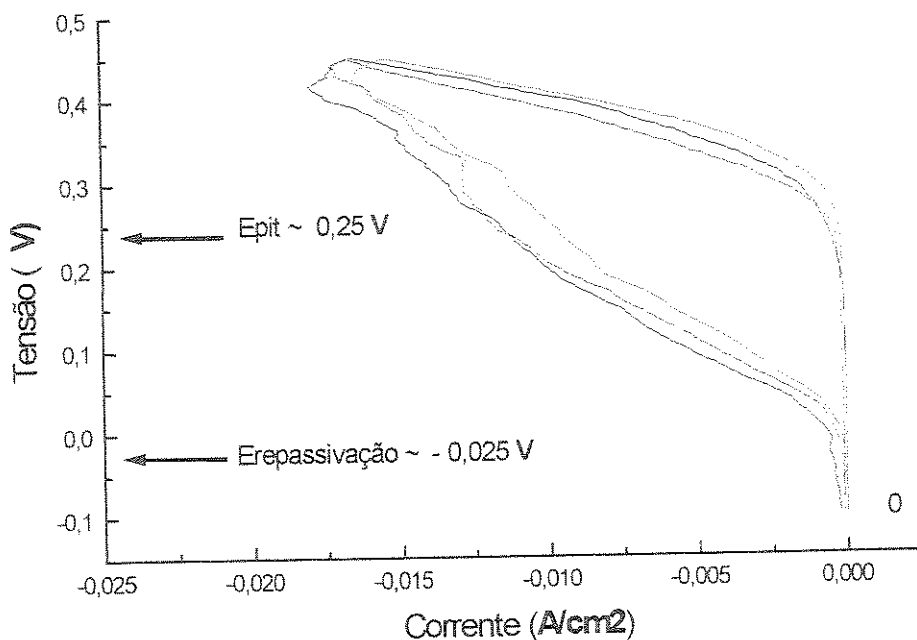


FIGURA 4.20 – Curvas de polarização anódica entre os potenciais elétricos de -100 e 450 mV do aço AISI 304 no estado original. Taxa de varredura de 1 mV/s; solução de cloreto de sódio ($0,5$ M-NaCl); temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (três diferentes ensaios).

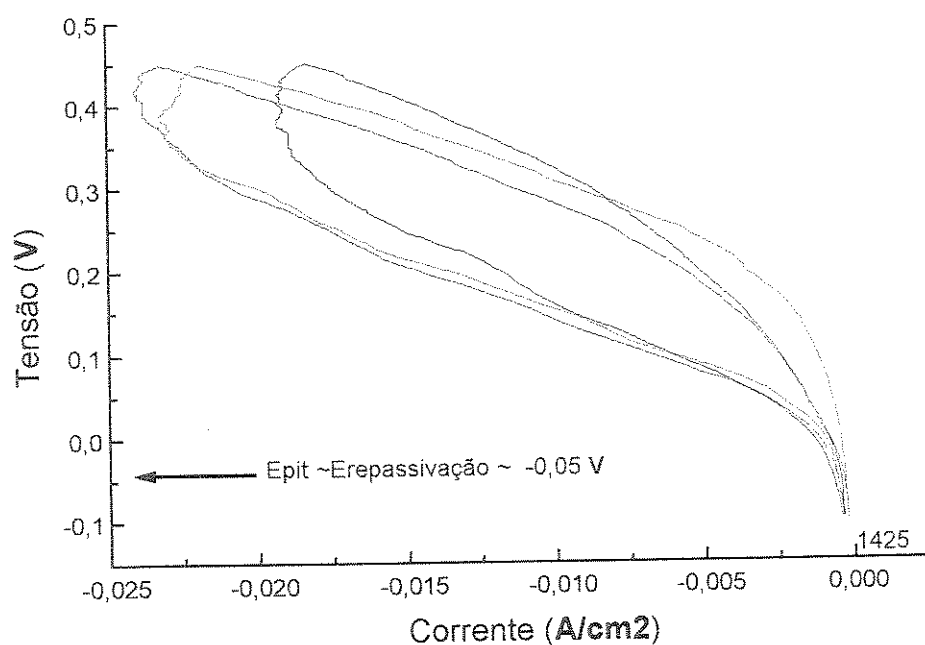


FIGURA 4.21 – Curvas de polarização anódica do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C entre os potenciais elétricos de -100 à 450 mV. Taxa de varredura de 1 mV/s; solução de cloreto de sódio ($0,5$ M NaCl); temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (três diferentes ensaios).

Na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros de análise utilizados para identificar a susceptibilidade à corrosão por *pits* no aço no estado original e tixofundido, obtidos a partir das curvas apresentadas.

TABELA 4.4 – Parâmetros de análise à corrosão por *pits* no aço inoxidável austenítico AISI 304 nos estados original e tixofundido em 1425°C.

Amostra	Parâmetros de análise à corrosão por <i>pits</i>		
	<i>Epits</i> (V)	<i>Epit</i> – <i>Erepassivação</i> (V)	Relação entre as áreas de enlace da curva de polarização cíclica (%)
Tixofundida	~ - 0,05	~ 0	1,04
Original	~ 0,25	~ 0,275	1

Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.4 é possível observar que o aço AISI 304 no estado original apresenta maior resistência ao ataque por *pits* que na condição tixofundida. No estado original o potencial para iniciação de *pits* estáveis é aproximadamente 0,25 V enquanto que para a amostra tixofundida esse valor cai em torno de -0,05 V.

Para a amostra no estado original, os *pits* formados acima de 0,25 V não sofreram pronta repassivação na polarização reversa entre 450 e -25 mV. A repassivação se deu próximo do potencial de início da polarização, em -100 mV. Os resultados indicam que as condições necessárias para uma repassivação não foram alcançadas e o processo de dissolução anódica por *pits* se manteve abaixo do potencial de *pits* se estendendo para o intervalo de passivação do aço.

Segundo SATO (1995), dependendo do tamanho dos *pits* pode não haver repassivação em potencial menos nobre e o material continua a dissolver localmente. É, portanto, provável que tenha ocorrido, no aço no estado original, uma baixa nucleação de *pits*, favorecendo seu crescimento. *Pits* de grandes dimensões quando polarizados reversamente não sofreram pronta repassivação, levando ao resultado observado.

Já o aço tixofundido, apesar de ser mais susceptível à corrosão por *pits*, parece que sofre pronta repassivação logo abaixo do potencial de início da corrosão (*Epit* – *Erepassivação* ~ 0). É de se supor que ocorreu uma maior taxa de nucleação de *pits*, que não cresceram como no aço original. O resultado é a existência de muitos *pits* de pequeno tamanho na microestrutura,

favorecendo sua repassivação tão logo o potencial de polarização atingiu o potencial de *pits*. Portanto, é de se supor que no aço no estado tixofundido um número maior de lugares propícios à nucleação de *pits* está presente, quando comparado com o aço no estado laminado+recozido.

A área de enlace da curva de polarização também é uma indicação da susceptibilidade do material à corrosão por *pits*. Quanto maior essa área maior será a corrosão do material por ação de *pits*. Para avaliação da relação entre as áreas das curvas obtidas, estas foram recortadas, após impressas em papel, e pesadas em uma balança analítica. A área de enlace para a mostra tixofundida foi cerca de 4 % superior à do aço original, o que indica uma maior susceptibilidade do aço tixofundido à corrosão por *pits*.

A perda de massa por corrosão por *pits* nas duas condições de microestruturas analisadas pode ainda ser avaliada, comparativamente, pelos valores das densidades de corrente de dissolução. Pode-se observar nos gráficos das Figuras 4.20 e 4.21 que em todos os potenciais de polarização, tanto no sentido direto como reverso, a corrente de dissolução do aço tixofundido é sempre superior àquela do aço no estado original. Observa-se também que, para as mesmas condições de ensaio, a máxima corrente de dissolução para o aço original se manteve abaixo de 20 mA/cm² enquanto que para o aço tixofundido sempre acima desse valor. Assim, o aço no estado tixofundido sofre maior perda de massa por corrosão por *pits*.

Tanto a amostra original como a tixofundida foram submetidas à corrosão em solução de cloreto de sódio acima dos respectivos potenciais *Epit*. Após 2hs de ensaio, as superfícies expostas à solução de cloreto de sódio foram fotografadas, sendo apresentadas na Figuras 4.22 e 4.23.

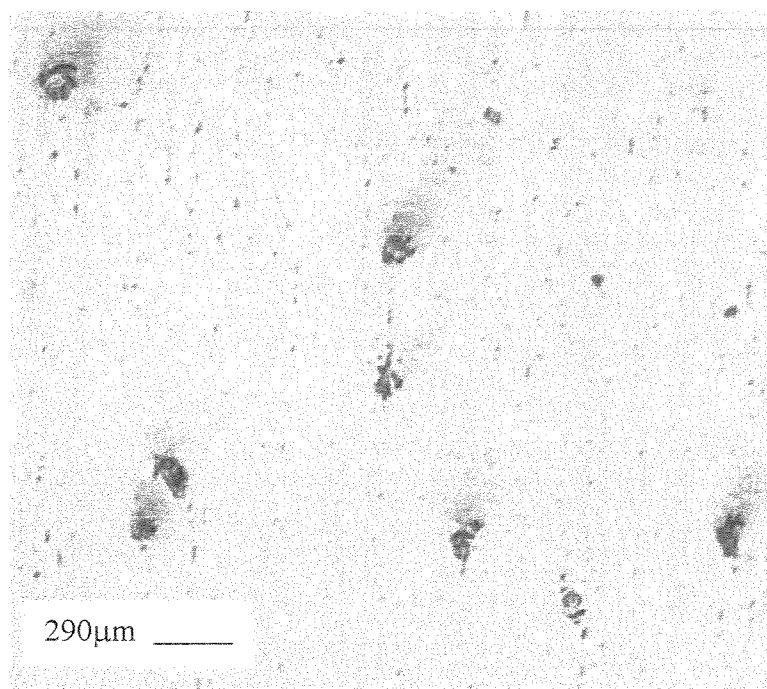


FIGURA 4.22 – Micrografia da superfície do aço AISI 304 no estado original depois de submetida a ensaio de dissolução por *pits* durante 2hs em solução de cloreto de sódio (0,5 molar de NaCl).

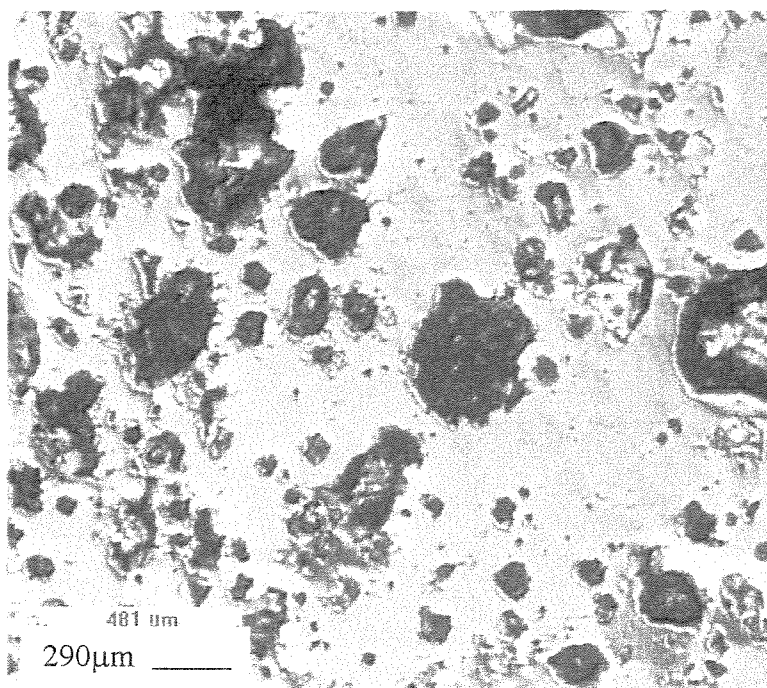


FIGURA 4.23 – Micrografia da superfície do aço AISI 304 no estado tixofundido depois de submetida a ensaio de dissolução por *pits* durante 2hs em solução de cloreto de sódio (0,5 molar de NaCl).

Pode-se observar que o aço AISI 304 tixofundido é menos resistente à corrosão localizada por *pits*, quando comparado com a amostra no estado original, visto que uma grande quantidade de *pits* de grandes dimensões pode ser observada no primeiro caso após 2hs de exposição no sal (NaCl). O crescimento dos *pits* neste longo tempo de exposição, pode ter ocorrido por coalescência dos pequenos *pits*, dado o seu elevado número na microestrutura (alta taxa de nucleação).

Este distinto comportamento do material nos estado original e tixofundido está relacionado às suas microestruturas e à distribuição de elementos de liga. Uma maior quantidade em solução sólida de elementos químicos como Cr, Ni, Si, W, V e principalmente Mo traz efeito positivo no sentido de aumentar a resistência à corrosão por *pits* em aços austeníticos. DAVIES (1989), WILDE (1986) e LOMBARDI (1997) estudaram o benefício desses elementos de liga na resistência à corrosão por *pits*; seus resultados mostram que, com diferentes graus de eficiência, esses elementos aumentam a resistência ao elevar o potencial *Epit* de início de dissolução.

Como observado na Figura 3.4 e Tabela 3.3 do capítulo anterior, a distribuição dos elementos de liga no aço no estado original é bastante homogênea. A inexistência de segregação ou gradientes de concentrações dos elementos de liga possibilita a formação de um filme de proteção homogêneo na microestrutura durante a passivação. A concentração dos elementos de liga é relativamente constante em todo o filme passivo, o que pode garantir uma resistência homogênea ao ataque por *pits*.

Na estrutura tixofundida, dada a presença de diferentes fases, a distribuição de elementos de liga é bastante variável como um todo, dependendo da fase considerada. A Tabela 4.5 apresenta a variação do teor de elementos de liga no aço no estado tixofundido, em relação ao aço original.

TABELA 4.5 – Razão entre as quantidades dos elementos de liga presentes nas fases da amostra tixofundida, e no aço no estado original.

Tixofundido	(±%) em relação ao aço original			
	Cr	Ni	Si	Mo
Austenita de Widmanstatten	+0,4	+6	-23	+16
Ferrita-δ	+12	-18	+15	-22
Austenita peritética	+2	+19	+38	-6
Ferrita secundária	+27	+55	+28	+38
Precipitado	+35	-18	+5	+3161

Elementos como Si e Mo têm efeitos significativos no aumento a resistência à corrosão por *pits* do material. Pode-se observar que a austenita de Widmanstatten presente no aço tixofundido contém teor de Si cerca de 23% menor do que a austenita do aço original, mas, em contrapartida, contém teor de Mo cerca de 16% mais elevado. A austenita peritética, por sua vez, apesar de apresentar maiores teores de Ni e Si, possui teores de Mo cerca de 6% menores do que o aço original.

Essas diferenças tornam-se mais significativas se for considerado o fato que a austenita de Widmanstatten e a ferrita-δ, juntas, constituem quase que a totalidade da microestrutura. A redução da quantidade de elementos de liga como Si e Mo nestas fases podem produzir um efeito global considerável. O mesmo não pode ser dito em relação à ferrita secundária na região interglobular. Apesar de apresentar maior concentração de Cr, Si e Mo, elementos que comprovadamente oferecem maior resistência ao ataque por *pits*, sua quantidade relativa na microestrutura é pequena, o que não contribui efetivamente para melhoria à corrosão por *pits* do aço tixofundido.

Pode-se dizer, portanto, que eventuais filmes de proteção formados sobre as austenitas de Widmanstatten e a peritética durante a passivação são menos resistentes que aqueles formados sobre os grãos austeníticos do aço no estado original. A menor concentração de Si e Mo no filme passivo pode resultar na redução do potencial de início de *pits* no aço tixofundido, fazendo-o mais susceptível à corrosão, como observado.

Outra possível explicação para a perda de resistência à corrosão por *pits* do aço tixofundido estaria na presença de precipitados ou inclusões como carbonetos, sulfetos e outros na microestrutura. CONDE (2000) pode comprovar que a redistribuição ou remoção de precipitados pela fusão superficial a LASER elevou substancialmente o potencial de início de corrosão por *pits* do aço AISI 304.

Há duas maneiras básicas de vulnerabilização do aço à corrosão por *pits* quando presentes precipitados. A primeira pela própria natureza do precipitado, fazendo dele um local ideal para o início do ataque. Sulfetos em geral são conhecidos por oferecerem facilidades à iniciação de *pits*. A segunda maneira está relacionada com a redução de elementos de liga em regiões adjacentes aos precipitados. Essas regiões são propícias ao ataque por apresentarem baixa concentração dos elementos que compõem o precipitado.

Como podem ser observados na Figura 3.41 do capítulo anterior, os precipitados encontrados na região interglobular do aço tixofundido são ricos em Cr e, principalmente, Mo. Não existem evidências que esses precipitados sejam vulneráveis ao ataque por *pits* como sulfetos. Também não é provável a existência de regiões adjacentes com baixa concentração de elementos de liga como Cr, Si e Mo, pois os precipitados interglobulares são decorrentes de segregação durante o processo de solidificação da pasta tixofundida.

Provavelmente, o efeito nocivo dos precipitados encontrados na estrutura tixofundida, na corrosão por *pits* deste material, se deve mais às suas interfaces incoerentes e de alta energia, locais propícios à nucleação e crescimento de *pits*. Neste caso, quando presentes e em quantidades suficientes, os precipitados tendem a induzir a formação de *pits* na microestrutura.

Também a presença de interfaces como γ/γ (austenita-austenita), γ/δ (austenita-ferrita) e precipitado-matriz pode interferir na resistência à corrosão por *pits* em um aço. MANNING (1980) obteve em cordões de solda do aço AISI 304L interfaces do tipo γ/δ formadas durante a solidificação e por transformação no estado sólido (austenita de Widmanstatten). A solidificação de contornos γ/δ apresentou uma abrupta variação de concentração de Cr na interface bem como um gradiente de segregação do lado da austenita. Já nas interfaces γ/δ decorrentes da

transformação no estado sólido, o autor não observou significativa variação de Cr. Ambos tipos de interfaces se mostraram locais preferenciais de nucleação e crescimento de *pits*.

No aço inoxidável 304 tixofundido os mesmos tipos de interfaces estão presentes. A Figura 3.40a do capítulo anterior mostra a região interglobular constituída por ilhas de ferrita secundária provenientes da solidificação, tendo nas regiões adjacentes a austenita peritética. Segundo Tabela 3.7 do capítulo anterior, há uma variação de cerca de 25% no valor dos teores de Cr entre as duas fases. Já entre as fases γ/δ no interior dos glóbulos essa variação é de cerca de 11%. A redução da diferença entre os teores de Cr neste caso é consequência da transformação no estado sólido, que ocorre a menores temperaturas e, portanto, com menor taxa de difusão do Cr.

A variação brusca de teor de Cr e a depreciação em regiões adjacentes foram sugeridas como sendo requisitos básicos na interface γ/δ para a nucleação de *pits*. **TAMASHOV (1964)**, por exemplo, associou *pits* em interfaces γ/δ que apresentaram variações abruptas de concentração de Cr. No entanto, **MANNING (1980)** constatou a presença de *pits* em interfaces γ/δ com uma variação de Cr de apenas 1,5%. O autor sugere a explicação de **STREICHER (1956)** como a mais adequada para a preferência de interfaces γ/δ como locais para nucleação de *pits*: - contornos em geral são regiões caracterizadas por conter distorções da rede cristalina, impurezas, vazios, acúmulos de discordâncias, presenças de precipitados que, juntos, elevam a energia local da microestrutura. Filmes de proteção formados sobre contornos adquirem também essas particularidades e se tornam vulneráveis ao ataque de cloretos. Depois da dissolução local do filme passivo, o material começa a ser corroído formando *pits*.

Um outro exemplo de *pits* tendo preferência por contornos em geral e não somente por interfaces γ/δ é dado por **RAJA (1995)**. Cordões de solda no aço inoxidável tipo 17-4 apresentou menor resistência à corrosão por *pits* quando em solução de cloretos. Os *pits* foram encontrados preferencialmente nas interfaces de ferrita e martensita, com crescimento para o lado da martensita.

4.4 Conclusões relativas ao comportamento à corrosão do aço AISI 304 no estado tixofundido

Os resultados apresentados neste capítulo permitem concluir que:

- a) o aço AISI 304 no estado tixofundido é mais susceptível à corrosão por dissolução em solução ácida ($1N-H_2SO_4$) do que o aço no estado original (laminado+recozido).
- b) a menor resistência à corrosão do aço AISI 304 tixofundido com relação ao aço original, em solução de ácido sulfúrico ($1N-H_2SO_4$), se deve, principalmente, à sua estrutura polifásica. Por serem diferentes, a ferrita e a austenita formam pares galvânicos que elevam a corrente de corrosão e, com isso, a dissolução do material.
- c) para as mesmas condições de tratamento térmico de sensitização em $680\text{ }^{\circ}C$ durante 15 horas, o aço AISI 304 tixofundido se mostrou mais resistente à corrosão intergranular do que o aço original.
- d) a maior resistência à corrosão intergranular do aço AISI 304 no estado tixofundido, em relação ao estado original, se deve à presença de duas fases principais, austenita e ferrita, em curtas distâncias no aço AISI 304 tixofundido, o que dificultou a precipitação de carbonetos e, conseqüentemente, inibiu a formação de regiões adjacentes depreciaadas de Cr durante tratamento de sensitização.
- e) o aço AISI 304 tixofundido se mostrou mais susceptível à corrosão por *pits* que o aço no estado laminado+recozido, quando testado em condições semelhantes.
- f) a menor resistência à corrosão por *pits* do aço AISI 304 tixofundido está associada a dois fatores: - aumento da quantidade de interfaces na estrutura, como fases γ e δ . Nessas regiões, o filme passivo é mal formado e vulnerável ao ataque de Cl^- ou outro halogênio, permitindo o rompimento localizado do filme e a iniciação de *pits*; - distribuição não homogênea dos elementos de liga na amostra tixofundida, o que promove a formação diferenciada de filmes passivos quanto a composição química. Filmes com menor quantidade principalmente de Cr e Si se mostram menos resistentes aos efeitos de cloreto e a formação de *pits*.

Capítulo 5

Estudo da viabilidade de recuperação microestrutural do aço AISI 304 tixofundido

5.1 Objetivos

Os resultados apresentados nos capítulos anteriores mostraram a viabilidade da produção de pastas tixotrópicas do aço inoxidável AISI 304, por fusão parcial controlada. No estado semi-sólido o material apresenta estrutura tixofundida típica: a fase primária com morfologia globular e fase líquida formada a partir de fases secundárias de menor ponto de fusão.

Após a solidificação, o aço tixofundido apresenta uma constituição microestrutural distinta da convencional monofásica (austenita) para este tipo de aço, devida ao rápido resfriamento imposto à pasta tixotrópica. O rápido resfriamento é requerido nos processos de tixoconformação para assegurar o escoamento do material, o que pode conter significativa fração sólida.

Foi visto também em capítulo anterior que a constituição microestrutural do aço AISI 304 no estado tixofundido altera o seu comportamento à corrosão em relação à condição original laminada+recozida.

Assim, embora perfeitamente viável a obtenção, por método bastante simples, de pastas tixotrópicas do aço inoxidável AISI 304, a sua utilização em processos de conformação pode ser comprometida pela qualidade do produto tixoconformado obtido.

As estruturas resultantes podem limitar ou mesmo inviabilizar a aplicação da tecnologia de semi-sólidos a estes tipos de aços, a menos que haja possibilidade de evitar a formação de diferentes fases no resfriamento ou de recuperar a estrutura monofásica no produto final.

Foi objetivo desta etapa do trabalho investigar essas possibilidades: - são apresentados resultados do efeito da velocidade de resfriamento da pasta tixofundida e de tratamentos térmicos de austenitização no material tixofundido sólido, na microestrutura final do produto. As melhores estruturas obtidas foram tratadas quanto ao comportamento à corrosão, para avaliação da recuperação desta propriedade com relação ao material no estado tixofundido polifásico.

5.2 Procedimentos experimentais

5.2.1 Variação da velocidade de resfriamento a partir da temperatura de tixofundição

Amostras do aço inoxidável AISI 304 foram tixofundidas em 1425 °C durante 15 min. e resfriadas em diferentes velocidades. Os meios de resfriamento utilizados foram água, óleo, ar e ao forno (velocidade de resfriamento cerca de 20°C/min.). As amostras resfriadas em forno tiveram resfriamento rápido em água a partir de 1300 °C.

5.2.2 Tratamentos térmicos de austenitização no produto tixofundido

Após tixofundidas em 1425°C durante 15 min. e resfriadas rapidamente em água, amostras do aço AISI 304 foram reaquecidas até 1200°C durante 30, 60 e 90 min., sendo em seguida novamente resfriadas em água.

5.2.3 Técnicas de análise

a) microscopia óptica

As amostras submetidas a diferentes taxas de resfriamento a partir do seu estado pastoso e as submetidas a tratamentos de austenitização foram lixadas com lixas de carboneto de silício até a grana de 1200 e polidas com pastas de diamante de 6, 1 e 0,25µm. As microestruturas foram reveladas utilizando ataque eletrolítico com NaOH (20 Vcc, 5 s) e ácido oxálico, em seguida fotografadas em microscópio óptico.

b) microscopia eletrônica de varredura

Depois de preparadas, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica. Foram feitas microanálises no interior de glóbulos e na região interglobular. Microanálises internas ao glóbulo tiveram como objetivo avaliar a distribuição dos elementos de liga, enquanto que as

efetuadas em contornos, tiveram como objetivo avaliar a composição química dos precipitados encontrados.

c) análise por difração raios-X

Curvas difratométricas foram obtidas das amostras tratadas termicamente para austenitização, com objetivo de detectar a presença de ferrita na microestrutura. Foi utilizado equipamento de raios-X convencional com alvo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$). O procedimento adotado foi o mesmo descrito no item 3.3.1, do Capítulo 3.

d) ensaios de corrosão

Amostras tratadas termicamente para austenitização foram submetidas a testes de corrosão por dissolução em solução de H_2SO_4 , e por *pits*. O procedimento adotado foi o mesmo descrito nos itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 do Capítulo 4.

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Efeito da variação da velocidade de resfriamento na microestrutura tixofundida

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam as microestruturas do aço inoxidável AISI 304 tixofundidas em 1425°C durante 15 min. e, em seguida, resfriadas em diferentes meios como óleo, ar e ao forno, respectivamente.

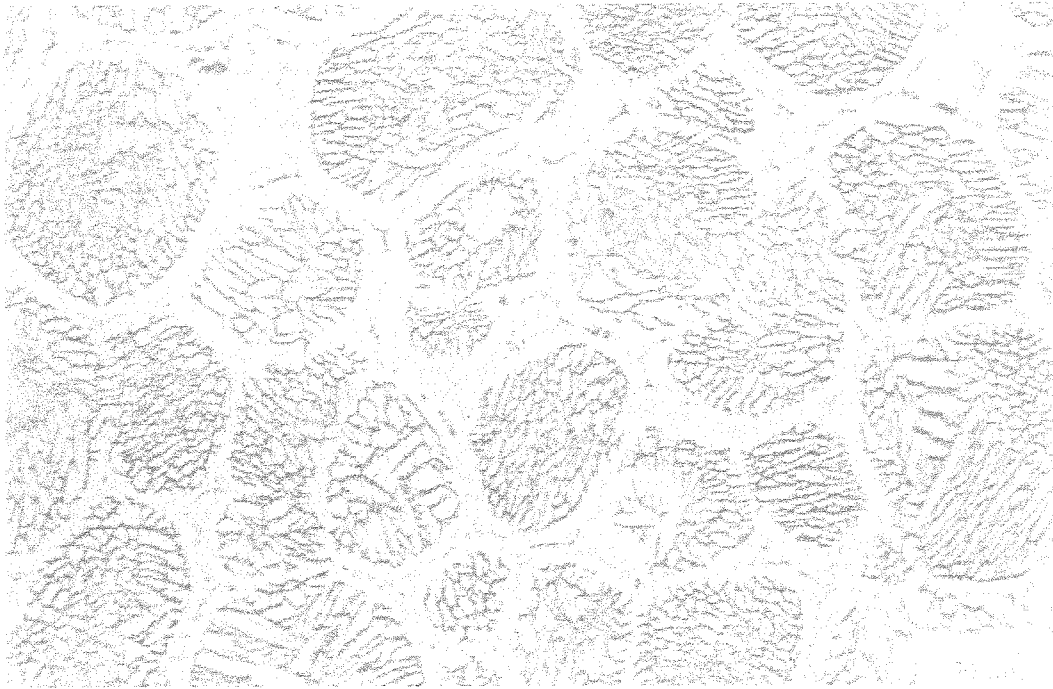


FIGURA 5.1 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 tixofundida em 1425°C durante 15 min. e resfriada em óleo. Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vcc, 5 s.

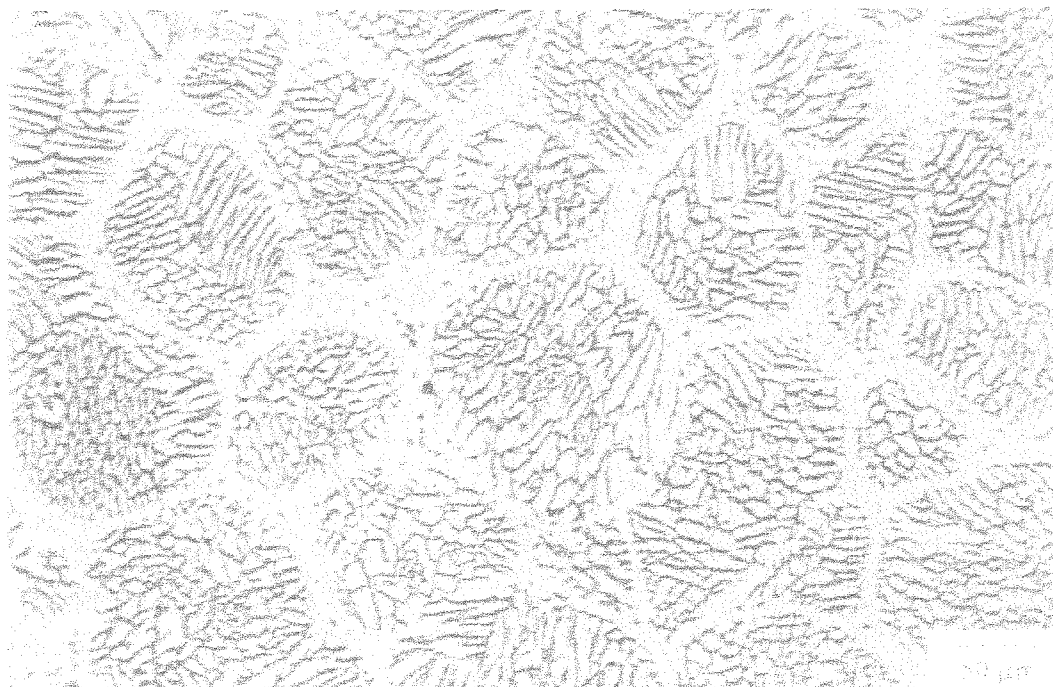


FIGURA 5.2 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 tixofundida em 1425°C durante 15 min. e resfriada em ar. Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vcc, 5 s.

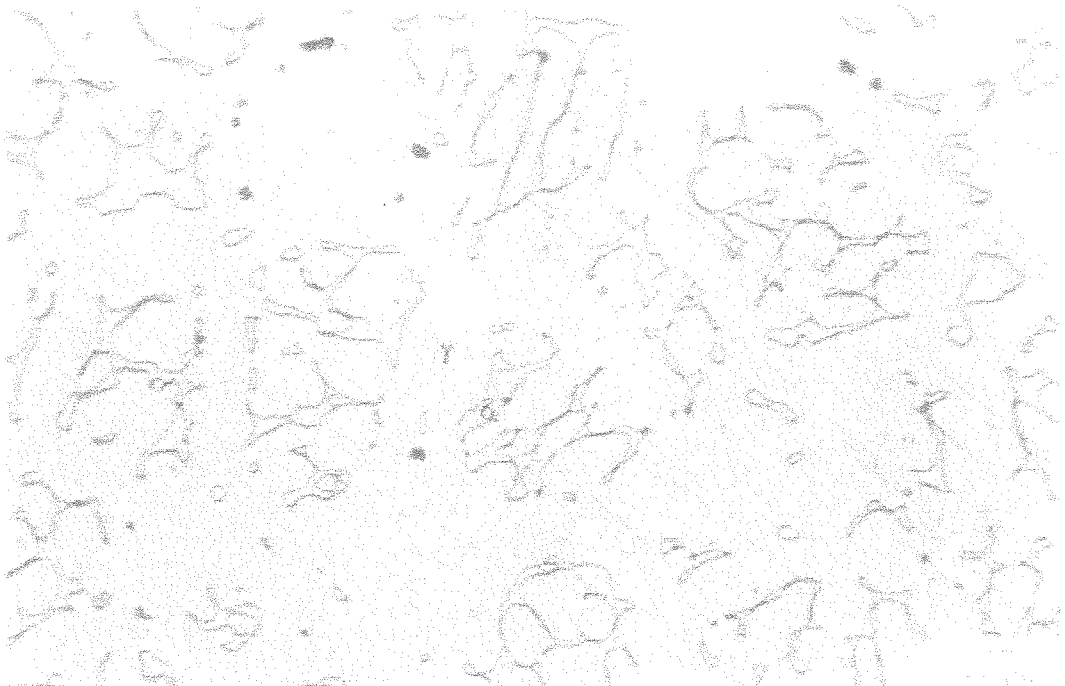


FIGURA 5.3 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 tixofundida em 1425°C durante 15 min e resfriada em forno ($\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até 1300°C, em seguida resfriada em água. Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vcc, 5 s.

As microestruturas apresentadas podem ser comparadas com a mostrada na Figura 3.39 obtida pelo resfriamento da pasta tixofundida a 1425°C por 15 min e resfriada em água. Pode-se observar que as microestruturas obtidas por resfriamento em óleo, ar e água não apresentam diferenças sensíveis quanto à constituição: - são formadas por glóbulos contendo placas de austenitas de Widmanstätten e veios de ferrita residuais. A região interglobular também se assemelha nos três casos quanto à constituição. Pode-se observar, no entanto, que o resfriamento mais lento, em óleo e ar, levou ao crescimento dos glóbulos e engrossamento das placas de austenitas.

A região interglobular se apresenta também mais grosseira e com presença de maior quantidade de precipitados, nas estruturas resfriadas ao ar e em óleo, quando comparadas com a estrutura resfriada em água.

A estrutura produzida por resfriamento até 1300°C no próprio forno (taxa de resfriamento da ordem de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), apresentada na Figura 5.3, é formada por austenita, contendo ainda

significativas quantidades de ferrita- δ . Não apresenta contornos de glóbulos com presença de fases secundárias como ferrita eutética, austenita peritética e precipitados, como encontrados em estruturas resfriadas em meios mais eficientes na extração de calor. O resfriamento mais lento permite maior tempo para difusão e, portanto, para a ocorrência de transformações mais próximas das condições de equilíbrio.

A presença de ferrita, no entanto, indica que a velocidade de resfriamento não foi lenta o suficiente para permitir a sua total transformação em austenita, como previsto em condições de equilíbrio para o aço em questão.

Os resultados obtidos indicam a necessidade de resfriamento bastante lento a partir da zona *solidus-liquidus* para a garantia da obtenção de estruturas monofásicas para o aço AISI 304. Este resfriamento lento inviabilizaria o processamento no estado semi-sólido, pois provocaria aumento excessivo da fração sólida e conseqüente redução da fluidez do material.

Um produto de aço AISI 304 tixofundido terá, portanto, ao final do processo de tixofundição, microestrutura complexa, com sérias conseqüências em suas propriedades de corrosão, como observado em capítulo anterior.

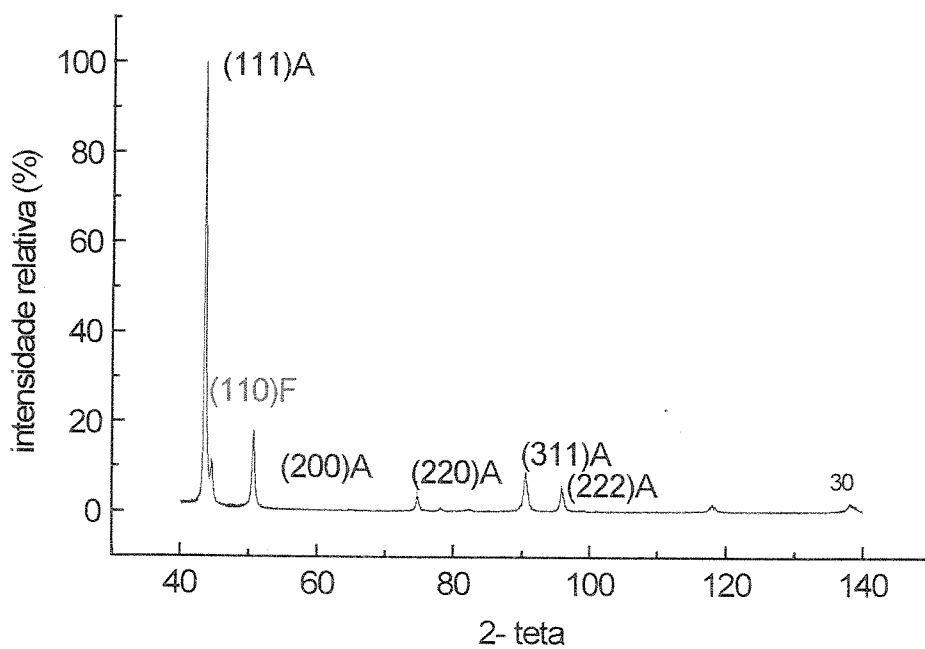
5.3.2 Efeito de pós-tratamentos de austenitização na microestrutura tixofundida

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam microestruturas resultantes de tratamentos de austenitização a 1200°C, por diferentes tempos, realizados em amostras do aço AISI 304 tixofundido a 1425°C durante 15 min. Nas mesmas figuras são apresentadas as curvas difratométricas para cada condição de microestrutura.

Comparando-se estas microestruturas com a apresentada na Figura 3.38a, pode-se observar o efeito do tratamento a 1200°C: para o menor tempo utilizado são observados precipitados e alguma presença de pequenas ilhas de ferrita no interior de glóbulos de austenita. A morfologia globular da fase austenita é ainda claramente visível. O aumento do tempo de tratamento parece levar à redução da quantidade de ferrita, mas não sua eliminação total.

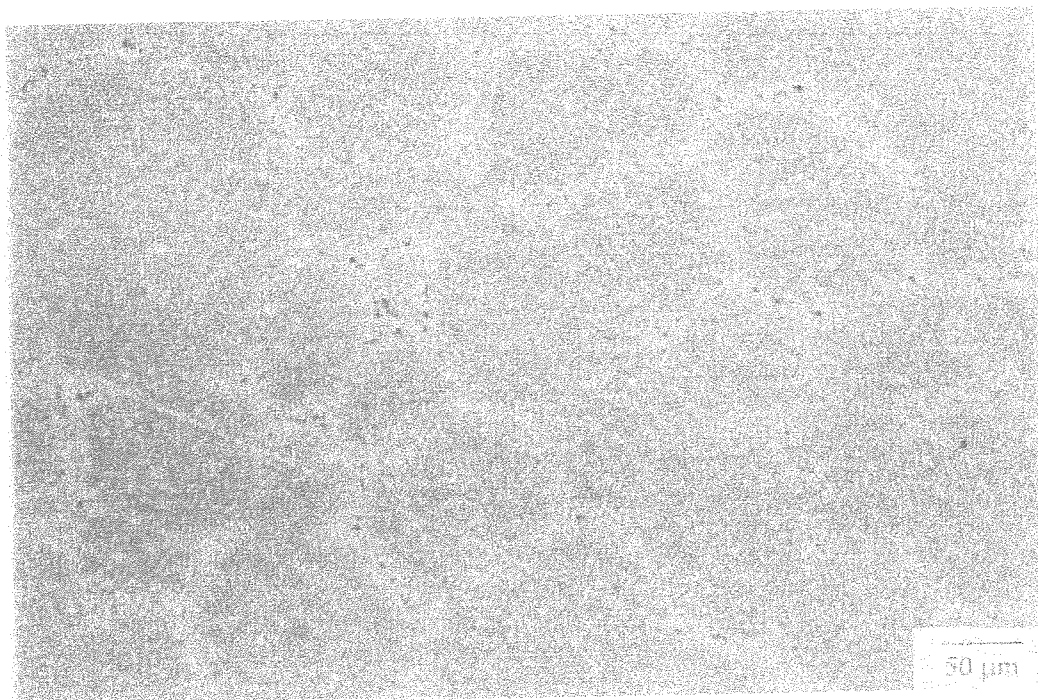


a)

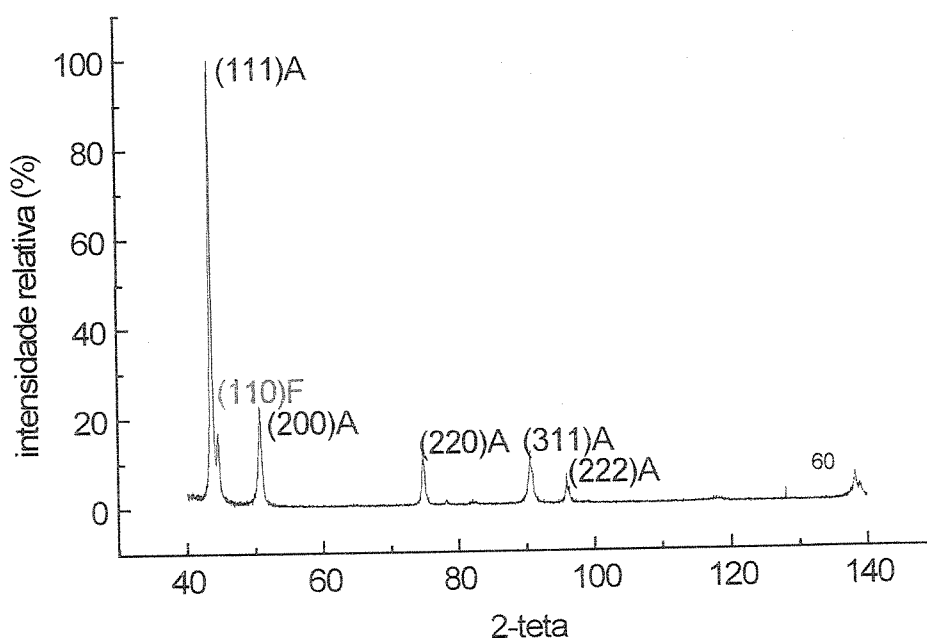


b)

FIGURA 5.4 – a) microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tixofundida por fusão parcial em 1425°C durante 15 min e austenitizado em 1200°C durante 30 min . Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vcc, 20 s.; b) curva difratométrica (radiação CuK α).

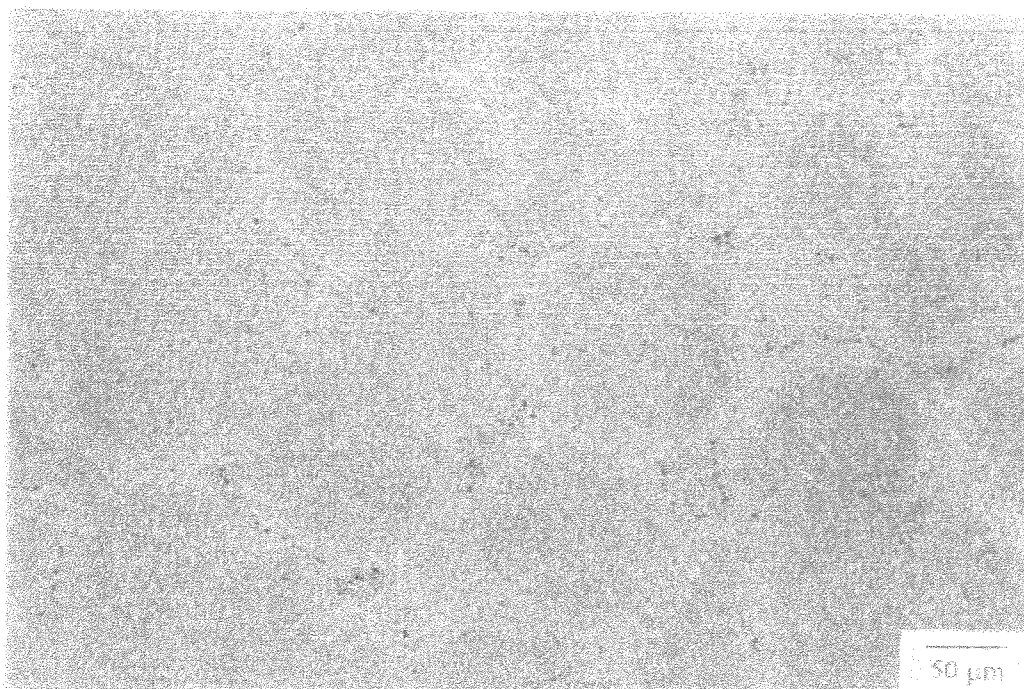


a)

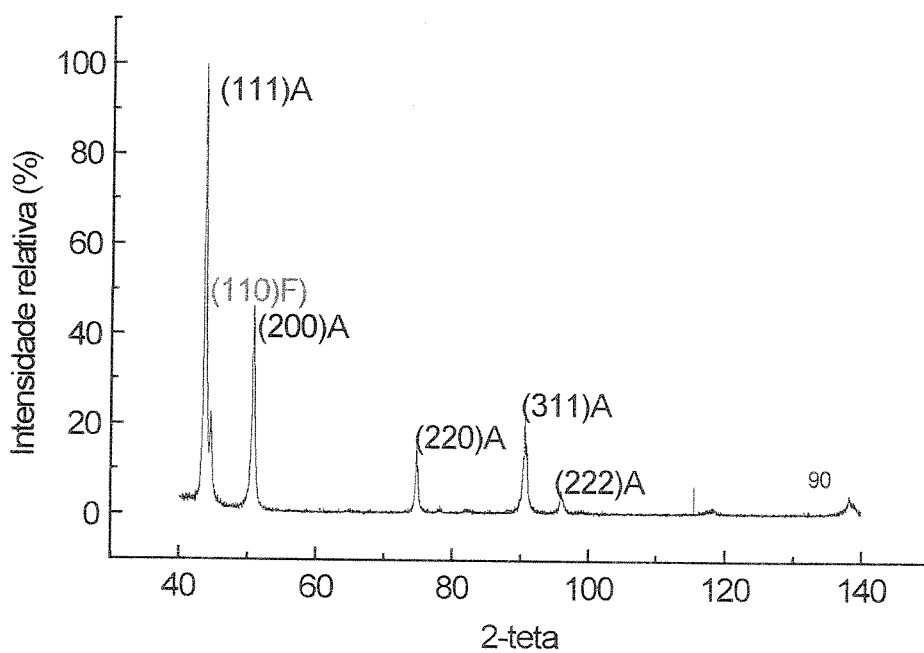


b)

FIGURA 5.5 – a) microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tixofundida por fusão parcial em 1425°C durante 15 min e austenitizado em 1200°C durante 60 min . Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vcc, 20 s.; b) curva difratométrica (radiação $\text{CuK}\alpha$).



a)



b)

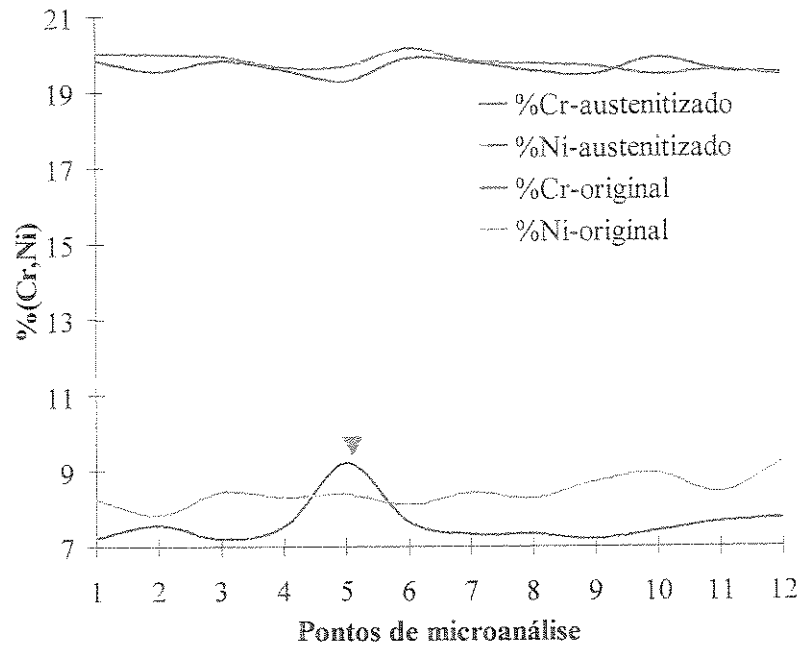
FIGURA 5.6 – a) microestrutura do aço inoxidável AISI 304 após tixofundida por fusão parcial em 1425°C durante 15 min e austenitizado em 1200°C durante 90 min . Ataque eletrolítico com solução de NaOH, 20 Vcc, 20 s.; b) curva difratométrica (radiação CuK α).

Pelos difratogramas apresentados pode-se notar a presença da fase ferrita em todos os casos: o plano cristalino mais intenso (110) está sempre presente; a ausência dos demais picos da ferrita se deve provavelmente à quantidade muito pequena desta fase na microestrutura. O tratamento de austenitização, portanto, não é tão eficiente na solubilização, a rede de precipitados em regiões interglobulares no material tixofundido ainda persiste após 90 min de tratamento de austenitização a 1200°C. O tratamento de austenitização provoca um pequeno aumento do tamanho de glóbulos austeníticos com relação à estrutura no estado tixofundido, principalmente para o tempo de tratamento mais longo. Comparando a estrutura obtida após tixofundição+austenitização com a estrutura original do aço AISI 304 no estado laminado+recozido (Figura 3.2) pode-se observar que os tratamentos de tixofundição e austenitização resultaram em uma estrutura de grãos austeníticos globulares de maiores dimensões, menor quantidade de precipitados e alguma segregação em contornos globular.

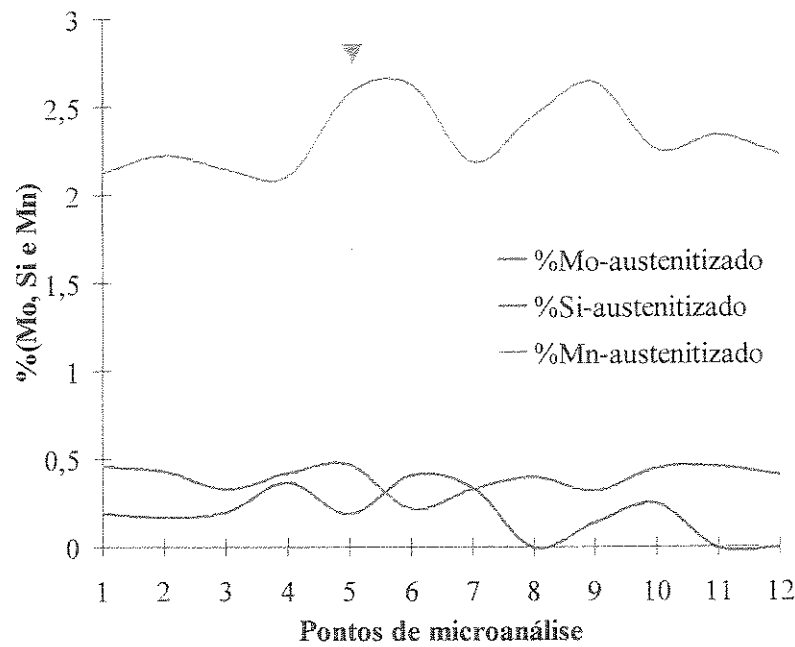
Após tratamentos de austenitização da estrutura tixofundida, a composição química dos precipitados e a distribuição dos elementos de liga foram analisados.

A Figura 5.7 apresenta as curvas de distribuição dos elementos de liga no aço AISI 304 tixofundido em 1425°C e austenitizado em 1200°C durante 30 min. Microanálises foram realizadas a cada 10µm, sendo que os pontos 1 e 12 estão localizados nos centros dos glóbulos e o ponto 5 localiza-se na região interglobular.

Quando comparadas as curvas de distribuição de elementos de liga em relação ao Cr e Ni no aço AISI 304 nos estados laminado+recozido, pode-se observar que o Ni é o elemento de liga que mais sofre segregação no processo de tixofundição: mesmo após a austenitização há um elevado teor desse elemento em regiões interglobulares.



a)



b)

FIGURA 5.7 – Curvas de distribuição dos elementos de liga para o aço AISI 304 austenitizado (tixofundido em 1425°C e austenitizado 1200°C durante 30 min) e laminado+recozido. Microanálise por energia dispersiva; espaços entre pontos de aproximadamente 10 μ m; pontos 1 e 12 localizados nos centros dos glóbulos adjacentes; ponto 5 localizado na região interglobular. a) Cr e Ni; b) Mn, Si e Mo.

Para analisar o efeito do tratamento de austenitização sobre a distribuição dos elementos de liga na estrutura, foi calculado um índice de segregação a partir das curvas da Figura 5.7 utilizando a equação 3.1. Índices de segregação foram calculados para amostra na condição austenitizada e os valores obtidos podem ser vistos na Tabela 5.1, em comparação com os obtidos para o aço no estado original.

TABELA 5.1. Índice de segregação de elementos de liga no aço AISI 304 na condição original e austenitizada. O tratamento térmico de austenitização foi em 1200°C durante 30 min.

Elementos de liga	Índice de segregação (%)		
	Aço original	Aço austenitizado	
		Pontos 1-12	Pontos 1-4 e 6-12
Cr	0,18	0,17	0,14
Ni	0,31	0,32	0,17
Mo	0,14	0,10	0,10
Mn	0,19	0,16	0,13
Si	0,06	0,06	0,04

Os índices de segregação da Tabela 5.1 mostraram que o tratamento de austenitização foi bastante eficaz na promoção da homogeneização dos elementos de liga em solução sólida na região globular da amostra tixofundida. Nesta região, indicada pelos pontos 1-4 e 6-12, todos os índices de segregação são inferiores aos da amostra original, com destaque para os valores para o Ni, que passaram de 0,31% no aço original para 0,17% depois de austenitizado.

Comparando os índices de segregação dos diferentes elementos de liga no aço austenitizado, pode-se observar que seus valores são maiores em regiões interglobulares, indicado pelos pontos 4, 5 e 6.

A segregação do Ni nas regiões interglobulares é resultado do modo de solidificação do aço AISI 304 a partir do estado semi-sólido tixofundido, como visto no Capítulo 3. Em 1425°C a fase sólida presente é a ferrita; o Ni em excesso, proveniente da fase original austenita, da qual a ferrita se originou no aquecimento, é segregado para o líquido. No resfriamento da pasta, este líquido enriquecido dá origem a austenita peritética, ferrita eutética e precipitados.

O tratamento térmico de austenitização da amostra tixofundida não foi eficaz em promover uma redistribuição dos elementos de liga concentrados na região interglobular pelo processo de tixofundição. Na Tabela 4.5 do capítulo anterior, na região interglobular da amostra tixofundida há um acúmulo de 19 e 55 % de Ni na austenita peritética e ferrita secundária, respectivamente, em relação à amostra original. Estes elevados valores dificultam a homogeneização pelo tratamento de austenitização.

Um importante efeito da segregação dos elementos de liga durante resfriamento da pasta tixofundida é a formação dos precipitados em contornos. Na Tabela 5.2 são apresentadas as composições químicas de alguns precipitados encontrados nas regiões interglobulares, como visto na Figura 5.8. É apresentada também na mesma tabela a composição química do aço 304 original para comparações.

Pode ser observado que o Cr, Mn e principalmente o Mo estão presentes nos precipitados em elevados teores em relação à composição do aço 304 original, por exemplo, Cr (32,21-18,05 %), Mn (25,89-1,57 %) e Mo (28,58-0,42 %). Estes precipitados são provavelmente carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ onde $M=Cr, Fe, Mo$ e Cr e ou, menos provável, fases de Laves oriundas do tratamento térmico de austenitização. Se presentes, as fases de Laves são do tipo Fe_2Mo , como encontrada em aços austeníticos AISI 316.

TABELA 5.2 – Composição química dos precipitados interglobulares encontrados no aço AISI 304 após tixofundição em 1425°C por 15 min e austenitização em 1200°C durante 30 min.

Precipitados	Composição química (%)					
	Mo	Cr	Fe	Ni	Si	Mn
1	9,16	21,02	59,14	7,30	0,13	3,24
2	0,26	20,33	66,28	10,32	0,43	2,38
3	0	22,06	67,19	7,41	0,09	3,25
4	2,55	22,58	64,79	7,05	0,10	2,93
5	28,58	18,00	43,78	4,79	0,88	3,98
6	12,80	32,21	24,92	2,99	1,19	25,89
7	5,56	22,46	61,82	7,35	0,06	2,75
8	9,37	21,41	58,44	8,17	0,09	2,52
Aço 304	0,42	18,05	71,38	8,05	0,45	1,57

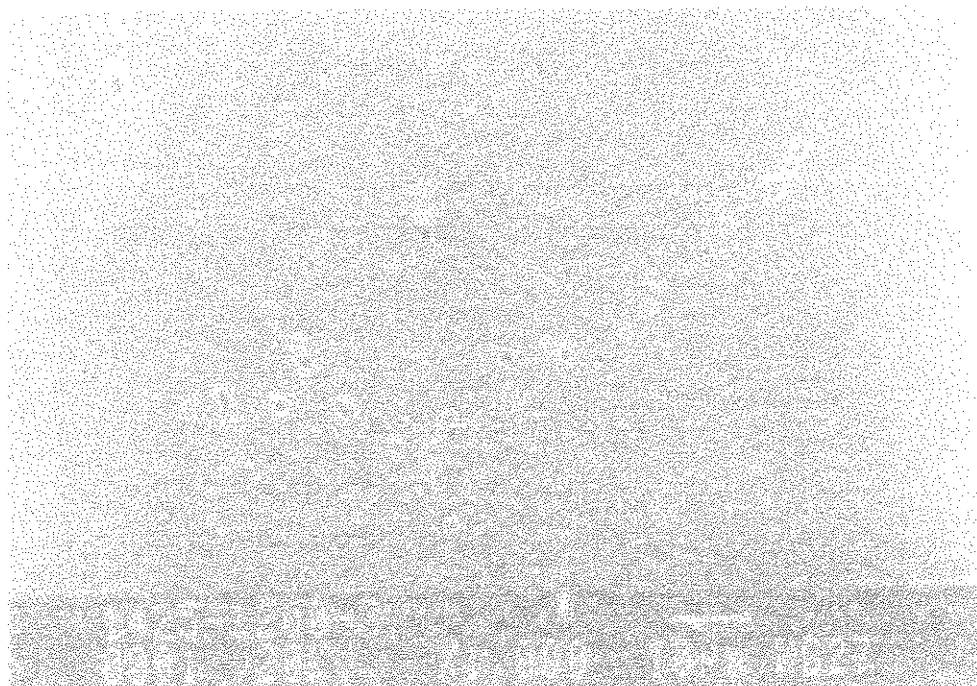


FIGURA 5.8 - Microestrutura do aço AISI 304 tixofundido em 1425 durante 15 min e austenitizado em 1200 °C durante 30 min, por microscopia eletrônica.

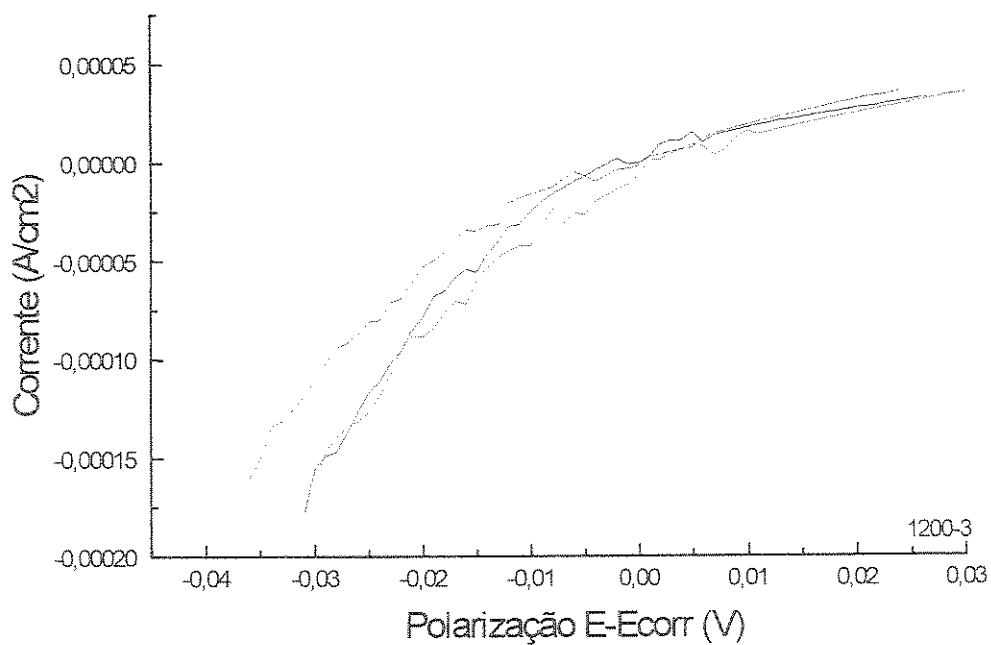
5.3.3 Efeito do tratamento de austenitização nas propriedades de corrosão do aço tixofundido

a) corrente de corrosão

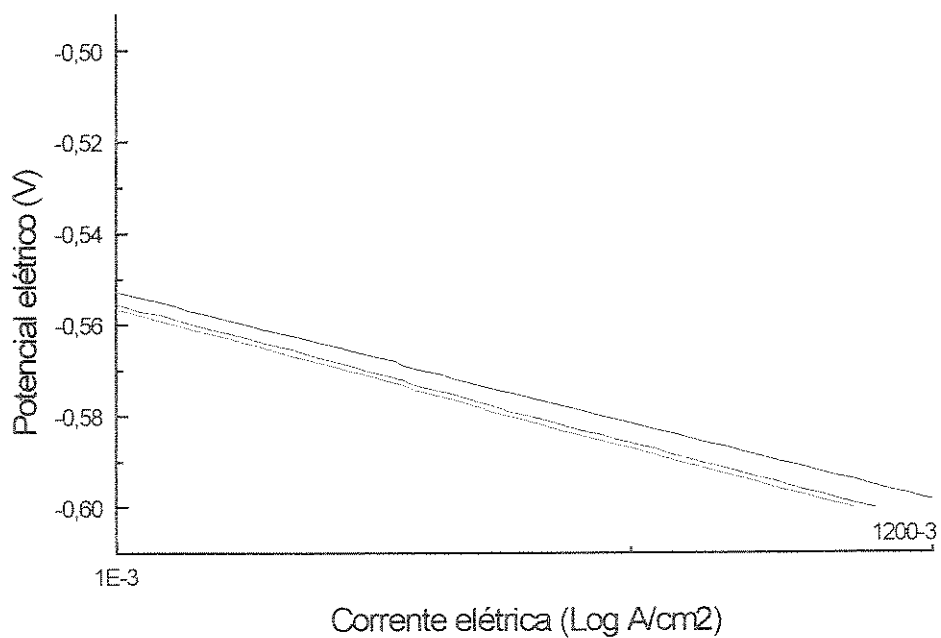
As Figuras 5.9 a 5.11 apresentam as curvas de polarização em torno do potencial de corrosão e Tafel para o aço AISI 304 tixofundido em 1425°C e austenitizado em 1200°C durante 30, 60 e 90 minutos, respectivamente. São apresentados em cada gráfico resultados de três ensaios nas mesmas condições.

Pode-se observar, em primeiro lugar, que não há diferença significativa nos resultados obtidos em três diferentes ensaios para uma mesma condição de microestrutura, pois, dentro de um certo limite, as três curvas se sobrepõem satisfatoriamente, indicando uma aceitável reprodutibilidade no ensaio de polarização. Um desvio maior somente é visto para a amostra austenitizada durante 30 minutos quando polarizada catodicamente, ou seja, abaixo do potencial de corrosão. Resultados obtidos para as amostras austenitizadas em diferentes tempos de tratamento não são, aparentemente, substancialmente distintos entre si.

Conforme procedimentos já descritos no Capítulo 4, a partir das curvas de polarização foram obtidos os parâmetros de resistência de polarização R_p , constante de Stern-Geary B e inclinação de Tafel catódica β_c . Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.3. Na mesma tabela estão também as correntes de corrosão calculadas a partir dos parâmetros acima, e os valores obtidos para as amostras no estado original e tixofundido, já apresentados no Capítulo 4, para comparação e análise do efeito do tratamento de austenitização na possibilidade de recuperação das propriedades de corrosão do material.

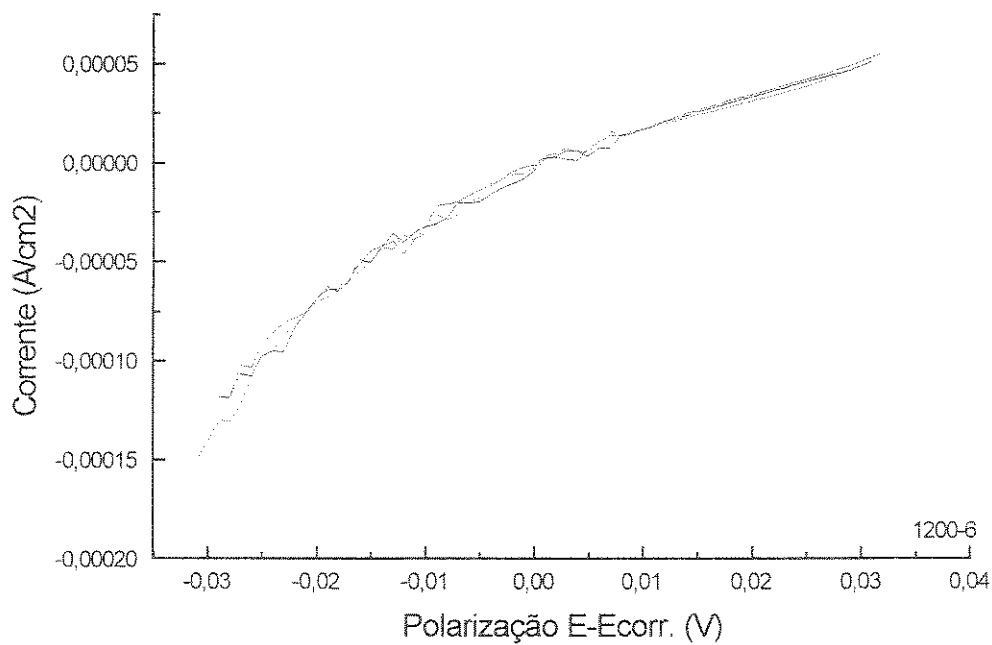


a)

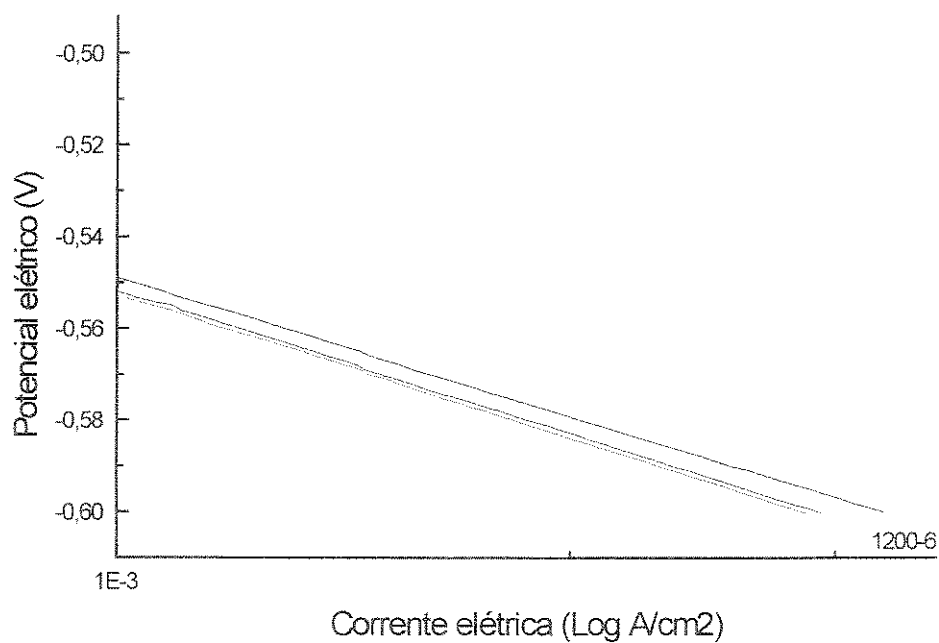


b)

FIGURA 5.9 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico ($1N H_2SO_4 + O_2$) do aço AISI 304 tixofundido em $1425^\circ C$ e austenitizado em $1200^\circ C$ durante 30 min; a) polarização em torno do potencial de corrosão; b) polarização catódica (as três curvas indicam três ensaios nas mesmas condições).

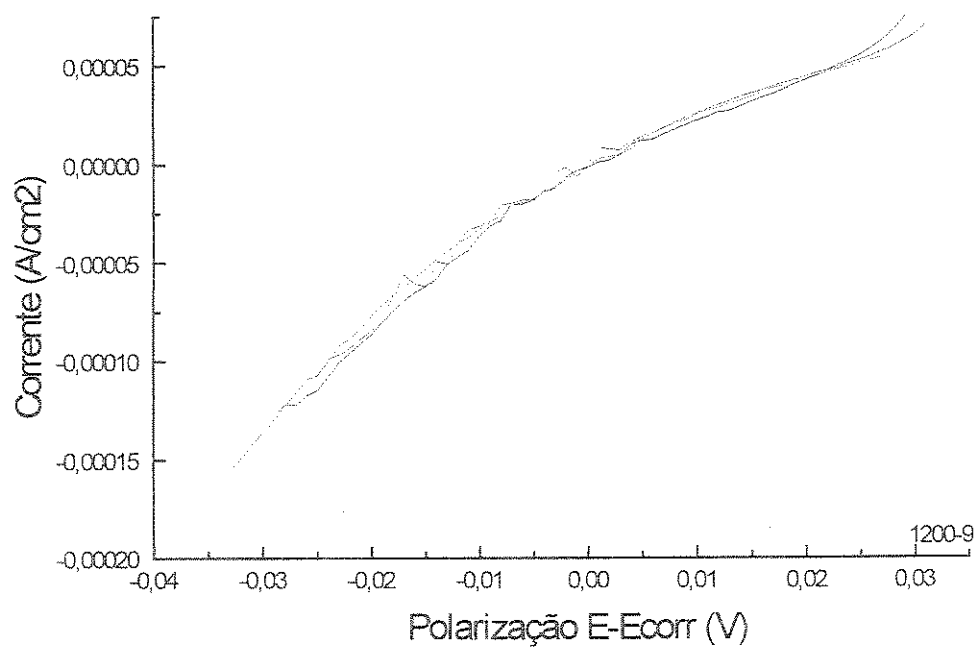


a)

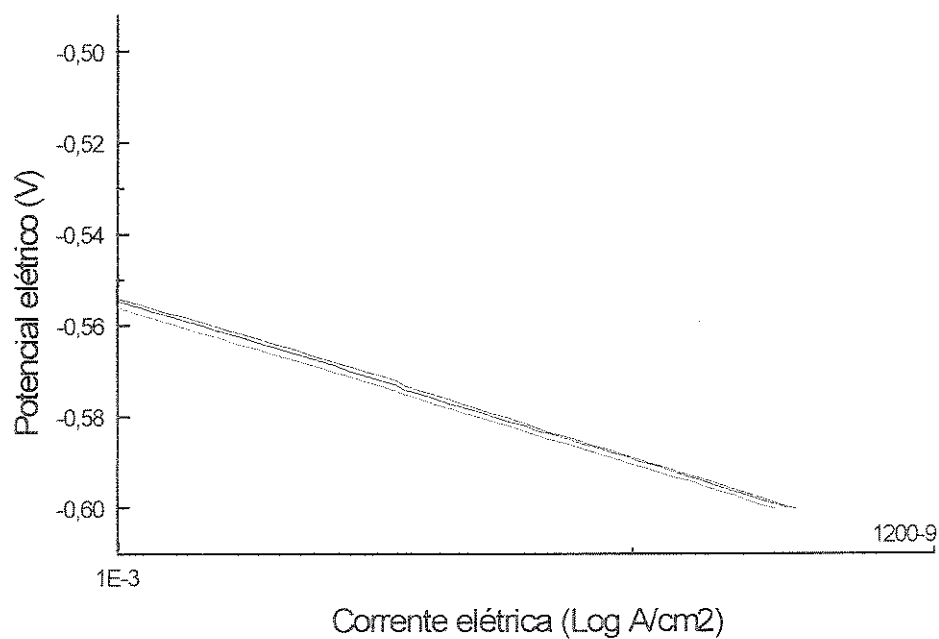


b)

FIGURA 5.10 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico ($1\text{N H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$) do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C e austenitizado em 1200°C durante 60 min; a) polarização em torno do potencial de corrosão; b) polarização catódica. (as três curvas indicam três ensaios nas mesmas condições).



a)



b)

FIGURA 5.11 – Curvas de polarização em solução de ácido sulfúrico (1N H₂SO₄ + O₂) do aço AISI 304 tixofundido em 1425°C e austenitizado em 1200°C durante 90 min; a) polarização em torno do potencial de corrosão; b) polarização catódica (as três curvas indicam três ensaios nas mesmas condições).

TABELA 5.3 – Valores de parâmetros de polarização em solução de ácido sulfúrico 1N-H₂SO₄ temperatura de 23±2°C, para o aço AISI 304 em diferentes condições.

Condição	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Inclinação Tafel β_c (mV)	B (mV)	$I_{\text{corr}}=B/R_p$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Laminado+recozido	2482±795	105±1	14±4	5,6±3
Tixofundido 1425°C	460±104	104±0,5	39±8	84±34
Tixofundido 1425°C +austenitização em 1200°C/30min	490±95	99±1	47±13	95±44
Tixofundido 1425°C +austenitização em 1200°C/60min	432±3	101±1	46±7	106±16
Tixofundido 1425°C +austenitização em 1200°C/90min	376±31	111±1	27±7	71±24

Inicialmente, a resistência de polarização e a respectiva constante de Stern-Geary foram substituídas na Equação 2.6 de Butler-Volmer (Capítulo 2). As curvas teóricas obtidas foram sobrepostas às respectivas curvas experimentais de polarização. As sobreposições das curvas são apresentadas nas Figuras 5.12 a 5.14. Pode-se observar que visualmente existe um aceitável ajuste entre elas em cada condição de tratamento de austenitização, o que pode tornar tanto a resistência de polarização R_p como a constante de Stern-Geary B representativos no cálculo da corrente de corrosão.

Pode-se observar que as correntes de corrosão calculadas para as amostras austenitizadas, considerando os valores de B e R_p da Tabela 5.3, apresentam desvios padrão significativos, principalmente para o tempo de 30 min. Comparando as Figuras 5.9 a 5.11 com as Figuras 4.2 a 4.6 do capítulo anterior, se percebe que tanto a Figura 5.9 como a Figura 4.2 apresentam menor sobreposição de curvas entre as demais. Este fato acaba refletindo no valor do desvio padrão, como pode ser visto, em ambas condições ocorreram os maiores desvios percentuais em relação às respectivas médias. Apesar de razoável ajuste entre as curvas obtidas, parece que este fato não está refletindo nos desvios padrão. Em virtude da constante B ter sido obtida por processo de iteração matemática, por motivo já explícito, acredita-se que essa seja uma possível fonte de variabilidade para os resultados.

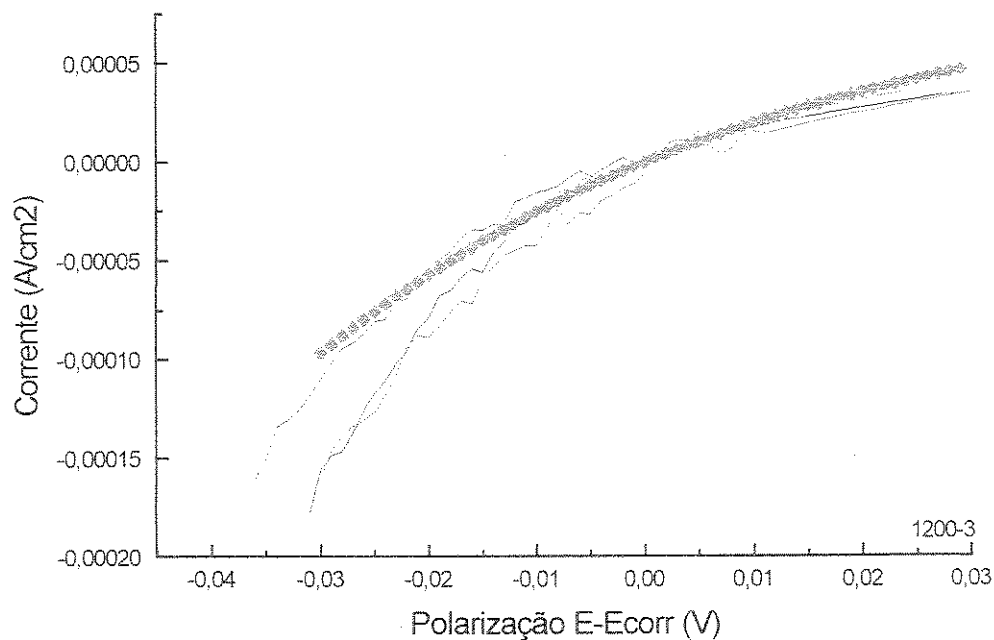


FIGURA 5.12 – Sobreposição das curvas experimentais de polarização linear da amostra em 1200°C durante 30 min e a curva teórica obtida com a substituição da Resistência de polarização R_p e a Constante de Stern-Geary B na equação de Butler-Volmer.

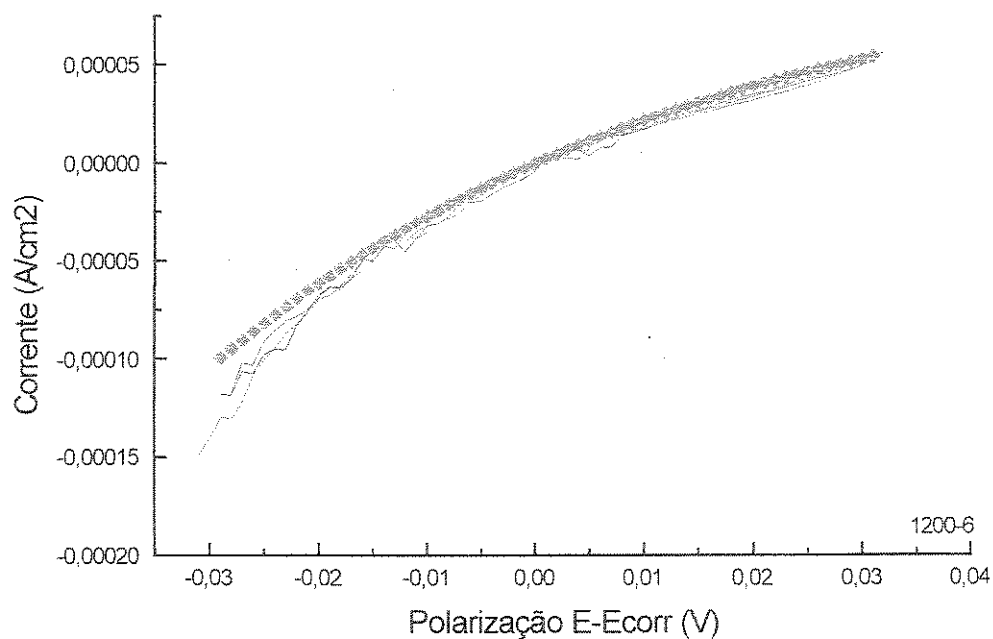


FIGURA 5.13 – Sobreposição das curvas experimentais de polarização linear da amostra em 1200°C durante 60 min e a curva teórica obtida com a substituição da Resistência de polarização R_p e a Constante de Stern-Geary B na equação de Butler-Volmer.

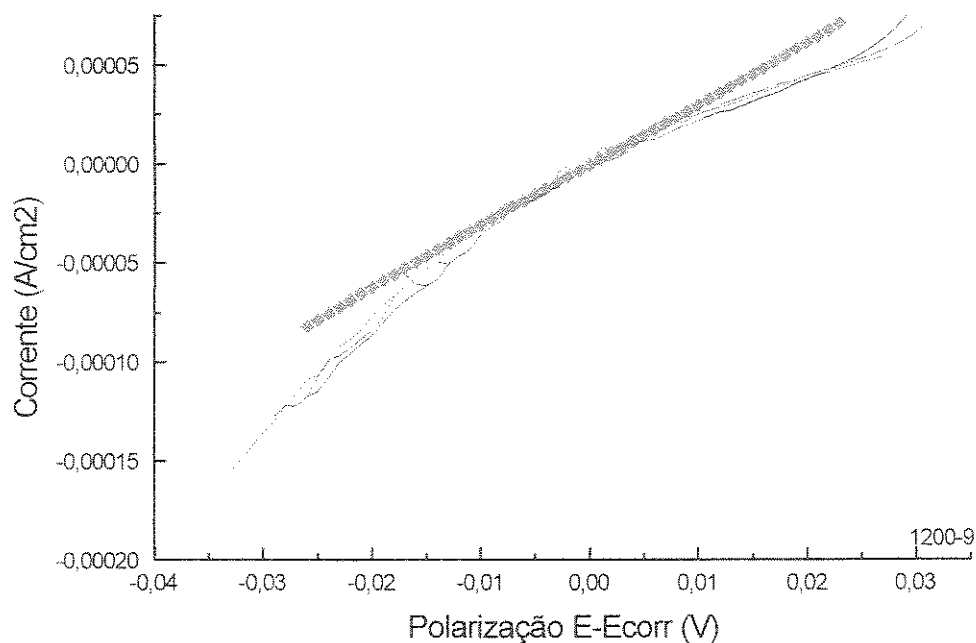


FIGURA 5.14 – Sobreposição das curvas experimentais de polarização linear da amostra em 1200°C durante 90 min e a curva teórica obtida com a substituição da Resistência de polarização R_p e a Constante de Stern-Geary B na equação de Butler-Volmer.

Pode-se observar na Tabela 5.3 os altos valores de corrente de corrosão para o material austenitizado, em valores comparáveis aos obtidos para o estado tixofundido. A Figura 5.15 apresenta graficamente o comportamento da corrente de corrosão para o aço AISI 304 nas diferentes condições analisadas.

Dado os elevados desvios em torno de valores médios calculados não é possível afirmar que os tratamentos de austenitização a 1200°C por tempos de 30, 60 e 90 min promoveram efetiva alteração no comportamento à corrosão por dissolução anódica no potencial de corrosão, medida pela corrente de corrosão, no material tixofundido.

Após a austenitização, a principal mudança ocorrida na microestrutura do aço 304 tixofundido foi à eliminação quase total da ferrita- δ , tornando a microestrutura mais homogênea em relação à situação no estado tixofundido. No caso de amostras tixofundidas, elevados valores de corrente de corrosão foram atribuídos à presença de pares galvânicos ferrita-austenita na estrutura. No estado austenitizado, as elevadas correntes de corrosão ainda obtidas podem ser

atribuídas à maior presença de precipitados decorrentes do processo de austenitização, com conseqüente sensitização de áreas adjacentes.

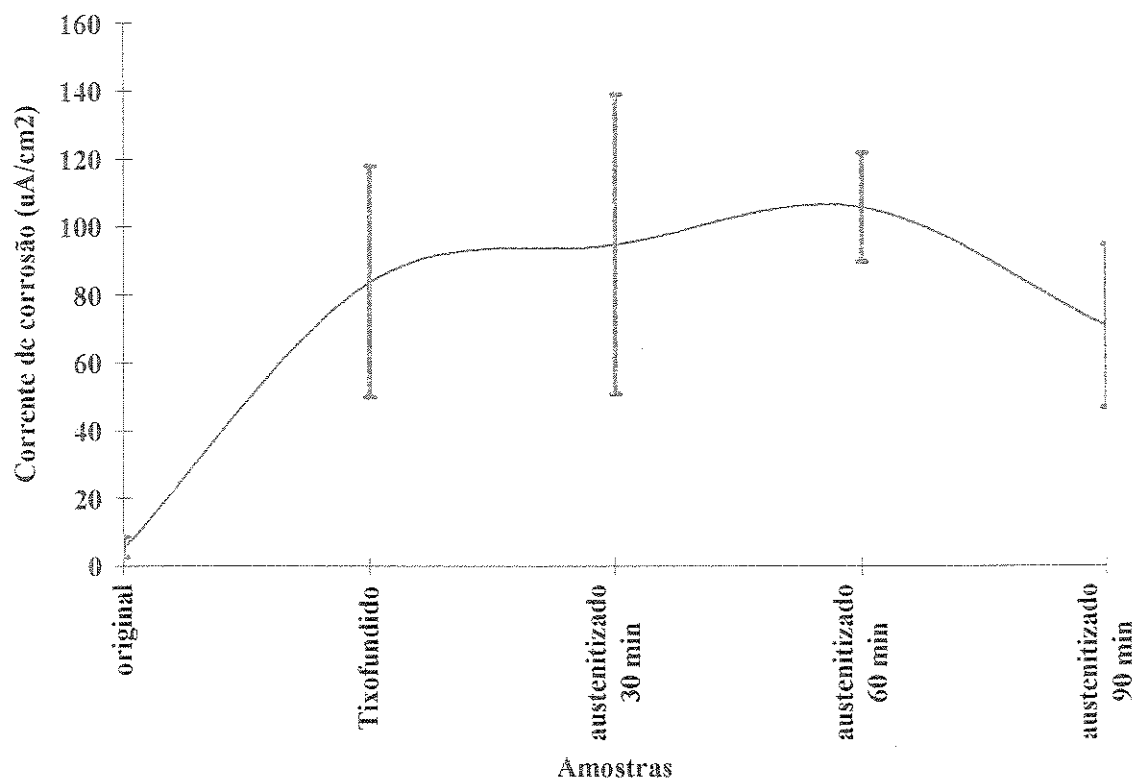


FIGURA 5.15 – Corrente de corrosão calculada para o aço AISI 304 no estado laminado+recozido e tixofundido em 1425°C e tixofundido e austenitizado a 1200°C durante 30, 60 e 90 min.

Mesmo após 90 min de austenitização a 1200°C, a microestrutura obtida apresentou visíveis grosseiros contornos de glóbulos de austenita, com distinta composição química com relação ao interior dos glóbulos. Além disso, o tratamento de austenitização pode possibilitar a formação de novos precipitados decorrentes da reação eutetoide ($\delta \rightarrow \gamma + \text{carbonetos}$) e ainda o crescimento de carbonetos insolúveis formados durante a solidificação e resfriamento da pasta tixofundida. Esta nova precipitação e o crescimento de carbonetos insolúveis levariam ao empobrecimento de áreas adjacentes aos precipitados, em elementos de liga como Cr, Mo e outros. Essas regiões sensitizadas, portanto, se tornariam menos resistentes à corrosão, dissolvendo mais facilmente que as demais e resultando na elevada corrente de corrosão encontrada nas amostras austenitizadas.

Ensaio de polarização cíclica por reativação efetuado na amostra austenitizada em 1200°C por 30 min e não submetida ao tratamento de sensitização, aponta no sentido da presença de regiões sensitizadas na microestrutura austenitizada.

A Figura 5.16 apresenta a curva de polarização de reativação para a amostra austenitizada em 1200°C durante 30 min. O valor encontrado para a relação entre as correntes de reativação e de ativação é de 4,3%. Este valor, com propósito qualitativo, intermediário entre os obtidos para o aço no estado original e no estado tixofundido, ambos submetidos à sensitização a 680°C por 15 hs, respectivamente 11 e 2,6% (Tabela 4.3, Capítulo 4), indica uma certa sensitização na amostra no estado austenitizado, devido a possível formação ou crescimento de precipitados durante tratamento de austenitização, como sugerido anteriormente.

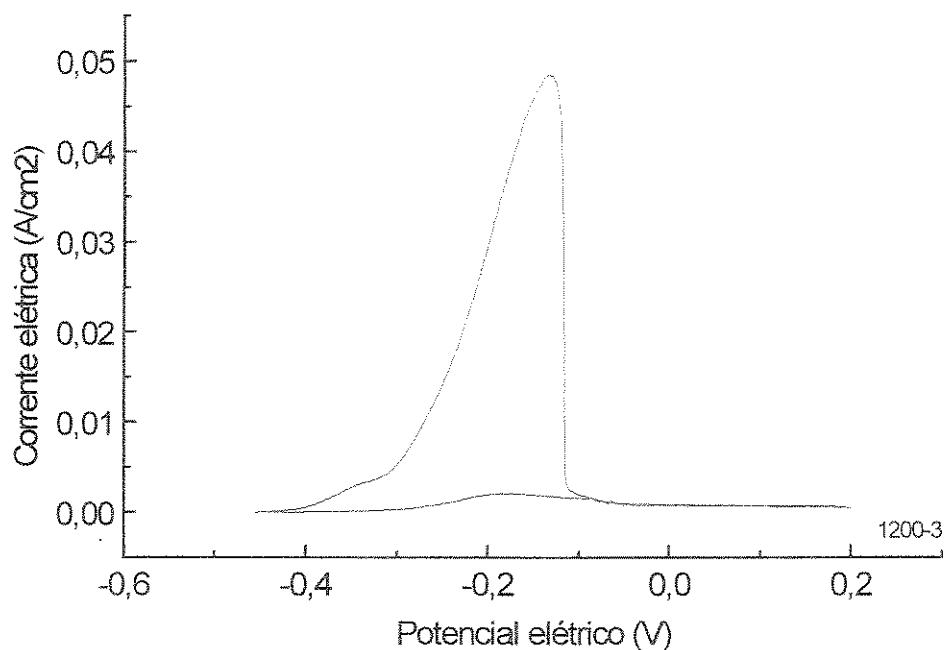


FIGURA 5.16 – Curva de polarização anódica do aço AISI 304 austenitizado em 1200 °C por 30 min. Solução de ácido sulfúrico (1N H₂SO₄+0,01 M KSCN+O₂ / 23±2 °C); velocidade de ensaio de 1,67 mV/s.

Portanto, nas amostras austenitizadas provavelmente as regiões em torno dos precipitados devem estar empobrecidas de certos elementos de liga e juntamente com resquícios de ferrita- δ passam a contribuir para o valor da corrente de corrosão obtida. O resultado é a manutenção da

corrente de corrosão tão elevada quanto aquela da condição tixofundida, a qual apresenta microestrutura mais heterogênea.

O efeito da presença de elementos de liga na curva de polarização das ligas metálicas é bem conhecido. A redução da quantidade de Cr em solução acarreta uma elevação da corrente de corrosão em ligas Fe-Cr. Assim, regiões na amostra austenitizada podem estar empobrecidas de Cr e outros elementos, as quais contribuem para o aumento da corrente de corrosão.

Para efeito comparativo, na Figura 5.17 são apresentadas as curvas de reativação para as amostras do aço AISI 304 nos estado original e tixofundido (ambos sensitizados a 680 °C por 15 hs) e austenitizado. Pode-se observar a curva de reativação para o aço austenitizado em 1200°C durante 30 min se situa entre as curvas do aço 304 original e tixofundido. Isto significa que o aço austenitizado apresenta um certo nível de sensitização, como resultado do tratamento térmico a que foi submetido, embora não foram realizadas réplicas do ensaio.

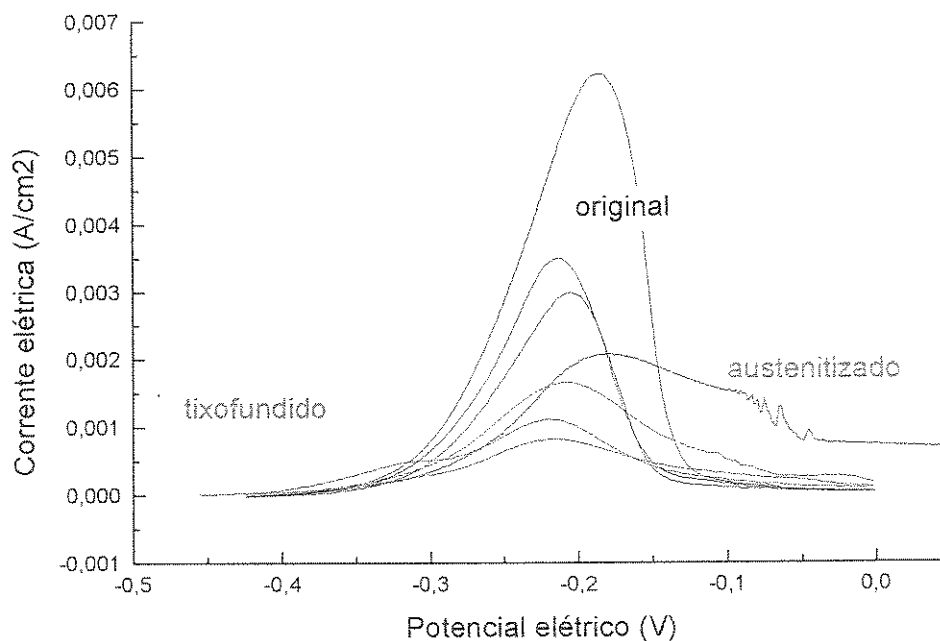


FIGURA 5.17 – Curva de polarização anódica (reativação) do aço AISI 304 nos estados original+sensitizado a 680 °C por 15 hs, tixofundido em 1425°C+sensitizado a 680 °C por 15 hs e austenitizado em 1200°C por 30 min. Solução de ácido sulfúrico (1N H₂SO₄+0,01 M KSCN+O₂ / 23±2°C); velocidade de ensaio de 1,67 mV/s.

Pode-se observar que a curva de reativação para o aço austenitizado em 1200°C por 30 min se situa entre as curvas do aço 304 original e tixofundido, indicando maior grau de sensitização no estado austenitizado do que no estado tixofundido+sensitizado. O tratamento de austenitização, portanto, pode ser bastante eficiente na promoção de precipitação de carbonetos.

Como a razão entre as correntes reativa e ativa fornece um parâmetro básico para a avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular, pode-se dizer que o tratamento de austenitização de uma estrutura tixofundida pode reduzir a sua resistência a este tipo de corrosão, a qual, no entanto, ainda se mantém superior à do aço no estado original totalmente austenítico.

b) Corrosão por *pits*

Para análise do efeito de tratamento de austenitização no aço AISI 304 tixofundido sobre o seu comportamento quanto à susceptibilidade à corrosão por *pits*, foram obtidas as curvas de polarização anódicas cíclicas, para o material austenitizado a 1200°C por 30, 60 e 90 min.

Os resultados são apresentados na Figuras 5.18 a 5.20. Pode-se observar que, para as amostras tratadas por 30 e 60 min, o aumento da corrente elétrica é gradual e, praticamente, ocorre desde o início da polarização cíclica, indicando surgimento de *pits* estáveis logo no início do teste. Amostras austenitizadas por 90 min apresentam tendência à maior valor de potencial de início de formação de *pits* e maior área de enlace da curva de polarização.

Em todos os casos, a corrente elétrica atinge valores da ordem de $\sim 0,034$ a $\sim 0,038 \text{ A/cm}^2$ no potencial de reversão de 0,45 V. Como observado anteriormente, amostras do aço AISI 304 no estado original (laminado+recozido) apresentaram valores de corrente no potencial de reversão da ordem de $0,017 \text{ A/cm}^2$, enquanto no estado tixofundido estes valores foram da ordem de $0,017 - 0,023 \text{ A/cm}^2$ (Figuras 4.20 e 4.21 do capítulo anterior)

Para efeito comparativo, as curvas de polarização anódicas cíclicas do material nas condições original, tixofundida e austenitizada são apresentadas em conjunto na Figura 5.21. Pode-se observar a semelhança das curvas obtidas para as amostras austenitizadas por diferentes tempos. Apesar da amostra submetida à austenitização por 90 min apresentar ligeiramente maior

potencial de início de formação de *pits* do que amostras submetidas a menores tempos de austenitização, o valor encontrado é bastante inferior aos obtidos para o aço no estado original.

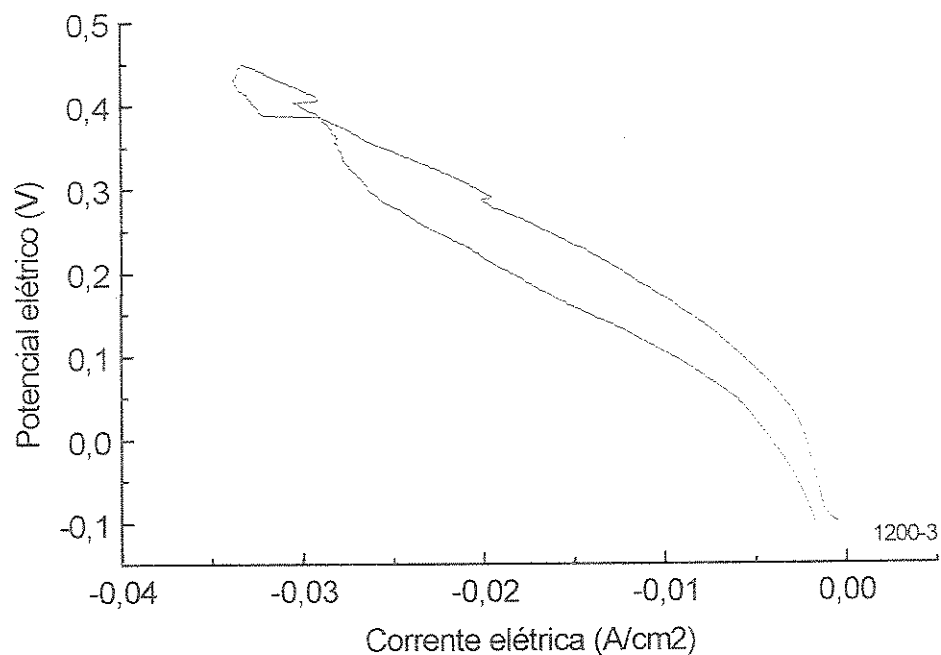


FIGURA 5.18 - Curva de polarização anódica entre os potenciais elétricos de -100 e 450 mV do aço AISI 304 tixofundido e depois austenitizado em 1200°C por 30 min. Velocidade de polarização 1 mV/s; solução de cloreto de sódio ($0,5$ M-NaCl); temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

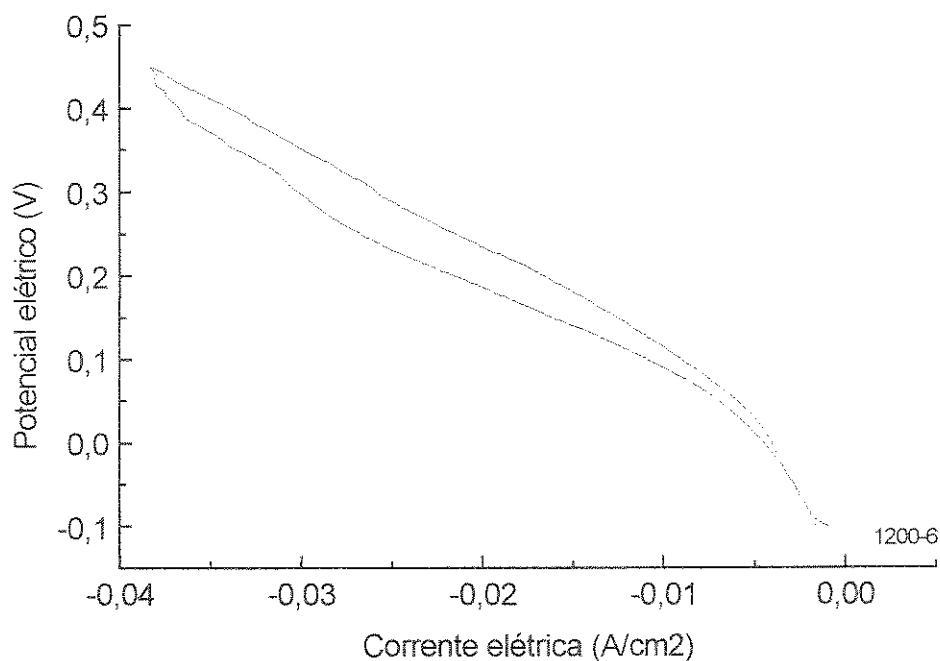


FIGURA 5.19 - Curva de polarização anódica entre os potenciais elétricos de -100 e 450 mV do aço AISI 304 tixofundido e depois austenitizado em 1200°C por 60 min. Velocidade de polarização 1 mV/s; solução de cloreto de sódio ($0,5$ M-NaCl); temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$.

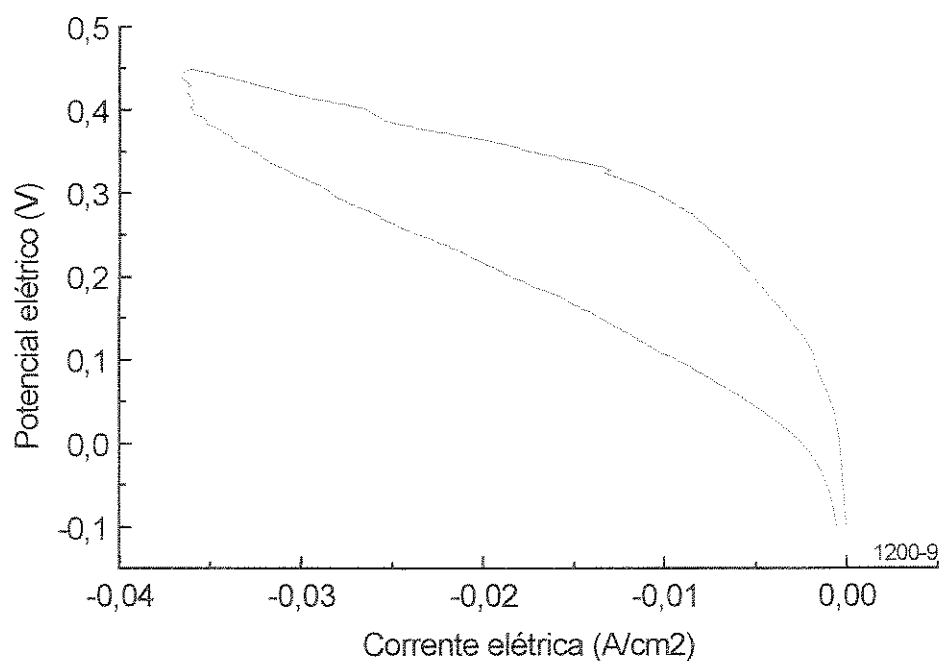


FIGURA 5.20 - Curva de polarização anódica entre os potenciais elétricos de -100 e 450 mV do aço AISI 304 tixofundido e austenitizado em 1200°C por 90 min. Velocidade de polarização 1 mV/s; solução de cloreto de sódio ($0,5$ M-NaCl); temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Fica evidente pela superposição das curvas que os tratamentos de austenitização propostos, apesar de eliminarem os veios de ferrita- δ residuais internos aos glóbulos de austenita, não são eficazes para a recuperação da resistência à corrosão por *pits* do material.

O tratamento de austenitização parece ter contribuído para uma maior susceptibilidade à corrosão por *pits* do aço 304: além do potencial de início a corrosão por *pits* se manter abaixo daquela da amostra no estado original, as correntes de corrosão por *pits* nas curvas em 30, 60 e 90 min são em média bem maiores. Este comportamento se deve à microestrutura do aço austenitizado, que é constituída por glóbulos de austenita, com visíveis contornos grosseiros de diferente composição e contendo precipitados. É possível, portanto, que o tratamento de austenitização tenha promovido uma certa sensitização do material, pela precipitação e crescimento de carbonetos e conseqüente formação de áreas empobrecidas de elementos como Cr e outros. Nessas regiões os filmes passivos formados durante a passivação são vulneráveis ao ataque de Cl^- , possibilitando a formação de *pits*, os quais crescem rapidamente para o interior dos glóbulos.

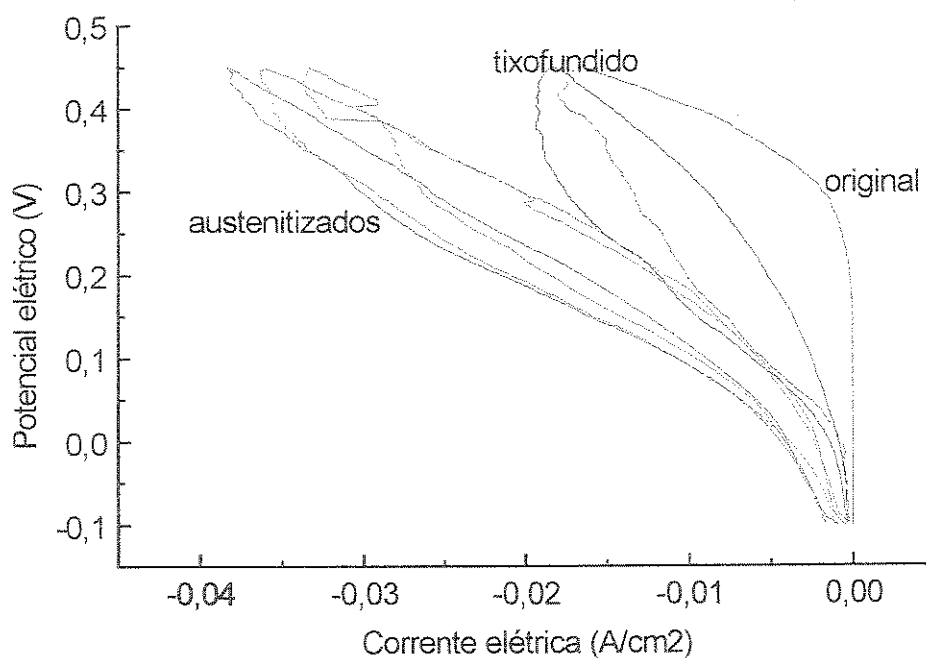


FIGURA 5.21 – Curvas de polarização anódica cíclica entre os potenciais elétricos de $-0,10$ e $0,45$ V do aço AISI 304 original, tixofundido e austenitizado. Velocidade de polarização 1 mV/s ; solução de cloreto de sódio ($0,5\text{M-NaCl}$); temperatura de 23 ± 2 °C.

Inclusões ou precipitados já existente em contornos dos glóbulos também são locais propícios para a iniciação de *pits*. Como observado anteriormente, uma concentração relativamente elevada de precipitados em contornos dos glóbulos está presente na microestrutura do aço 304 tixofundido e austenitizado em 1200°C.

Com relação ao efeito dos tratamentos de austenitização na susceptibilidade à corrosão por *pits* comparativamente à condição tixofundida, pode-se observar que não houve substancial alteração no valor do potencial de início de formação de *pits*. Portanto, o aço AISI 304 austenitizado continua tão susceptível à corrosão por *pits* quanto o aço tixofundido.

Nas curvas obtidas para o material submetido à austenitização por diferentes tempos e para o tixofundido, Figura 5.21, pode ser observada também uma diferença entre os valores de correntes elétricas durante o crescimento dos *pits*. Pode-se observar que entre -0,1 V e 0,45 V as correntes elétricas para o aço austenitizado são sempre superiores às do aço tixofundido, o que pode indicar uma maior perda de material na corrosão, apesar de ambos aços apresentarem praticamente o mesmo potencial de início de formação de *pits*.

Comparando os resultados obtidos para a susceptibilidade à corrosão por *pits* no aço AISI 304 nas condições tixofundida e austenitizada, pode-se afirmar que as interfaces δ - γ na microestrutura tixofundida tiveram papel preponderante no aumento da susceptibilidade à corrosão por *pits*, ao contrário da amostra austenitizada, pois com o tratamento de austenitização, estas interfaces foram praticamente eliminadas da microestrutura.

Os resultados obtidos indicam que o tratamento de austenitização não promove uma melhoria na resistência à corrosão por *pits* do aço AISI 304, quando comparado com o aço no estado tixofundido. Precipitados e a sensitização da região interglobular da amostra austenitizada são responsáveis pela deterioração à corrosão por *pits* do material.

5.3.4 Conclusões relativas à viabilidade de recuperação microestrutural do aço tixofundido

Os resultados apresentados neste capítulo permitem concluir que:

- a) o resfriamento da pasta tixofundida do aço AISI 304 em meios como água, ar, óleo, e ao forno até 1300°C (velocidade de cerca de 20°C/min) não permitiram a obtenção de

estruturas austenitizadas monofásicas, portanto, o aço apresentará, sempre, na condição tixofundida, estrutura complexa polifásica;

- b) tratamentos térmicos a 1200°C por 30, 60 e 90 min não foram suficientes para a completa homogeneização da estrutura tixofundida. Para o maior tempo de tratamento utilizado a estrutura ainda apresentou elevada diferença entre teores de elementos de liga, principalmente Ni, no interior e contornos de antigos glóbulos e ainda a presença de precipitados, principalmente nestes contornos;
- c) o aço AISI 304 tixofundido, após o tratamento de austenitização em 1200°C, é susceptível à corrosão por *pits* tanto quanto o aço tixofundido. A formação de *pits* é atribuída ao aumento e ou crescimento de precipitados com conseqüente depreciação de elementos como Cr, Si e Mo nas regiões interglobular. Portanto, tratamentos de austenitização a 1200°C por 30, 60 e 90 min não são capazes de recuperar as propriedades de corrosão por *pits* do aço AISI 304 tixofundido.

Capítulo 6

Conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros

6.1 Conclusões gerais

Conclusões específicas sobre cada aspecto abordado no trabalho – transformações estruturais, propriedades de corrosão e possibilidade de recuperação de propriedades de corrosão no produto tixofundido são apresentadas nos finais dos respectivos capítulos.

Os resultados gerais obtidos mostram a possibilidade de produção de pastas tixotrópicas do aço AISI 304 por tratamentos de fusão parcial controlada a temperaturas a partir de 1420°C. A pasta tixofundida é constituída de glóbulos de ferrita- δ e líquido.

As pastas tixofundidas produzidas apresentaram características requeridas ao processamento no estado semi-sólido (boa globularização observada na fase primária), o que, aliado à facilidade de sua produção, indicam a viabilidade de utilização dos aços AISI 304 em processos de tixoconformação.

No entanto, a elevada velocidade de resfriamento requerida no processamento por tixoconformação, para a garantia do comportamento tixotrópico do material enquanto processado leva à formação de uma estrutura complexa à temperatura ambiente, constituída de glóbulos de ferrita- δ decompostos em placas de austenita de Widmanstatten, austenita peritética em contornos de glóbulo, ferrita eutética ou secundária e precipitados em regiões interglobular.

O produto obtido de uma operação de tixoconformação do aço AISI 304, portanto, não mais apresentará estrutura monofásica austenítica. A estrutura complexa formada apresenta

deficientes propriedades de resistência à corrosão por *pits* e por dissolução em ácido sulfúrico, no entanto, após sensitização, apresenta bom comportamento à corrosão intergranular.

Tratamentos térmicos posteriores de austenitização a 1200°C por 60 min em estruturas tixofundidas do aço AISI 304 não são eficazes para sua completa homogeneização e recuperação das propriedades de corrosão por *pits* e dissolução anódica ativa no potencial de corrosão.

A utilização de aços inoxidáveis do tipo AISI 304 em processos de tixoconformação deve ser vista de maneira cuidadosa, tendo em vista a possibilidade de alteração das propriedades de resistência à corrosão do produto, enquanto a susceptibilidade à corrosão intergranular é superior à do produto original (laminado+recozido), a susceptibilidade à corrosão por *pits* e dissolução anódica ativa no potencial de corrosão são reduzidas.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

- a) Estudar a composição microestrutural tixofundida do aço AISI 304 e suas consequências à corrosão, alterando o teor dos componentes ferritizantes da liga como Si e Mo;
- b) Estudar o efeito da estrutura original refinada, obtida através de sucessivos tratamentos termomecânicos, na composição microestrutural e no comportamento à corrosão do aço AISI 304,
- c) Estudar a composição microestrutural tixofundida do aço AISI 304L e suas consequências à corrosão.

Referências Bibliográficas

- AARONSON, K.A. and ZACKAY, V.F.. Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, metallurgical Society of AIME, 1982.
- ABDELFATTAH, S., ROBELET, M., ROSSILI, A. and BOBADILHA, M.. “Tixofforming of Steels Inductive Reheating and Basic Investigations.” Proceedings 6th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept 2000, Turin – Italy.
- ALLAN, G. H. “Solidification of austenitic stainless steels”. Ironmaking and Steelmaking, vol. 22, pag. 465-477, 1995.
- BJARBO, A. “Precipitation-free zones in ferrite-martensitic 12% chromium steels”. Scandinavian Journal of Metallurgy, vol. 20, pag. 205-210, 1991.
- BROOK, G.B. “Improving the quality of aluminium diecasting by novel techniques”. Materials & Design. vol.3, pag. 558-565, October 1982.
- BURTON, J.A., PRIM, R.C., SLICHTER, W.G.. Journal Chem. Phys., vol. 21, pag. 1953, 1987
- BUTLER, T.J., CARTER, P.R.. Electrochemical Tech., n.3, pag. 157, 1965.
- CAU, E.R., ROBERT, M.H. “Obtention of rheocast structures of M-2 and 308 - L stainless steel by S.I.M.A”. In: Proceedings of the Second International Conference on the Semisolid Processing of Alloys and Composites, pag. 1-10, 1992, Cambridge, Massachusetts.

- CONDE, A., COLAÇO, R., VILAR, J., DAMBORENEA, J. "Corrosion behaviour of steels after laser surface melting". Materials and Design. Vol. 21, pag. 441-445, 2000.
- DAMASCO, A. "Aplicação de Processo de Obtenção de Estrutura Reofundida por meio de Tratamentos Isotérmicos para as Ligas Al-8%Cu e Cu-33%Zn". Campinas: FEM, UNICAMP, 1990. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- DAMASCO, A., ROBERT, M. H.. "Structural modifications by overheating Al-Si, Al-Cu and Cu-Zn alloys – a method to produce rheocast slurries". In: Proceedings of THE 1st PACIFIC INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSING, , pag. 302-312, November 1992, Hangzhov - China.
- DAVID, S.A, VITEK, J.M., HEBBLE, T.L.. "Effect of rapid solidification on stainless steel weld metal microstructures and its implications on the schaeffler diagram". Welding Research Supplement to the Welding Journal., pag. 289-300-s, 1987.
- DAVID, S.A., GOODWIN, G.M., BRASKI, D.N.. "Solidification behaviour of austenitic stainless steel filler metals". Welding Research Supplement to the Welding Journal., pag. 330-336-s, 1979.
- DAVIES, R.D., ROBISON, F.P.A.. "Effects of vanadium and other elements on the pitting resistance of a ferritic 18% chromium stainless steel". Corrosion Engineering, p. 336, 1989.
- DeLONG, W.T, OSTROM, G.A, SZUMACHOWSKI, E.R.. "Measurement and calculation of ferrite in stainless steel weld metal. Welding Research to the Welding Journal, pag. 521-528s 1956.
- FLEMINGS, M.C. "Behaviour of Metal Alloys in Semisolid State". Metall Trans A, vol. 22, pag. 957-981, May 1991.
- FLEMINGS, M.C., RIEK, R.G., YOUNG, K.P. "Rheocasting". Material Science and Engineering. vol.25, pag. 103-117, 1976.

FREDRIKSSON, H. "Solidification and casting of Metals". Metals Society, pag.131, 1979.

FREDRIKSSON, H. "The solidification sequence in an 18-8 stainless steel, investigated by directional solidification". Metallurgical Transactions, vol. 3, pag. 2989-2997, November 1972.

FREDRIKSSON, H. "Transition from peritectic to eutectic reaction in iron-base alloys" Metallurgical Transactions, vol. 3, pag. 2955-2961, November 1972

GILL, T.P.S., KAMACHI MUDALI, U., SEETHARAMAN, V., GNANAMOORTHY, J.B.. "Effect of heat input and microstructure on pitting corrosion in AISI 316L submerged arc welds". Corrosion Science, vol. 44, n.o 8, pag. 511-516, 1988.

GOODWIN, S.J., QUAYLE, B., NOBLE, F.W.. "Polarization behaviour of austenitic and duplex stainless steels in the double loop reactivation test". National Association of Corrosion Engineers, vol. 43, n.o 12, pag. 743-747, December 1987.

HULL, F.C.. Welding Journal, pag. 193, Maio 1973.

JANZON, B.. "Influence of nitrogen and nickel on hot ductility of austenitic stainless steel". Journal of the Iron and Steel Institute, pag. 826-829, October 1971.

JERNKONTORET, A.. A Guide to the Solidification of Steels. Stockholm, 162p, 1977

JONES, D.A., GREENE, N.D.. Corrosion 22, pag. 198, 1966.

KALINUSHKIN, E.P., FRAS, E., KAPTURKIEWICZ, W., BURBELKO, A.A.,SITALO, J. "Formation of austenite in peritectic Fe-C-X Alloy". Materials Science Forum , vol. 329-330, pag. 185-190, 2000.

KALINUSHKIN, E.P., TARAN, YU. "Effect of liquid phase diffusion on the mechanism of Peritectic transformation in Alloy Steels". Materials Science Forum, vol. 329-330, pag. 191-196, 2000.

- KAPRANOS, P. and KIRKWOOD, D.H.. "Semi-solid metal processing of ductile iron". Proceedings 5th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. June 1998, Golden-Colorado USA.
- KAPRANOS, P., KIRKWOOD, D.H., SELLARS, C.M. "Semi-Solid forging of high temperature alloys". Proceedings of the Second International Conference on the Semisolid Processing of Alloys and Composites, 1992, Cambridge – Massachusetts USA.
- KAPRANOS, P., KIRKWOOD, D.H., SELLARS, C.M.. "Properties of thixoformed tool steels". The 3rd International Conference on Semi-solid Processing of Alloys and Composites. Pag. 117-126, 1994.
- KIM, K., LEE, H., and MOON, H.. "Microstructures and Formability of Twin-roll Rheo-strip Cast Sheet of Stainless Steel (AISI 304)". Proceedings of the 7-th International Conference Semi-solid Processing of Alloys and Composites, September 2002, Tsukuba, Japan.
- KIRKWOOD, D.H., "Semisolid metal processing". International Materials Reviews, vol. 39, n.o 5, pag. 173-189, 1994
- LEE, K.M., CHO, H.S., CHOI, D.C.. "Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite". Journal of Alloys and Compounds, vol. 285, pag. 156-161, 1999.
- LOMBARDI, C.S.M., RAMANATHAN, L.V.. "Influence of silicon addition and heat treatment on the microstructure and pitting behaviour of AISI 304". Corrosion Prevention & Control, vol. 44, n.o 5, pag. 140-146, October 1997.
- LONG, C.J., DeLONG, W.T.. "The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal". Welding Research Supplement to the Welding Journal, pag. 281s-297s, July 1973.
- LOPEZ, N., CID, M., PIGGALI, M., AZKARATE, I., PELAYO, A. "Application of double loop electrochemical and duplex stainless steels". Materials Science and Engineering A, vol. 229, pag. 123-128, 1997.

- MANGONON, P.L., THOMAS, G.. "Structure and properties of thermal-mechanically treated 304 stainless steel". Metallurgical Transactions, vol. 1, pag. 1587-1594, June 1970.
- MANNING, P.E., LYMAN, C.E., DUQUETE, D.J.. A STEM examination of the localized corrosion behaviour of a duplex stainless steel". National Association of Corrosion Engineers, pag. 246-251, 1980.
- MANSFELD, F.. "Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements". Journal Electrochemical. Society: Electrochemical Science and Technology, vol. 120, n.o 4, pag. 515-518, April 1973.
- MARGARIDO, M. "Efeito de tratamentos termomecânicos na obtenção de estruturas reofundidas por fusão parcial". Campinas: FEM, UNICAMP, 1998. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. p. 44 -106.
- MIDSON, S.P., NICHOLAS, N.H., NICHTING, K.P., YOUNG, K.P.. "Semi-solid Forming high temperature alloys. In: Proceedings of the Second International Conference on the Semisolid Processing of Alloys and Composites, pag. 140-148, 1992, Cambridge - Massachusetts.USA.
- MIWA, K., KAWAMURA, S. "Semi-solid extrusion forming process of stainless steel". Proceedings of the 6th International Conference Semi- solid Processing of Alloys and Composites , September 27th – 29th, pag. 279-281, 2000, Turin – Italy.
- MOSCHINI, R. "Mass production of fuel rails by pressure die casting in the semi-liquid state". In: Proceedings of the 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, pag. 248-250, 1998, Sheffield – UK.
- MURR, L.E., ADVANI, A., SHANKAR, S., ATTERIDGE, D.G.. "Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization and precipitation in austenitic stainless steels". Materials Characterization, n.o 24, pag. 575-598, 1990
- MURTY, Y.V., BACKMAN, D.G., MEHRABIAN, R.. "Structure, heat treatment and properties of rheocast alloys". In: Proceedings of the workshop on Rheocasting, pag. 95-107, 1978.

- NOHN, B., MORJAN, U., HARTMANN, D.. "Thixoforming of steel". Proceedings of the 6th International Conference Semi- solid Processing of Alloys and Composites , September 27th – 29th, pag. . 265-272, 2000, Turin – Italy.
- OBLAK, J.M., RAND, W.H.. "Solid-liquid phase characterization of several rheocast high performance alloys". Metallurgical Transactions B, vol. 7B, pag. 699-703, December 1976.
- OBLAK, J.M., RAND, W.H.. "Structure and properties of the rheocast ferrous alloy 440C". Metallurgical Transactions B, vol. 7B, pag. 705-709, 1976.
- OMSÉN, A and ELIASSON, L.. "Distribution of nitrogen during solidification of a 17,5Cr-13Ni-2,8Mo stainless steel". Journal of the Iron and Steel Institute, pag. 830-833, October 1971.
- PAKER, G.W., KIRKWOOD, D.H. "Precipitation of austenite at ferrite grain boundaries in an iron -5% nickel alloy". ". Proceeding of the International Symposium on Metallurgical Chemistry Applications in Ferrous Metallurgy, University of Sheffield, 19-02/07/ 1971,p. 248-254.
- PALUMBO, G., AUST, K.T.. "Structure dependence of intergranular corrosion in high purity nickel". Acta Metallurgical mater, vol. 38, n.o 11, pag. 2343-2352, 1990.
- PAN, Q.Y., HUANG, W.D., SONG, R.G., ZHOU, Y.H., ZHANG, G.L.. "The improvement of localized corrosion resistance in sensitized stainless steel by laser surface remelting". Surface and Coatings Technology, n.o 102, pag. 245-255, 1998.
- PIRES, G.P.; ROBERT, M.H. – "Resistência à corrosão em aços austeníticos 304 no estado reofundido". Apresentado no 53o Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais; Belo Horizonte, MG, outubro de 1998. A ser publicado nos Anais.
- RAJA, K.S., RAO, K.P.. "Pitting behavior of type 17-4 PH stainless steel weldments". Corrosion Science, pag. 586-592, August 1995.

- RAJASEKHAR, K., HARENDRANATH, C.S., RAMAN, R. and KULKARNI, S.D..
 “Microstructural evolution during solidification of austenitic stainless steel weld metals: A color metallographic and electron microprobe analysis study”. *Materials Characterization*, n.o 38, pag. 53-65, 1997.
- RIVILIN, V.G., RAINOR, G.V.. *International Metals Reviews*, Review 248, pag. 21, 1980
- ROBERT, M. H., KIRKWOOD, D. H., “Alloy slurry formation by partial melting”. *Proceedings of Solidification Processing*, pag. 405-408, September 1987, Sheffield – UK.
- ROBERT, M. H..”Partial melting as an efficient method to produce rheocast alloy slurries”. *Transactions of the Japan Foundrymen’s Society*, vol. 12, pag. 45-51, October 1993, Tokyo.
- ROBERT, M.H., ROVIRA, M.M.M., PIRES, G.P., ARRIEUX, R.. “Mechanical forming of Al alloys in the semi-solid rheocast state. ICPR-16th International Conference on Production Research, Praga (Rep. Tcheka). 29/07-03/08/2001.
- RODRIGUEZ, J., HARO, S., VELASCO, A., COLÁS, R.. “Metallographic study of aging in a cast heat-resisting alloy”. *Materials Characterization*, n.o 45, pag. 25-32, 2000.
- ROSSO, M., ROMANO, E., GIORDANO, P., CHIARMETTA, G.L. “Mechanical and microstructural characterization of semi-solid rheocast A356 and A357 Aluminum alloys for automotive applications”. *Proceedings of the 7th S2P Advanced Semi- solid Processing of Alloys and Composites* , September 25th – 27th, pag.151-156, 2002, Tsukuba – Japan.
- ROUFF, C., BIGOT, R., FAUIER, V. and ROBELET, M.. “Caracterization of Thixoforging Steel During Extrusion Tests”. *Proceedings of the 7th S2P Advanced Semi- solid Processing of Alloys and Composites* , September 25th – 27th, pag.151-156, 2002, Tsukuba – Japan. (2002)

- ROVIRA, M. M. Viabilização do tixoforjamento da liga Al-4,5%Cu super-refinada. Campinas: FEM, UNICAMP, 1996. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. p.59 - 98.
- ROVIRA, MAXIMINO MANUEL MONTEL. Forjamento da Liga AA2011 no Estado Semi-sólido: Estudo do Processo e do Produto. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 2001. 197 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mecânica).
- ROVIRA, M.M.M., ROBERT, M.H. "Thixoforming of Al-Cu Alloys". Proc. of International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies - AMPT'97; pag. 82-89, Julho de 1997, Guimarães - Portugal,. Ed. by M. Andritsky, Universidade do Minho, Portugal.
- SALVO, L. Et.al., "Influence of thermomechanical history on the structure and rheological behaviour of semi-solid Al-alloys". In: THE 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, pag. 261-270, June 1994, Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo - Japan.
- SATO, N.. "The stability of localized corrosion". Corrosion Science, vol. 37, n.o 1, pag. 1947-1967, 1995
- SCHAEFFLER, A.L., "Selection of Austenitic Electrodes for Welding Dissimilar Metals ". The Welding Journal, 20(10), Research Supply, p. 601s – 620s, 1947.
- SCHWENK, W. and BUEHLER, H.E.. Corrosion Science 3, p.261, 1963
- SEDRIKIS, A J.. "Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels". Corrosion, vol. 42, n.o 7, pag. 376-389, 1986.
- SHIEU, F.S., DENG, M.J., LIN, S.H. "Microstructure and corrosion resistance of a type 316L stainless steel". Corrosion Science, vol. 40, n.o 8, pag. 1267-1279, 1998.

SHINODA, T., ZAGHLOUL, M.B., KONDO, Y., TANAKA, R.. "The Effect of Single and Combined Additions of Ti and Nb on the Structure and Strength of the Centrifugally Cast HK40 Steel". Transactions ISIJ, vol. 18, pag. 139-148, 1978.

SPENCER, D.B. PhD. Thesis, Massachusetts Institute of Technology , Cambridge, MA, 1971

STERN, M.. Corrosion, n.o 14, pag. 329t, 1958.

STREICHER, M.A. Journal Electrochemical Society, vol. 103, pag. 375, 1956.

SUUTALA, N., TAKALO, T., MOISIO, T. "Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds". Metallurgical Transactions A, vol. 11A, pag. 717-725, May 1980.

SWINDEN, D.J. and WOODHEAD, J.H., "The Austenite to Ferrite Transformation in some Iron-Carbon-Chromium Alloys". Proceeding of the Internatioal Symposium on Metallurgical Chemistry Applications in Ferrous Metallurgy, University of Sheffield, 19-02/07/ 1971,p. 255-263.

SYMNIOTIS, E.. "Dissolution Mechanism of duplex stainless steels in the active to passive transition range and the role of microstructure". Corrosion, vol. 51, pn.o 51, pag. 571-580, August 1995.

SYMNIOTIS, E.. "Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels". Corrosion Science, vol. 46, n.o 1, pag. 2-12, January 1990.

TAMASHOV, N.D., CHERNOVA, C.P., MARCOVA, O.N.. Corrosion , vol. 20, pag. 166t, 1964.

TANAKA, D.K.. "Corrosão de aços inoxidáveis austeníticos na indústria". I Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis, ABM, São Paulo, pag. 17, 1989.

TAVARES, SSM., FRUCHART, D., MIRAGLIA, S.. "A magnetic study of the reversion of martensite in a 304 stainless steel". Journal of Alloy and Compounds, pag. 311-317, 2000.

- TIETMANN, A., BREMER, T., HIRT, G., KOPP, R. "Preliminary results in thixoforging wrought aluminium alloys". Proceedings INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMISOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, pag. 170-179, 1992, Cambridge.
- TRILLO, E.A, MURR, L.E. "Effects of carbon content, deformation and interfacial energetic on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel. "Acta Mater., vol. 47, n.o 1, pag. 235-245, 1998.
- TURKELI, A., AKBAS, N. "Formation of non-dendritic structure in 7075 wrought aluminium alloy by SIMA process and effect of heat treatment". In: proceedings THE 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, pag. 71-746, 19-21 June 1996, University of Sheffield – England.
- VALER, J. et.al. "Influence of processing on microstructure and semi-solid behaviour ao Al-Ge alloys". In: Proceedings THE 5t h INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, pag. 3-10, 23-24 June 1998, Golden: Colorado School of Mines, Colorado USA.
- VITEK, J.M., DASGUPTA, A., DAVID, S.A. "Microstructural modification of austenitic stainless steels by rapid solidification". Metallurgical Transactions A, vol. 14A, pag. 1833-1841, September 1983.
- VOGEL, A. "Turbulent flow and solidification: stir-cast microstructure". Metal Science, pag. 576-578, December 1978.
- WILDE, B.E.. "The influence of silicon on the pitting corrosion resistance of a 18Cr-8Ni stainless steel". Corrosion – NACE, vol. 42, n.o 3, pag. 147-151, March 1986.

- WU, X.Q., JING, H.M., ZHENG, Y.G., YAO, Z.M., KE, W., HU, Z.Q.. "The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions". Materials Science and Engineering A293, pag. 252-260, May 2000.
- YOSHIDA, N., MURATA, Y., MORIYA, T., YOSHIDA, C.. "Strip rheocasting of high melting point alloys". Proceedings of THE 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, pag. 337-346, 1994.
- YOUNG, K. P., KIRKWOOD, D. H. "The dendrite arm spacings of aluminium-copper alloys solidified under steady state conditions". Metallurgical Transactions A, vol. 6 A, pag. 197-205, January 1975, New York – USA.
- YUNHUA, W. et. al. "The effects of previous deformation and the isothermal temperature in semi-solid state on the thixotropic microstructure". In: Proceedings of THE 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, pag. 693-698, 23-25 June 1998, Golden: Colorado School of Mines, Colorado-EUA.
- ZOQUI, E. J., ROBERT, M.H. "Structure and room temperature properties of Al-4.5wt%Cu in the as-rheocast condition". In: Proceedings of THE 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, pag. 75-78, 19-21 June 1996, University of Sheffield, Sheffield – UK
- ZOQUI, E.J., ROBERT, M.H.. "Contribution to the study of mechanisms involved in the formation of rheocast structure". Journal of Materials Processing Technology, vol. 109, pag. 215-219, 2001.
- ZOQUI, EUGÊNIO JOSÉ. "Obtenção e caracterização mecânico-metalúrgica da liga Al-4,5%Cu no estado reofundido". Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 1995. 248 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mecânica).

Anexo 1

Forno de tratamento térmico utilizado nos experimentos

Buscando uma maior precisão e confiabilidade de parâmetros de tratamento térmico, foi projetado e construído para o forno utilizado nos experimentos, um circuito elétrico adicional que atua conjuntamente com o circuito elétrico próprio do forno. O esquema do circuito elétrico auxiliar é apresentado na Figura A1.

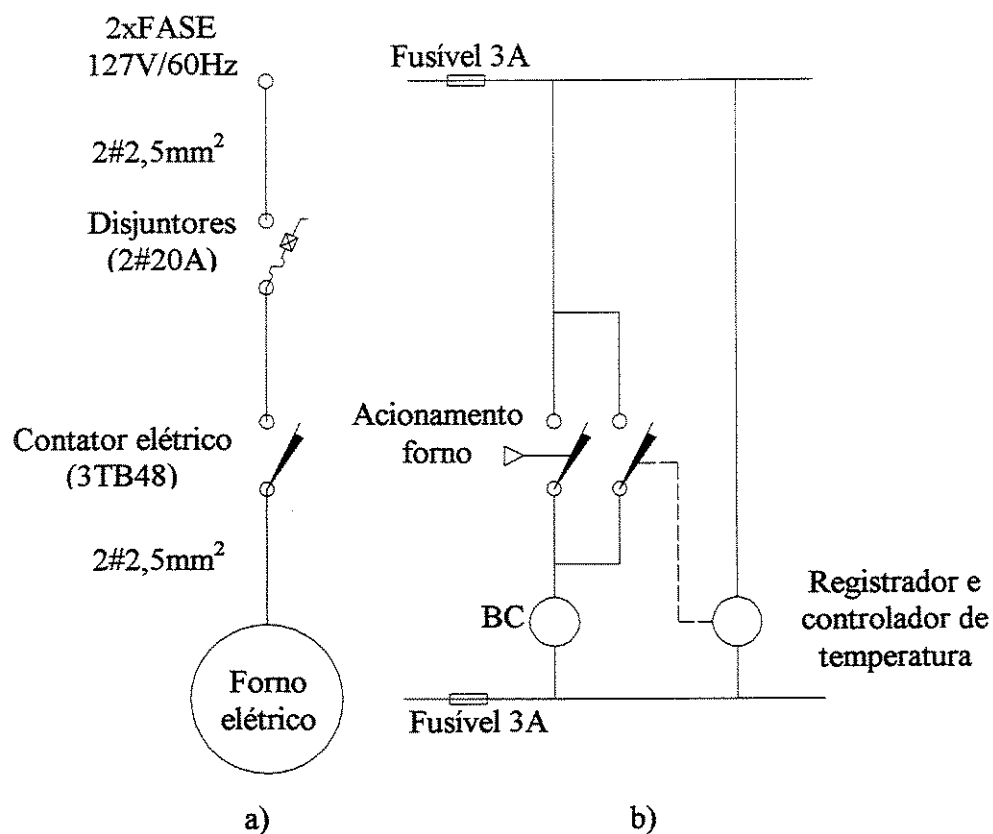
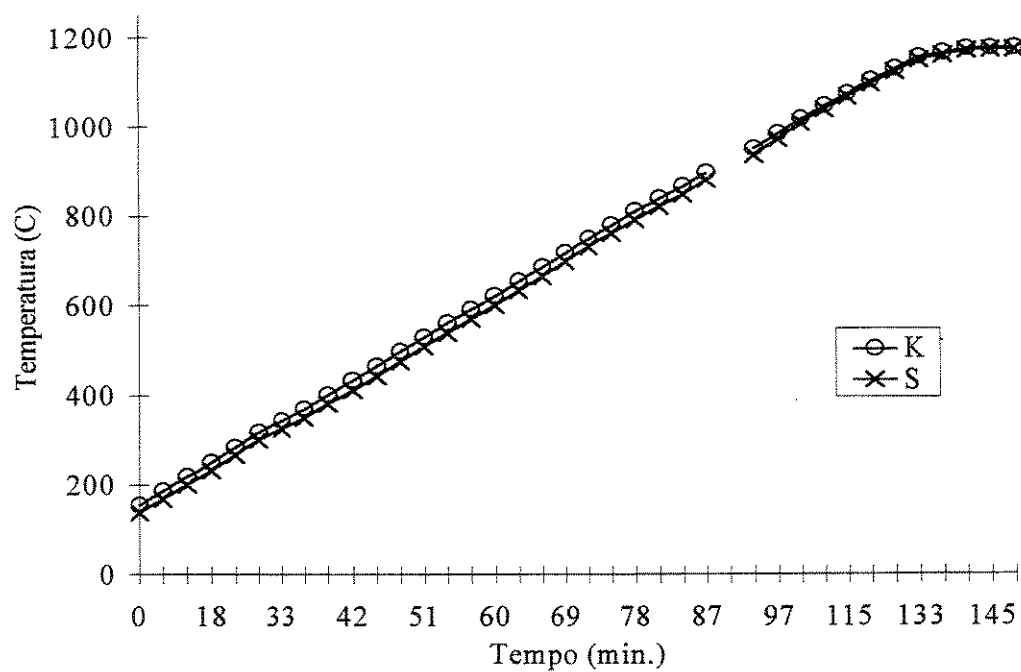


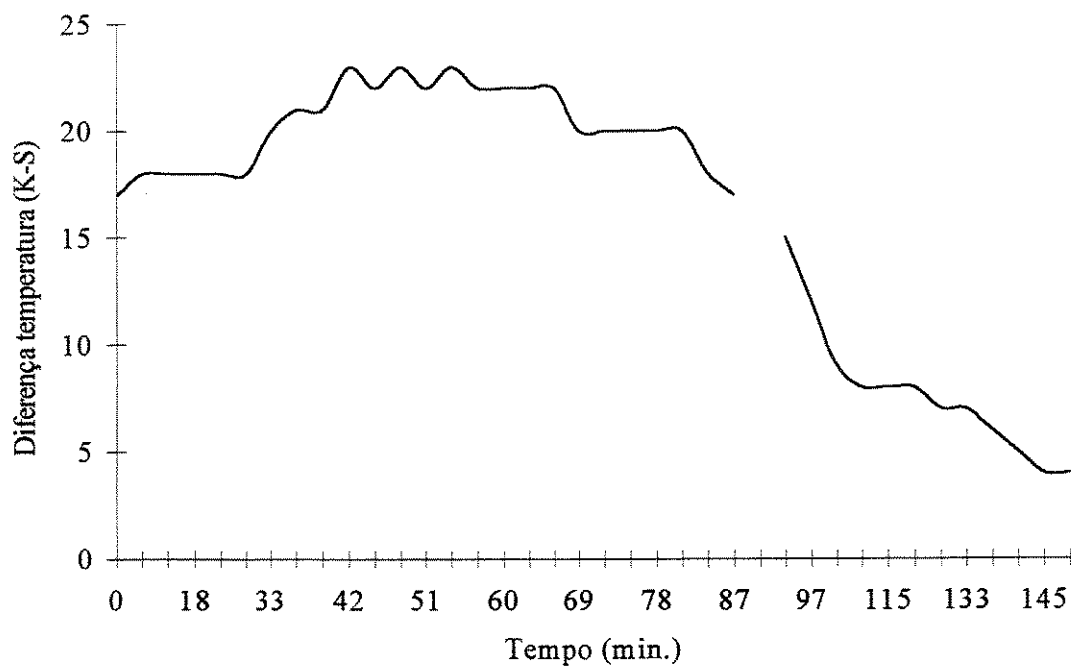
FIGURA A1 - Circuito elétrico auxiliar de desligamento automático do forno utilizado: a) circuito principal; b) circuito de comando.

Após montagem do sistema (forno completo) foram feitos testes de simulação de aquecimento para avaliação do comportamento térmico do forno quando em operação. Primeiramente, foi aferida a leitura do termopar tipo S posicionado próximo da amostra, em seguida, foi determinada a diferença de temperatura entre o termopar que controla o aquecimento do forno e o próprio termopar tipo S. O sistema de programação do forno, via software, permite uma ampla faixa de combinações para elaboração de ciclos de tratamentos térmicos. Com o máximo de dez seqüências, um programa de aquecimento a ser cumprido pelo forno pode admitir dez diferentes temperaturas de *setpoint* com as respectivas taxas de aquecimento e tempos de permanência. Dessa forma, foram estipulados alguns ciclos de aquecimento para o propósito acima. A leitura do termopar tipo S inserido no centro do forno próximo à amostra foi então checada por meio de testes de aquecimento. Para tanto, ele foi submetido à uma seqüência de leituras de temperatura dentro de sua faixa de confiabilidade. Termopares tipo S apresentam excelente precisão a partir de temperaturas relativamente altas, o que impossibilita o uso de água em ebulição para sua aferição.

Sendo assim, a leitura do termopar tipo S foi checada inserindo tão próximo quanto possível dele um segundo termopar do tipo K, já devidamente aferido. As curvas de aquecimento registradas por ambos termopares são apresentadas na Figura A2a. Até a temperatura máxima de confiabilidade de leitura do termopar tipo K (1200°C), como pode ser observado na Figura A2b, a diferença entre as temperaturas lidas por ambos termopares diminui durante o aquecimento, com uma diferença máxima de aproximadamente 23°C e mínima inferior a 5°C. As diferenças de leitura entre os termopares podem ser devidas à imprecisão apresentada pelo termopar tipo S em baixas temperaturas, como já mencionado. Acima de 1000°C, ambos termopares são precisos e, como visto, a diferença apurada se manteve abaixo de 5°C, o que indica uma boa confiabilidade na leitura de temperatura feita pelo termopar tipo S. Foi analisada ainda a resposta do termopar S à taxa de aquecimento imposta ao forno. Espera-se que a temperatura registrada pelo termopar S (local de posicionamento da amostra), tenha uma velocidade de aquecimento similar à imposta na programação do forno. Foram feitas simulações de aquecimento até 800°C. Os resultados são apresentados na Figura A3.



(a)



(b)

FIGURA A2 – a) variação das temperaturas lidas por termopares tipo S e tipo K durante aquecimento do forno a 1200°C; b) diferença entre as temperaturas dos dois tipos de termopares. Taxa de aquecimento 7°C/min.

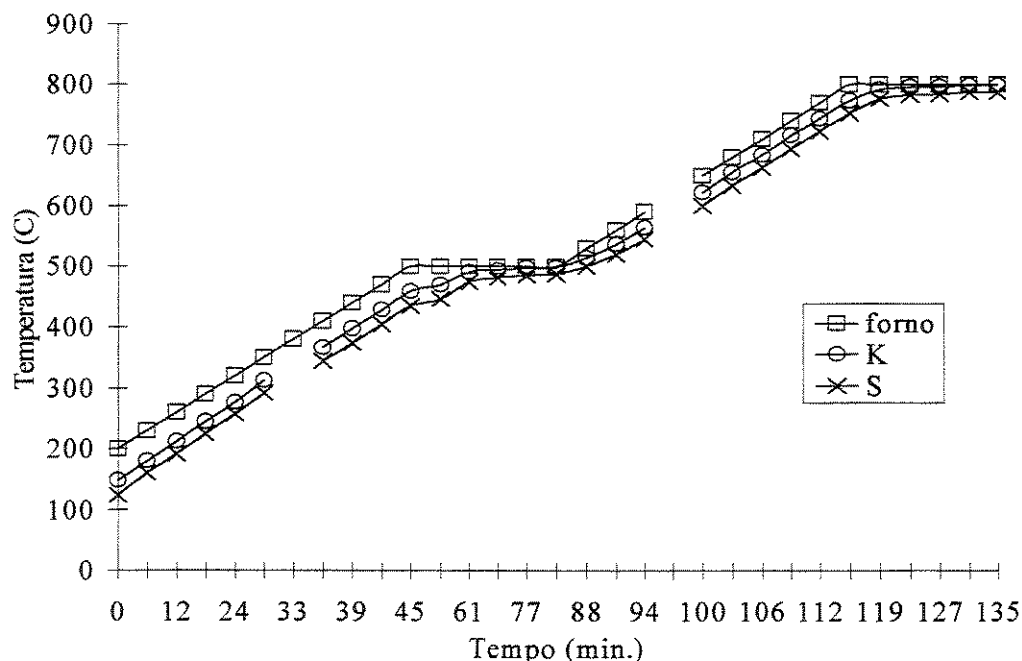


FIGURA A3 - Temperaturas lidas pelos termopares tipo S e K localizados no centro da câmara do forno durante aquecimento até 800°C. Taxa de aquecimento 7°C/ min .

Na curva típica de aquecimento apresentada na Figura A3. foi omitido o estágio inicial entre a temperatura ambiente e 200°C, porque nesse intervalo de temperaturas a leitura do termopar posicionado no centro da câmara não responde à taxa de aquecimento imposta pela programação.

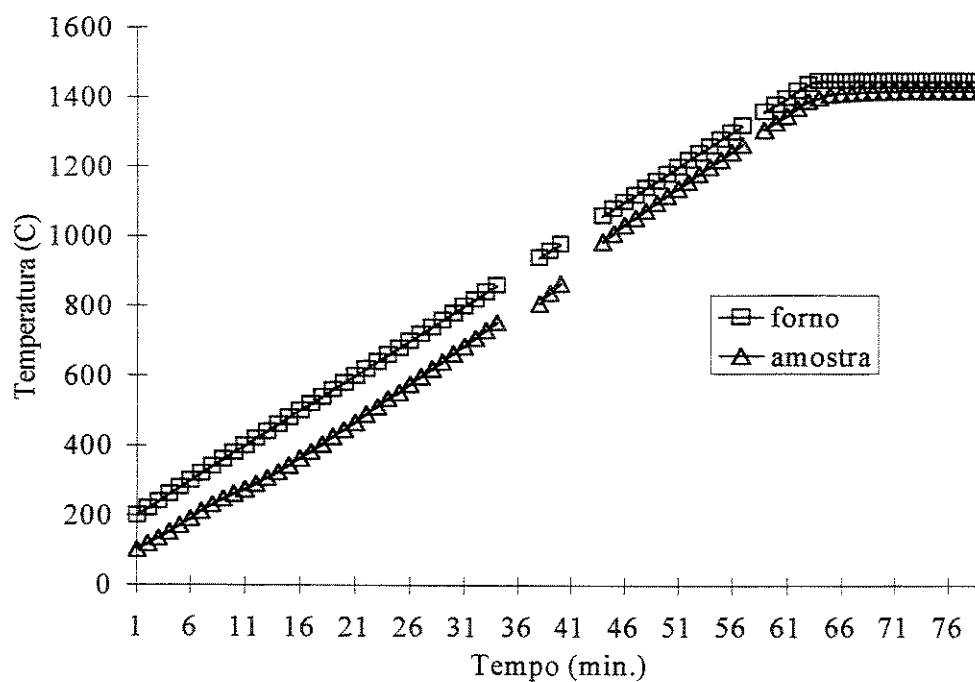
Como pode visto na Figura A3, ambos termopares respondem satisfatoriamente à programação do forno. A curva de programação do forno (azul), após aquecimento inicial, se mantém constante pelo período pré-estabelecido, sendo aumentada em seguida até 800°C. Ambos termopares (K e S) seguem com boa proximidade o mesmo perfil, o que torna bastante confiável e segura a realização de tratamentos térmicos no equipamento.

Para determinar a diferença de temperaturas entre o termopar tipo S na amostra e o termopar do forno, em todas as simulações realizadas as temperaturas lidas em ambos termopares foram comparadas, assim como várias vazões de argônio foram testadas para estabelecer um fluxo de gás ideal que atenda à necessidade de proteção à corrosão seca excessiva com o máximo de economia possível do produto.

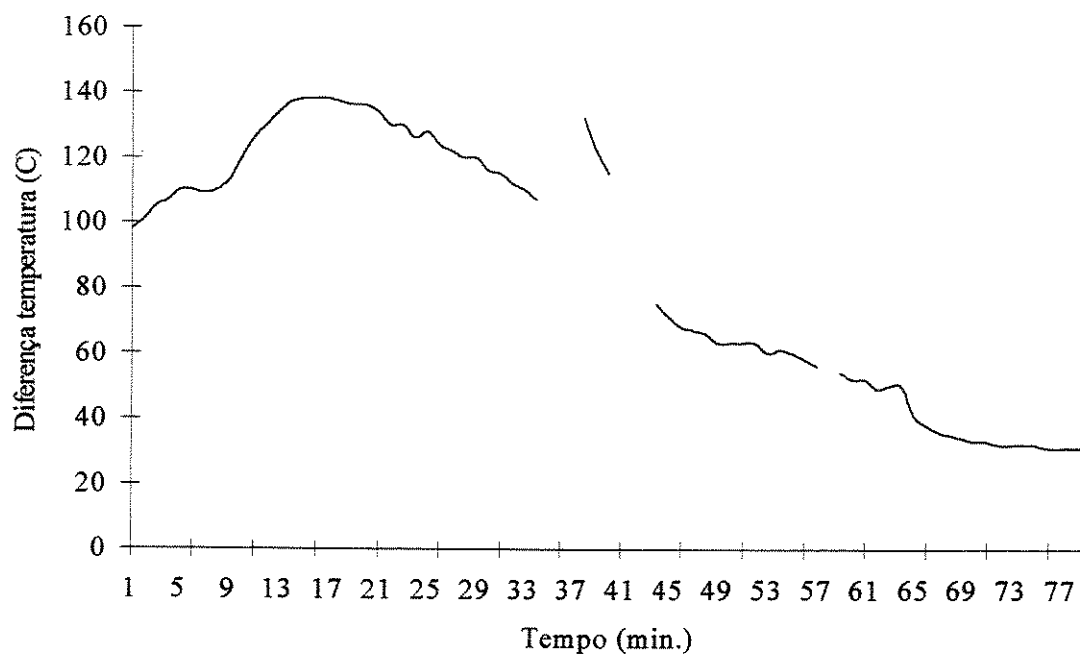
Observa-se na Figura A4a que a taxa de aquecimento da amostra segue também com boa exatidão a taxa imposta na programação do forno e, também, pode ser visto que acima de 1000°C ocorre uma redução na diferença entre a temperatura de programação do forno e aquela da amostra.

Após quinze minutos em 1450°C, pode-se observar na Figura A4b que a diferença entre as temperaturas lidas pelos termopares S e do forno se estabiliza em torno de 30°C. Aquecimentos posteriores mostraram para temperaturas menores de tratamento térmico uma redução na diferença de temperatura entre os termopares tipo S, no interior do tubo de mulita, e termopar de controle do forno.

Estes testes proveram o necessário conhecimento do comportamento térmico do forno durante o aquecimento, o que permitiu controlar as condições de testes e garantir uma maior confiabilidade nos resultados.



(a)



(b)

FIGURA A4 - a) Curvas de aquecimento da amostra e do forno, b) diferença de temperatura entre os termopares do forno e amostra (tipo S).