

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Gisele Puime
Pires E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 18, 12, 98.
Melena Robert
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Uma contribuição ao estudo da reofundição de aços inoxidáveis

Autora : Gisele Puime Pires

Orientadora: Dra. Maria Helena Robert

12/98

P665c

36655/BC

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

Uma contribuição ao estudo da reofundição de aços inoxidáveis

Autora : Gisele Puime Pires

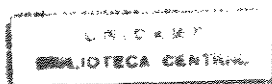
Orientadora: Dra. Maria Helena Robert

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1998
S.P. - Brasil



CH-00121309-4

P665u Pires, Gisele Puime
Uma contribuição ao estudo da reofundição de aços
inoxidáveis / Gisele Puime Pires.--Campinas, SP: [s.n.],
1998.

Orientador: Maria Helena Robert
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Aço inoxidável - Corrosão. 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

Dissertação de Mestrado

**Uma contribuição ao estudo da
reofundição de aços inoxidáveis**

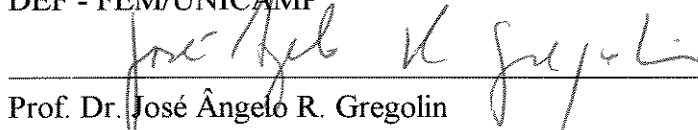
Autora : Gisele Puime Pires

Orientadora: Dra. Maria Helena Robert



Profª. Dra. Maria Helena Robert, Presidente

DEF - FEM/UNICAMP



Prof. Dr. José Ângelo R. Gregolin

DEMa / UFSCar



Prof. Dra. Roseana da Exaltação Trevisan

DEF - FEM/UNICAMP

Campinas, 18 de dezembro de 1998

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais, pelo grande apoio que sempre me deram em todos os momentos de minha vida.

Agradecimentos

Agradeço à todas as pessoas que me ajudaram na realização deste trabalho, porém algumas merecem meu agradecimento especial:

À Maria Helena, pela orientação e pela amizade.

Ao Lourenço, pelo apoio em todas as horas.

Ao Marcos, que me ajudou muito no decorrer deste trabalho.

Ao Edmur e à Rita pela ajuda técnica prestada.

À FAPESP, FAEP e CNPq pelo auxílio financeiro.

Resumo

PIRES, Gisele Puime, *Uma contribuição ao estudo da reofundição de aços inoxidáveis*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 113p. Dissertação (Mestrado).

Este trabalho investiga a possibilidade de obtenção de estruturas reofundidas em aço inoxidável austenítico do tipo AISI 304, por fusão parcial controlada via tratamentos térmicos de estruturas laminadas, à temperaturas superiores à *Tsolidus*. Investiga ainda as modificações estruturais decorrentes do tratamento para reofundição e o seu efeito sobre as características de corrosão do aço. É analisada a influência dos parâmetros tempo e temperatura de tratamento, na estrutura produzida; para tanto foram feitos tratamentos na faixa de 1432 a 1446°C por tempos de 5 a 30 minutos. Os resultados mostram que é perfeitamente viável a obtenção de estruturas reofundidas, pelo método analisado, dependendo dos parâmetros testados como segue: tempos muito reduzidos, da ordem de 5 minutos, não são suficientes para a produção de estruturas reofundidas nas temperaturas mais baixas, situação onde tempos da ordem de 20 minutos podem ser requeridos; no entanto, o aumento da temperatura pode tornar possível a produção de pastas reofundidas para este reduzido tempo de tratamento. Observou-se ainda que o aumento da temperatura ou tempo de tratamento pode levar ao aumento do tamanho médio de glóbulos na pasta reofundida por possibilitar sua decantação e ocorrência de mecanismos de coalescência e de Ostwald. Os resultados mostram que o tratamento para reofundição altera a microestrutura tanto nos seus constituintes, quanto na distribuição dos elementos de liga. O aço no estado reofundido apresenta glóbulos constituídos de austenita e ferrita; sendo observado acúmulo de Mn e Ni em espaçamentos interglobulares. Como consequência, o aço no estado reofundido apresenta um comportamento à corrosão distinto do aço no estado trabalhado: o reofundido é mais suscetível à corrosão generalizada e interglobular, enquanto o aço trabalhado apresenta corrosão preferencial por pites.

Palavras-chave: reofundição; aço 304; corrosão

Abstract

PIRES, Gisele Puime, *A contribution to the study of rheocast stainless steels*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 133p. Dissertação (Mestrado).

This work investigates the feasibility of the production of rheocast structures in AISI 304 austenitic stainless steel by partial melting via heat treatments of rolled structures, in temperatures above the *solidus*. Structural modifications and their effect on the corrosion characteristics of the steel are also investigated, as well as the influence of the treatment parameters holding time and temperature in the produced structures. Treatments were carried out in the range of 1432 to 1446°C, varying the holding times from 5 to 30 minutes. Results show that it is perfectly possible to produce rheocast structures by this route, depending on the analysed parameters as follows: very short times, in the order of 5 minutes, are not sufficient for rheocast structures production in the lowest temperatures, situation where holding periods around 20 minutes are required to promote the necessary structure modifications; increase in the treatment temperature can make it possible to obtain rheocast slurries for such a short holding time. It was also observed that increasing treatment temperature or time can lead to increase in the average globule size in the rheocast slurry by sedimentation of solid particles and growing mechanisms such as coalescence and, in less extent, Ostwald ripening. Results show that the rheocast treatment modifies the constituents of the microstructure and the alloy elements distribution. Rheocast steel shows globules with both austenite and ferrite phases and it was observed significant Mn and Ni segregation to the interglobular regions. Consequently, the rheocast steel shows a distinct corrosion resistance behaviour when compared to the wrought steel: the rheocast steel is more susceptible to general and interglobular corrosion while the wrought state shows preferentially pit corrosion.

Key-words: rheocasting, steel 304, corrosion

Índice

1. Introdução	1
2. Fundamentos Teóricos	
2.1. Princípios da reofundição	4
2.1.1. Processos de reofundição envolvendo agitação	6
2.1.2. Processos de reofundição por fusão parcial controlada	10
2.1.3. Reofundição de ligas ferrosas	15
2.2. Aços inoxidáveis	21
2.2.1. Classificação e propriedades	21
2.2.2. Fundamentos da corrosão	24
3. Materiais e Métodos	
3.1. Matéria-prima	34
3.1.1. Composição química	34
3.1.2. Diagrama de fases	35
3.1.3. Análise térmica diferencial	36
3.2. Planejamento experimental	37
3.3. Preparo de amostras para reofundição	40
3.4. Testes de reofundição	41
3.4.1. Condições de reofundição analisadas	41
3.4.2. Equipamentos utilizados	44
3.4.3. Procedimento experimental para reofundição	48
3.5. Ensaio de corrosão	49
3.6. Análise metalográfica	50

4. Resultados e Discussões	
4.1. Caracterização da matéria prima.....	52
4.2. Estruturas reofundidas obtidas.....	62
4.3. Suscetibilidade à corrosão	86
4.4. Discussão dos resultados	92
4.4.1. Análise das transformações de fase ocorridas durante a reofundição	92
4.4.2. Influência dos parâmetros tempo e temperatura nas estruturas obtidas.....	94
4.4.3. Corrosão	99
5. Conclusões	101
6. Sugestões para Trabalhos Futuros	103
Referências Bibliográficas	104
Apêndice	112

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema da evolução da estrutura durante a solidificação de uma liga metálica em presença de agitação: a) fragmento dendrítico inicial; b) crescimento dendrítico; c) roseta; d) roseta depois do "ripening"; e) esferóide com poça de líquido retido	7
Figura 2.2 - Microestruturas da liga Al8Cu: a) como fundida; b) tratada a 600°C a partir da condição fundida, por 15 min, c) idem por 30 min; d) tratada a 600°C a partir da condição deformada 80%, por 10 minutos; e) idem por 15 min	13
Figura 2.3 - Microestrutura de uma amostra reofundida de aço inoxidável 304	16
Figura 2.4 - Microestruturas de 3 aços obtidos pelo processo SIMA (aquecidos acima da solidus e resfriados bruscamente)	20
Figura 2.5 - Exemplo de corrosão por pites	26
Figura 2.6 - Processos autocatalíticos ocorrendo em uma corrosão por pites	28
Figura 2.7 - Profundidade de pites vs. concentração de cloretos para o aço 316L em soluções aquosas variando o pH sob condições estáticas(S) e dinâmicas (D)	29
Figura 2.8 - Esquema representativo de um contorno de grão num aço tipo 304 sensitizado	30
Figura 2.9 - Curvas de sensitização para o aço inoxidável tipo 304 em uma mistura de CuSO ₄ e H ₂ SO ₄ contendo cobre livre	31
Figura 3.1 - Diagrama parcial de fases para o aço 18%Cr-8%Ni para quantidades de C entre 0 e 1%	35
Figura 3.2 - Fluxograma das etapas envolvidas no planejamento experimental	38
Figura 3.3 - Esquema ilustrativo do forno construído para tratamento de reofundição	47

Figura 3.4 - Esquema elétrico do forno construído	48
Figura 4.1- Microestrutura do aço AISI 304 utilizado, no estado laminado e trefilado (MO)	53
Figura 4.2 - Diagrama de DeLong	55
Figura 4.3 - Microestrutura do aço utilizado, no estado laminado e trefilado (MEV)	56
Figura 4.4 - a) Microestrutura do aço utilizado, indicando pontos para microanálises(MEV); b) Perfis de distribuição dos elementos de liga;	59
Figura 4.5 - a) Microestrutura do aço utilizado, indicando pontos para microanálises(MEV); b) Perfis de distribuição dos elementos de liga;	60
Figura 4.6 - a) Microestrutura do aço utilizado, indicando pontos para microanálises (MEV); b) Perfis de distribuição dos elementos de liga;.....	61
Figura 4.7 - ATD do aço utilizado: a) curva de aquecimento com taxa de 5,0 K/min, b) curva de resfriamento com taxa de 5,0 K/min.....	63
Figura 4.8 - Microestruturas do aço 304 após tratamentos para fusão parcial a 1434°C por: a) 5 minutos; b) 10 minutos; c) 20 minutos.....	66
Figura 4.9 - Microestruturas do aço 304 após tratamentos para fusão parcial a 1438°C por: a) 5 minutos; b) 10 minutos; c) 20 minutos.....	71
Figura 4.10 - Microestruturas do aço 304 após tratamentos para fusão parcial a 1442°C por: a) 5 minutos; b) 10 minutos; c) 20 minutos.....	74
Figura 4.11 - Microestrutura típica do aço 304 no estado reofundido (MEV)	76
Figura 4.12 - a) Microestrutura do aço 304 reofundido, indicando pontos para microanálises; b) perfis de distribuição dos elementos de liga;.....	80
Figura 4.13 - a) Microestrutura do aço 304 reofundido, indicando pontos para microanálises; b) perfis de distribuição dos elementos de liga;.....	81
Figura 4.14 - a) Microestrutura do aço 304 reofundido, indicando pontos para microanálises; b) perfis de distribuição dos elementos de liga;.....	82
Figura 4.15 - a) Microestrutura do aço 304 reofundido, indicando pontos para microanálises; b) perfis de distribuição dos elementos de liga;.....	83

Figura 4.16 - a) Microestrutura do aço 304 reofundido, indicando pontos para microanálises; b) perfis de distribuição dos elementos de liga;.....	84
Figura 4.17 - (a) e (b) - Microestrutura do aço 304 submetido à teste de corrosão em ácido sulfúrico/sulfato férrico fervente por 48 h, a partir do estado laminado + trefilado.....	88
Figura 4.18 - (a) e (b) - Microestrutura do aço 304 submetido à teste de corrosão em ácido sulfúrico/sulfato férrico fervente por 48 h, a partir do estado reofundido.....	89
Figura 4.19 - Gráfico da média e desvio padrão dos diâmetros dos glóbulos em função do tempo e temperatura de reofundição do aço 304.....	95
Figura 4.20 - Gráfico da média e desvio padrão da fração líquida em função do tempo e temperatura de reofundição do aço 304.....	98

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Efeito de alguns elementos de liga na resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis.....	26
Tabela 2.2 - Meios corrosivos em que já foi observada a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos.....	33
Tabela 3.1 - Composição química do aço inoxidável tipo 304 utilizado.....	35
Tabela 3.2 - Principais elementos de liga do aço 304 segundo a norma AISI.....	35
Tabela 3.3 - Resumo das condições de ensaio preliminares para reofundição.....	41
Tabela 3.4 - Valores de tempos de aquecimento das amostras utilizadas, da temperatura ambiente até a temperatura de tratamento para reofundição.....	44
Tabela 4.1 - Composição química de algumas inclusões observadas no aço utilizado.....	56
Tabela 4.2- Porcentagem dos elementos no aço utilizado nos pontos indicados na Fig. 4.4(a).....	57
Tabela 4.3- Porcentagem dos elementos no aço utilizado nos pontos indicados na Fig. 4.5(a).....	57
Tabela 4.4- Porcentagem dos elementos no aço utilizado nos pontos indicados na Fig. 4.6(a).....	58
Tabela 4.5 - Índices de distribuição dos elementos do aço utilizado.....	58
Tabela 4.6 - Composição química de precipitados presentes no líquido na região interglóbulos da pasta reofundida do aço 304.....	76
Tabela 4.7 - Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado reofundido, nos pontos indicados na Fig. 4.12(a).....	77
Tabela 4.8 - Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado reofundido, nos pontos indicados na Fig. 4.13(a).....	77

Tabela 4.9 - Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado reofundido, nos pontos indicados na Fig. 4.14(a)	78
Tabela 4.10 - Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado reofundido, nos pontos indicados na Fig. 4.15(a)	78
Tabela 4.11 - Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado reofundido, nos pontos indicados na Fig. 4.16(a)	78
Tabela 4.12 - Índices de distribuição dos elementos no aço 304 no estado reofundido	85
Tabela 4.13 - Taxas de corrosão do aço 304 no estado laminado + trefilado	92
Tabela 4.14 - Taxas de corrosão do aço 304 no estado reofundido	92
Tabela 4.15 - Valores médios dos diâmetros dos glóbulos obtidos em função do tempo e temperatura utilizados para o tratamento de reofundição do aço 304	95
Tabela 4.16 - Comparação dos valores de t e t_0 para os valores médios de tamanho de glóbulos na estrutura reofundida do aço 304	96
Tabela 4.17 - Valores médios da fração líquida obtida em função do tempo e temperatura utilizados para o tratamento de reofundição do aço 304	97
Tabela 4.18 - Comparação dos valores de t e t_0 para os valores médios de fração líquida na estrutura reofundida do aço 304	98
Tabela 4.19 - Comparação dos valores de t e t_0 para os valores médios de teores de Cr, Ni e Mn no aço 304 reofundido	99

Capítulo 1

Introdução

Existem três palavras fundamentais para o estudo dos materiais: processamento - microestrutura - propriedades. Constitui um grande desafio para a ciência dos materiais entender e provar a relação de interdependência que existe entre elas. Neste contexto se encaixa a reofundição, que é um processo de obtenção de produtos com características microestruturais diferentes das obtidas na fundição convencional e, conseqüentemente, com propriedades distintas.

Um material reofundido, quando no estado semi-sólido, é constituído de sólido globular em meio líquido. O potencial do processamento semi-sólido o torna muito atraente para a aplicação industrial, dadas as inúmeras vantagens apresentadas. As características de escoamento das pastas reofundidas é uma delas. O comportamento da viscosidade da pasta com sólido globular ao invés de dendrítico, é completamente diferente da pasta obtida por solidificação convencional. Para frações sólidas de até 60%, pode-se obter um escoamento semelhante ao do líquido, sob aplicação de determinadas tensões. Isso possibilita processos de conformação por fundição, como injeção e compressão, serem realizados a menores temperaturas e com menor turbulência no preenchimento de moldes, quando comparados a conformação do material no estado líquido. Em repouso, porém, pastas reofundidas podem se comportar como sólidos, podendo ser manuseadas. Semi-sólidos reofundidos, com elevada fração sólida, podem ser conformados por processos mecânicos como forjamento e extrusão, apresentando a vantagem de necessitar menores tensões que as utilizadas em processamentos convencionais no estado sólido.

Atualmente, um grande número de peças da indústria automotiva e aeroespacial são produzidas por processamento semi-sólido, devido às vantagens que apresenta frente aos processos convencionais. Entre as aplicações, pode-se citar: rodas de automóveis, cilindros mestre de freios, válvulas de freios anti-bloqueio, conectores elétricos, pistões de máquinas, corpos de válvulas. Dentre as vantagens do processamento, pode-se enumerar algumas delas:

- o grande grau de automação que pode ser incorporado ao sistema;
- produção de peças “near net shape”, necessitando portanto de menor usinagem posterior;
- maior produtividade devido a menores ciclos dos processos e à automação;
- produção de peças com menor quantidade de gás aprisionado e porosidade, devido ao fluxo menos turbulento, nos processos de fundição;
- produção de peças com alta estanqueidade também no forjamento;
- menor consumo energético (menor temperatura de processo na fundição, menor força requerida no forjamento);
- maior liberdade de formas no forjamento.

Existem vários métodos para a obtenção de pastas reofundidas para uso como matéria-prima em processos de tixoconformação. Os primeiros métodos desenvolvidos envolviam agitação mecânica do líquido durante a solidificação, para a promoção da globularização da estrutura em formação. Este método, porém, apresenta a grande desvantagem da necessidade de equipamentos especialmente projetados, nem sempre de fácil controle e de eficiência discutível.

Métodos alternativos foram desenvolvidos, entre eles a fusão parcial controlada de estruturas dendríticas. O método consiste no aquecimento de estruturas brutas de fusão ou previamente deformadas, à temperaturas superiores à *solidus*, onde ocorre fusão de fases preferenciais e globularização da fase primária, resultando em pastas reofundidas. Este processo apresenta a vantagem de produzir pastas reofundidas de boa qualidade de uma maneira simples e a reduzidos custos.

A reofundição tem sido empregada comercialmente com sucesso para ligas não ferrosas, principalmente ligas de alumínio, e a maioria dos desenvolvimentos na área se referem a ligas

de baixo e médio ponto de fusão. Nos últimos anos, no entanto, a tecnologia do processamento semi-sólido tem se expandido para ligas de mais elevado ponto de fusão, em particular ligas ferrosas como os aços ferramenta, dadas as vantagens que apresenta sobre o processamento convencional no estado totalmente líquido ou totalmente sólido.

A viabilização da conformação de ligas ferrosas no estado semi-sólido reofundido apresenta enorme potencial: toda uma gama de novos processos e produtos podem ser desenvolvidos, por exemplo a injeção, hoje impraticável, de aços, o forjamento de ligas de baixa ductilidade, etc.

Dada a potencialidade que a reofundição representa para a conformação de aços e a ainda acanhada posição desta tecnologia para estes materiais, diante da supremacia da reofundição de ligas de alumínio, este trabalho se justifica.

O trabalho tem por objetivos gerais a análise da possibilidade de obtenção de pastas reofundidas do aço inoxidável austenítico tipo 304 e a análise das consequências da reofundição sobre o comportamento à corrosão deste material. O trabalho busca, portanto, contribuir ao desenvolvimento desta nova e promissora tecnologia, no sentido de permitir a ampliação de sua utilização para ligas ferrosas, em particular o aço inoxidável 304.

Como objetivos específicos o trabalho procura analisar as transformações estruturais que ocorrem no material durante o processo de reofundição e sua dependência com os parâmetros de processo, no caso temperatura e tempo de tratamento. Tais transformações levam à formação de estruturas globulares reofundidas, completamente distintas da estrutura convencional do material. Como o comportamento à corrosão do aço depende de sua estrutura e distribuição de elementos de liga, notadamente o Cr e o Ni, a operação de reofundição deve alterar este comportamento. O trabalho visa, portanto, também a análise do efeito da reofundição nas propriedades de corrosão do aço 304.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. Princípios da reofundição

A solidificação convencional de materiais metálicos em geral leva a estruturas dendríticas, sejam elas colunares ou equiaxiais. A reofundição é um processo de obtenção de estruturas não dendríticas que apresentam, no estado semi-sólido, comportamento reológico diferente do material solidificado convencionalmente. Quando no estado semi-sólido, a pasta é formada por fase sólida primária globular envolta por líquido. O sólido resultante apresenta microestrutura constituída por partículas sólidas primárias esferoidais cercadas por uma fina estrutura dendrítica.

O termo reofundição foi originalmente utilizado para o processo de agitação de ligas durante a solidificação para a produção de pastas semi-sólidas não dendríticas seguida da sua injeção diretamente em um molde, como em uma fundição convencional. Um processo alternativo, onde a pasta é produzida, resfriada e armazenada no estado sólido, e depois reaquecida até o estado semi-sólido quando então é conformada, denomina-se tixoconformação. Muitos processos têm se mostrado adaptáveis para conformação de materiais semi-sólidos reaquecidos. São eles: injeção, forjamento, extrusão e laminação entre outros (FLEMINGS, 1991).

O comportamento da viscosidade de pastas semi-sólidas com estrutura globular ao invés de dendrítico é muito interessante para inúmeras aplicações. A pasta reofundida apresenta

comportamento reológico não-Newtoniano, isto é, a viscosidade é dependente da tensão aplicada. Por apresentar comportamento pseudoplástico, a reduzidas tensões, a pasta tem fluidez mínima e pode se comportar como sólido, e a altas tensões, a pasta apresenta máxima fluidez, se comportando como líquido. Essa característica a torna particularmente interessante, principalmente em processos como injeção e compressão, os quais podem ser realizados a menores temperaturas e com menor turbulência no preenchimento do molde, acarretando menor desgaste do molde e menor consumo de energia. Contendo elevadas frações sólidas, o material pastoso em repouso pode se comportar como sólido e ser manuseado com facilidade, podendo assim, ser utilizado em processos de conformação como forjamento e extrusão, e ter sua viscosidade diminuída quando tensões são aplicadas, possibilitando o preenchimento de moldes. A pasta reofundida apresenta ainda escoamento tixotrópico, isto é, a viscosidade aparente não muda instantaneamente com a variação da tensão aplicada. Este comportamento permite o preenchimento de moldes com fluxos laminares e conseqüentemente, a redução de porosidade em produtos tixoconformados.

São inúmeras as vantagens de processos de conformação que utilizam metais no estado semi-sólido. Menores temperaturas de operação, principalmente importante para metais de alto ponto de fusão; melhor preenchimento do molde quando comparado ao preenchimento turbulento de ligas líquidas, levando a menor aprisionamento de gás; e menor contração de solidificação, que resulta na redução de porosidade, são algumas delas (KENNEY et al., 1988).

Um dos processos de conformação no estado semi-sólido muito explorado comercialmente é a fundição sob pressão de ligas de Al. Uma grande variedade de peças de ligas de alumínio para aplicações militares, automotivas e espaciais é produzida desde 1981. Desde então, observou-se as vantagens que a fundição no estado semi-sólido pode apresentar. Pode-se destacar o grau de automação da produção, principalmente no sistema de manuseio das peças, a precisão do controle do processo e a alta qualidade do produto em termos de estanqueidade.

Das peças produzidas por injeção de semi-sólido, pode-se citar: rodas de automóveis, cilindros mestre de freios, válvulas antibloqueio de freios (MOSCHINI, 1996; PITTS, 1998). As rodas de automóveis produzidas dessa maneira, apresentam além de vantagens econômicas,

características como alta qualidade e boa conformação de seções finas, o que permite a redução do peso da roda e também maior complexidade de geometrias possíveis de produção. Apesar do já comprovado sucesso da conformação de ligas metálicas no estado semi-sólido, sua ampla utilização comercial é ainda limitada pela pouca oferta no mercado, da matéria-prima reofundida.

Muitos processos de produção de pastas já foram desenvolvidos, a maioria para ligas não ferrosas, podendo ser agrupados em 2 tipos: envolvendo agitação do líquido durante solidificação, como o processo inicial de Flemings, e envolvendo tratamentos térmicos a temperaturas acima da *solidus* de materiais solidificados convencionalmente.

2.1.1. Processos de reofundição envolvendo agitação

Existem vários métodos para a obtenção de pastas metálicas com estruturas não dendríticas. O primeiro método estudado foi a agitação de ligas durante a solidificação. FLEMINGS (1991) relata que durante trabalhos realizados em 1972, em ligas estanho-chumbo agitadas, enquanto a liga solidificada sem agitação começava a apresentar resistência ao escoamento já com fração sólida 0,2, a liga agitada comportava-se como líquido além da fração sólida de 0,4. Muitos estudos mostram ser na faixa de 0,1 a 0,2 para diferentes ligas, a fração sólida crítica na qual a rede de dendritas desenvolve resistência, durante uma solidificação convencional, reduzindo drasticamente seu escoamento e começando a desenvolver trincas de contração.

Segundo FLEMINGS (1991), agitação vigorosa no início da solidificação leva à formação de novos grãos por mecanismos de fragmentação dendrítica. Com o aumento do tempo e do cisalhamento entre as camadas de líquido provocado pela agitação, os fragmentos se transformam em rosetas, devido ao engrossamento natural para redução de superfícies, promovido por difusão de átomos (“ripening”) e também devido ao contato com outros grãos. Com a continuação do resfriamento, o “ripening” e contatos eventuais resultam em partículas esferoidais, geralmente com uma pequena quantidade de líquido aprisionado, conforme mostra o esquema da Figura 2.1. O tamanho dos grãos (glóbulos ou rosetas) depende fortemente da taxa de resfriamento, taxa de cisalhamento, tempo e fração sólida.

VOGEL et al. (1977) propuseram um modelo para o mecanismo de fragmentação de dendritas na solidificação de ligas sob agitação vigorosa. Devido às forças do fluxo, ramos dendríticos podem se dobrar, originando uma desorientação em relação ao ramo dendrítico principal. Para a redução de energia, os processos de recuperação e recristalização levarão à formação de um contorno de grão de ângulo θ nas regiões mais deformadas. Se um contorno de alta energia é formado, ele poderá ser penetrado por uma fina camada de líquido, liberando um novo grão para o líquido vizinho. Esta situação ocorre quando $\gamma_{CG} > 2 \gamma_{SL}$ onde γ_{CG} é a energia do contorno de grão e γ_{SL} é a energia interfacial sólido-líquido.

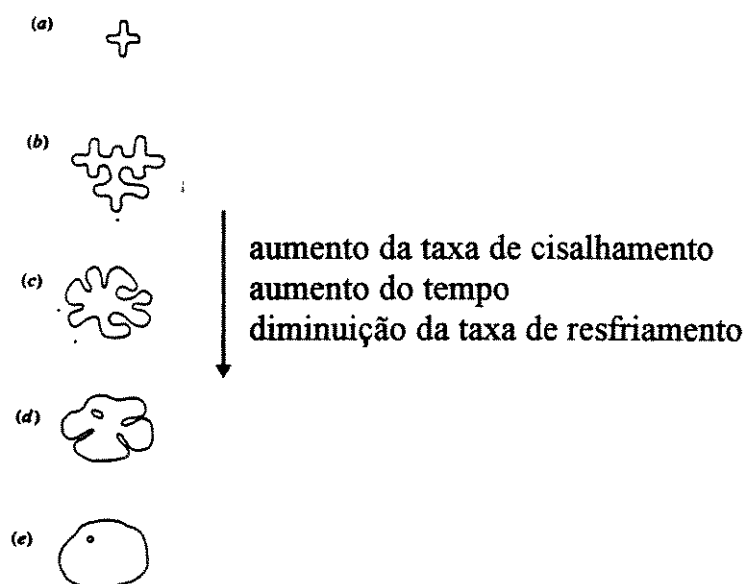


FIGURA 2.1 - Esquema da evolução da estrutura durante a solidificação de uma liga metálica em presença de agitação: a) fragmento dendrítico inicial; b) crescimento dendrítico; c) roseta; d) roseta depois do "ripening"; e) esferóide com poça de líquido retido

FONTE - FLEMINGS, 1991

APAYDIN et al. (1980) trabalhando com uma liga Al10Mg agitada mecanicamente, confirmaram resultados de pesquisas anteriores, onde mostra-se que a morfologia das partículas primárias é influenciada pela taxa de cisalhamento e tempo de agitação. Em geral, maiores taxas de cisalhamento e tempos de agitação, levam à formação de estruturas esferoidizadas. Os autores também observaram contornos de baixa energia no interior de

partículas da fase primária de pastas reofundidas, provavelmente produzidos por um mecanismo de sinterização de partículas vizinhas que colidem entre si devido à agitação.

LEE et al. (1980) estudaram detalhadamente a microestrutura de várias ligas de alumínio agitadas. Observaram contornos de grão de baixo ângulo no interior de glóbulos da fase primária, o que confirma o modelo proposto por VOGEL et al. (1977), pois contornos de grão de baixa energia ($\gamma_{CG} < 2\gamma_{SL}$) permanecem na estrutura original sem serem penetrados por líquido. Seus resultados também confirmam uma grande interação entre as partículas sólidas e sua coalescência, levando à formação de contornos de baixa energia.

Elevados valores de viscosidade são conseguidos em materiais reofundidos, devido a sua estrutura esferoidal. JOLY et al. (1976) estudaram a estrutura e o comportamento reológico de uma liga Sn15Pb, submetida a diferentes condições de reofundição. Observaram que a viscosidade aparente aumenta com o aumento da fração sólida, o aumento da taxa de resfriamento e a diminuição da taxa de cisalhamento inicial. O tamanho das partículas sólidas primárias na pasta reofundida diminui com o aumento da taxa de resfriamento imposta ao material na faixa *liquidus/solidus* durante agitação.

Trabalhos realizados no MIT (Massachusetts Institute of Technology, EUA), com diferentes tipos de ligas incluindo super-ligas a base de níquel, ligas de cobre, ferros fundidos e aços inoxidáveis obtiveram os mesmos resultados, isto é, um comportamento tixotrópico e não-Newtoniano de escoamento em pastas reofundidas (FLEMINGS, 1991).

O método de agitação mecânica apresenta alguns problemas como a erosão dos rotores utilizados para a promoção do movimento do líquido e também do revestimento interno de cadinhos (principalmente em ligas de alto ponto de fusão), o aprisionamento de gás, e baixa produtividade. Um método alternativo é a agitação eletromagnética, que consiste na produção de campos eletromagnéticos rotacionais dentro de um molde, gerando um alto cisalhamento no interior do líquido. É um processo de grande importância tecnológica nos dias de hoje, sendo o processo utilizado por fabricantes de matéria-prima reofundida (PECHINEY, 1996; EFU, 1998).

Tem sido divulgados estudos para o desenvolvimento de equipamentos para produção de matéria-prima adequada para tixoconformação, envolvendo agitação eletromagnética. BUBENIK (1998) desenvolveu um equipamento totalmente automatizado capaz de produzir ligas de alumínio reofundidas com ótima qualidade. ZILLGEN et al. (1996) apresentaram um equipamento de produção de material reofundido contínuo vertical com agitação eletromagnética produzida por bobinas localizadas ao redor do eixo de descarga do material. Estudaram alguns parâmetros de influência como taxa de cisalhamento e velocidade de fundição em ligas de alumínio e obtiveram materiais com partículas esferoidais e de distribuição homogênea e grande resistência a trinca quente, quando comparados com materiais refinados quimicamente.

GABATHULER et al. (1992) compararam vários processos para produção de lingotes de $Al7Si0,3Mg$ para tixoconformação. Os materiais com grãos mais arredondados e menores são os que apresentaram os melhores resultados para tixoconformação devido as suas propriedades de escoamento. Os processos comparados foram: uso de refinadores de grão, agitação eletromagnética (vertical e horizontal) e refinamento de grão por ultra-som. Os métodos utilizados para avaliação dos resultados foram a medida do tamanho de grão e a força necessária para extrusão. O processo que utilizou refino de grão resultou em grãos muito grandes ($> 150\mu m$), sendo assim descartado. Comparando os outros 2 processos, refino por ultra-som e agitação eletromagnética, o 2º apresentou melhores características. Os grãos obtidos foram mais finos ($\sim 100\mu m$) e mais globulares, e a força necessária para extrusão dos lingotes semi-sólidos foi muito inferior.

Esses resultados mostram claramente as vantagens da agitação eletromagnética na produção de pastas reofundidas, sendo hoje utilizada em várias empresas. Empresas como a Alুমax nos E.U.A. produz ligas de alumínio com estrutura não dendrítica através dessa técnica. São conseguidos grãos finos ($\sim 30\mu m$) e com distribuição homogênea. Alusuisse, na Europa, produz barras de alumínio de 75 mm de diâmetro com grãos de diâmetro aproximado de $100\mu m$ (KIRKWOOD, 1994).

2.1.2. Processos de reofundição por fusão parcial controlada

Um método alternativo para a produção de estruturas não dendríticas, sem a necessidade de utilização de equipamentos especiais, envolve a fusão parcial de ligas fundidas ou trabalhadas. Na fusão parcial controlada, a liga é aquecida a temperaturas acima da *solidus*, sofrendo fusão de fases secundárias, em geral situadas em contornos de grãos e dendríticos. O processo não necessita de equipamentos especiais e utiliza temperaturas mais baixas do que os processos que envolvem agitação, pois a temperatura utilizada é abaixo da *liquidus*. A fase primária sólida é envolta pelo líquido e tende a globularizar por fenômenos de engrossamento, devido à necessidade de redução de sua energia superficial. Dessa forma, pastas com estruturas globulares reofundidas podem ser obtidas pelo simples aquecimento de estruturas dendríticas, porém em muitos casos constituídas de glóbulos irregulares e de grandes dimensões. Para a obtenção de glóbulos de menor diâmetro e mais regulares utiliza-se material previamente refinado ou estruturas dendríticas previamente deformadas a frio (ROBERT, 1993).

Os mecanismos de engrossamento mais comuns são os de coalescência e de “Ostwald ripening”. O mecanismo de coalescência proposto por YOUNG et al.(1975) pode ser resumido da seguinte forma: a diferença de concentração de soluto no líquido próximo à raiz e próximo à ponta do braço de dendritas em crescimento, leva à difusão do soluto em direção à ponta do braço, e conseqüente aumento da taxa de crescimento na raiz da dendrita, levando ao coalescimento entre dois braços adjacentes, pela remoção do líquido existente entre eles. Neste caso, a coalescência ocorre da raiz para as pontas das dendritas. Outro mecanismo foi proposto por GENDA et al. (1987). Neste, braços dendríticos adjacentes aumentam seus diâmetros e se tocam nas partes medianas do braço levando à coalescência, que se processa do meio para as pontas e raízes das dendritas.

O mecanismo de “Ostwald ripening” consiste basicamente da dissolução de ramos com menor diâmetro e incorporação do soluto pelos ramos maiores, diminuindo assim o número total de ramos. Utilizando o conceito de “ripening”, KATTAMIS et al. (1967) e KAHLWEIT (1968) sugerem mecanismos de engrossamento dendrítico levando à formação de estruturas reofundidas.

Segundo KATTAMIS et al. (1967), ramos dendríticos grosseiros têm seu crescimento acelerado em detrimento de ramos finos vizinhos, levando à eliminação destes e engrossamento dos primeiros. O fenômeno é explicado pela maior facilidade de saída de átomos de superfícies com pequeno raio de curvatura, levando ao enriquecimento local de soluto no líquido vizinho. O gradiente de concentração de soluto no líquido entre os ramos dendríticos leva à sua difusão para a superfície de maior raio de curvatura (braços mais grosseiros) e ao seu rápido crescimento. KALHWEIT (1968) propôs um mecanismo em que as pontas das dendritas mais finas se dissolvem, ocorrendo a diminuição do seu comprimento até seu desaparecimento total, em benefício dos ramos grosseiros, que têm seu crescimento acelerado.

Além de serem os responsáveis pela modificação estrutural observada na reofundição, os mecanismos de coalescência e de “Ostwald ripening” também atuam na taxa de crescimento de glóbulos em meio líquido, com o aumento do tempo de tratamento em uma certa temperatura. Fenômenos de coalescência são observados em glóbulos em contato que tendem a perder, por difusão, o contorno de separação, dando origem a glóbulos de grandes dimensões. O mecanismo de “Ostwald ripening” resulta na dissolução de glóbulos pequenos e crescimento dos maiores, levando à homogeneização do tamanho dos glóbulos, com o aumento do tempo de tratamento (ROBERT, 1993).

Estes fenômenos levam naturalmente à formação de estruturas globulares reofundidas, a partir de matéria-prima no estado dendrítico fundido. Resultados obtidos apresentam estruturas com glóbulos de grandes dimensões, em geral com morfologia irregular, contendo grande quantidade de poças de líquido retido em seu interior (ZOQUI et al., 1998). A estrutura de reofundidos pode, no entanto, ser melhorada ao se utilizar como matéria-prima fundidos refinados (MONTEL-ROVIRA et al., 1996) ou submetidos à deformação a frio.

ROBERT et al. (1988), baseados no mecanismo proposto por VOGEL et al. (1977), estudaram a formação de pastas com partículas esferoidais a partir de matéria-prima previamente deformada a frio. Foi utilizada a liga Al6Si, deformada por compressão (deformações verdadeiras de 10 a 120%) e aquecida a temperaturas acima da *solidus*. Foram utilizadas 2 temperaturas e vários tempos até 60 minutos. Observaram, em amostras deformadas 10%, que a partir de 7 minutos de tratamento, o líquido se formou e o sólido era constituído de blocos de formato irregular. Maior tempo de tratamento levou à globularização

das partículas e aumento do seu diâmetro. Foram observadas algumas regiões com líquido aprisionado dentro das partículas, provavelmente devido a fenômenos de coalescência de ramos dendríticos vizinhos. Em amostras deformadas 120%, o mecanismo proposto por VOGEL et al. (1977) é confirmado. Os grãos são separados por contornos de grande ângulo e molhados pelo líquido formado, levando à sua separação da estrutura original e ao crescimento equiaxial no líquido, neste caso, não ocorrem estágios de globularização observados em amostras pouco deformadas. O aumento do tempo de tratamento levou ao aumento do tamanho das partículas. A quantidade de deformação prévia tem grande influência sobre a microestrutura: o aumento da deformação leva a partículas mais finas, pois o tamanho do grão recristalizado é menor. Os autores concluíram que para a obtenção de partículas esferoidais pequenas e regulares é necessário controle dos parâmetros de processo: grande deformação leva a melhores resultados, com pequeno tempo de manutenção na temperatura de trabalho, evitando assim engrossamento dos glóbulos formados.

Em trabalho posterior, ROBERT (1993) faz uma comparação entre microestruturas reofundidas por tratamento térmico a temperaturas acima da linha *solidus* das ligas Al8Cu, Cu33Zn, Al7Si e do aço ferramenta M2 a partir de seu estado fundido ou deformado a frio. As estruturas reofundidas das ligas Al8Cu, Cu33Zn e Al7Si, obtidas a partir do estado fundido, apresentaram partículas da fase sólida primária com grandes dimensões, morfologia irregular e grande quantidade de líquido aprisionado. Neste caso, a transição da morfologia da fase sólida dendrítica para globular ocorre através de estágios intermediários. A morfologia inicial é composta de blocos de formato irregular, a globularização ocorre por mecanismos de engrossamento e é dependente do tempo.

Já nos casos de estruturas previamente deformadas, como citado anteriormente, a mudança de morfologia acontece por recristalização, seguida de desprendimento dos grãos recristalizados que apresentam $\gamma_{CG} \geq 2 \gamma_{SL}$. A estrutura resultante é formada por partículas pequenas, arredondadas e homogêneas, sem líquido aprisionado em seu interior. Esses resultados podem ser observados na Figura 2.2.

Os aços, por apresentarem estrutura original não dendrítica, produzem pastas reofundidas pela globularização da estrutura, que ocorre para diminuir a energia superficial do

sistema. Nesse caso, não ocorrem fenômenos de engrossamento, portanto não foi observado líquido aprisionado dentro dos glóbulos na pasta reofundida.

Alguns parâmetros de influência foram analisados, como tempo e temperatura de tratamento. A autora concluiu que a temperatura define a cinética de transformação da estrutura, quanto maior a temperatura, mais rápida a globularização, mas não influi nos tipos de mecanismos envolvidos. Quanto ao tempo, pôde concluir que tempos muito curtos podem não ser suficientes para a transformação da estrutura dendrítica em reofundida, porém tempos muito longos podem acarretar um crescimento excessivo das partículas, que pode ser prejudicial às características de escoamento da pasta quando processadas no estado semi-sólido.

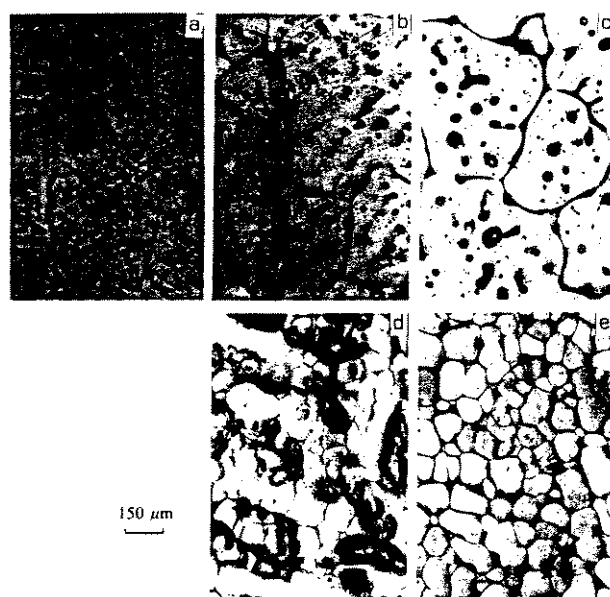


FIGURA 2.2 - Microestruturas da liga Al8Cu: a) como fundida; b) tratada a 600°C a partir da condição fundida, por 15 min, c) idem por 30 min; d) tratada a 600°C a partir da condição deformada 80%, por 10 minutos; e) idem por 15 min

FONTE - ROBERT, 1993

LOUÉ et al. (1995) estudaram a evolução microestrutural da liga Al7SiMg durante a reofundição por fusão parcial a partir de diferentes condições da matéria-prima: solubilizada e laminada a frio; submetida a diferentes condições de solidificação antes da reofundição. Amostras agitadas eletromagneticamente foram solubilizadas a 540°C por 72 horas ou 160

horas, e em seguida, submetidas a fusão parcial por imersão em um banho de chumbo mantido a 600°C. Observaram que os tratamentos de solubilização não alteraram a microestrutura obtida. Para a laminação a frio, foram utilizadas amostras agitadas eletromagneticamente e não agitadas e solubilizadas por 24 horas a 540°C. Foram utilizados níveis de redução variando de 0 a 40%. As amostras foram submetidas a fusão parcial por imersão em um banho de chumbo a 580°C. Observaram que o nível de redução na deformação é de grande influência na microestrutura final. Com 10% de redução, houve início de recristalização, porém o produto apresentou grande quantidade de líquido aprisionado na fase primária. Para reduções acima de 30%, a fase sólida obtida após fusão parcial foi completamente globular, com pouquíssimo líquido retido em seu interior.

Modificando os tempos de solidificação e tamanho de grão inicial, através de refino, puderam observar que para a obtenção da morfologia globular, por fusão parcial, longos tempos de solidificação e tamanho de grão inicial pequeno são favoráveis. Também compararam a influência da fusão parcial na microestrutura de amostras que haviam sido anteriormente fundidas sob agitação e fundidas convencionalmente. Observaram que, durante a fusão parcial e o tempo de permanência na temperatura desejada, a coalescência de braços dendríticos levou à formação de grande quantidade de líquido intragranular na estrutura reofundida a partir da liga fundida convencionalmente, enquanto na liga agitada, a coalescência dos pequenos braços dendríticos levou a glóbulos regulares na pasta reofundida.

TURKELI et al. (1996) analisaram a obtenção de estruturas não dendríticas a partir de ligas de Al 7075 trabalhadas. Para tal, foi utilizado o processo SIMA (strain induced melt activated) patenteado por ITT CORPORATION (1983). O processo consiste da fusão parcial de ligas inicialmente deformadas acima da temperatura de recristalização (trabalho a quente) e em seguida deformadas a frio à temperatura ambiente. Nesse processo, como descrito anteriormente para processos que envolvem deformação, ocorre recristalização durante o aquecimento. Podem ser conseguidas partículas tão pequenas quanto 30µm, dependendo do grau de deformação e taxa de aquecimento empregados. Os autores obtiveram partículas com melhores características quando reofundidas a aproximadamente 575°C, mas observaram o aumento do tamanho dos glóbulos com o aumento da temperatura de tratamento.

WAN et al. (1992) compararam resultados sobre a formação das partículas sólidas em pastas reofundidas de uma liga de alumínio (Al7Si) e uma liga de chumbo-estanho (Pb37Sn), produzidas por diferentes processos. A liga Pb37Sn foi obtida por agitação eletromagnética seguida de fundição parcial. A liga Al7Si foi obtida pelo processo SIMA, com deformação a frio repetida por três vezes com posterior aquecimento e pelo processo de fusão parcial de estruturas refinadas, variando a quantidade de refinador de grão. Obtiveram os seguintes resultados: a microestrutura da liga Pb37Sn agitada permaneceu praticamente inalterada após aquecimento, pois a agitação já tinha resultado em partículas sólidas esféricas. No processo SIMA, tempos tão curtos quanto 1 minuto na temperatura de tratamento foram suficientes para a globularização das partículas da liga Al7Si. O aumento da taxa de aquecimento reduziu o tamanho da partícula para um mesmo grau de deformação, enquanto graus de deformação maiores levaram a partículas mais esféricas e mais finas, obtendo assim os mesmos resultados de ROBERT et al. (1988). Quanto à liga Al7Si com refino de grão, foram necessárias horas de tratamento isotérmico para a obtenção de glóbulos e os glóbulos resultantes foram de grande diâmetro (~200µm). Partículas globulares pequenas obtidas em tempos da ordem de 5 minutos, somente foram obtidas com grande aumento da quantidade de refinador comparado com a quantidade usual utilizada em fundições.

2.1.3. Reofundição de ligas ferrosas

As ligas ferrosas, em particular os aços, são materiais que apresentam alto ponto de fusão, o que dificulta seu processamento por alguns processos como fundição por injeção. Apresentam ainda, de modo geral, alta resistência mecânica e baixa plasticidade, quando comparados com ligas não ferrosas, o que implica em baixa conformabilidade e conseqüente alto dispêndio de energia para sua conformação mecânica. O processamento no estado semi-sólido pode, no entanto, viabilizar a conformação por fundição ou por trabalho mecânico de ligas ferrosas, sem as limitações dos processos convencionais que utilizam matéria-prima no estado 100% sólido ou 100% líquido.

Os 1^{os} trabalhos com aços reofundidos foram desenvolvidos no M.I.T. (Massachusetts Institute of Technology), com bons resultados. Foram realizados estudos com 3 tipos de moldes, fabricados de diferentes materiais (aço H-13, aço H-21 e cobre resfriado com água) e observou-se que aços podiam ser injetados no estado semi-sólido com excelente qualidade e

grande vida útil dos moldes, surgindo então o interesse pelo potencial de reofundição e tixoonformação de ligas ferrosas (FLEMINGS, 1979).

Várias ligas de alto ponto de fusão foram então estudadas, entre elas, pode-se citar ligas de cobre, ferros fundidos, aços inoxidáveis 304 e 440C e superligas a base de cobalto.

KATTAMIS (1977) obteve microestruturas reofundidas do aço inoxidável 304 por agitação mecânica durante solidificação. Exemplo típico de seu resultado é apresentado na Figura 2.3. Observou que a geometria da partícula primária depende fortemente da taxa de resfriamento e da taxa de cisalhamento, devido aos seus efeitos na cinética de engrossamento. O aumento da taxa de resfriamento levou à diminuição da fração sólida, e o aumento da taxa de cisalhamento tem o efeito inverso, pois resulta na multiplicação cristalina e também acelera a retirada do calor latente de fusão, pelo aumento da convecção no líquido. Foram observadas inclusões de sulfetos e óxidos, de dimensões crescentes com o aumento da taxa de cisalhamento, quando baixas taxas são aplicadas e decrescentes para elevados valores de taxas de cisalhamento aplicados.



FIGURA 2.3 - Microestrutura de uma amostra reofundida de aço inoxidável 304

FONTE - KATTAMIS, 1977

Sabe-se que um dos grandes problemas na fundição de ligas de alto ponto de fusão é a vida útil do molde, submetido a elevados gradientes térmicos e a erosão mecânica e química pelo metal líquido. Em vista disso, FLEMINGS et al. (1976) mediram temperaturas na superfície interna do molde, durante a fundição de uma liga de cobre no estado líquido e no estado semi-sólido. As taxas iniciais de aumento de temperatura na interface material-molde

medidas foram, respectivamente, 24700°C/s para a liga líquida e 8250°C/s para a liga semi-sólida enquanto os gradientes térmicos iniciais obtidos foram, respectivamente, 5640°C/cm para a liga líquida e 718°C/cm para a liga semi-sólida. Os autores puderam concluir que durante a fundição de ligas semi-sólidas a temperatura do molde, a taxa de aumento da temperatura e o gradiente térmico na interface material-molde são muito menores do que durante a fundição convencional, que utiliza ligas no estado líquido.

YOUNG et al. (1979) estudaram a reologia de ligas de alto ponto de fusão, incluindo ligas ferrosas reofundidas, obtidas pelo processo de agitação, e confirmaram a forte relação existente entre a microestrutura da pasta e suas propriedades reológicas. Também analisaram propriedades mecânicas de produtos reofundidos e, no caso do aço inoxidável tipo 304, o produto tixoconformado apresentou limite de resistência à tração um pouco superior em relação ao fundido convencionalmente. Também observaram que a microestrutura das ligas tixoconformadas é muito semelhante à das ligas reofundidas. Produtos tixoconformados por injeção em aço inoxidável tipo 304 apresentaram boa qualidade superficial e ausência de defeitos internos.

A tixoconformação de aços, embora de grande potencial comercial devido as vantagens já mencionadas, praticamente desapareceu do cenário da reofundição, que passou a direcionar seus trabalhos para ligas não ferrosas, principalmente ligas de alumínio. Somente na década de 90, começaram a aparecer novamente trabalhos de reofundição com ligas ferrosas, embora ainda em número reduzido quando comparados a desenvolvimentos na área de ligas de alumínio.

SECORDEL et al. (1992) realizaram trabalhos com 2 tipos de aços, um aço carbono e um aço ferramenta, para estudar o comportamento desses aços quando extrudados na faixa semi-sólida. Os resultados mostraram que, durante extrusão, a fração líquida se concentra na periferia do fio extrudado, na maioria das condições analisadas. A microestrutura apresentou-se composta por dendritas finas ou mista, globular e finas dendritas. O determinante da fração relativa de tipos de morfologia foi a relação entre a velocidade do pistão da extrusora e a taxa de deformação (relação entre diâmetro original do material e diâmetro final). A estrutura apresentou-se predominantemente dendrítica na parte inicial do fio, onde a velocidade de

extrusão é menor e a taxa de deformação maior, pois a fase líquida flui mais facilmente. Os melhores resultados foram obtidos com maiores velocidades e menores taxas de deformação, neste caso o material extrudado resultante apresentou estrutura globular homogênea.

CAU et al. (1992) analisaram a produção de pastas reofundidas de aços (M-2 e 308-L), usando tratamento térmico dentro da faixa sólido-líquido, variando temperatura e tempo de tratamento de estruturas, submetidas ou não, a 50% de deformação a frio. As microestruturas resultantes mostraram a influência do tempo de tratamento: o aumento do tempo levou ao aumento do diâmetro globular médio da fase sólida na pasta reofundida. Como a obtenção de estruturas globulares depende de fenômenos de difusão, é necessário saber o tempo ideal para o tratamento, pois tempo excessivo pode levar a um crescimento exagerado da fase globular, por mecanismos de coalescência e “Ostwald ripening”, e tempos muito reduzidos podem não ser suficientes para a globularização total. A temperatura influencia a cinética das transformações, aumentando assim a sua velocidade, pois os processos envolvidos são termicamente ativados. Quanto ao efeito da deformação a frio (50%) para as amostras analisadas, não foram observadas modificações na estrutura final. O material foi utilizado no estado laminado, portanto os autores sugerem que a deformação decorrente da laminação já foi suficiente para a recristalização, necessária à globularização da estrutura.

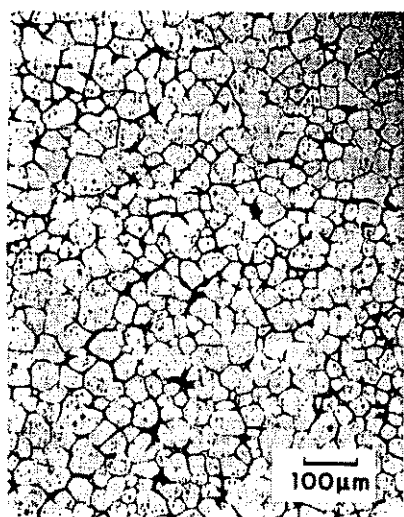
YOSHIDA et al. (1994) analisaram estruturas do aço inoxidável tipo 310S e de uma liga de bronze com adição de fósforo, que possuem alto ponto de fusão, produzidas por “strip casting” - fundição de tiras - a partir de líquido e de pastas reofundidas. No processamento do material no estado semi-sólido, a pasta foi produzida por agitação eletromagnética e diretamente conformada em tiras. A tira do aço inoxidável produzido a partir de pasta reofundida apresentou grãos muito mais finos do que a produzida a partir do metal fundido. Foi analisada a quantidade de calor removida pelos rolos do “caster”, necessária para a solidificação de uma casca com 1,5 mm de espessura para a liga de bronze. Para a liga no estado semi-sólido com fração sólida igual a 0,2 a quantidade de calor removida foi 2/3 do valor retirado do metal fundido com superaquecimento de 50K, indicando mais alta produtividade e menor aquecimento do equipamento, na fundição a partir de material semi-sólido.

A microestrutura e propriedades mecânicas do aço ferramenta M2 tixoconformado por forjamento, foram estudadas por KAPRANOS et al. (1994). Foram usados 2 processos diferentes para a obtenção do reofundido: fusão parcial de materiais deformados e processo Osprey, (BROOKS et al., 1977) que consiste no jateamento de um fluxo líquido e recolhimento de cristais em um molde. No processo Osprey são obtidos estruturas altamente refinadas. Realizaram experimentos em vários tempos e temperaturas dentro da faixa semi-sólida e observaram as relações entre temperatura e fração líquida (quanto maior a temperatura, maior a fração líquida) e entre tamanho de grão e tempo de tratamento (quanto maior o tempo de tratamento, maior o diâmetro do grão). As amostras tixoconformadas apresentaram microestruturas semelhantes para os 2 processos de obtenção do material reofundido. Quanto às propriedades mecânicas, os valores de resistência à fratura e dureza obtidos foram baixos e de grande dispersão, e foram associados à presença de inclusões e defeitos provenientes da oxidação do material, apesar da utilização de vácuo, quando aquecido a altas temperaturas para à tixoconformação. Como tentativa para resolução do problema de oxidação, foi utilizada uma atmosfera de redução de $N_2 + 5\%H_2$ e obtiveram resultados melhores, porém ainda uma grande dispersão com a presença de valores baixos, associada à presença de defeitos.

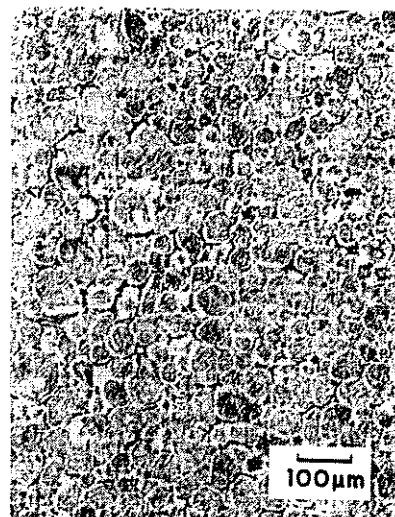
Em trabalho posterior (KAPRANOS et al., 1996), os autores associaram tais defeitos ao resfriamento da pasta no molde durante o processo de forjamento. O aumento da velocidade do preenchimento do molde e o aumento da temperatura do molde, no entanto, não solucionaram o problema. Foram, então, utilizados moldes de baixa condutividade térmica como alumina, areia e Sindanyo (cimento) desta vez com ótimos resultados: as peças tixoconformadas não apresentaram mais os defeitos e os valores de resistência à fratura, além de maiores, não apresentaram dispersão. Foi concluído que o uso de moldes cerâmicos eliminou a formação de defeitos e sua utilização em ligas de alto ponto de fusão é uma alternativa muito boa para a produção de componentes com geometrias complexas.

SIMÓ et al. (1996) observaram que os aços M2 tixoconformados por forjamento apresentam microestrutura semelhante aos aços convencionais endurecidos. Os aços tixoconformados podem então ser temperados diretamente, sem tratamento de austenitização e resfriamento rápido antes da têmpera.

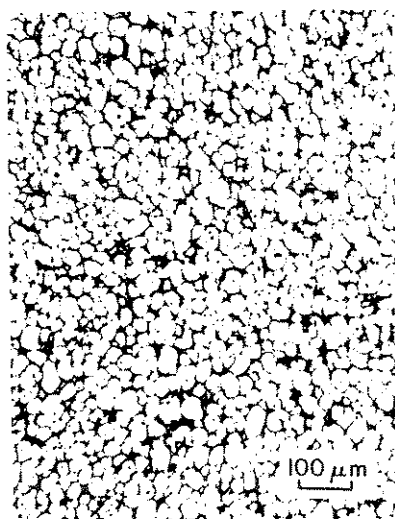
MIDSON et al. (1992) apresentaram resultados de tixoconformação de ligas de alto ponto de fusão, como ligas de cobre, aços inoxidáveis e aços ferramenta. A partir de matéria-prima produzida pelo processo SIMA, os autores obtiveram peças com ótima qualidade para ligas de cobre C360. O sistema desenvolvido também se mostrou adaptável para ligas de aços inoxidáveis da série 300 e 440C. A Figura 2.4 apresenta algumas estruturas reofundidas típicas obtidas pelos autores.



a) aço ferramenta M7



b) aço inoxidável 304



c) aço inoxidável 440C

FIGURA 2.4 - Microestruturas de 3 aços obtidos pelo processo SIMA (aquecidos acima da *solidus* e resfriados bruscamente)

FONTE - MIDSON, 1992

Até o momento, o grande interesse comercial mostrado pelas indústrias tem sido no processamento semi-sólido de ligas de alumínio e magnésio. Isso se deve às dificuldades que ocorrem na tixoconformação de ligas de alto ponto de fusão. KIRKWOOD (1996) enumera alguns problemas, mas acredita ser uma área de grande potencial de exploração. Entre algumas barreiras, podem ser citadas: a dificuldade de obtenção de temperatura uniforme por toda a peça (no caso de aços, são maus condutores de calor e a perda de calor na superfície é maior a altas temperaturas); problemas de oxidação na superfície; o emprego de moldes alternativos com baixa condutividade térmica, por exemplo, materiais cerâmicos. Porém, por serem problemas de processamento, e não inerentes a estrutura, podem ser resolvidos com pesquisa e interesse na área.

Devido a todas as vantagens anteriormente citadas, é de grande importância a viabilização da reofundição de aços, pois é um campo de grande potencial e perspectivas futuras. A produção de peças mais complexas e com melhor qualidade por tixoconformação está intimamente ligada à produção de aços reofundidos com boas e adequadas características morfológicas, tema deste trabalho.

2.2. Aços inoxidáveis

2.2.1. Classificação e propriedades

Os aços inoxidáveis podem ser classificados conforme sua microestrutura à temperatura ambiente em:

- aços inoxidáveis austeníticos
- aços inoxidáveis ferríticos
- aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam propriedades de resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade, sendo assim largamente utilizados. Em sua composição apresentam como elementos de liga basicamente cromo e níquel. A estrutura dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser, no estado bruto de fundição, totalmente austenítica, parcialmente ferrítica ou ainda ter a fase σ presente (fase

intermetálica com estrutura tetragonal e composição variável), o que leva à fragilização do aço.

Quando o aço tem baixo teor de cromo, este atua como estabilizador da austenita. No entanto, quando o teor de cromo é alto, como por exemplo 18% em peso, uma certa quantidade de níquel é necessária para se obter uma estrutura totalmente austenítica à temperatura ambiente. Quando o teor de cromo é maior que 18%, é necessária a adição de mais níquel para eliminar a ferrita, pois o cromo apresenta tendência em formar ferrita. Outros elementos de liga também podem interferir na tendência para formação de ferrita, pois podem ser elementos formadores de austenita ou ferrita. São exemplos de elementos austenitizantes: níquel, manganês, cobalto, carbono e nitrogênio. Outros favorecem a expansão do campo ferrítico: silício, alumínio, fósforo, titânio, molibdênio e cromo.

O cromo é o principal elemento de liga dos aços a lhe fornecer o caráter de resistência à corrosão e à oxidação. O aço inoxidável deve conter no mínimo 11% desse elemento. Ele é capaz de formar com o oxigênio uma película protetora que separa a superfície do metal do meio corrosivo. Esse fenômeno, chamado de “passividade”, tem sido muito estudado nos últimos 160 anos.

O fenômeno da passividade se refere à perda da reatividade química que certos metais e ligas apresentam sob particulares condições do meio. Ferro, níquel, silício, cromo, titânio e ligas contendo esses elementos apresentam esse comportamento: são casos especiais onde ocorre a formação de um filme na superfície do metal em meios fortemente ou moderadamente oxidantes. Sob condições oxidantes extremas, esses materiais podem perder suas propriedades de resistência à corrosão (FONTANA, 1986).

Os elementos de liga têm grande influência nas propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.

O carbono, em aços com cromo e níquel, contribui para a estabilização da austenita, mas quando o seu teor ultrapassa o limite de solubilidade na matriz de ferro, há formação de carbonetos com o cromo ou outros elementos presentes. Os carbonetos formados são do tipo $M_{23}C_6$ ($M=Cr, Fe$), em aços que não tenham elementos como Ti, Nb e V. Esses carbonetos

podem precipitar durante o resfriamento no estado sólido, ou em tratamentos térmicos a temperaturas elevadas. A formação de carbonetos de cromo leva ao empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes, acarretando assim a diminuição local da resistência à corrosão.

O níquel melhora a resistência à corrosão dos aços em soluções neutras de cloreto e em ácidos de baixa capacidade de oxidação, pela formação de camada de óxido protetora. Também melhora as propriedades mecânicas do material. Tem pequena influência na corrosão localizada. É forte estabilizador da austenita.

A presença do titânio, nióbio e vanádio aumenta a resistência à corrosão, pois esses elementos formam carbonetos mais estáveis que os de cromo, evitando assim a precipitação de carbonetos de cromo e a conseqüente formação de regiões isentas de cromo. Porém, os teores desses elementos devem ser controlados, pois são elementos ferritizantes.

O manganês atua como estabilizador da austenita, ajudando a reduzir os efeitos negativos da ferrita δ e da fase σ . Também diminui as atividades do carbono e do nitrogênio na austenita.

O silício diminui a resistência à corrosão localizada devido à possibilidade de formação de partículas de SiO_2 , que são atacadas preferencialmente. Tem a propriedade de desestabilizar a austenita e aumentar a atividade do carbono. O silício aumenta a resistência à corrosão em HNO_3 altamente concentrado e a resistência à oxidação. Normalmente, o silício é empregado durante a fabricação do aço como desoxidante, portanto a limpeza não adequada do banho pode ocasionar a retenção de partículas de SiO_2 e propiciar a corrosão localizada no aço.

O molibdênio aumenta a resistência à corrosão nos ácidos sulfúrico e sulfuroso a altas temperaturas e pressão e em soluções neutras de cloreto. Por outro lado, acentua a formação de ferrita δ , fase σ , fase χ e Fe_2Mo .

O cobre, quando adicionado, melhora a resistência à corrosão em certos reagentes, como ácido sulfúrico.

O nitrogênio pode substituir o níquel e em alguns aços pode ser adicionado para melhorar a dureza. Em aços cromo-níquel, o nitrogênio atua como estabilizador da austenita.

2.2.2. Fundamentos da corrosão

Corrosão pode ser definida como a deterioração do material, ou destruição, devido à sua reação com o meio. Os processos de corrosão podem ser considerados como reações de oxidação dos metais, em que o metal cede elétrons para o meio corrosivo (FONTANA, 1986).

Existe uma grande variedade de meios corrosivos aliada à grande variedade de materiais metálicos. Em um sistema material metálico-meio corrosivo, podem ocorrer diferenças de potenciais associadas com o metal, a superfície do metal e o meio corrosivo. Entre as consequências das diferenças de potenciais associadas com o metal pode-se citar o ataque preferencial dos contornos dos grãos nos metais, quando expostos a um meio corrosivo. Os grãos apresentam, nos seus contornos, átomos arranjados diferentemente da região central. Essa variação na orientação dos átomos, em grãos adjacentes, somada à presença de partículas de fases diferentes da solução sólida primária, que se formam preferencialmente na região dos contornos, torna os contornos regiões heterogêneas quando comparadas ao grão. Geralmente o contorno do grão funciona como área anódica em relação ao interior do grão que funciona como área catódica. Tratamentos térmicos ou metalúrgicos diferentes também podem levar à diferenças de potenciais entre regiões do metal, se uma parte da superfície metálica sofrer um tratamento térmico diferente das regiões adjacentes. Essa situação é típica de peças metálicas soldadas, pois o aquecimento local pode resultar na transformação de fases, gerando portanto uma diferença de potencial (GENTIL, 1987).

Existem várias formas de corrosão que, na maioria dos casos, podem ser identificadas visualmente. Segundo FONTANA (1986) podem ser classificadas em:

- uniforme
- galvânica
- em frestas
- por pites
- intergranular

- seletiva
- por erosão
- sob tensão

A corrosão uniforme é a mais comum delas. É caracterizada por uma reação química ou eletroquímica que acontece em toda a superfície do material. A corrosão galvânica ocorre quando 2 metais diferentes estão em contato e imersos em um meio corrosivo. A corrosão em frestas ocorre dentro de frestas e outras áreas protegidas em superfícies expostas a meios corrosivos. A corrosão em pites resulta em buracos por um ataque extremamente localizado. É uma das formas mais destrutivas de corrosão. A corrosão intergranular é uma corrosão localizada nos contornos de grão e áreas adjacentes. A corrosão seletiva consiste da remoção de um elemento da liga por processos corrosivos. A corrosão-erosão é a aceleração da deterioração do metal devido ao movimento entre o fluido corrosivo e o metal. A corrosão sob tensão é a que relaciona a presença de tensão interna com o meio corrosivo, levando à fratura.

Existem inúmeras variáveis que participam dos processos de corrosão, que podem ser dependentes do material metálico ou do meio corrosivo. Dentre as variáveis que dependem do material metálico, pode-se citar: composição química, presença de impurezas, tratamentos térmicos e mecânicos e condições da superfície. Quanto às variáveis dependentes do meio corrosivo, destacam-se a temperatura, o pH e o teor de oxigênio do meio.

Os aços inoxidáveis austeníticos podem sofrer vários tipos de corrosão: uniforme, por pites, intergranular, “risco de faca”, sob tensão, em frestas e por erosão. Serão abordados a seguir a corrosão por pites e intergranular, que são os tipos de maior interesse para o presente trabalho.

Corrosão por pites

As formas localizadas de corrosão são as mais prejudiciais. A corrosão por pites é uma forma de ataque localizado que resulta em buracos no material, na maioria das vezes de pequeno diâmetro. Geralmente, o pite é definido como um buraco que tem o diâmetro da superfície de tamanho igual ou menor que sua profundidade. O grau de perfuração que um pite pode causar em um equipamento pode levá-lo à ruptura, com pequena perda de massa da

estrutura. Pites são muito difíceis de serem detectados, devido ao seu pequeno tamanho e também devido ao acúmulo de produtos de corrosão que podem estar cobrindo sua superfície. Também são difíceis de serem previstos em testes de laboratório, pois em alguns casos são necessários vários meses para serem detectados em equipamentos em uso (FONTANA, 1986). A Tabela 2.1 apresenta o efeito da adição de alguns elementos em ligas de aço inoxidável na sua suscetibilidade à corrosão por pites (GREENE et al., 1959).

A corrosão por pites necessita de um período inicial grande antes da observação visual dos buracos. Porém, uma vez o pite começado, ele penetra o metal numa taxa sempre crescente. Esse tipo de corrosão é vista como intermediária entre a corrosão total e a resistência completa. A Figura 2.5 mostra um exemplo de “pitting” (GENTIL, 1982).



FIGURA 2.5 - Exemplo de corrosão por pites

FONTE - GENTIL, 1982, p.68

TABELA 2.1 - Efeito de alguns elementos de liga na resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis

Elemento	Resistência à formação de pite
Cromo	Aumenta
Níquel	Aumenta
Molibdênio	Aumenta
Silício	Diminui; aumenta quando presente com molibdênio
Titânio e nióbio	Diminui em FeCl_3 ; sem efeito em outros meios
Enxofre e selênio	Diminui
Carbono	Diminui, especialmente em aço sensibilizado
Nitrogênio	Aumenta

FONTE - GREENE et al., 1959

O ataque por pite pode ser iniciado da seguinte maneira: considere um pedaço de metal M ainda livre de pites, imerso em uma solução aerada de cloreto de sódio. Se, em um ponto particular, a taxa de dissolução do metal é maior devido à presença de alguma fissura na superfície ou qualquer outro tipo de defeito, ou mesmo variações na composição da solução, os íons cloreto migrarão para esse ponto. Esse ponto tende à uma alta taxa de dissolução, pois os íons cloreto estimulam a dissolução do metal. A formação e os estágios iniciais de crescimento do pite são altamente instáveis, pois a grande quantidade de íons cloreto e hidrogênio presentes na região podem ser arrastados, por correntes de convecção na solução.

Depois de formado o pite, seu processo de crescimento é autocatalítico, isto é, os processos de corrosão que ocorrem dentro de um pite são estimulantes e necessários para o seu crescimento contínuo. A Figura 2.6 esquematiza o processo que ocorre em um metal M quando exposto a uma solução de cloreto de sódio aerada (FONTANA, 1986). Dentro do pite, ocorre uma rápida dissolução do metal, enquanto nas superfícies adjacentes está ocorrendo a redução do oxigênio. Este processo é auto-estimulante e auto-propagador. O excesso de carga positiva na região (M^+) devido à rápida dissolução do metal, resulta na migração de íons cloreto para manutenção da eletroneutralidade. Portanto, nesse momento, dentro do pite existe uma grande concentração de MCl e de íons H^+ resultantes da hidrólise. Como os íons Cl^- e os íons H^+ estimulam a dissolução da maioria dos metais e ligas, o processo tende a acelerar com o tempo. As superfícies adjacentes ao pite estão protegidas pela redução do oxigênio que está ocorrendo simultaneamente. De um modo geral, os pites protegem catodicamente o restante da superfície do metal.

O ataque por pites em aços inoxidáveis é geralmente associado à descontinuidades locais do filme passivo. Pode ser uma inclusão ou algum tipo de defeito superficial, ou até mesmo uma quebra química local do filme. O meio químico local em que está o pite é muito mais agressivo do que o meio geral a que o metal está submetido. Isso explica porque quando a superfície de um aço inoxidável está exposta a altas taxas de escoamento de um fluido qualquer, como por exemplo no caso de tubos, a corrosão por pites é diminuída; a alta taxa de escoamento não permite a concentração de espécies corrosivas, como íons Cl^- , dentro do pite. A estabilidade do filme passivo em relação a iniciação do pite é controlada principalmente pelo teor de cromo e molibdênio presentes nos aços. Outros elementos de liga também são

importantes, pois influenciam a quantidade e o tipo de inclusões (por exemplo, sulfetos) que podem ocorrer no aço, podendo atuar como pontos de nucleação do pite. As condições da superfície e a temperatura também são fatores que influenciam na sua iniciação (DAVISON et al., 1987).

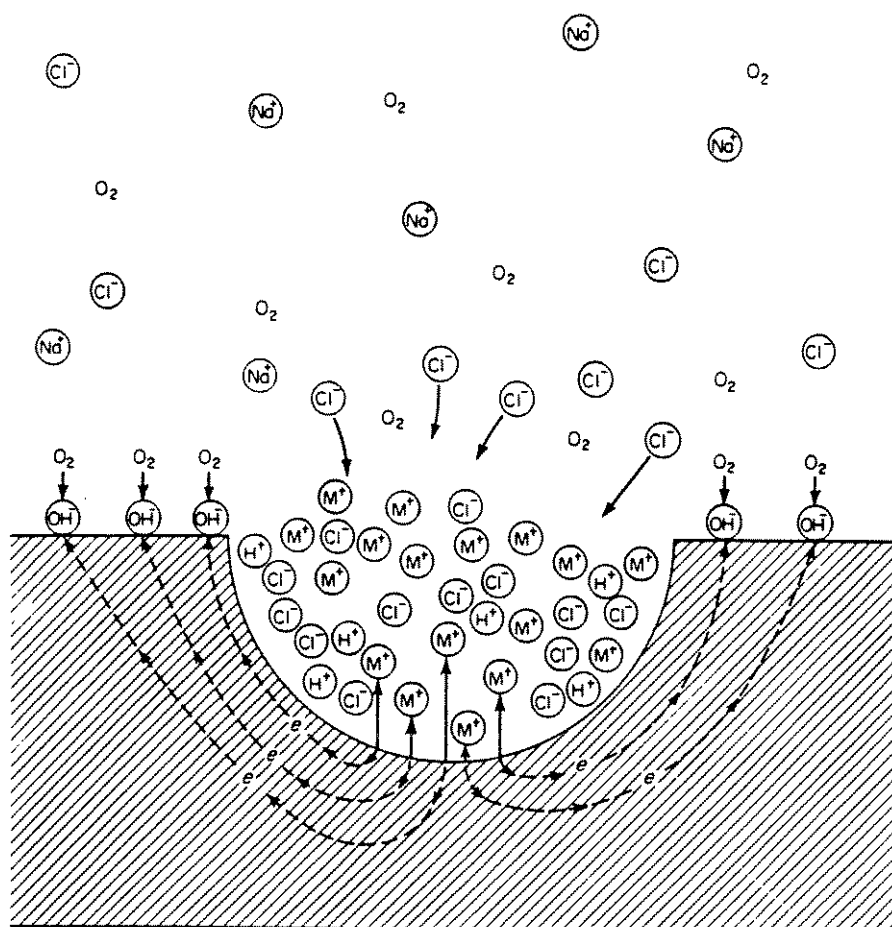


FIGURA 2.6 - Processos autocatalíticos ocorrendo em uma corrosão por pites

FONTE - FONTANA, 1986, p.67

Aços inoxidáveis austeníticos são mais suscetíveis à corrosão por pites em meios que contém Cl^- . MALIK et al. (1992) estudaram o efeito do pH, da concentração de íon cloreto e da temperatura na corrosão por pites em um aço inoxidável 316L. Observaram, através de análise metalográfica, que o número máximo de pites foi encontrado em amostras imersas em soluções com pH 4 e o número mínimo em amostras imersas em solução com pH 7. Em geral, o aumento da concentração de Cl^- e do tempo de imersão, aumentou o número e profundidade dos pites. Puderam observar também que sob agitação da solução de ataque, o

número de pites foi muito menor que em ausência de agitação. Concluíram que, em geral, baixo pH, alta concentração de íons cloreto e um meio estagnado são as condições mais suscetíveis para a iniciação e propagação de pites em um aço inoxidável tipo 316L. A Figura 2.7 mostra a relação entre profundidade de pite, concentração de cloretos e pH num período de imersão de 4 meses, obtida pelos autores.

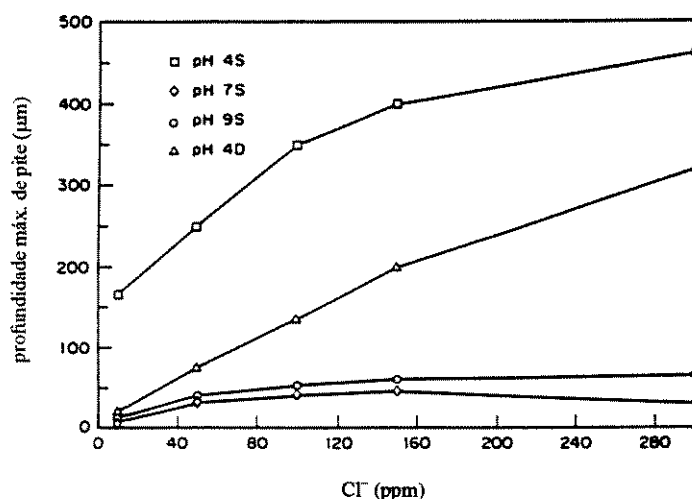


FIGURA 2.7 - Profundidade de pites vs. concentração de cloretos para o aço 316L em soluções aquosas variando o pH sob condições estáticas(S) e dinâmicas (D)

FONTE - MALIK et al., 1992

Corrosão intergranular

Materiais metálicos apresentam, em geral, contornos de grãos mais reativos do que o interior dos grãos, porém com pequena ou nenhuma consequência quando os contornos são apenas um pouco mais reativos do que a matriz. Nesse caso, quando ocorre corrosão em um material, o ataque é uniforme. Porém, sob certas condições, os contornos podem ser muito reativos, levando a um ataque localizado. Os fatores mais importantes que levam à corrosão intergranular são a presença de impurezas e enriquecimento ou empobrecimento de certos elementos de liga nos contornos dos grãos ou regiões adjacentes.

Tratamentos térmicos inadequados podem causar mudanças não desejadas na microestrutura e conseqüentes problemas na resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos. Os maiores problemas são a sensibilização (precipitação de carbonetos de cromo) e

a precipitação de fases intermetálicas, tais como as fases σ , χ e η (Laves). A sensitização, ou precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, ocorre em aços austeníticos quando aquecidos por certo período de tempo na faixa de 425-870°C. Os fatores determinantes do grau de precipitação são o tempo e a temperatura. Quando carbonetos de cromo precipitam nos contornos dos grãos, ocorre empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes, e essa região empobrecida é corroída, pois não contém resistência à corrosão suficiente para resistir em certos meios. Na faixa de temperatura indicada, Cr_{23}C_6 é insolúvel e precipita fora da solução sólida quando o teor de C é aproximadamente 0,02% ou maior. O aço inoxidável 18-8, tipo 304, usualmente contém de 0,06% a 0,08% de carbono, portanto o excesso de carbono está disponível para combinar com o cromo e precipitar. A Figura 2.8. ilustra uma representação esquemática do aço tipo 304 sensitizado (FONTANA, 1986). A sensitização também diminui a resistência à corrosão por pites, em frestas e sob tensão.

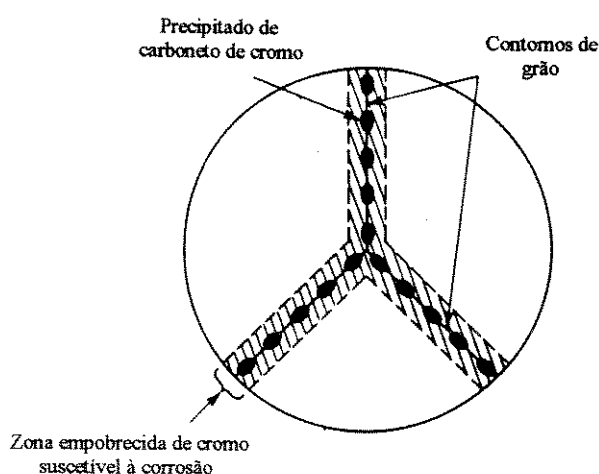


FIGURA 2.8 - Esquema representativo de um contorno de grão num aço tipo 304 sensitizado
 FONTE - FONTANA, 1986, p.75

Curvas do tipo sensitização-tempo-temperatura são utilizadas para evitar a sensitização de aços quando tratados termicamente. Essas curvas também mostram o efeito da quantidade de carbono sobre a sensitização. As curvas mostradas na Figura 2.9 mostram os tempos necessários para precipitação de carbonetos de cromo em um aço inoxidável tipo 304 com várias quantidades de carbono. Os carbonetos precipitam na área à direita das curvas (DAVISON et al., 1987).

A precipitação da fase σ e outras fases intermetálicas também aumenta a suscetibilidade à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos. A fase σ é uma fase rica em cromo e molibdênio, que quando formada empobrece a matriz nesses elementos, tornando assim os aços mais suscetíveis à corrosão intergranular, por pites e em frestas. O mesmo acontece com as fases χ e η . Geralmente, isto ocorre em aços inoxidáveis com alto teor de cromo e molibdênio. A fase σ pode ocorrer à uma faixa de temperatura entre 540 e 900°C.

Segundo PADILHA & GUEDES (1994) existem 5 teorias que explicam a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos:

- empobrecimento de elementos, principalmente Cr, nas regiões adjacentes aos contornos de grão;
- formação de alguns constituintes que podem ser removidos em determinados meios;
- contorno de grão enriquecido de elementos de liga que produzem dissolução anódica;
- altas tensões criadas nos contornos dos grãos durante a precipitação de fases em excesso;
- formação local de células e o carboneto atuando como catodo, devido à sua maior estabilidade química.

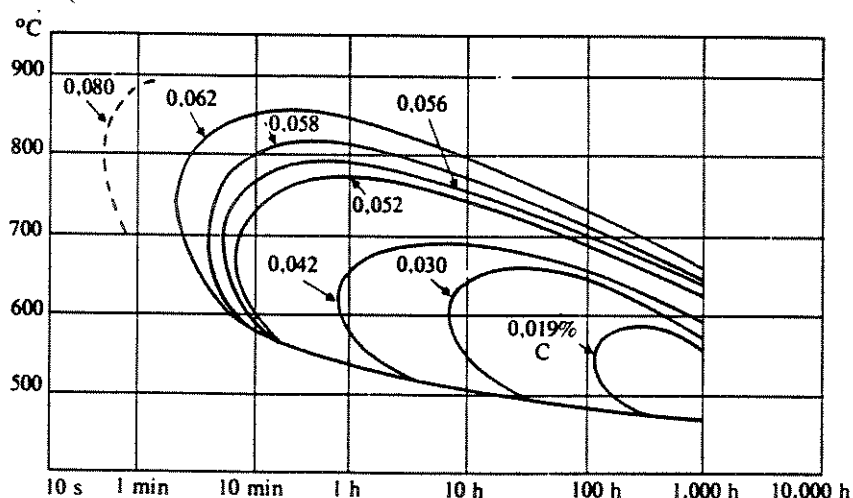


FIGURA 2.9 - Curvas de sensitação para o aço inoxidável tipo 304 em uma mistura de CuSO_4 e H_2SO_4 contendo cobre livre

FONTE - DAVISON et al., 1987, p.551

A corrosão intergranular dos aços inoxidáveis pode ser eliminada ou minimizada pelo emprego de um tratamento térmico adequado; adição de elementos formadores de carbonetos, por exemplo Nb, Ti ou Ta (aços estabilizados); diminuição do teor de carbono.

Os tratamentos térmicos consistem no aquecimento do aço a 1050-1100°C, seguido por resfriamento rápido em água. Os carbonetos precipitados são dissolvidos a essa temperatura, o carbono fica em solução sólida e o cromo distribuído homogeneamente. O resfriamento rápido é muito importante, pois não permite a formação dos carbonetos. A adição de elementos estabilizantes é usada em aços inoxidáveis, pois eles apresentam maior afinidade pelo carbono do que o cromo. A diminuição do teor de C diminui a tendência à precipitação de carbonetos (GENTIL, 1987).

A Tabela 2.2 lista meios corrosivos que podem induzir ao ataque intergranular em aços inoxidáveis austeníticos (FONTANA, 1986; PADILHA & GUEDES, 1994).

O comportamento de um aço inoxidável quanto à corrosão, determina sua aplicação. A possibilidade de conformação de aços inoxidáveis a partir de matéria-prima reofundida pode representar, como dito anteriormente, toda uma nova gama de produtos e processos à disposição na área de manufatura, no entanto, as vantagens apresentadas pela tixoconformação devem vir acompanhados do não comprometimento das características fundamentais destes materiais, quais sejam, seu comportamento de resistência à corrosão.

No campo da reofundição, nenhuma atenção foi dada até o momento no sentido de analisar o efeito do tratamento para a globularização da estrutura e obtenção de pastas reofundidas, no comportamento à corrosão do material. Esta análise é, portanto, fundamental para o desenvolvimento da tecnologia da reofundição para estes tipos de ligas.

TABELA 2.2 - Meios corrosivos em que já foi observada a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos

Ácido acético	Ácido sulfuroso
Ácido salicílico	Água + Amido + Dióxido de enxofre
Ácido cianídrico	Água + Sulfato de alumínio
Ácido cianídrico + Dióxido de Enxofre	Água do mar
Ácido cianídrico + Sulfato férrico	Bissulfato de sódio
Ácido crômico	Cloreto de cromo
Ácido fórmico	Cloreto férrico
Ácido fosfórico	Dióxido de enxofre úmido
Ácido ftálico	Fenol + Ácido naftênico
Ácidos graxos	Hidróxido de sódio + Sulfito de sódio
Ácido láctico	Hipoclorito de sódio
Ácido láctico + Ácido nítrico	Névoa Salina
Ácido maleico	Nitrato de amônia
Ácido nítrico	Nitrato de cálcio
Ácido nítrico + Ácido clorídrico	Nitrato de prata + Ácido acético
Ácido nítrico + Ácido fluorídrico	Petróleo
Ácido oxálico	Solução de sulfito
Ácido sulfâmico	Suco de beterraba
Ácido sulfúrico + Ácido acético	Sulfato de amônia
Ácido sulfúrico + Sulfato de cobre	Sulfato de amônia + Ácido sulfúrico
Ácido sulfúrico + Sulfato ferroso	Sulfato de cobre
Ácido sulfúrico + metanol	Sulfato férrico
Ácido sulfúrico + Ácido nítrico	Sulfito para digestão ácida (Bissulfito de cálcio + Dióxido de enxofre)

FONTE - PADILHA & GUEDES, 1994, p. 155

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1. Matéria-prima

Para a realização deste trabalho, foi utilizado o aço inoxidável comercial AISI 304, obtido no mercado na condição laminado e trefilado.

A escolha do aço inoxidável 304 se deveu a sua grande gama de aplicações. Os aços inoxidáveis austeníticos, como é o caso do 304, apresentam elevada resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente e soldabilidade, entre outras propriedades que os tornam de grande interesse comercial. A estrutura austenítica apresenta alta resistência à fluência e tenacidade, particularmente acima de 595°C. O aço inoxidável 304 é largamente utilizado industrialmente, na produção de componentes e artigo diversos, como árvores de manivelas de motores, anéis coletores, equipamentos para processamento e armazenamento de alimentos e equipamentos químicos.

3.1.1. Composição química

A análise química do aço utilizado no trabalho foi feita por espectrometria de fluorescência de raios X no Laboratório do Centro de Tecnologia da UNICAMP. A composição química obtida é apresentada na Tabela 3.1.

A especificação da norma AISI (American Iron and Steel Institute) para aços inoxidáveis austeníticos é apresentada na Tabela 3.2 para o aço 304. Observando-se as 2 tabelas, conclui-se que o aço estudado está dentro das especificações da norma AISI.

TABELA 3.1 - Composição química do aço inoxidável tipo 304 utilizado

%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni
0,08	1,89	0,55	0,035	0,009	18,36	8,74

TABELA 3.2 - Principais elementos de liga do aço 304 segundo a norma AISI

%C (máx)	%Mn (máx)	%Si (máx)	%Cr	%Ni
0,08	2,0	1,0	18,0 - 20,0	8,0 - 10,5

3.1.2. Diagrama de fases

O diagrama de equilíbrio de fases em ligas contendo 18% Cr, 8% Ni, e quantidades de C variando de 0 a 1%, é apresentado na Figura 3.1.

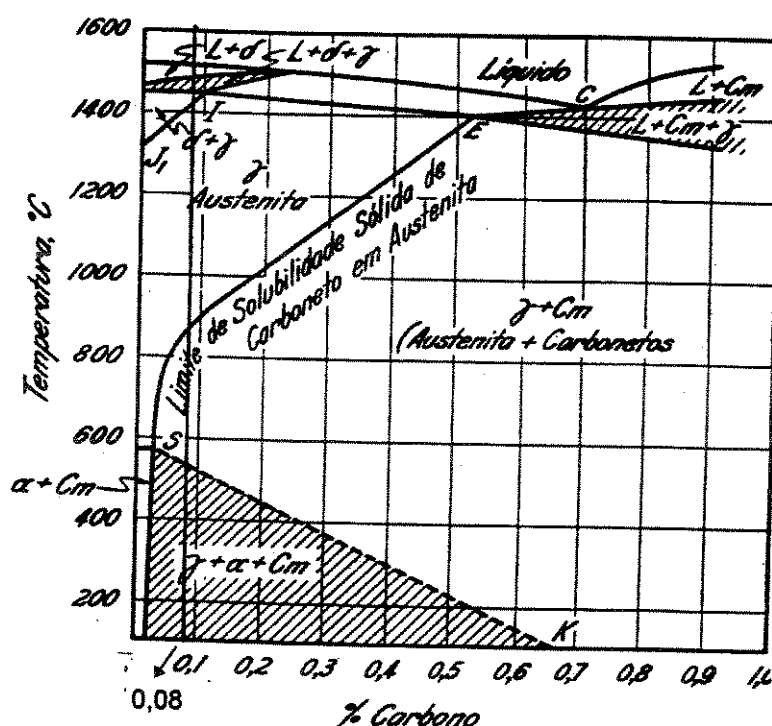


FIGURA 3.1 - Diagrama parcial de fases para o aço 18%Cr-8%Ni para quantidades de C entre 0 e 1%

FONTE - THUM, 1935

Pode-se observar pelo diagrama de fases que, sob condições de equilíbrio, a estrutura do aço utilizado é constituída, à temperatura ambiente, de austenita, ferrita e carbonetos. Porém,

em condições práticas de resfriamento, o aço pode apresentar uma estrutura apenas parcialmente ferrítica e carbonetos. Altas taxas de resfriamento podem produzir estruturas constituídas apenas de austenita à temperatura ambiente.

Com base no diagrama apresentado, pode-se prever as transformações de fases que ocorrem durante o aquecimento ou resfriamento do aço 304. As fases presentes em função da temperatura são resumidas a seguir, para o aço utilizado, com teor de carbono igual a 0,08%.

No aquecimento em condições de equilíbrio, o aço apresenta da temperatura ambiente até aproximadamente 530°C, sua estrutura formada por austenita (γ), ferrita (α) e carbonetos. A partir dessa temperatura, não se observa mais a presença da fase ferrita (α), havendo então somente austenita (γ) e carbonetos. Quando se atinge temperatura de cerca de 870°C, os carbonetos se dissolvem na matriz austenítica e a estrutura é constituída somente por austenita (γ), permanecendo assim até a temperatura de cerca de 1420°C, onde há o surgimento da fase ferrita (δ) estável a altas temperaturas. Com um pequeno aumento de temperatura, a partir de cerca de 1445°C, ocorre a formação da fase líquida, e tem-se a partir daí a coexistência das três fases: austenita (γ), ferrita (δ) e líquido (L). A partir de cerca de 1485°C, ocorre a fusão da austenita (γ), de modo a permanecer somente líquido (L) + ferrita (δ) até 1515°C. Acima de 1515°C, a liga é totalmente líquida.

3.1.3. Análise térmica diferencial

Na reofundição, é de fundamental importância o conhecimento das temperaturas *solidus* e *liquidus* da liga que se trabalha, pois elas delimitam a faixa de temperaturas de coexistência das fases sólida e líquida, isto é, a faixa de produção de pastas reofundidas. Dentro dessa faixa, as frações líquida e sólida presentes na pasta reofundida, as quais determinam suas propriedades de escoamento e o seu campo de aplicação, seja por conformação mecânica (altas frações sólidas) ou por fundição (elevadas frações líquidas), podem ser estimadas utilizando a regra da alavanca ou a equação de Scheil.

Para a obtenção das temperaturas *solidus* e *liquidus* da liga utilizada no trabalho, foi feita análise térmica diferencial no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de

Engenharia Mecânica da UNICAMP. No aquecimento da amostra foi utilizada uma taxa de 5,0 K/min, com a temperatura variando de 700 a 1500°C. No resfriamento, foi utilizada a mesma taxa, com o início a 1500°C e final do resfriamento controlado a 500°C. Foi obtido valor de $T_L=1448,1^{\circ}\text{C}$ e $T_S=1431,4^{\circ}\text{C}$.

3.2. Planejamento experimental

O planejamento experimental tem como objetivo determinar o número de corpos de prova significativamente representativos, de modo que os resultados obtidos estejam dentro de limites de confiabilidade pré-estabelecidos. A Figura 3.2 apresenta um fluxograma que resume as etapas seguidas para a análise estatística.

Antes de dar seguimento ao planejamento experimental foi necessário saber exatamente o que se deseja estudar, como obter os dados e uma estimativa da quantidade de corpos de prova a serem analisados. Observa-se no fluxograma que a etapa inicial corresponde ao reconhecimento e definição do problema, o qual depende em grande parte da experiência já adquirida no estudo de processos semelhantes.

Em etapa posterior, vem a escolha das variáveis de influência (VI) e das faixas de valores em que essas variáveis serão avaliadas, definindo-se o nível específico (valor) a ser empregado em cada ensaio. Para este trabalho as variáveis de influência foram o tempo e a temperatura.

Definidas as VI procede-se a escolha da variável de resposta (VR), as quais devem ser mensuráveis, controláveis e objetivas para a análise dos resultados. As VR correspondem aos resultados obtidos nas medidas de diâmetro de grão, fração líquida e taxa de corrosão. Em sequência, estabelece-se uma precisão nos resultados do experimento, que foi de $\pm 10\%$, e também o grau de confiança que foi estabelecido em 95%.

A seguir, escolhe-se um tamanho de amostra (n) para cada ensaio. Este valor, a princípio foi selecionado a partir de bibliografias consultadas onde realizam-se ensaios semelhantes, constituindo este “ n ” um número que será posteriormente comparado com outro (n_c) devidamente calculado a partir de resultados experimentais.

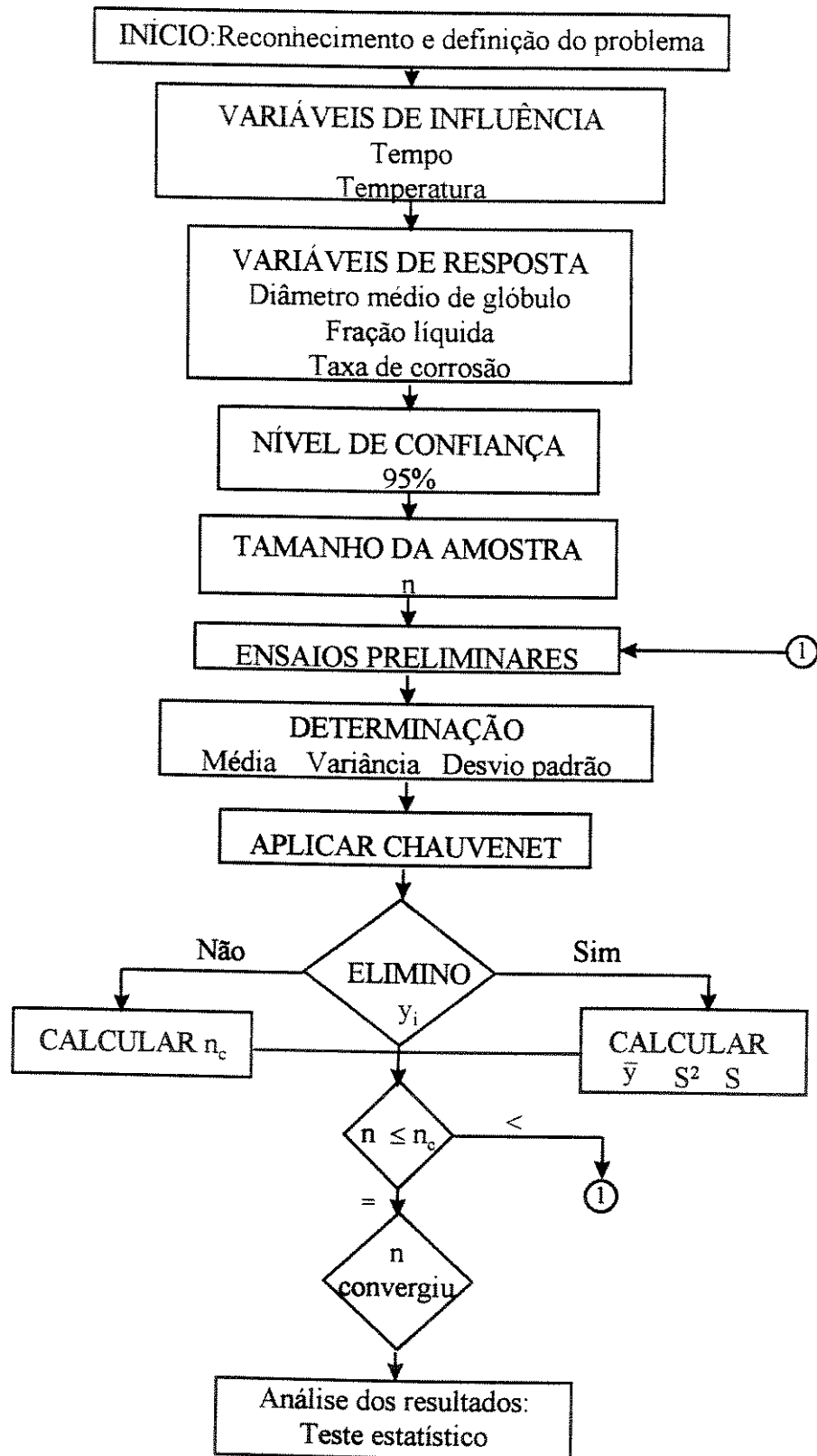


FIGURA 3.2 - Fluxograma das etapas envolvidas no planejamento experimental

Ensaia-se, então, n corpos de prova e determina-se com os resultados dos ensaios a média das medições, sua variância e desvio padrão. Se existir algum resultado de uma ou mais réplicas que podem ser questionáveis do resto dos valores e se deseja saber se pertence ou não às séries de resultados, aplica-se então o procedimento de *Chauvenet* para rejeitar ou manter estes resultados na análise das amostras. Tal procedimento consiste no cálculo da razão de desvio-padrão, DR:

$$DR = \frac{|y_i - \bar{y}|}{S} \quad (\text{eq.3.1})$$

y_i = componente dos resultados das amostras

$\bar{y}$ = média resultante dos componentes da amostra

S = desvio padrão

O componente dos resultados y_i será rejeitado se $DR > DR_0$ e mantido se $DR \leq DR_0$, sendo que DR_0 é uma razão padrão obtida na tabela de *Chauvenet*.

Para o cálculo de n_c no caso de amostras pequenas, menores que 20, utiliza-se a distribuição *t de Student*, que tem a seguinte relação:

$$n_c = \left(t \frac{S}{\delta} \right)^2 \quad (\text{eq.3.2})$$

t = *t de Student* (tabela)

S = desvio-padrão

δ = intervalo de confiança = precisão $\times$ média

n_c = número de réplicas

Com o valor de n_c calculado, compara-se com o n dado inicialmente devido a experiências anteriores. Se n for igual, então convergiu, portanto o número de réplicas é suficiente. Para o caso de $n \leq n_c$, então repetem-se os ensaios preliminares com outro n.

O teste estatístico que foi utilizado para a análise dos resultados, é uma técnica muito útil para a análise de dados provenientes de ensaios experimentais. Consiste na verificação das médias de duas amostras, utilizando uma distribuição t . As equações utilizadas são (MILLER et al., 1977):

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (\text{eq.3.3})$$

$$t_0 = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (\text{eq.3.4})$$

onde:

$\bar{y}_1$ e $\bar{y}_2$ = médias das duas amostras

n_1 e n_2 = tamanho das duas amostras

S_1^2 e S_2^2 = variância das duas amostras

S_p^2 = estimativa das variâncias das populações

Compara-se, então, t_0 com o valor da distribuição t (tabela) com $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade. O teste verifica se as médias são iguais ou diferentes, mas também é possível verificar se $\mu_1 < \mu_2$ ou se $\mu_1 > \mu_2$. No primeiro caso, $\mu_1 < \mu_2$ é verdadeiro quando $t_0 < -t_{\alpha, n_1 + n_2 - 2}$. No outro caso, tem-se $\mu_1 > \mu_2$ quando $t_0 > t_{\alpha, n_1 + n_2 - 2}$.

Os resultados das análises são apresentados no Capítulo 4 juntamente com as discussões.

3.3. Preparo de amostras para reofundição

O aço foi adquirido em barras com diâmetro nominal de 25,4 mm. As barras foram torneadas até atingirem o diâmetro de 15,0 mm. Após a usinagem, as barras foram cortadas na seção transversal, com uma serra de disco numa máquina tipo “cut-off”, para a produção de cilindros com alturas de $13,0 \pm 1,0$ mm. Foram assim obtidas amostras cilíndricas de diâmetro 15,0 e altura $13,0 \pm 1,0$ mm para os testes de reofundição.

3.4. Testes de reofundição

3.4.1. Condições de reofundição analisadas

Para a análise da viabilidade de obtenção de estruturas reofundidas do aço 304, amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a temperaturas superiores a *solidus*, para promoção de globularização da estrutura por fusão parcial controlada.

Diferentes condições de tratamento foram utilizadas; foram variados os parâmetros temperatura e tempo de tratamento, de acordo com a Tabela 3.3, onde são apresentadas todas as condições estudadas.

As temperaturas foram escolhidas dentro da faixa estabelecida pela análise térmica diferencial. Estas temperaturas correspondem, respectivamente para 1434, 1438, 1442 e 1446°C, aproximadamente às frações líquidas de 0,15; 0,40; 0,60 e 0,90, estimadas pela regra da proporcionalidade (regra da alavanca), assumindo uma variação linear da fração líquida com a variação da temperatura no interior da faixa de solidificação. Não foi possível a utilização da equação de Scheil para a previsão da fração líquida dada a complexidade da composição da liga.

TABELA 3.3 - Resumo das condições de ensaio preliminares para reofundição

T (°C)	1432	1434	1436	1438	1442	1446
t (min)	5	5	5	5	5	5
	10	10	10	10	10	-
	20	20	20	20	20	-
	25	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	-	-

Os tempos de tratamento foram escolhidos com base em outros trabalhos com aços reofundidos por fusão parcial controlada: CAU (1992) obteve aços ferramenta M2 reofundidos por fusão parcial controlada em tempos tão curtos quanto 5 minutos.

Foi estimado o tempo necessário para aquecimento das amostras, da temperatura ambiente à temperatura de tratamento. Para tanto, foram feitos cálculos considerando dois modos principais de transferência de calor: convecção e radiação, mostrados a seguir.

A distribuição uniforme de temperaturas dentro da amostra em qualquer instante do aquecimento, depende do número de Biot, o qual é dado por

$$Bi = \frac{hL_c}{k} \quad (\text{eq. 3.5})$$

onde

$$L_c = \frac{V}{A_s} \quad V = \text{volume do sólido}$$

A_s = área superficial

h = coeficiente de transferência convectiva de calor, $\text{W/m}^2\text{K}$

L_c = comprimento característico da amostra, m

k = condutividade térmica da peça, W/mK

Se Biot $< 0,1$, pode-se admitir que a resistência à condução dentro do sólido será muito menor que a resistência à convecção através da camada limite do fluido.

Para o aço estudado, na condição inicial, tem-se os seguintes valores (HOLMAN, 1983):

$$T_{\text{peça}} = 25^\circ\text{C} + 273 = 298\text{K}$$

$$T_{\text{forno}} = 1707\text{K}$$

$$h = 44,70 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$L_c = 2,37 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$k = 16,3 \text{ W/mK}$$

$Bi = 6,5 \times 10^{-3} < 0,1$, portanto considera-se que a distribuição de temperaturas dentro da peça é uniforme, não havendo gradiente de temperaturas.

A taxa de transferência de calor para a peça é dada pela equação a seguir, com o primeiro termo equivalente à radiação e o segundo à convecção (BEJAN, 1993):

$$\frac{dq}{dt} = eAS(T_0^4 - T_s^4) + hA(T_0 - T_s) \quad (\text{eq. 3.6})$$

onde:

h = coeficiente de transferência de calor ($\text{W/m}^2\text{K}$)

A = área exposta da superfície da amostra (m^2)

T_0 = temperatura do forno (K)

T_s = temperatura da superfície da amostra (K)

e = emissividade da peça

S = constante de Stefan-Boltzmann ($\text{W/m}^2\text{K}^4$)

O coeficiente de transferência de calor h pode ser calculado segundo a equação

$$h = \frac{\text{Nu} \times k}{L} \quad (\text{eq. 3.7})$$

onde:

Nu = número de Nusselt

k = condutividade térmica do ar (W/mK)

L = tamanho característico da amostra, m

Para a transferência de calor na parede vertical da peça, usam-se as equações:

$$\text{Nu}_v = 0,68 + \frac{0,67\text{Ra}_v^{1/4}}{\left[1 + \left(0,492/\text{Pr}\right)^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (\text{eq. 3.8})$$

$$\text{Ra}_v = \frac{g\beta\Delta TH^3}{\alpha\nu} \quad (\text{eq. 3.9})$$

onde:

Ra_v = número de Rayleigh

Pr = número de Prandtl

g = aceleração gravitacional (m/s^2)

β = coeficiente de expansão volumétrica (K^{-1})

ΔT = diferença de temperatura entre a amostra e o forno (K)

H = altura da amostra (m)

α = difusividade térmica (m^2/s)

ν = viscosidade cinemática (m^2/s)

Para a transferência de calor na parede superior horizontal (foi considerada apenas uma, pois a parede inferior estava isolada), usam-se as equações:

$$Nu_h = 0,27Ra_h^{1/4} \tag{eq. 3.10}$$

$$Ra_h = \frac{g\beta\Delta T\left(\frac{D}{4}\right)^3}{\alpha\nu} \tag{eq.3.11}$$

onde:

D= diâmetro da amostra (m)

Utilizando as equações acima e valores tabelados de propriedades físicas do aço utilizado, pôde-se calcular o tempo de aquecimento da amostra até as temperaturas de tratamento utilizadas. Para cálculo, foi utilizado programa Mathematica®, segundo rotina apresentada no Apêndice. Os resultados são apresentados na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 - Valores de tempos de aquecimento das amostras utilizadas, da temperatura ambiente até a temperatura de tratamento para reofundição

Temperatura (°C)						
Tempo (s)	1432	1434	1436	1438	1442	1446
	320,4	319,4	318,3	322	320	317,8

Pelos resultados obtidos, tempos da ordem de 5 minutos são necessários para o aquecimento das amostras até a temperatura de tratamento, para todas as temperaturas analisadas.

3.4.2. Equipamentos utilizados

Para os tratamentos de reofundição foi necessária a construção de um forno de elemento resistivo para elevadas temperaturas equipado com sistema de controle de temperaturas com microprocessador específico, dada a precisão desejada.

O forno construído é composto basicamente por um corpo cilíndrico de material refratário envolto por uma carcaça de aço, isolada por manta de fibra cerâmica. Esse corpo possui diâmetro de 210 mm, espessura 76 mm e comprimento 250 mm, com a câmara interna também cilíndrica. A câmara consiste de um tubo de mulita com diâmetro externo de 33 mm, espessura 3 mm e comprimento 400 mm. Os elementos aquecedores utilizados foram de carbeto de silício. A Figura 3.3 apresenta esquema ilustrativo do forno construído.

Para a construção do forno foram feitos cálculos de perda de calor e potência necessária para a obtenção das temperaturas desejadas. Para tanto, foram utilizadas as equações apresentadas a seguir.

$$P = U \times i = 100 \times 12 = 1200W \quad (\text{eq.3.12})$$

onde:

P = potência dissipada (W)

U = voltagem (V)

i = corrente (A)

Esse valor de potência foi conseguido com 2 elementos de carbeto de silício tipo Global. A voltagem foi controlada com um variador de tensão e ao circuito foram incorporados um voltímetro e um amperímetro para controle.

Para o cálculo da perda de calor foram consideradas as perdas no sentido radial e no sentido do comprimento do cilindro de material refratário. Para o fluxo de calor em paredes cilíndricas compostas, a equação utilizada foi:

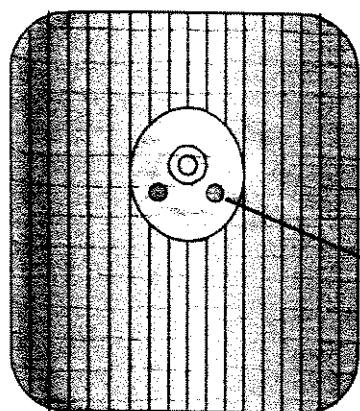
$$q = \frac{2\pi L(T_1 - T_a)}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)/k_A + \ln\left(\frac{r_a}{r_2}\right)/k_B} \quad (\text{eq.3.13})$$

onde:

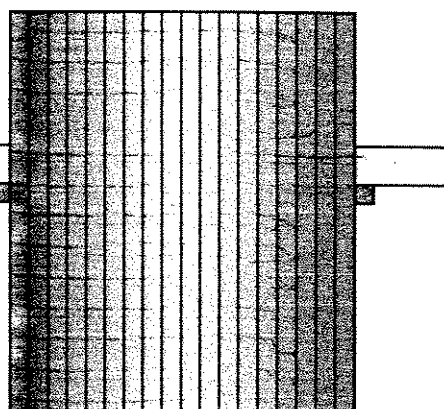
q = fluxo de calor, W;

L = 0,25m, comprimento do cilindro refratário;

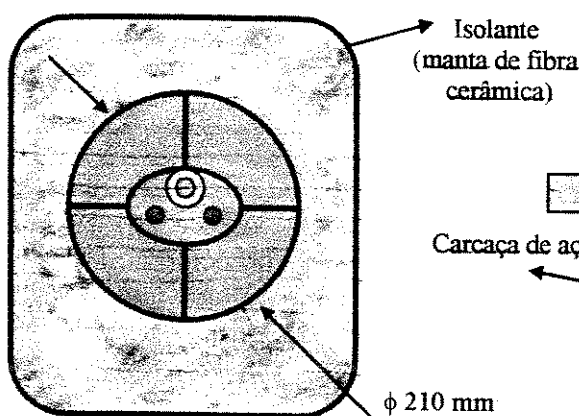
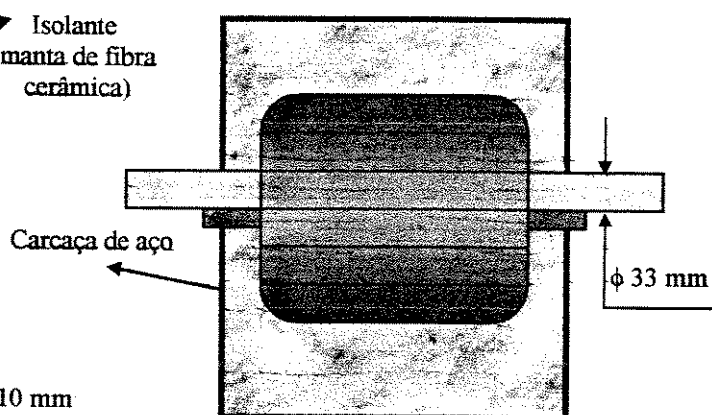
Vista Frontal (sem corte)



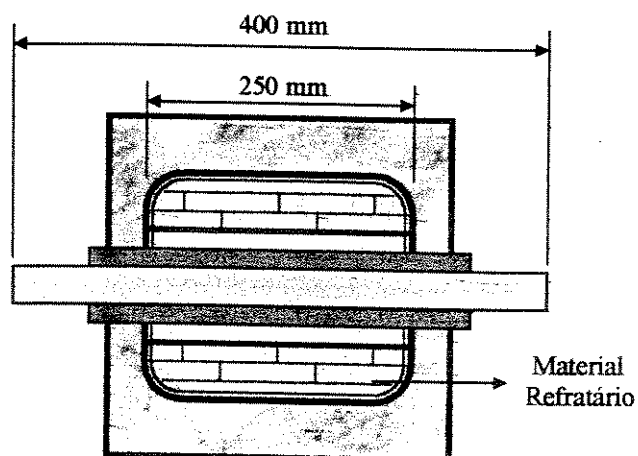
Vista Lateral (sem corte)



Tubo de Mulita
Elemento Aquecedor
(carbeto de silício)

Vista Frontal
(parte externa em corte)Vista Lateral
(parte externa em corte)

Vista Superior (parte externa e carcaça de aço em corte)



Termopar
(a ser inserido no tubo)

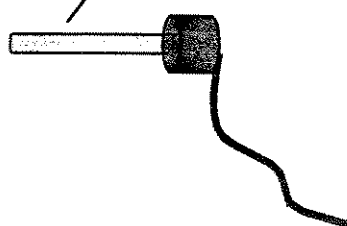


FIGURA 3.4 - Esquema ilustrativo do forno construído para tratamento de reofundição

$T_1 = 1450^\circ\text{C}$, temperatura da câmara;

$T_a = 40^\circ\text{C}$, temperatura ambiente;

$r_2 = 0,105\text{m}$, raio externo do cilindro refratário;

$r_1 = 0,067\text{m}$, raio interno do cilindro refratário;

$r_a = 0,305\text{m}$, raio externo da manta cerâmica;

$k_A = 1,20 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, condutividade térmica do refratário;

$k_B = 0,15 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, condutividade térmica da manta cerâmica

Os valores de condutividade térmica do refratário e da manta cerâmica foram obtidos em catálogos do fabricante, respectivamente, Refibra Refratários Ltda. e Morganite Isolantes Térmicos Ltda.

Para a perda de calor no sentido do comprimento do cilindro, considerou-se a equação:

$$q = \frac{T_1 - T_a}{\frac{\Delta x_1}{k_A \times A} + \frac{\Delta x_2}{k_B \times A}} \quad (\text{eq.3.14})$$

onde:

$\Delta x_1 = 0,03\text{m}$, espessura do refratário;

$\Delta x_2 = 0,05\text{m}$, espessura da manta;

$A = 0,0071\text{m}^2$, área da superfície

Substituindo os valores nas equações acima, obtém-se:

$$q = \frac{2\pi \times 0,25 \times (1450 - 40)}{\frac{\ln\left(\frac{0,105}{0,067}\right)}{1,20} + \frac{\ln\left(\frac{0,305}{0,105}\right)}{0,15}} = 295,965 \text{ W} \quad (\text{eq.3.15})$$

$$q = \frac{1450 - 40}{\frac{0,03}{1,2 \times 0,0071} + \frac{0,05}{0,15 \times 0,0071}} = 17,462 \text{ W} \quad (\text{eq.3.16})$$

$$q_{\text{total}} = 295,965 + 2 \times 17,462 = 330,889 \text{ W}$$

O controlador de temperatura utilizado foi um controlador microprocessado digital tipo E5BX da marca Omron, com precisão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, que controla a temperatura por PID. Após construção, o forno foi testado nas temperaturas de tratamento a serem utilizadas. O diagrama elétrico do forno pode ser visto na Figura 3.4.

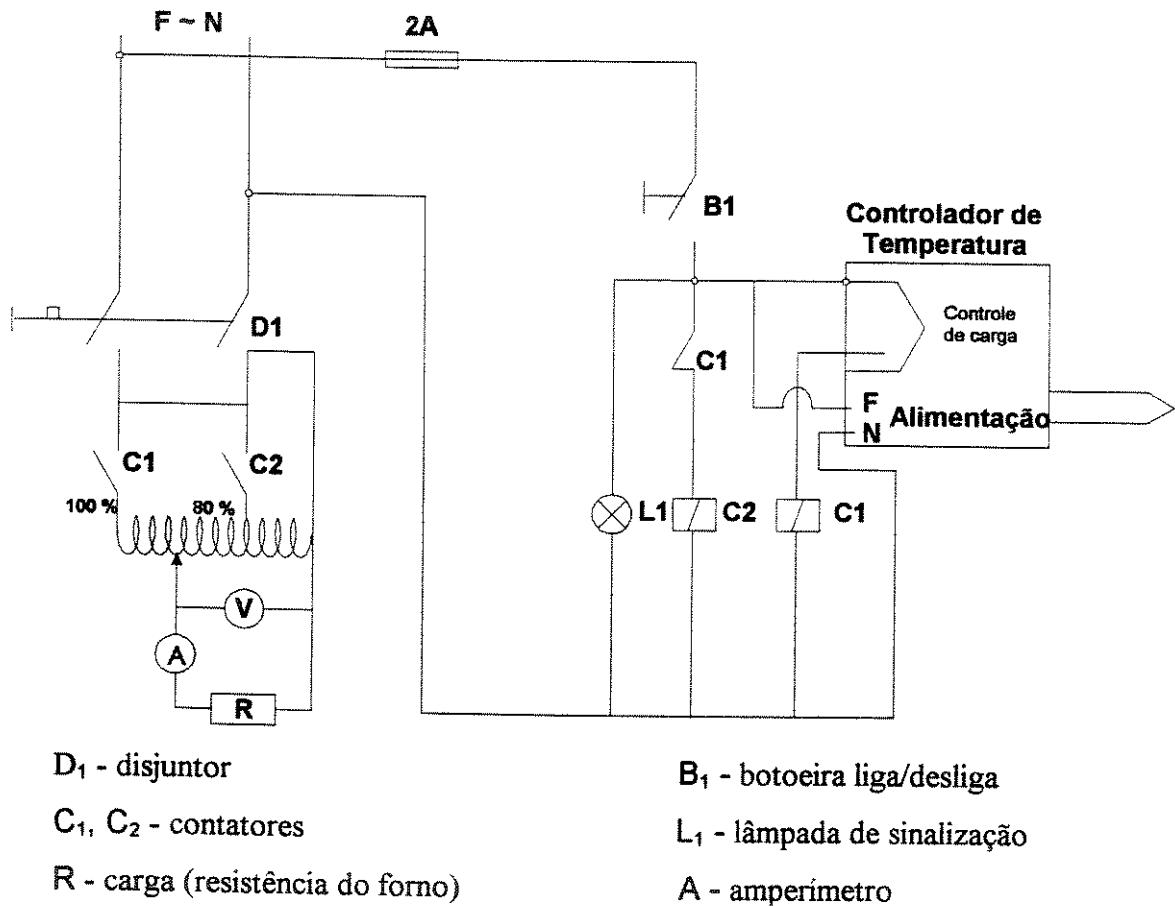


FIGURA 3.4 - Esquema elétrico do forno construído

3.4.3. Procedimento experimental para reofundição

As amostras preparadas para reofundição foram inseridas no forno já pré-aquecido à temperatura de tratamento adequada. As amostras foram mantidas pelo tempo pré-determinado, contado a partir do momento em que eram inseridas.

Durante todo o procedimento, a temperatura foi monitorada com auxílio de termopar Pt/PtRh do tipo S posicionado no centro da câmara do forno, junto à amostra. Foi tratada uma amostra por vez para se evitar diferenças de temperatura de tratamento devido a diferenças de

posicionamento do material na câmara do forno, que apresenta gradientes térmicos em seu interior.

Durante tratamento, atmosfera inerte de Ar (vazão 6l/min) foi utilizada para evitar oxidação das amostras. Findo o tempo de tratamento isotérmico, as amostras foram resfriadas em água à temperatura ambiente.

Foram inicialmente realizados 2 ensaios em cada condição, sendo que em 9 condições ($T=1434, 1438$ e 1442°C , $t=5, 10$ e 20 min), o ensaio foi repetido mais 3 vezes para segurança de análise, totalizando 5 ensaios para cada condição onde se obteve amostras com integridade suficiente para análise metalográfica, como previsto no planejamento experimental.

3.5. Ensaios de corrosão

As amostras laminadas originais e as amostras reofundidas por fusão parcial em temperaturas acima da *solidus* foram submetidas a ensaio de corrosão. Para este ensaio foi utilizada a norma ASTM A262 que apresenta práticas para verificação da suscetibilidade ao ataque intergranular em aços inoxidáveis austeníticos.

Foi escolhido teste de suscetibilidade à corrosão intergranular devido à expectativa de redistribuição de elementos de liga que pode ocorrer durante a reofundição, levando ao acúmulo ou falta de cromo nos contornos de glóbulos, acarretando no seu empobrecimento ou enriquecimento em regiões adjacentes, podendo levar a um tipo de corrosão localizada, a corrosão intergranular.

A norma estabelece um pré-teste que identifica as amostras, através da análise microestrutural, com relação à suscetibilidade ao ataque intergranular. As amostras que apresentarem corrosão acentuada no pré-teste devem ser submetidas ao teste definitivo, realizado com ácido quente, para que a corrosão seja caracterizada por perda de massa.

Todas as amostras reofundidas e amostras do aço no estado laminado e trefilado foram preparadas para o ensaio de corrosão. As amostras foram lixadas em lixas 220, 320, 400, 600 e

1200. Em seguida, foram polidas com pasta de diamante na granulometria de 6 e 1 μm e submetidas ao pré-teste de corrosão. Este foi feito por ataque eletrolítico em uma solução de ácido oxálico a 10%, por 1,5 minutos, utilizando corrente de 1,0 A/cm².

Todas as amostras pré-atacadas, tanto reofundidas como sem tratamento, apresentaram microestruturas aceitáveis, isto é, não apresentaram ataque intergranular rápido, porém foram atacadas em ácido quente para melhor comparação e avaliação dos diferentes comportamentos à corrosão que podem ocorrer devido ao tratamento térmico para a reofundição.

As amostras reofundidas de melhor qualidade e as amostras laminadas e trefiladas foram pesadas em balança semi-analítica, com precisão de 0,001g, e em seguida submersas em uma solução composta por ácido sulfúrico 50%-sulfato férrico, fervente (T=180°C), onde permaneceram por um período de 48 horas.

Após ensaio, as amostras foram lavadas, secas e novamente pesadas. Em seguida foram observadas em microscópio ótico para se avaliar os locais e tipos de corrosão que ocorreram. Foram determinadas as taxas de corrosão através da perda de peso das amostras.

As taxas de corrosão foram calculadas em milímetros de penetração por mês, da seguinte maneira (ASTM A 262):

$$\text{mmpm} = (7290 * W) / (A * t * d) \quad (\text{eq.3.17})$$

t = tempo de exposição, h
A = área, cm²
W = perda de peso, g
d = densidade, g/cm³

No caso de aços cromo-níquel, d = 7,9 g/cm³

3.6. Análise metalográfica

As amostras submetidas à reofundição foram analisadas quanto à sua microestrutura antes e após a reofundição e também após ensaios de corrosão.

As análises metalográficas foram feitas em microscópio ótico tipo Neophot 32/Zeiss e microscópio eletrônico de varredura JEOL.

Para análise metalográfica em microscópio ótico, foram utilizadas as amostras atacadas em ácido oxálico para os pré-testes de corrosão. Para análise em microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram lixadas, polidas e atacadas com reagente de Fry de composição: 48 ml água, 15 ml álcool etílico, 0,8 g CuCl_2 , 15 ml HCl , por 20 s.

Foram efetuadas microanálises nas estruturas laminadas e reofundidas, para identificação de inclusões e precipitados presentes e para caracterização da distribuição dos elementos de liga, objetivando a análise do efeito do tratamento térmico para reofundição nesta distribuição. Microanálises foram efetuadas ao longo de uma linha de aproximadamente 100 μm , escolhida de modo a conter glóbulos e contornos, a intervalos de 10 μm , para os reofundidos e uma linha de aproximadamente 25 μm , a intervalos de 3,5 μm , para o material no estado original, como recebido.

Foram medidos os diâmetros dos glóbulos das amostras reofundidas para avaliação da influência dos parâmetros tempo e temperatura sobre o crescimento dos glóbulos para cada condição de tratamento. Para tal, foi utilizada a norma ASTM E 112 que contém métodos para determinação do tamanho médio de grãos. Também foi medida a fração líquida presente nas pastas reofundidas, em cada condição de tratamento, utilizando-se a norma ASTM E 562, que calcula a fração volumétrica por contagem de pontos.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1. Caracterização da matéria prima

Inicialmente foi caracterizada a matéria prima utilizada (aço 304 no estado laminado + trefilado), quanto à sua microestrutura, em termos de identificação de fases, inclusões e precipitados presentes, tamanho de grão e distribuição de elementos de liga na austenita, para posterior comparação com as estruturas produzidas por tratamentos de fusão parcial controlada e avaliação da possibilidade de obtenção de estruturas reofundidas deste material pelo método utilizado.

Quanto à microestrutura, a Figura 4.1 apresenta resultado típico. Pode-se observar estrutura constituída predominantemente da fase austenítica, que se apresenta com morfologia típica poligonal, de pequenas dimensões. A medida do tamanho de grão austenítico forneceu o valor médio de $18 \pm 2 \mu\text{m}$.

Segundo diagrama de fases apresentado no Capítulo 3, a microestrutura do aço 304 pode apresentar, à temperatura ambiente, além da fase austenita, também ferrita do tipo α e carbonetos. No entanto, o aparecimento destas fases depende do modo de solidificação e é fortemente dependente dos elementos de ligas presentes, ou melhor, da relação entre quantidades de elementos ferritizantes e austenitizantes presentes na liga.

Estas relações são denominadas de cromo equivalente e níquel equivalente e podem ser descritas de forma genérica por:

$$Ni_{eq} = \%Ni + A (\%Mn) + B (\%C) + C (\%N) + D (\%Cu) + E (\%Co) \quad (\text{eq. 4.1})$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + F (\%Si) + G (\%Mo) + H (\%Al) + I (\%Nb) + J (\%Ti) + K (\%W) + L (\%V) \quad (\text{eq. 4.2})$$

onde A, B, C... são constantes.

Os valores das constantes são dependentes da taxa de resfriamento a que o material foi submetido. A literatura apresenta diferentes propostas para o cálculo destas constantes: assim, por exemplo, de acordo com ALLAN (1995), DeLong sugere os valores de 0,5; 30,0; 30,0; 1,5; 1,0; 0,5 e 3,0 para as constantes A, B, C, F, G, I e J respectivamente, para o cálculo de Ni e Cr equivalentes e, portanto, para prever o modo de solidificação e a quantidade de ferrita que irá se formar em regiões soldadas. Por outro lado, JERNKONTORET (1977) utiliza os valores 0,3; 22,0; 14,2; 1,0; 1,5; 1,37; 2,0 e 3,0 para, respectivamente, as constantes A, B, C, D, F, G, I e J no caso de solidificação convencional (transformações estruturais observadas via análise térmica durante resfriamento).

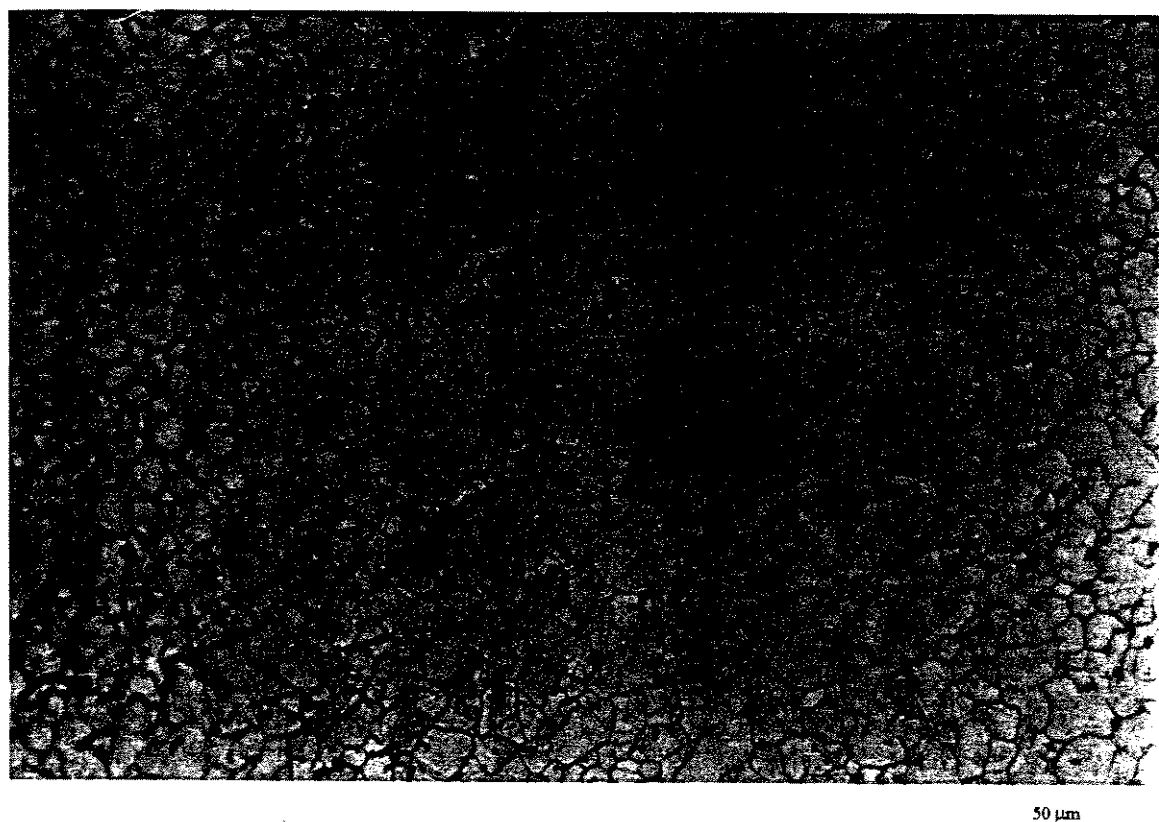


FIGURA 4.1 - Microestrutura do aço AISI 304 utilizado, no estado laminado e trefilado (MO)

Para o aço utilizado, o uso das constantes de JERNKONTORET fornece:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,37 (\%Mo) + 1,5 (\%Si) + 2,0 (\%Nb) + 3,0 (\%Ti) \quad (\text{eq. 4.3})$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 22,0 (\%C) + 14,2 (\%N) + 0,31(\%Mn) + \%Cu \quad (\text{eq. 4.4})$$

Os valores obtidos são: $Cr_{eq} = 19,18$ e $Ni_{eq} = 11,08$ e $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1,73$. Para o autor, relações entre 1,35 e 1,90 indicam coexistência de austenita e ferrita durante a solidificação. Carbonetos também podem estar presentes na estrutura bruta de fusão de aços austeníticos do tipo 304.

É possível prever a ferrita residual resultante em um aço austenítico através de vários métodos. Normalmente, a transformação de ferrita δ em austenita no estado sólido não é completa, e a estrutura à temperatura ambiente apresenta certa quantidade de ferrita residual. O método mais empregado é o uso de diagramas semelhantes aos desenvolvidos por Schaeffler e DeLong (ALLAN, 1995).

Para o uso dos diagramas, é necessário o cálculo dos valores de Cr e Ni equivalente e essas equações variam conforme o diagrama a ser utilizado. Para o uso de um diagrama de DeLong (Figura 4.2), são utilizadas as equações a seguir:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 (\%Si) + 0,5 (\%Nb) + 3 (\%Ti) \quad (\text{eq. 4.5})$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 (\%C) + 30 (\%N) + 0,5 (\%Mn) \quad (\text{eq. 4.6})$$

Os resultados obtidos são: $Cr_{eq} = 19,19$ e $Ni_{eq} = 12,09$. Utilizando o diagrama da Figura 4.2, para o aço utilizado no trabalho, o valor encontrado é aproximadamente 6 a 7% de ferrita residual. Esses valores são bastante utilizados, porém vale ressaltar que esses diagramas têm sido constantemente melhorados e modificados, pois apresentam alguns problemas, como altos valores de elementos de liga preverem a presença de ferrita residual a temperatura ambiente em aços que apresentam solidificação totalmente austenítica.

No estado laminado e trefilado, no entanto, os constituintes que puderam ser observados foram somente austenita e inclusões alongadas ou esféricas. O trabalho mecânico é feito a temperaturas dentro do campo austenítico, em uma região onde a estrutura não apresenta ferrita α ; a alta taxa de deformação do processo de trefilação provavelmente

permitiu a recristalização da austenita, que apresenta o reduzido tamanho observado. Tratamentos térmicos de austenitização são empregados para garantir a fase austenítica. Consiste no aquecimento a temperaturas entre 1000 e 1120°C, seguido de resfriamento rápido até a temperatura ambiente, evitando assim a precipitação de carbonetos e garantindo a presença da austenita como única fase.

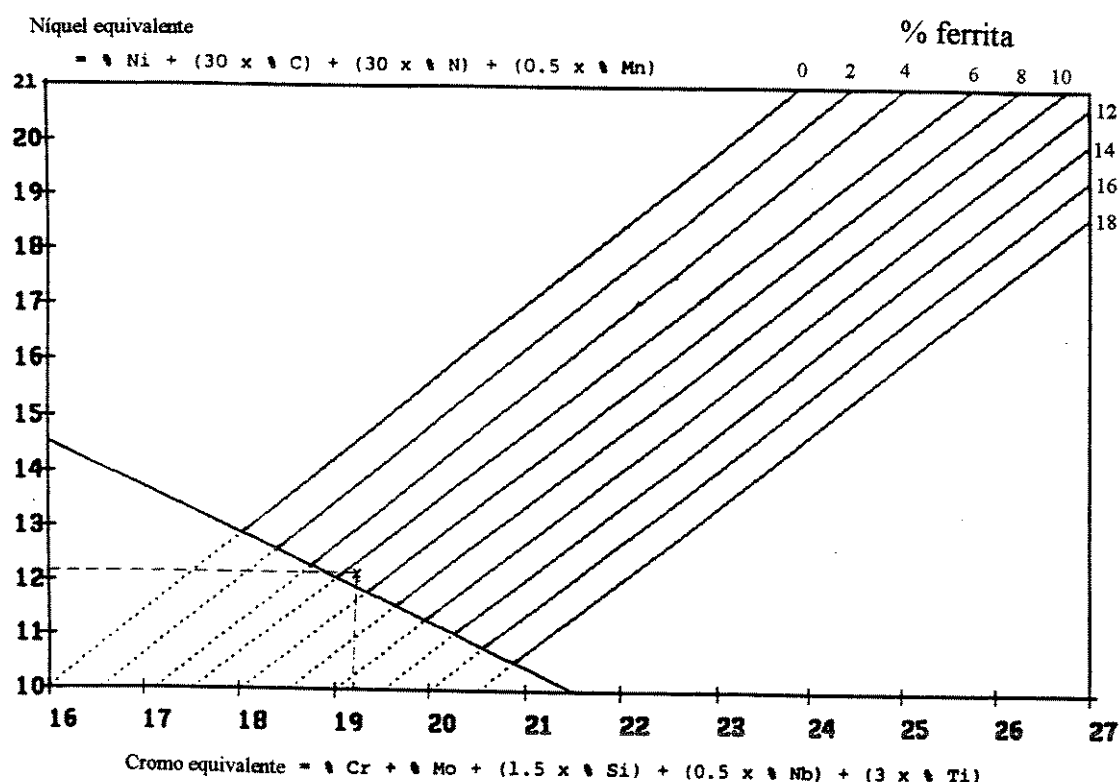


FIGURA 4.2 - Diagrama de DeLong

FONTE - ALLAN, G.K., 1995

A Figura 4.3 apresenta a micrografia do aço 304 obtida em microscópio eletrônico; pode-se observar que as inclusões presentes apresentam forma irregular e localização aleatória na matriz. As inclusões tiveram sua composição caracterizada por microanálise. Alguns resultados são apresentados na Tabela 4.1.

Pode-se observar diferentes tipos de inclusões, a maioria contendo elevados teores de Fe, Cr, Mn e S, e algumas com elevados teores de Si. Há também inclusões contendo Al, e inclusões contendo Ca, elementos que não fazem parte da composição nominal da liga, sendo no caso do Al, resultante de adições de desoxidantes durante processo de fabricação do aço, e

provável contaminação de refratários no caso do Ca. As dimensões dos precipitados observados se situam em torno de 1 a 5 µm.

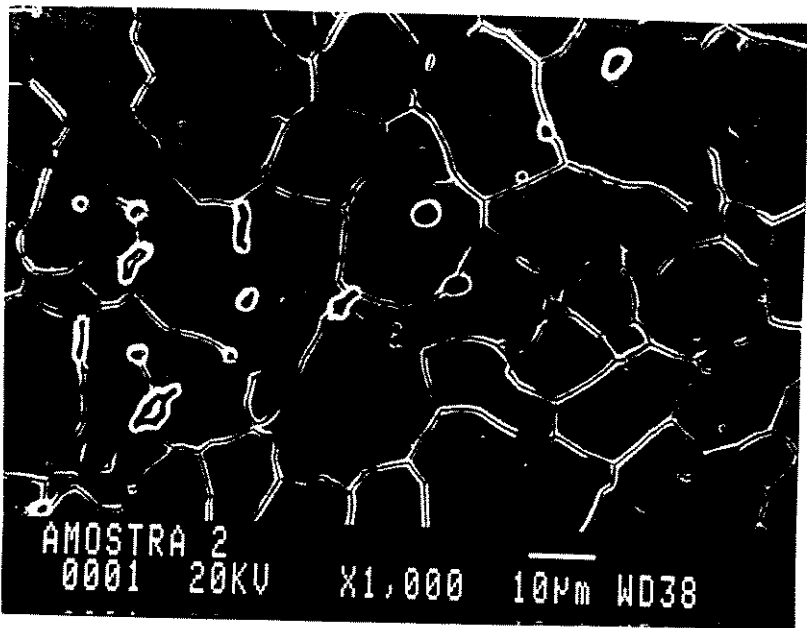


FIGURA 4.3 - Microestrutura do aço utilizado, no estado laminado e trefilado (MEV)

TABELA 4.1 - Composição química de algumas inclusões observadas no aço utilizado

Elemento	% Peso				
	Inclusão 1	Inclusão 2	Inclusão 3	Inclusão 4	Inclusão 5
Fe	6,51	36,43	45,93	4,50	38,33
Cr	23,14	12,44	28,49	5,62	13,02
Ni	0,58	3,32	4,40	-	3,26
Mn	49,11	20,04	14,76	58,25	21,04
Si	0,10	11,63	1,42	0,06	10,93
S	20,07	5,49	0,31	31,57	5,72
Ca	-	7,36	0,83	-	7,69
Al	0,11	1,81	3,47	-	-
Cu	0,39	1,47	0,38	-	-

Foram efetuadas microanálises na fase austenita, ao longo de linhas de varredura contendo vários grãos, para a observação da distribuição dos principais elementos de liga. Estes resultados serão comparados com a distribuição dos mesmos elementos em amostras submetidas a tratamentos para reofundição. A maneira como estes elementos se apresentam na microestrutura do aço fornece as características de comportamento à corrosão do material. Os resultados são apresentados a seguir, para três diferentes linhas de varredura.

Em todos os casos, foram analisados 8 pontos sobre a linha, com distância entre pontos de aproximadamente 3,5 μm . As Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os resultados obtidos, referentes às linhas de varredura indicadas nas Figuras 4.4(a), 4.5(a) e 4.6(a), respectivamente. Os perfis de distribuição de elementos correspondentes são apresentados nas Figuras 4.4(b), 4.5(b) e 4.6(b).

TABELA 4.2- Porcentagem dos elementos no aço utilizado nos pontos indicados na Fig. 4.4(a)

Elemento	% Peso							
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8
Fe	71,67	71,59	71,17	72,29	71,59	71,73	71,21	70,86
Cr	19,18	19,27	18,83	18,74	19,03	18,97	18,67	18,58
Ni	7,04	6,90	7,07	6,64	6,99	6,87	7,69	8,16
Mn	1,82	1,63	2,26	1,86	2,04	1,82	1,84	1,90
Si	0,21	0,31	0,25	0,39	0,20	0,33	0,31	0,24
S	-	0,30	0,42	0,08	0,15	0,28	0,27	0,18
P	0,08	-	-	-	-	-	-	0,08

TABELA 4.3- Porcentagem dos elementos no aço utilizado nos pontos indicados na Fig. 4.5(a)

Elemento	% Peso							
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8
Fe	71,26	71,55	71,32	71,93	71,30	71,64	71,80	71,72
Cr	19,10	18,96	19,88	18,63	18,64	19,12	18,62	19,20
Ni	7,41	6,64	6,22	6,88	7,30	6,88	7,12	6,77
Mn	1,80	1,81	1,88	1,73	1,78	1,89	1,87	1,84
Si	0,31	0,45	0,53	0,25	0,27	0,31	0,38	0,23
S	0,12	0,33	0,17	0,36	0,47	0,16	0,20	0,24
P	-	0,25	-	0,22	0,24	-	-	-

TABELA 4.4- Porcentagem dos elementos no aço utilizado nos pontos indicados na Fig. 4.6(a)

Elemento	% Peso							
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8
Fe	72,24	72,18	72,07	71,62	72,41	72,38	71,99	71,53
Cr	18,86	18,27	18,38	18,58	18,61	18,09	18,57	19,02
Ni	7,01	7,22	7,35	6,97	6,82	6,74	7,21	6,77
Mn	1,38	1,95	1,43	1,88	1,72	1,87	1,72	2,15
Si	0,39	0,23	0,30	0,41	0,24	0,49	0,24	0,36
S	0,12	0,15	0,31	0,30	0,20	0,24	0,27	0,17
P	-	-	0,17	0,25	-	0,19	-	-

De um modo geral, os perfis parecem bastante homogêneos, com variação de concentração pequena entre os pontos analisados. Uma melhor análise da homogeneidade de distribuição dos elementos pode ser feita pelo índice de distribuição definido por:

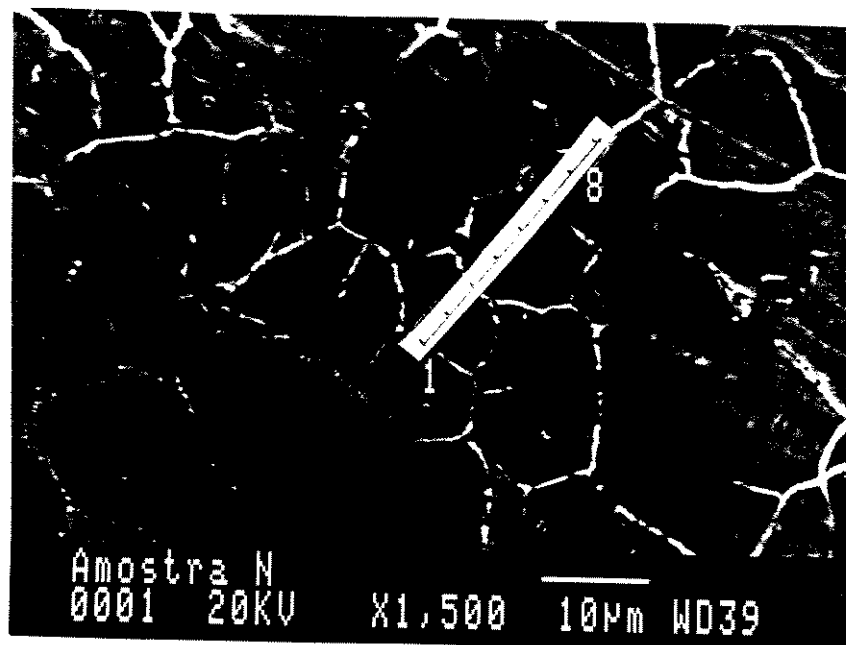
$$I_D(\%) = \frac{(C_M - C_m)}{\bar{C}} \times 100 \quad (\text{eq.4.7})$$

onde C_M = valor máximo, C_m = valor mínimo e $\bar{C}$ = valor médio das concentrações obtidas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5.

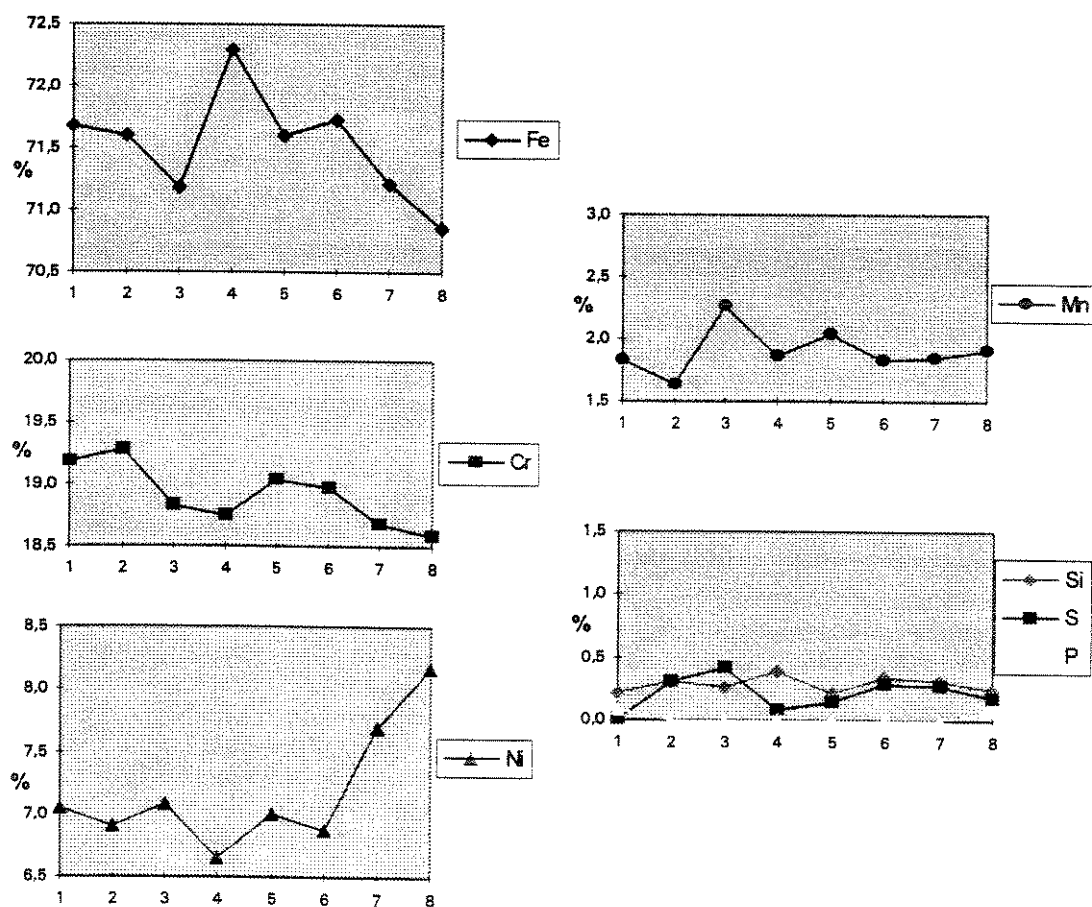
TABELA 4.5 - Índices de distribuição dos elementos do aço utilizado

Linhas	$I_D(\%)$					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	S
Linha 1	2,00	3,65	21,20	33,16	67,86	141,67
Linha 2	0,94	6,62	17,25	8,74	88,24	134,62
Linha 3	1,22	5,01	8,70	43,75	78,79	86,36
Média	$1,4 \pm 0,5$	5 ± 1	16 ± 6	28 ± 18	78 ± 10	121 ± 30

Analisando os resultados obtidos, observa-se que o cromo apresenta menor índice de distribuição quando comparado ao níquel, que apresenta segregação razoável nas linhas 1 e 2. O manganês apresenta índices maiores que os encontrados no níquel, porém os elementos que apresentaram maior heterogeneidade na sua distribuição foram o silício, e principalmente o enxofre, com altos índices de variação.

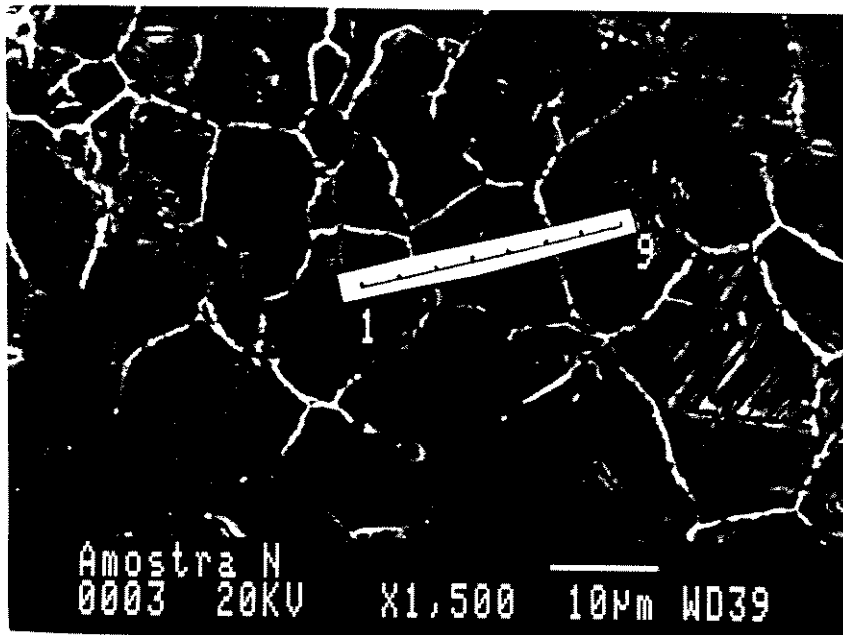


(a)

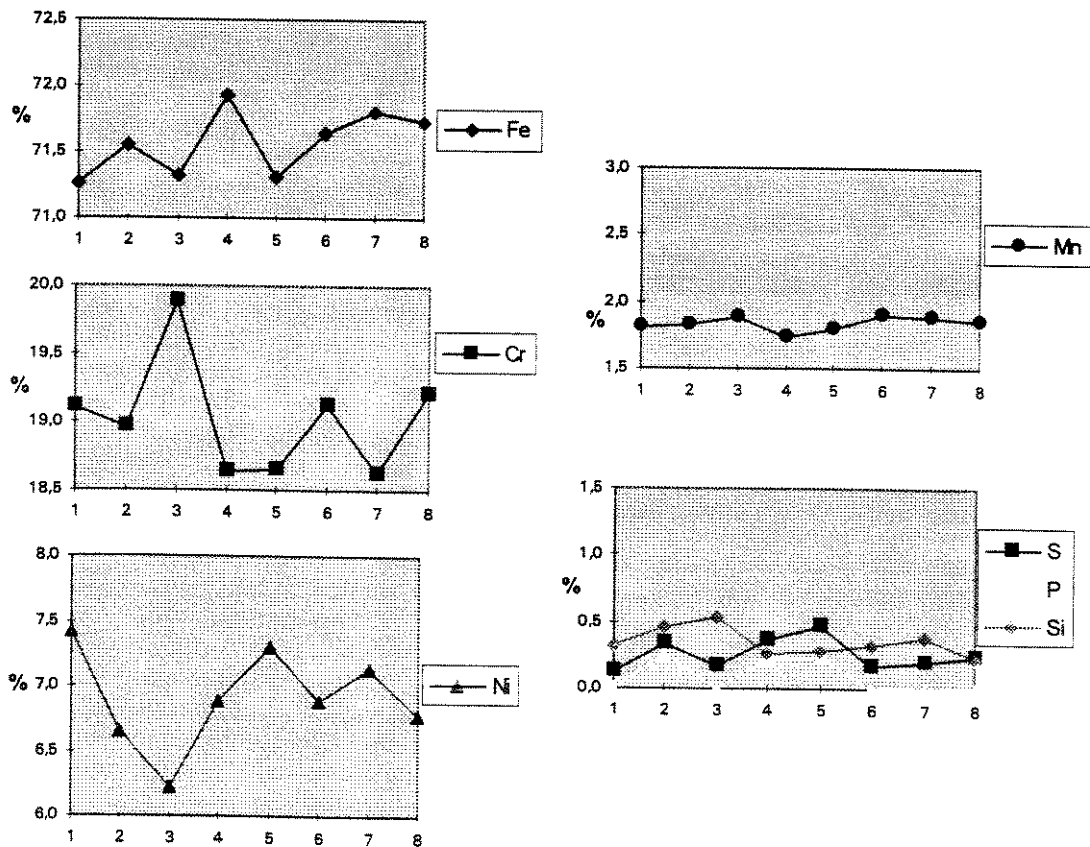


(b)

FIGURA 4.4 - a) Microestrutura do aço utilizado, indicando pontos para microanálises(MEV);
b) Perfis de distribuição dos elementos de liga

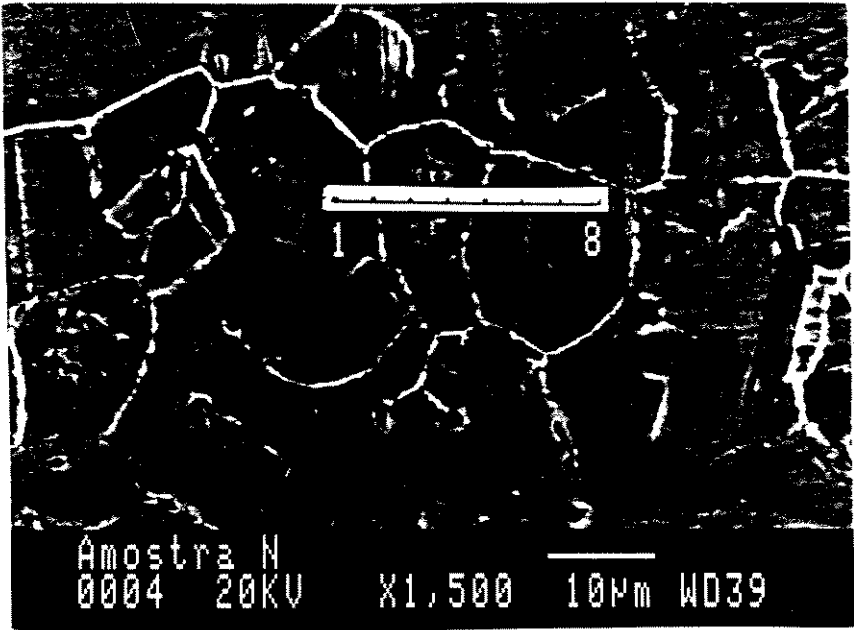


(a)

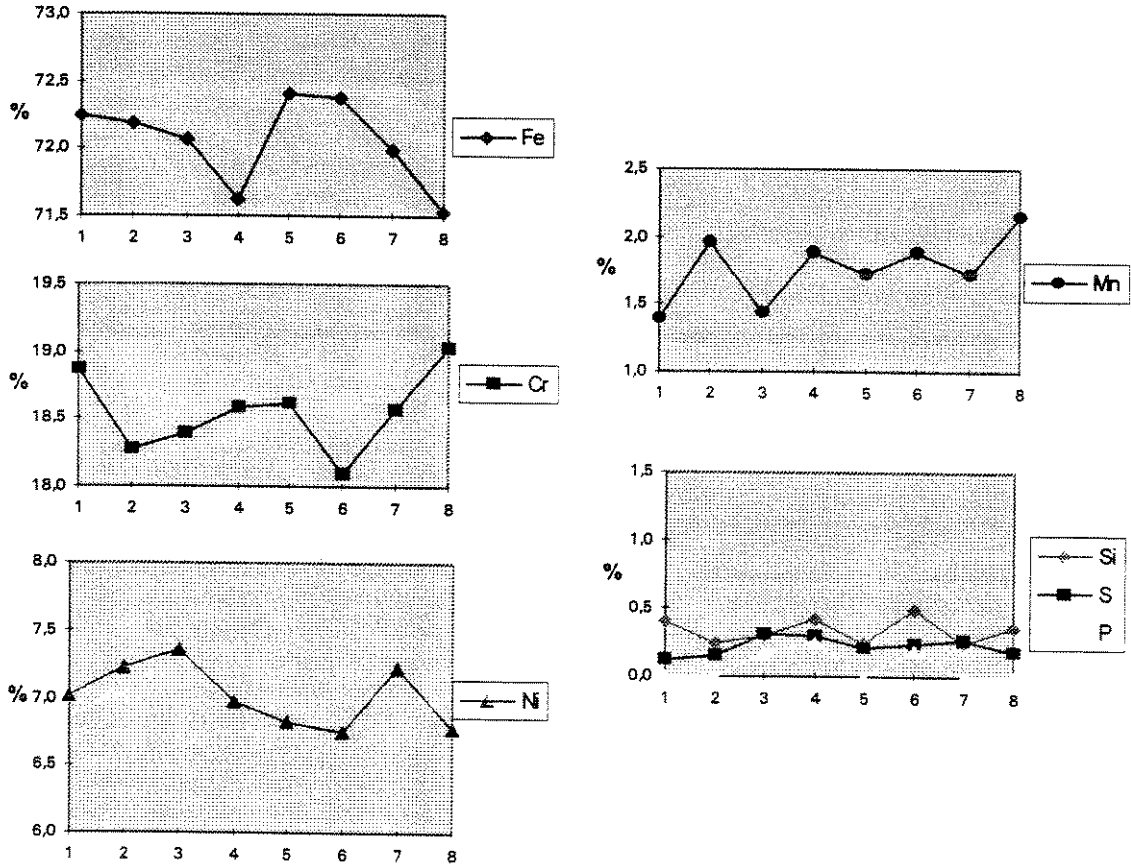


(b)

FIGURA 4.5 - a) Microestrutura do aço utilizado, indicando pontos para microanálises(MEV);
b) Perfis de distribuição dos elementos de liga



(a)



(b)

FIGURA 4.6- a) Microestrutura do aço utilizado, indicando pontos para microanálises (MEV);
b) Perfis de distribuição dos elementos de liga

4.2. Estruturas reofundidas obtidas

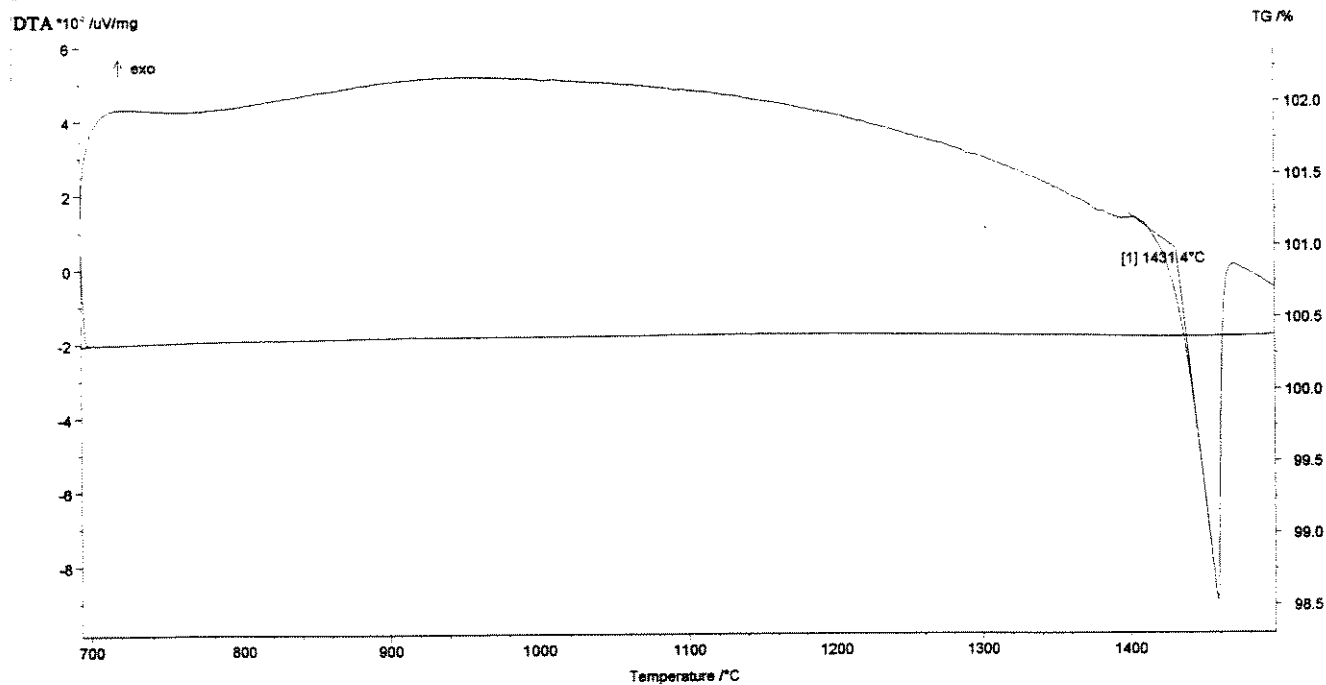
Inicialmente, para determinar temperaturas de testes para a reofundição, isto é, temperaturas para fusão parcial do aço utilizado, foram feitas análises térmicas diferenciais, uma vez que a liga é complexa e somente o auxílio do diagrama de fases encontrado na literatura, para um aço do mesmo tipo, não é suficiente para o conhecimento das exatas $T_{solidus}$ e $T_{liquidus}$. O resultado obtido é apresentado na Figura 4.7. Analisando os picos obtidos e comparando com o diagrama apresentado no Capítulo 3, pôde-se obter as temperaturas de transformação.

Na Figura 4.7(a) é apresentada a variação da energia térmica do sistema durante aquecimento; pode-se observar um único pico de absorção de energia, de significativo valor, a $T=1431,4^{\circ}\text{C}$.

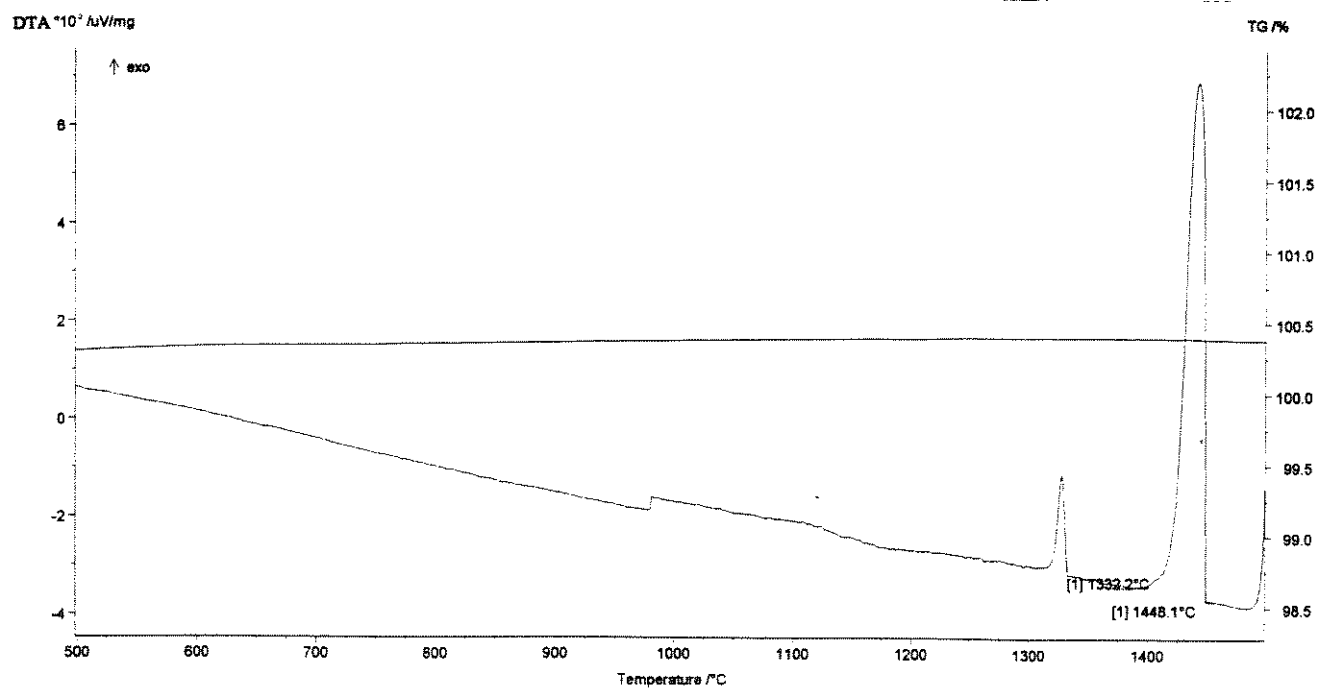
A variação da energia térmica durante resfriamento é apresentada na Figura 4.7(b). Pode-se observar neste caso a presença de dois picos de liberação de calor com valores significativos: um de maior intensidade a $1448,1^{\circ}\text{C}$ e outro de menor intensidade a $1332,2^{\circ}\text{C}$. Em nenhum dos casos foram observados picos a temperaturas superiores a $1448,1^{\circ}\text{C}$ ou inferiores a $1431,4^{\circ}\text{C}$.

A alta intensidade dos picos de absorção de energia a $1431,4^{\circ}\text{C}$ e de liberação a $1448,1^{\circ}\text{C}$ permitem admitir estas temperaturas como $T_{solidus}$ e $T_{liquidus}$, respectivamente, do aço utilizado. O pico de menor intensidade observado a $1332,2^{\circ}\text{C}$ pode ser admitido como sendo a transformação de fase ferrita em austenita, no estado sólido.

Desse modo, a $1431,4^{\circ}\text{C}$ é iniciada a formação da fase líquida e, portanto, a partir deste ponto, no aquecimento, as fases presentes são líquido + δ + γ ou líquido + δ , dependendo do modo de solidificação do aço, o qual depende da relação $\text{Cr}_{eq}/\text{Ni}_{eq}$, conforme será discutido posteriormente, no item 4.4.1. A total fusão da liga ocorre a $1448,1^{\circ}\text{C}$ e, portanto, este é o limite superior para tratamentos de fusão parcial.



(a)



(b)

FIGURA 4.7 - ATD do aço utilizado: a) curva de aquecimento com taxa de 5,0 K/min

b) curva de resfriamento com taxa de 5,0 K/min

A partir desses valores, concluiu-se que a faixa de trabalho dessa liga, no que diz respeito à produção de pastas reofundidas, está limitada pelas temperaturas de 1431,4°C e 1448,1°C. As temperaturas de teste foram, então, determinadas conforme Tabela apresentada no Capítulo 3.

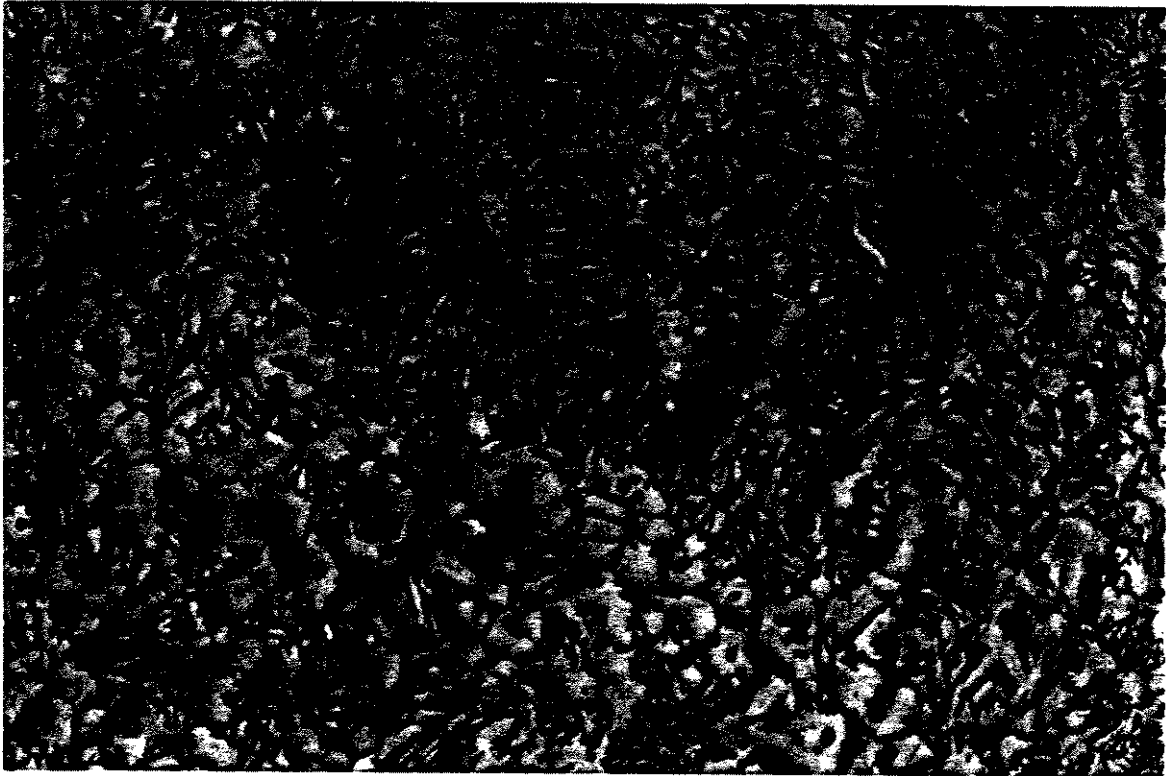
Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Para tratamentos à temperatura de 1432°C, em tempos de 5, 10, 20, 25 e 30 minutos, nenhum líquido foi observado nas estruturas resultantes, sendo observadas apenas modificações estruturais no estado sólido. A ausência de líquido pode ser explicada pela baixa temperatura de tratamento, muito próxima da $T_{solidus}$. Provavelmente a precisão dos instrumentos de medida de temperatura utilizados não permite o controle de valores tão pequenos como 1°C. Deve-se ainda considerar que o tempo de tratamento é um fator determinante na obtenção de estruturas globulares, uma vez que as transformações estruturais a ocorrerem envolvem uma cinética própria; a temperatura indica tão somente a viabilidade termodinâmica da sua ocorrência, nada indicando sobre a sua cinética.

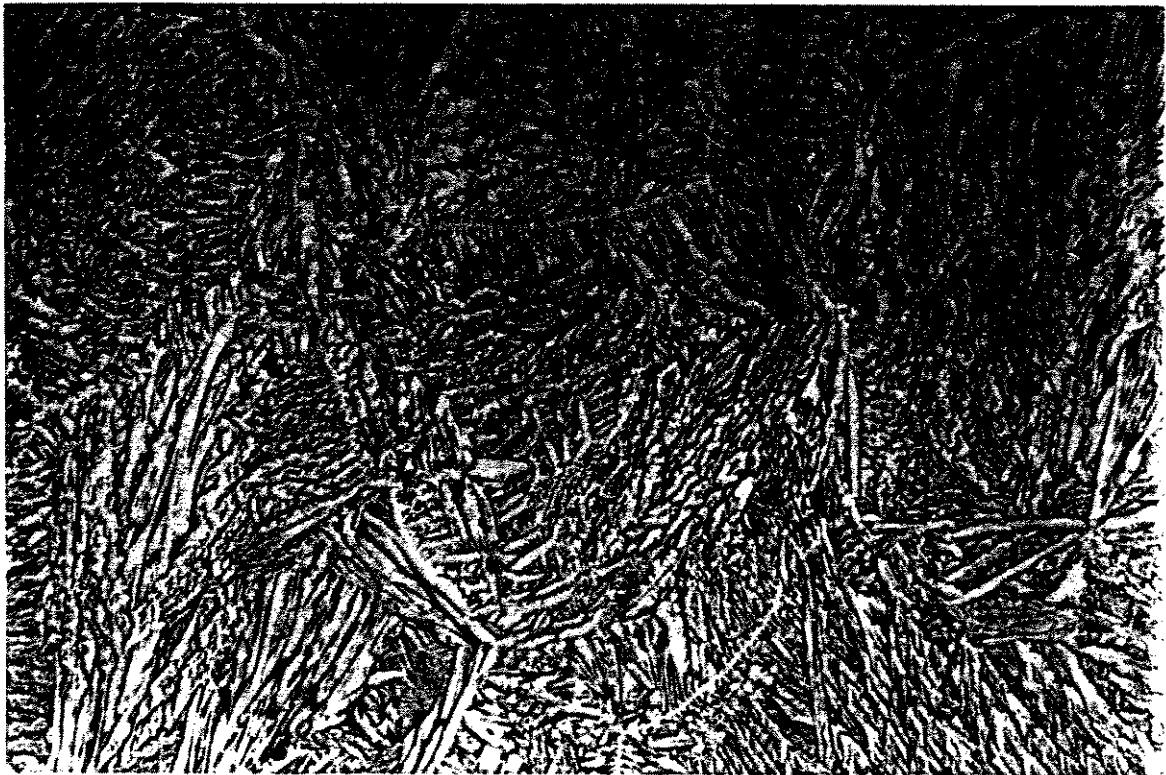
As estruturas resultantes de tratamentos a 1432°C foram semelhantes às obtidas a $T=1434^\circ\text{C}$ por 5 e 10 minutos, as quais são mostradas a seguir.

As estruturas obtidas por tratamentos a 1434°C por tempos de 5, 10 e 20 minutos são apresentadas na Figura 4.8. Pode-se observar que a formação de líquido e globularização da fase sólida remanescente só ocorreu para tempos de tratamento de 20 minutos. Menores tempos de manutenção a 1434°C somente levaram à transformações no estado sólido, não sendo observada a presença de líquido.

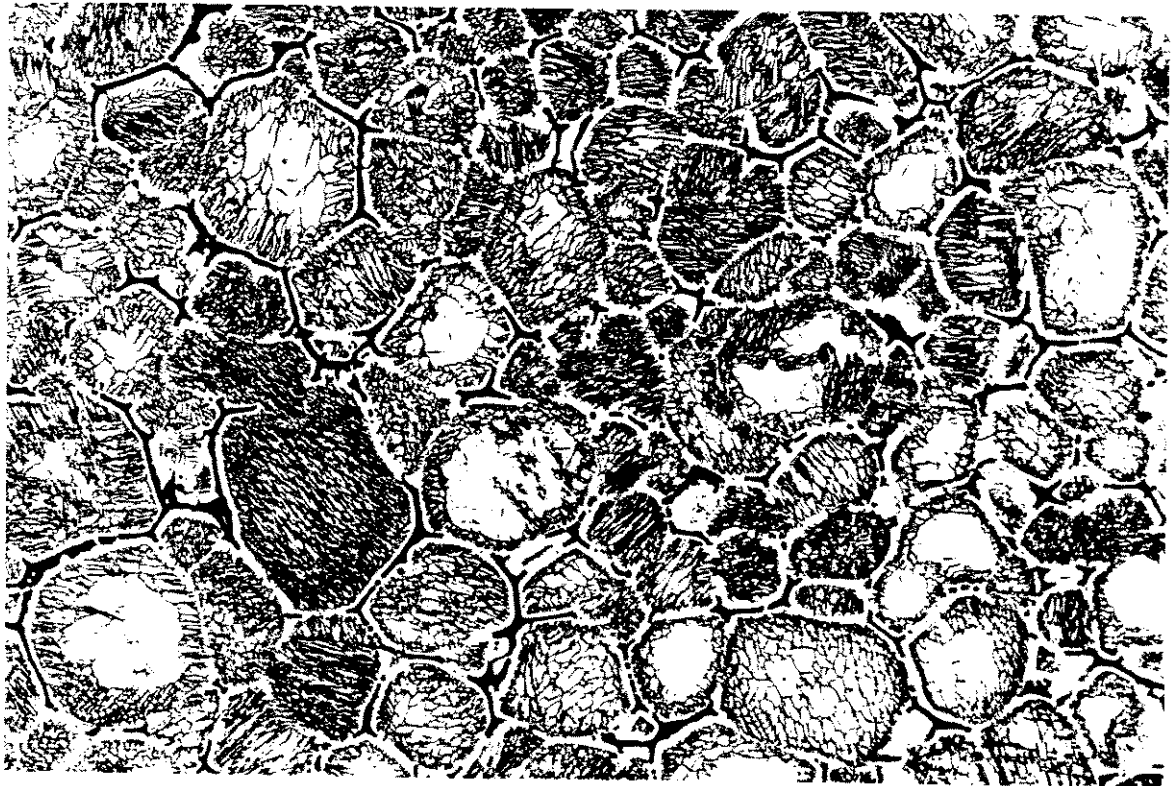
Segundo diagrama de fases de aços do tipo 304 apresentado no item 3.1.2., as seguintes modificações estruturais podem ser esperadas durante seu aquecimento: dissolução de eventuais carbonetos na austenita; formação de ferrita do tipo δ no interior da austenita, de modo a coexistir $\delta + \gamma$ numa determinada faixa de temperaturas; formação de líquido, passando a coexistir novamente em uma determinada faixa de temperaturas, as fases líquido, austenita e ferrita δ .



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.8 - Microestruturas do aço 304 após tratamentos para fusão parcial a 1434°C por:
a) 5 minutos; b) 10 minutos; c) 20 minutos

A microestrutura obtida por tratamento a 1434°C por 5 minutos (Figura 4.8 a) apresenta somente as fases austenita e ferrita δ ; ainda se pode observar, no entanto, a presença de algumas inclusões não dissolvidas.

A ausência de líquido neste caso, apesar da maior temperatura de tratamento em relação ao tratamento a 1432°C, pode ser atribuída ao reduzido tempo de tratamento. Estimativas aproximadas para cálculo do tempo de aquecimento das amostras, da temperatura ambiente à temperatura de tratamento, apresentadas no Apêndice, resultaram em tempos da ordem de 5 minutos. Como a temperatura de tratamento é apenas 3°C superior à $T_{solidus}$, o tempo de residência da amostra a $T > T_{solidus}$ foi extremamente reduzido, não havendo tempo para a formação de líquido, isto é, incompatível com a cinética de fusão.

Pode-se, no entanto, observar o resultado das transformações que ocorreram no estado sólido. Apesar da maioria das reações no estado sólido começarem em contornos de grão e caminharem para seu interior, devido ao fato dos átomos do contorno possuírem energia mais elevada que os do interior do grão, é de se supor que nessa etapa do aquecimento ocorra a difusão dos elementos formadores de ferrita para o interior dos grãos austeníticos onde, após certo intervalo de tempo, deva ocorrer a nucleação da ferrita δ . Os elementos de liga apresentam baixa velocidade de difusão e são divididos entre a ferrita e a austenita durante a reação; o carbono possui alta velocidade de difusão e sabe-se que, durante a solidificação, o carbono apresenta-se com distribuição homogênea em ambas as fases sólidas envolvidas na transformação.

Na microestrutura da Figura 4.8(a) pode-se observar regiões ainda com predominância da fase austenita e regiões onde a formação de lamelas de ferrita é mais acentuada. A microestrutura submetida a 10 minutos de tratamento se apresenta mais homogênea quando comparada à estrutura tratada por 5 minutos, conforme pode ser observado na Figura 4.8(b). O aumento do tempo parece ter levado à maior transformação de austenita em ferrita δ , além da homogeneização da estrutura. Pode-se observar maior quantidade de regiões lamelares, isto é, uma microestrutura formada por uma mistura lamelar de austenita (região clara) e ferrita (região escura). Estrutura semelhante é obtida por JERNKONTORET (1977), a temperaturas equivalentes, ao estudar a solidificação do aço 304.

Ainda não se observa a formação de líquido, o que pode ser resultado associado da reduzida taxa de aquecimento da amostra e da lenta cinética das transformações envolvidas.

Na Figura 4.8(c) é apresentada a estrutura obtida para o tempo de tratamento de 20 minutos à temperatura de 1434°C. Pode-se observar uma estrutura totalmente modificada, constituída de glóbulos bem distintos, separados por uma região escura muitas vezes contínua, indicando a presença de líquido à temperatura de tratamento. HÉRITIER et al., 1976, estudaram os mecanismos de fusão de ligas Fe-Cr-Ni na região sólido-líquido e observaram que a fusão se inicia, principalmente, em regiões onde a composição se difere da composição geral da liga e que tenham menores pontos de fusão. Essas regiões normalmente são causadas por segregação, seja em um contorno de grão ou na vizinhança de inclusões.

O tipo de estrutura resultante deste tratamento pode ser caracterizado como reofundida, quando comparada com estruturas reofundidas típicas (VALER et al., 1998).

Durante o experimento, observou-se a deformação das amostras devido à presença de líquido interno; a consistência apresentada pelas amostras se assemelhava à da manteiga.

Medidas por técnicas de metalografia quantitativa forneceram o valor de 28 ± 3 % de fração líquida presente no material no estado pastoso. A quantidade de líquido formada, no entanto, não é suficiente para separar totalmente os glóbulos, alguns chegando a sofrer coalescência por contato.

Observa-se que os glóbulos são formados por uma matriz austenítica que apresenta veios de ferrita δ no seu interior, circundados por um halo de austenita. Alguns glóbulos são formados predominantemente por austenita, apresentando ferrita δ apenas na parte mais externa do glóbulo, porém a maior parte apresenta grande quantidade de veios de ferrita. O contorno dos glóbulos em alguns casos não é muito nítido, mas pode-se observar um ataque preferencial da região central do líquido, provavelmente devido à maior concentração de elementos de liga nessa região (elementos de liga tendem a migrar para o líquido formado em contornos, uma vez que neste meio apresentam maior solubilidade do que na fase sólida).

A medida de tamanho médio de glóbulos, fator importante para as propriedades de escoamento de pastas reofundidas, forneceu o valor de diâmetro médio de 127 ± 10 μm . Diâmetros médios de glóbulos em pastas reofundidas típicas de outros materiais como ligas de Al ou aços ferramenta, estão em torno de 50 a 100 μm (TZIMAS et al., 1998). O menor diâmetro médio de glóbulos leva a melhores propriedades reológicas da pasta reofundida.

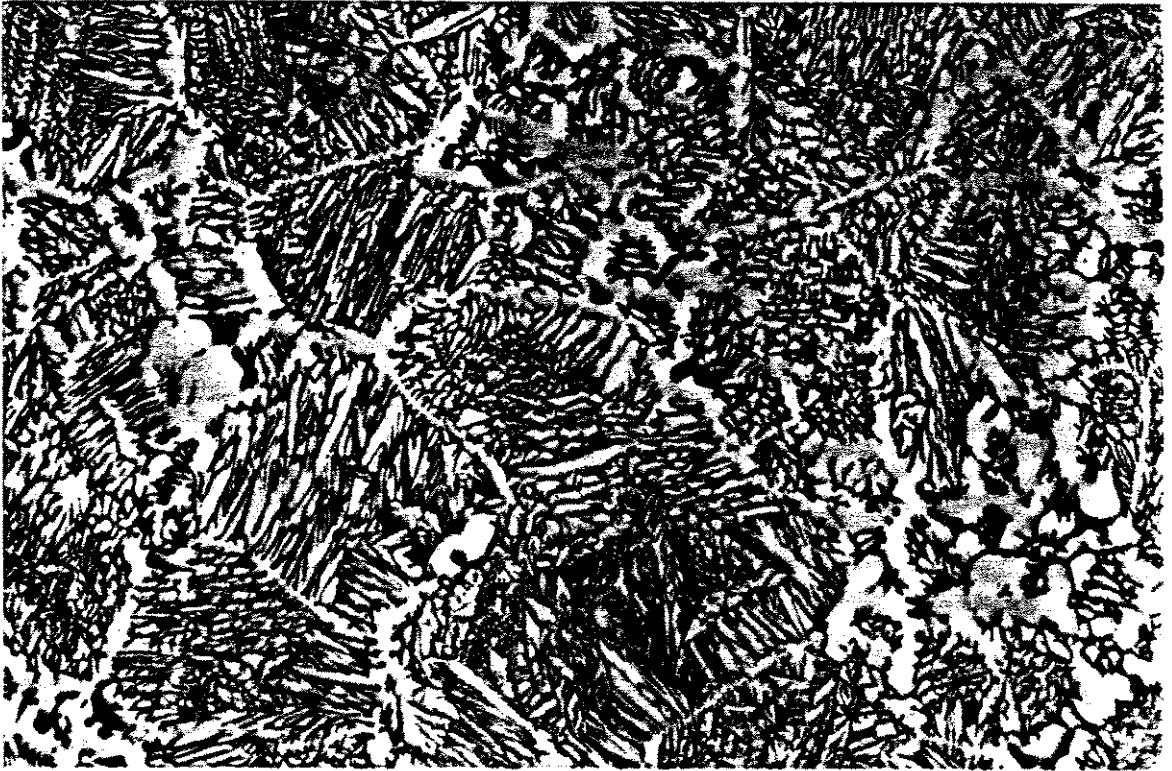
Os resultados obtidos para a temperatura de tratamento de 1434°C mostraram que o tempo de tratamento é de fundamental importância, pois tempos insuficientes podem não levar à formação de líquido e como consequência à globularização e separação da fase sólida. A força motriz para globularização da fase sólida é a tendência à redução de tensões superficiais líquido/sólido. YOUNG et al., 1979, observaram microestrutura semelhante em aço 304 reofundido obtido por processo envolvendo agitação mecânica do líquido em solidificação.

Tratamentos realizados a 1436°C, com tempos de 5, 10 e 20 minutos resultaram em estruturas semelhantes às apresentadas para 1434°C e não serão novamente discutidas.

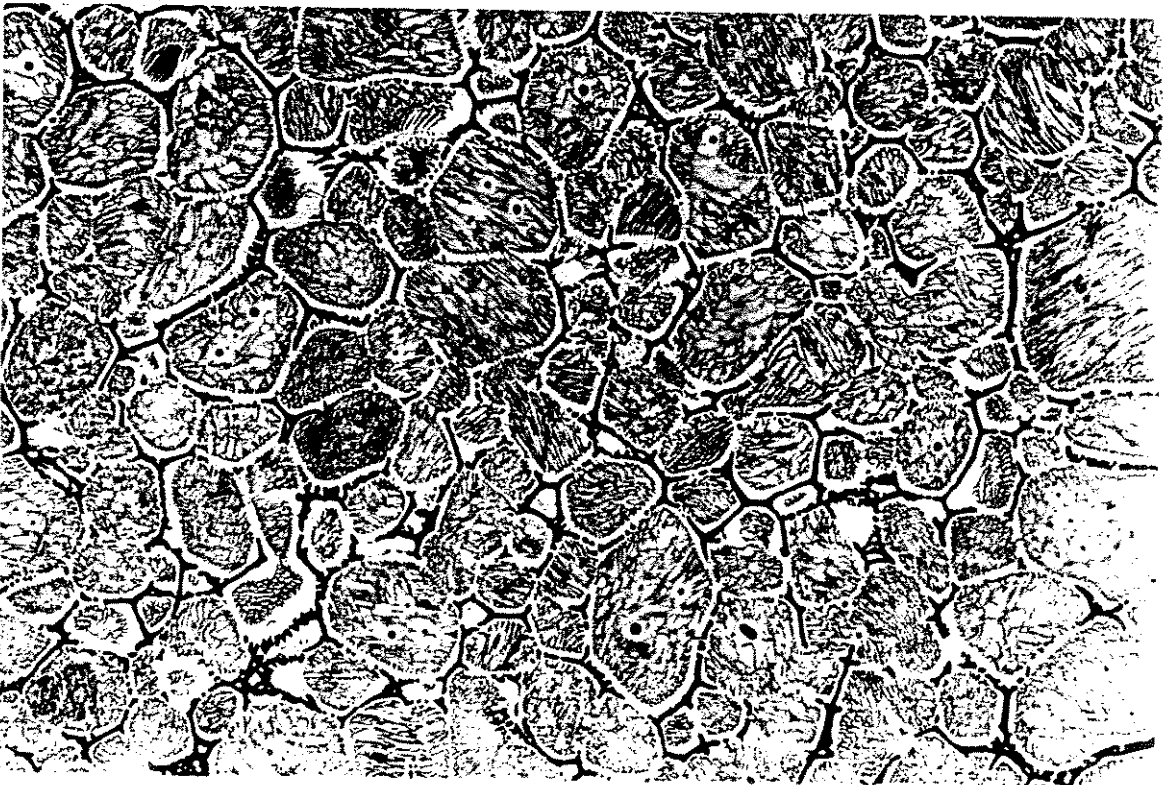
Os resultados obtidos após tratamentos térmicos de fusão parcial a 1438°C com os tempos de 5, 10 e 20 minutos são apresentados na Figura 4.9. Para 5 minutos de tratamento (Figura 4.9 a), a estrutura se apresenta em transição, constituída, à semelhança das estruturas resultantes de tratamentos a 1434°C por 5 ou 10 minutos, das fases austenita e ferrita sendo formada no seu interior; a estrutura se apresenta lamelar, como as observadas anteriormente. Neste tratamento, assim como no tratamento feito a 1434°C ou 1436°C por 5 minutos, não se observa a presença de líquido. Faz-se necessário, para essa temperatura assim como nas anteriores, maior tempo de manutenção do material à temperaturas superiores à *Tsolidus*.

A estrutura obtida com 10 minutos de tratamento a 1438°C é mostrada na Figura 4.9(b). Observa-se a presença mais acentuada de líquido e a globularização da fase sólida. Os glóbulos apresentam diâmetro médio de $109 \pm 11 \mu\text{m}$, enquanto a fração líquida obtida foi de $31 \pm 2 \%$. Com o aumento do tempo de tratamento pode-se observar a evolução da estrutura: a formação do líquido leva à separação de regiões de austenita que tendem a se globularizar para redução da energia interfacial, formando dessa maneira, glóbulos circundados por austenita que apresentam, no seu interior, austenita e veios de ferrita δ . O tempo de 10 minutos nessa temperatura já foi suficiente para a formação de líquido em quantidade suficiente para a melhor separação dos glóbulos formados e um maior teor de ferrita é observado.

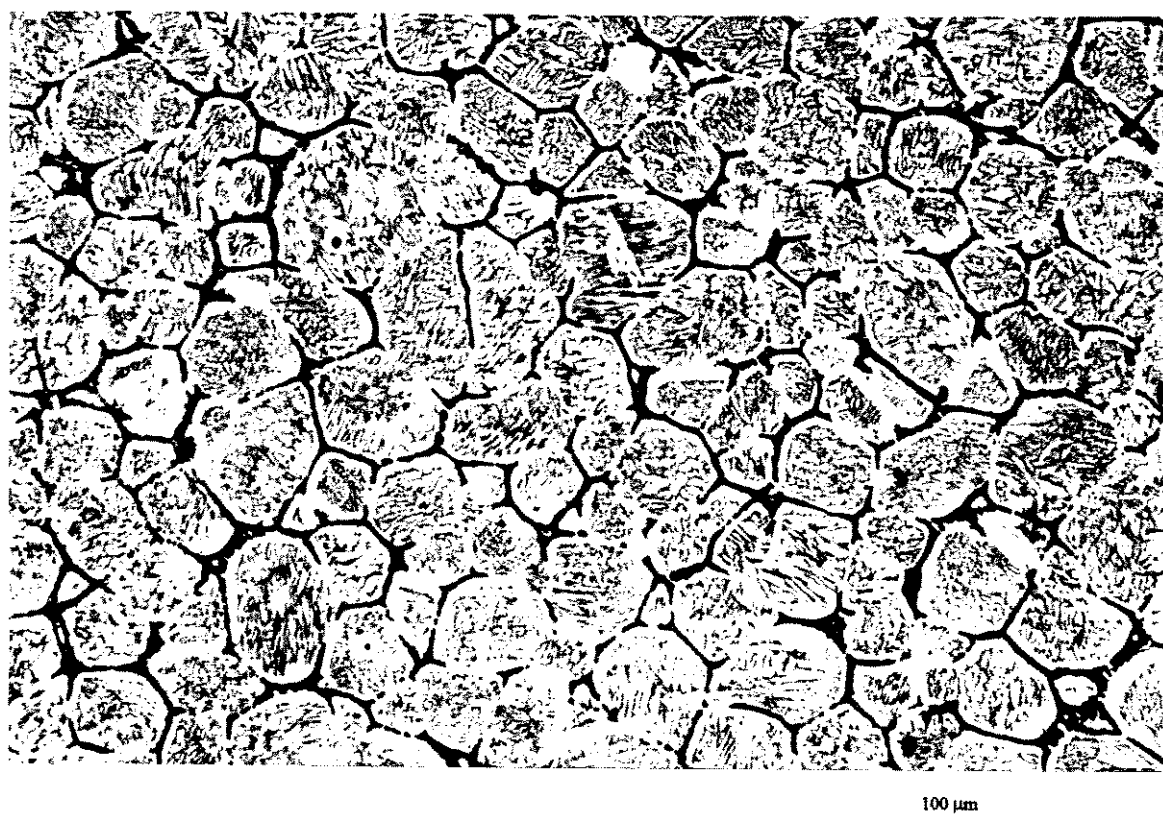
A microestrutura obtida por tratamentos a 1438°C, por 20 minutos é apresentada na Figura 4.9(c). Pode-se observar a estrutura reofundida típica; porém o aumento do tempo de tratamento levou a um pequeno aumento na quantidade de líquido presente e, como consequência, à uma pequena redução do tamanho médio de glóbulos. Valores de diâmetro médio de $98 \pm 10 \mu\text{m}$ e de fração líquida de $33 \pm 2 \%$ foram obtidos. Para a utilização de materiais reofundidos na tixotrofia, é interessante a produção de glóbulos homogêneos e de diâmetros até 100 μm , como mencionado. A resistência mecânica do produto reofundido também é favorecida pela redução do diâmetro dos glóbulos (ZOQUI, 1995).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.9 - Microestruturas do aço 304 após tratamentos para fusão parcial a 1438°C por:
a) 5 minutos; b) 10 minutos; c) 20 minutos

Os resultados obtidos para tratamentos a 1442°C e tempos de 5, 10 e 20 minutos são apresentados na Figura 4.10. Nesta temperatura todas as amostras sofreram deformação durante o experimento, comprovando a presença do líquido já no tratamento feito com 5 minutos de permanência na temperatura.

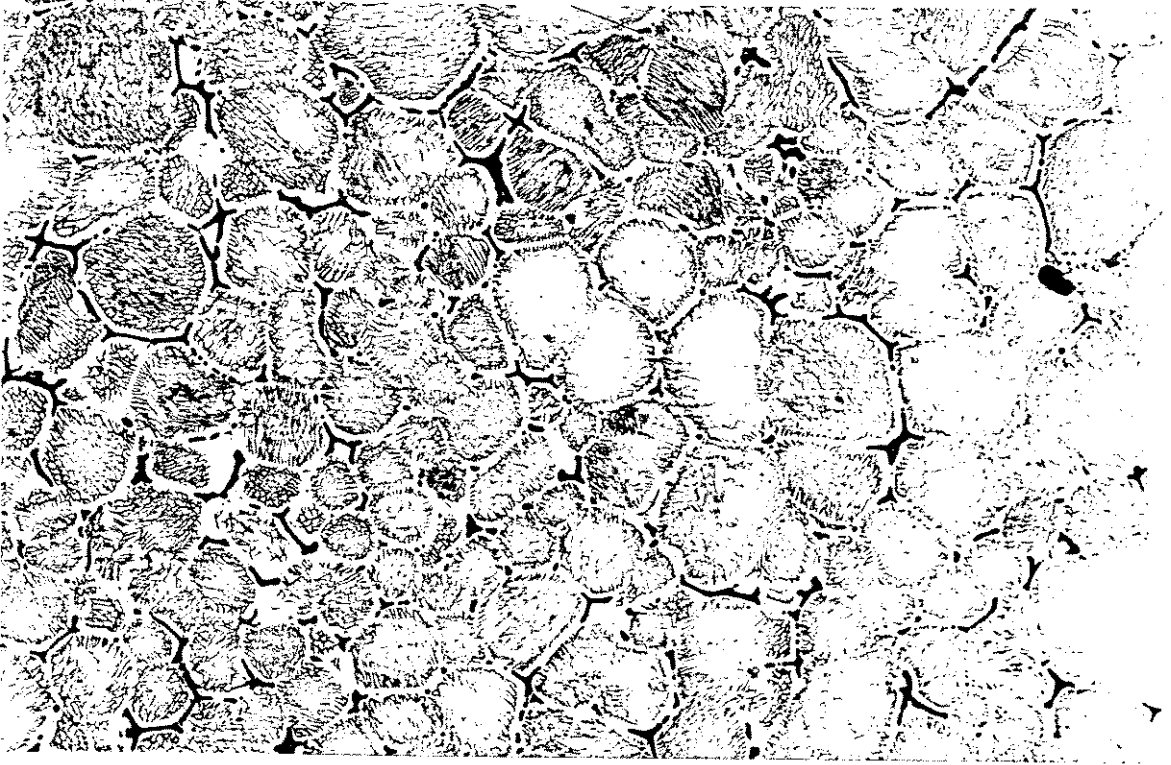
Diferentemente do ocorrido nas outras temperaturas testadas, 5 minutos de tratamento foram suficientes para a formação do líquido e globularização das regiões de austenita. A estrutura obtida (Figura 4.10 a) é tipicamente reofundida, semelhante às obtidas nos tratamentos já apresentados. Medidas das dimensões de glóbulos forneceram o valor de diâmetro médio de $112 \pm 15 \mu\text{m}$ com maior dispersão de valores que os obtidos nos casos anteriores. A fração líquida calculada foi de $28 \pm 2 \%$.

Os resultados mostram que a temperatura de tratamento define a cinética das transformações das estruturas em globulares, mas não parece ter influência nos mecanismos envolvidos na sua evolução, pois diferentes temperaturas levam à estruturas semelhantes, com distinção apenas nos tempos necessários para a formação dos glóbulos. Nas temperaturas mais baixas, os fenômenos que ocorrem na transição da estrutura são mais lentos, devido à menor taxa de difusão de massa, necessitando assim de tempos maiores para globularização da estrutura e formação da pasta reofundida.

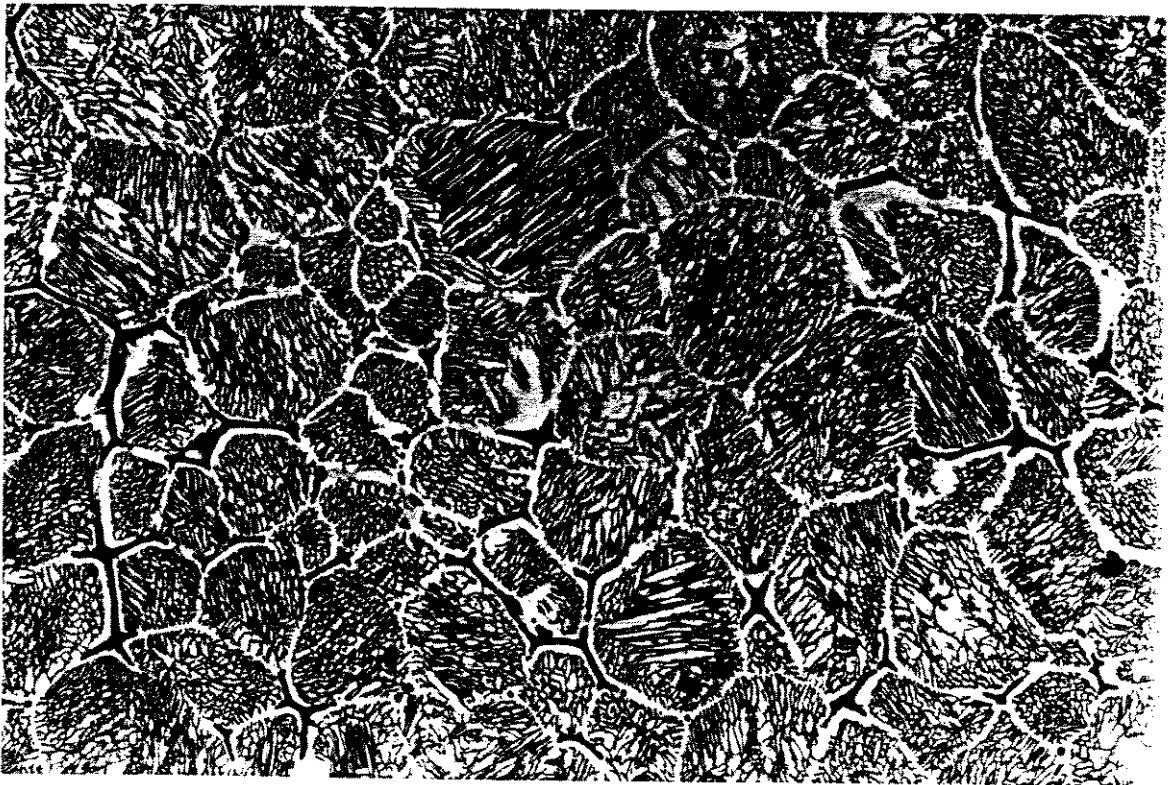
Observou-se uma maior deformação das amostras no forno, durante tratamento, com engrossamento acentuado de sua base, indicando a maior quantidade de líquido presente, com relação às condições de tratamento a menores temperaturas. No entanto, a medida da fração líquida nas estruturas reofundidas forneceu valores inferiores ao previsto (segundo regra da alavanca, teores de líquido em torno de 60% poderiam ser esperados). Uma provável explicação é a possibilidade de separação sólido/líquido, levando à heterogeneidade da estrutura, com a região superior da amostra apresentando maior fração líquida. A região inferior, com induzida elevada fração sólida, pode apresentar aglomeração acentuada, levando ao crescimento de glóbulos e aumento da dispersão de dimensões. Resultados semelhantes foram obtidos para ligas de alumínio por FOGAGNOLO (1996). A maior densidade do aço em relação ao alumínio acentua o efeito de decantação de partículas sólidas da pasta reofundida e a separação do líquido.

As estruturas obtidas em tratamentos por 10 e 20 minutos confirmam esta suposição: com o aumento do tempo há redução da fração líquida medida, de 24 ± 3 a 23 ± 3 %, e aumento no diâmetro dos glóbulos, de $132 \pm 20 \mu\text{m}$ a $171 \pm 17 \mu\text{m}$, para respectivamente, amostras tratadas durante 10 e 20 minutos.

O aumento do tamanho de glóbulos em pastas reofundidas mantidas a elevada temperatura é atribuído a mecanismos de coalescência e “Ostwald ripening”. O fenômeno de coalescência leva à formação de um glóbulo de dimensão maior a partir de dois ou mais de dimensões menores. Os glóbulos, em contato, tendem a perder o contorno de separação por difusão. O mecanismo de Ostwald, porém, promove o crescimento de glóbulos maiores a partir de glóbulos menores. Os glóbulos menores tendem a liberar soluto que se difunde no líquido e é incorporado aos glóbulos maiores.



(a)



(b)



(c)

100 μm

FIGURA 4.10 - Microestruturas do aço 304 após tratamentos para fusão parcial a 1442°C por: a) 5 minutos; b) 10 minutos; c) 20 minutos

ROBERT (1993) observa que mecanismos de coalescência são predominantes sobre mecanismos de engrossamento de Ostwald para elevadas frações sólidas, situação que possibilita o contato de glóbulos, levando ao aumento da dispersão dos valores das suas dimensões; como ocorre também neste caso.

A Figura 4.10(c) mostra ainda que a aglomeração e coalescência dos glóbulos na pasta reofundida pode ocasionar o isolamento do líquido em veios contínuos.

Para tratamentos a 1446°C, as amostras sofreram total decoesão no interior do forno, impossibilitando a sua manipulação, devido ao elevado teor de líquido formado (de acordo com estimado aproximadamente pela regra da alavanca, da ordem de 90% de líquido é formado a esta temperatura).

Analisando os resultados obtidos, podem ser feitas algumas considerações quanto aos parâmetros estudados. O tempo e a temperatura foram de fundamental importância na obtenção das estruturas reofundidas, sendo também interdependentes. Tempos muito curtos em temperaturas próximas da *solidus* não foram suficientes para a formação de líquido e, conseqüentemente para a globularização da estrutura. Tempos maiores levaram à globularização da estrutura, mesmo à temperatura mais baixa utilizada.

À maior temperatura utilizada (1442°C), 5 minutos já foram suficientes para a formação de líquido e tempos maiores levaram ao crescimento excessivo dos glóbulos, característica não desejada. A estrutura obtida com melhores características em relação ao diâmetro dos glóbulos foi a obtida a temperatura de 1438°C por 20 minutos.

Os melhores resultados obtidos (T=1438°C tratado por 20 minutos), foram também caracterizados quanto à presença de eventuais precipitados e à distribuição dos elementos de liga, em MEV.

A Figura 4.11 apresenta microestrutura da região inter-glóbulos, constituída essencialmente de solução sólida super-saturada, de amostra reofundida típica tratada a 1438°C por 20 minutos, observada em MEV. Pode-se observar a presença de pequenos precipitados, de dimensões variando entre 2 e 5 µm, os quais foram analisados, apresentando composição química conforme Tabela 4.6.

Observa-se que todos os precipitados apresentam altos teores de Fe, Cr, Mn e S e também Ni. O Mn é normalmente adicionado ao aço para formar compostos com o S, e assim diminuir seus efeitos prejudiciais. Estes precipitados devem ser formados a partir do líquido enriquecido dos elementos de liga, durante a solidificação rápida da pasta reofundida. Observa-se também a presença de elementos que não fazem parte da composição nominal da liga, provavelmente remanescentes das inclusões detectadas na estrutura na condição original, antes do tratamento de fusão parcial.

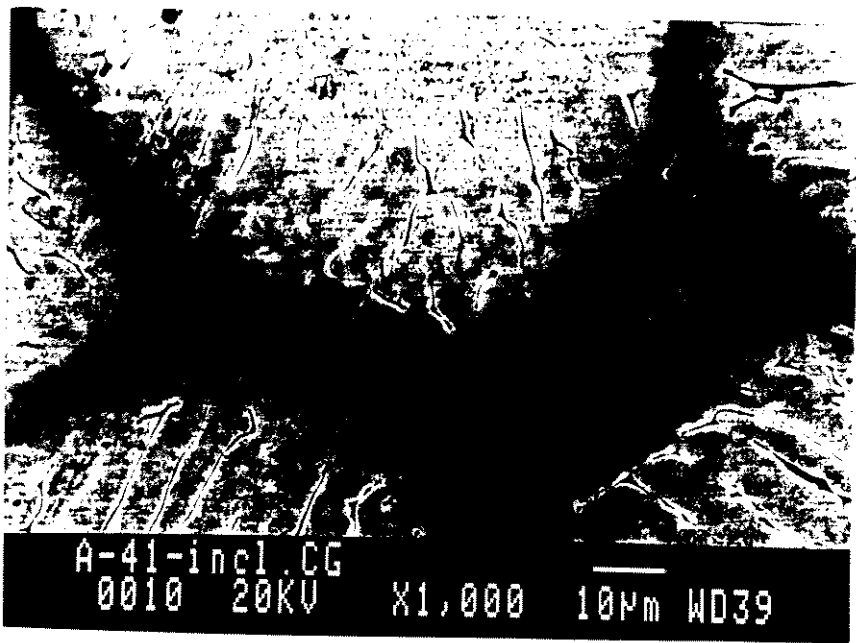


FIGURA 4.11 - Microestrutura típica do aço 304 no estado reofundido (MEV)

TABELA 4.6 - Composição química de precipitados presentes no líquido na região interglóbulos da pasta reofundida do aço 304

Elemento	% Peso							
	Precip.	Precip.	Precip.	Precip.	Precip.	Precip.	Precip.	Precip.
	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	29,57	40,03	34,23	49,98	44,98	28,26	39,55	20,93
Cr	17,76	16,63	17,71	19,42	19,60	16,45	16,96	13,41
Ni	4,07	4,10	4,38	8,75	7,24	4,31	5,08	2,66
Si	0,16	9,38	0,25	0,47	0,24	0,10	0,62	0,22
Mn	27,92	26,63	29,07	14,86	18,04	34,60	26,27	41,67
S	17,37	1,65	14,36	6,52	9,78	16,28	11,25	21,11
Cu	3,15	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	1,58	-	-	0,12	-	0,27	-

Para análise da distribuição de elementos de liga na estrutura refundida foi tomada a amostra tratada a 1438°C por 20 minutos; foram feitas microanálises ao longo de 5 linhas de varredura, contendo principalmente regiões de contorno dos glóbulos e regiões de líquido super resfriado. Foram analisados de 8 a 11 pontos sobre cada linha, com distância entre pontos de aproximadamente 10 µm. As Tabelas 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam as porcentagens obtidas de cada elemento nas linhas analisadas, indicadas nas Figuras 4.12(a), 4.13(a), 4.14(a), 4.15(a) e 4.16(a), respectivamente. Os perfis de distribuição de elementos correspondentes são apresentados nas Figuras 4.12(b), 4.13(b), 4.14(b), 4.15(b) e 4.16(b).

TABELA 4.7- Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado refundido, nos pontos indicados na Fig. 4.12(a)

Elemento	%Peso									
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8	Ponto 9	Ponto 10
Fe	72,41	71,44	69,33	66,84	66,37	65,09	63,91	70,17	71,63	71,69
Cr	18,50	18,17	17,57	19,10	19,19	20,93	21,66	18,27	20,62	19,06
Ni	6,66	8,17	10,37	10,69	11,10	10,16	10,71	8,78	5,19	7,16
Mn	1,84	1,78	1,91	2,37	2,38	2,69	2,36	1,96	1,79	1,31
Si	0,40	0,28	0,44	0,50	0,49	0,46	0,55	0,44	0,42	0,45
S	0,19	0,17	0,32	0,50	0,37	0,41	0,66	0,38	0,35	0,33
P	-	-	0,06	-	0,11	0,25	0,15	-	-	-

TABELA 4.8 - Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado refundido, nos pontos indicados na Fig. 4.13(a)

Elemento	%Peso										
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8	Ponto 9	Ponto 10	Ponto 11
Fe	71,97	72,12	70,68	66,29	70,90	69,43	71,31	70,99	72,01	71,15	72,90
Cr	18,22	18,39	18,96	19,87	17,98	18,24	18,14	18,39	19,45	20,58	17,98
Ni	7,45	7,42	7,69	10,45	8,90	9,87	8,39	8,08	6,30	6,07	7,08
Mn	1,72	1,34	2,05	2,29	1,72	2,05	1,62	2,05	1,72	1,49	1,56
Si	0,41	0,35	0,26	0,34	0,26	0,42	0,25	0,36	0,45	0,44	0,24
S	0,22	0,31	0,36	0,52	0,24	-	0,28	0,13	0,07	0,27	0,24
P	-	0,07	-	0,24	-	-	-	-	-	-	-

TABELA 4.9 - Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado reofundido, nos pontos indicados na Fig. 4.14(a)

Elemento	%Peso									
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8	Ponto 9	Ponto 10
Fe	70,97	71,24	68,25	61,39	63,28	66,33	67,93	69,75	71,13	72,23
Cr	18,60	18,33	18,33	23,71	21,94	19,54	18,85	18,50	19,75	18,59
Ni	7,61	8,09	9,86	11,13	10,71	10,77	10,04	8,88	6,48	7,00
Mn	1,90	1,56	2,53	2,36	2,52	2,46	2,41	2,00	1,93	1,44
Si	0,40	0,31	0,52	0,21	0,58	0,50	0,43	0,46	0,31	0,30
S	0,33	0,24	0,33	0,65	0,58	0,33	0,33	0,35	0,39	0,38
P	0,18	0,23	0,19	0,55	0,39	0,08	-	0,06	-	0,05

TABELA 4.10- Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado reofundido, nos pontos indicados na Fig. 4.15(a)

Elemento	%Peso							
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8
Fe	71,84	71,44	63,69	69,02	65,94	70,93	70,19	72,26
Cr	17,79	17,83	21,70	17,65	20,60	18,49	22,74	18,15
Ni	8,09	7,75	9,74	10,33	10,80	7,66	4,48	7,35
Mn	1,79	1,91	2,21	2,60	1,97	1,97	1,93	1,65
Si	0,25	0,43	0,18	0,22	0,36	0,50	0,33	0,18
S	0,18	0,36	0,65	0,18	0,27	0,35	0,26	0,40
P	0,05	0,28	1,83	-	0,06	0,10	0,07	-

TABELA 4.11- Porcentagem dos elementos de liga no aço 304 no estado reofundido, nos pontos indicados na Fig. 4.16(a)

Elemento	%Peso							
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8
Fe	70,77	71,68	66,81	70,74	71,69	71,85	72,77	72,12
Cr	19,54	18,69	19,69	18,32	18,30	18,37	18,02	18,02
Ni	6,36	7,16	10,36	8,40	7,77	7,35	7,08	7,64
Mn	2,02	1,78	2,23	1,94	1,79	1,90	1,79	1,78
Si	0,41	0,34	0,56	0,28	0,24	0,38	0,21	0,19
S	0,69	0,28	0,27	0,33	0,21	0,15	0,13	0,18
P	0,20	0,08	0,09	-	-	-	-	0,06

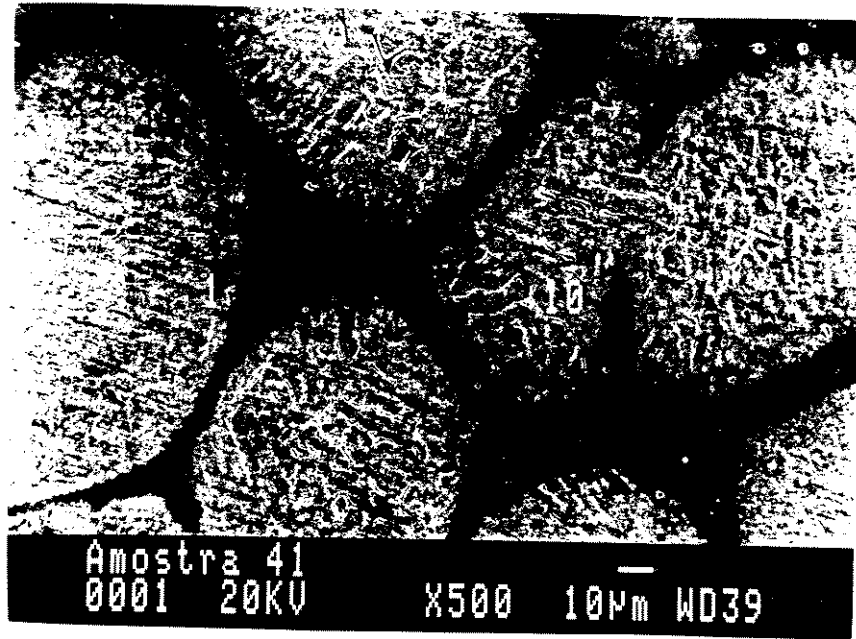
Pode-se observar, em todas as linhas analisadas, uma acentuada diferença entre a composição do interior dos glóbulos e da zona inter-glóbulos constituída por líquido na pasta reofundida. Nesta última, acentuado acréscimo dos teores dos elementos de liga é notado, em detrimento do teor de Fe.

Para o caso do Cr, por exemplo, seu teor no líquido inter-glóbulos pode chegar a ser da ordem de 30% superior ao teor no interior da fase sólida na pasta reofundida (como mostrado nos resultados das linhas de análise apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15). Para o caso do Ni, esta variação pode ser superior a 100% (vide resultados das Figuras 4.12 e 4.13, por exemplo). O Mn, por sua vez, pode sofrer variações de 60 a 100% em sua concentração, quando comparadas regiões globulares e inter-globulares do reofundido.

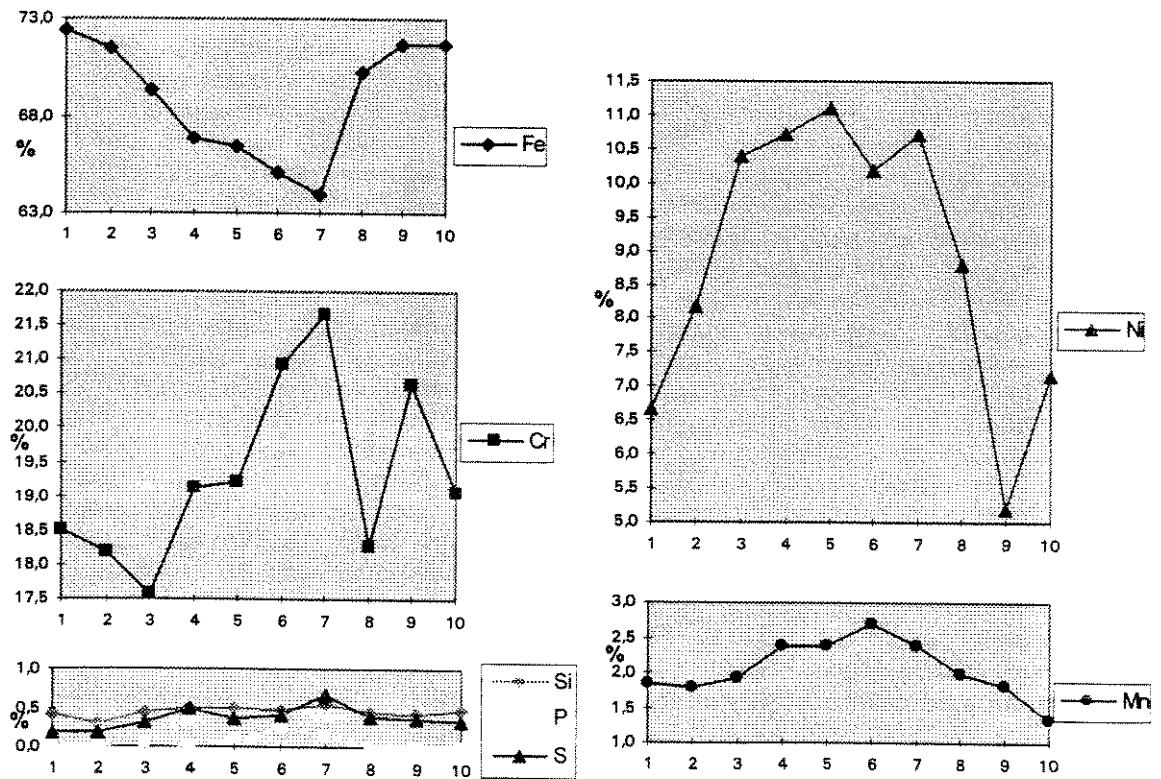
Também os elementos Si e S sofrem alguma redistribuição por efeito do tratamento de globularização da estrutura: pontos diferentes de análise podem registrar valores de concentração de Si da ordem de 100 a 150% maiores uns em relação a outros; enquanto para o S estes valores podem ser até da ordem de 7 vezes maiores.

Assim, os elementos de liga e impurezas tendem, de um modo geral, a se difundir para o líquido, onde sua solubilidade é maior, quando do tratamento de fusão parcial para a produção de pastas reofundidas.

A observação dos resultados obtidos, por linha de análise, mostra ainda que pode também haver acentuada variação dos elementos, principalmente Cr e Ni, no próprio interior do glóbulo sólido. Como este é constituído de 2 fases, austenita e ferrita, pode haver significativas variações pontuais dos elementos, caso a análise seja feita em região com predominância de ferrita ou austenita. Por exemplo, os pontos 9 e 10 da linha de análise apresentada na Figura 4.13 tomados no interior de região globular, apresentam aumento da quantidade de Cr e diminuição do Ni, portanto devem ser regiões de ferrita δ , pois a concentração de Cr é maior nas regiões de ferrita, enquanto o Ni é austenitizante. Os pontos se situam, conforme pode ser observado na microestrutura da Figura 4.13, em veios de ferrita. O mesmo ocorre com os pontos número 7 da Figura 4.15 e número 9 da Figura 4.12.

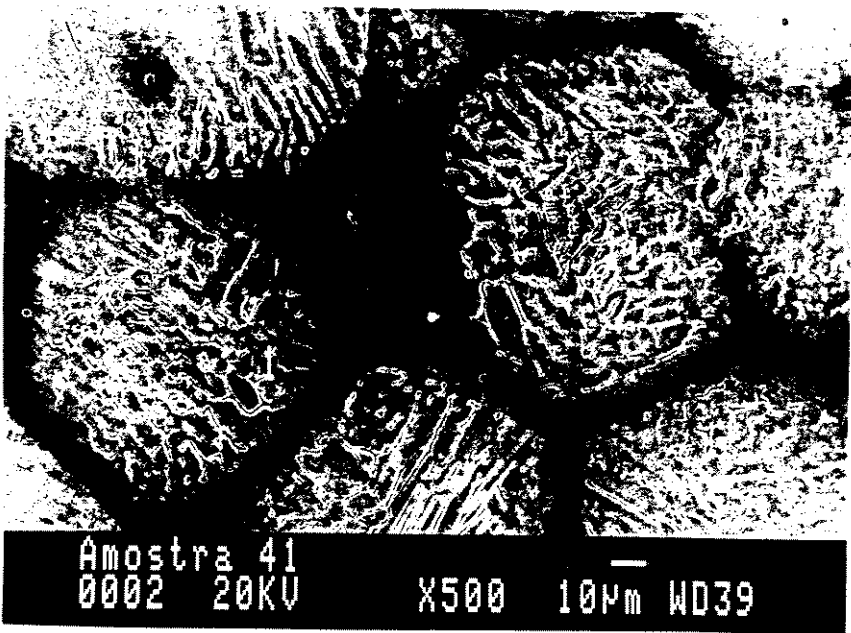


(a)

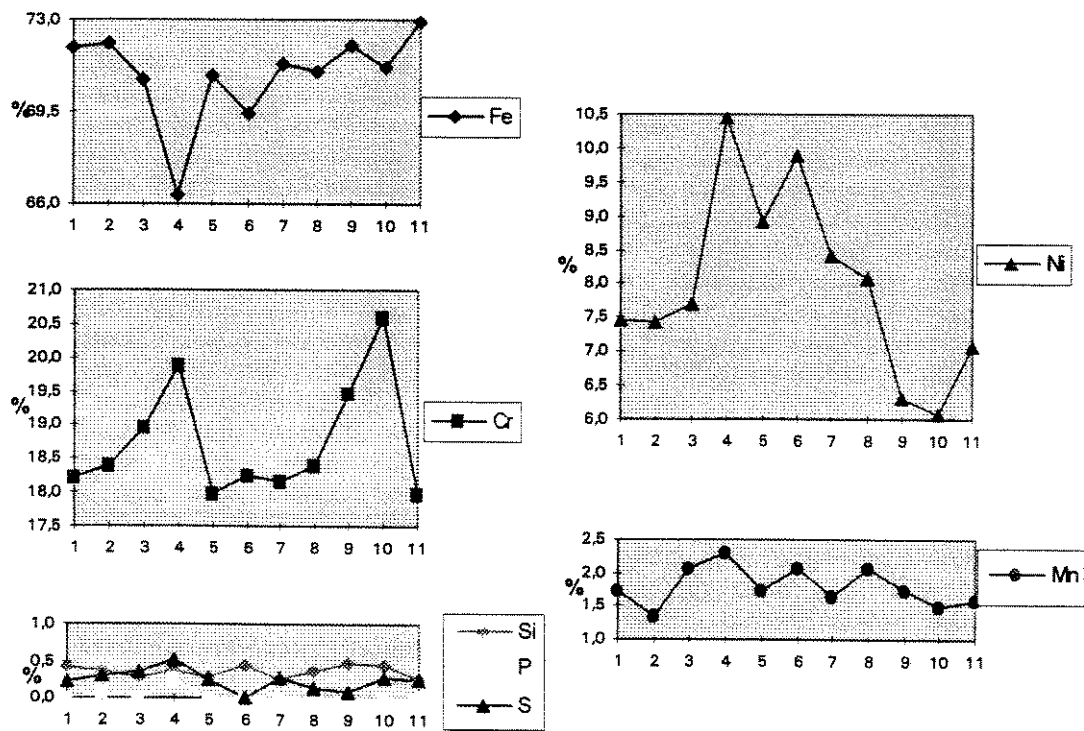


(b)

FIGURA 4.12 a) Microestrutura do aço 304 refundido, indicando pontos para microanálises;
b) perfis de distribuição dos elementos de liga

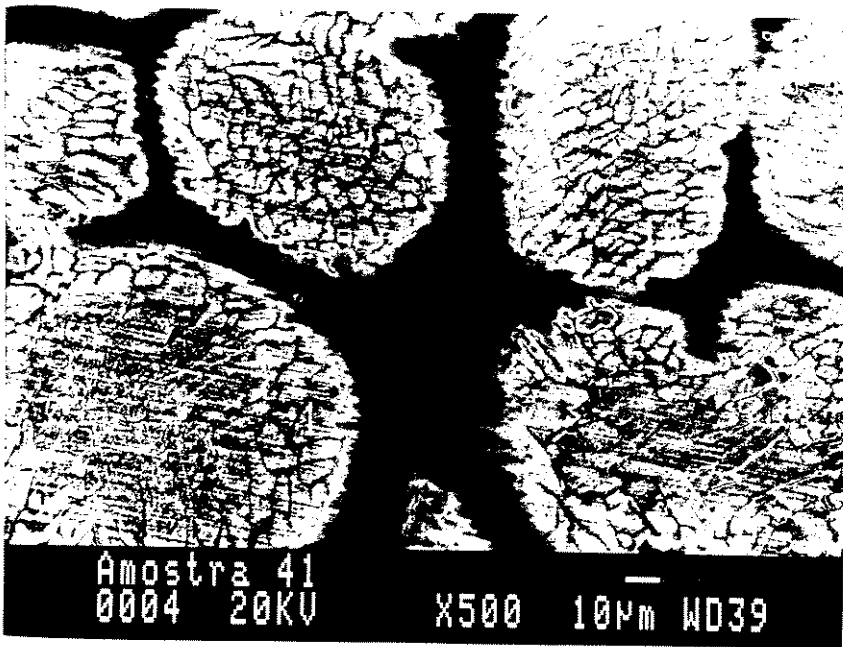


(a)

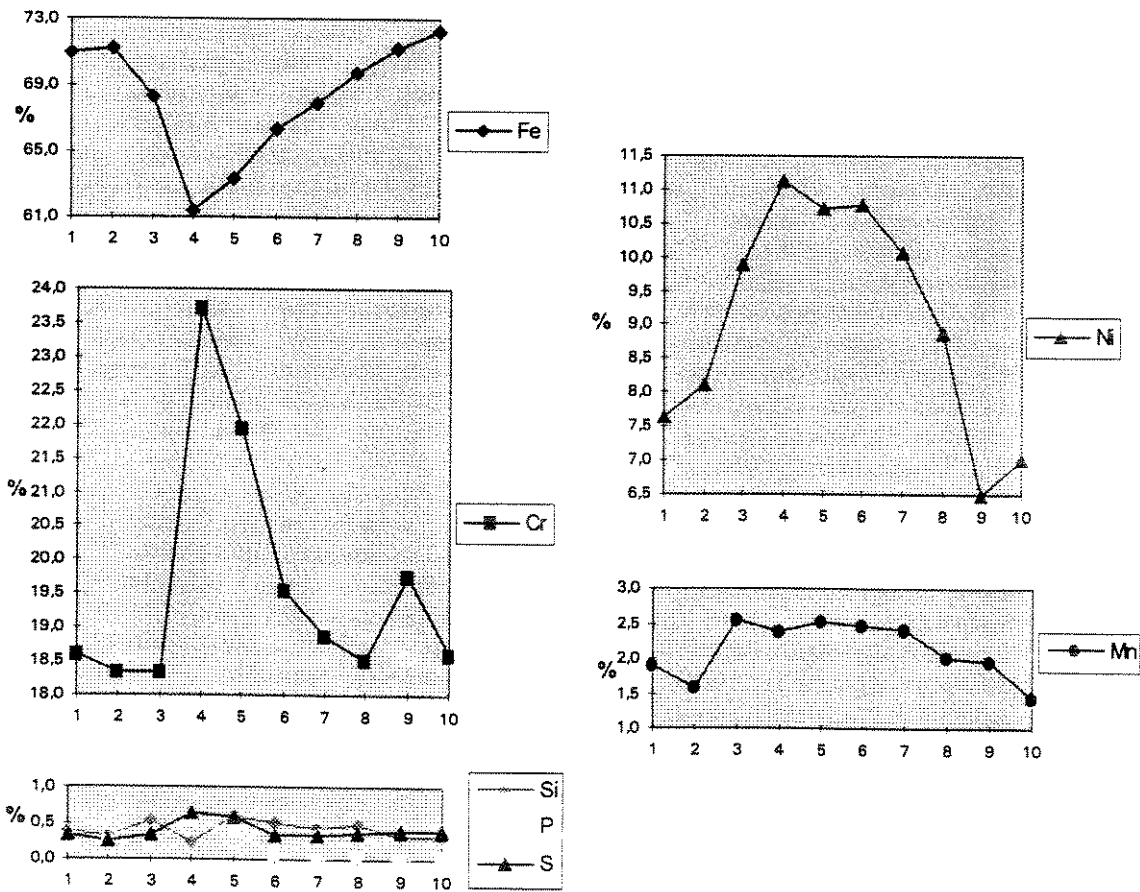


(b)

FIGURA 4.13 a) Microestrutura do aço 304 refundido, indicando pontos para microanálises;
b) perfis de distribuição dos elementos de liga

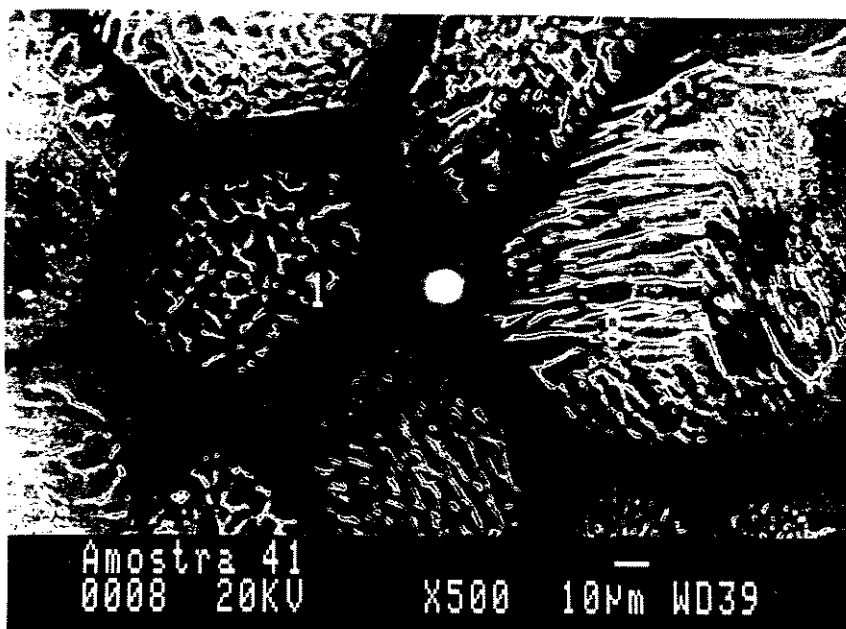


(a)

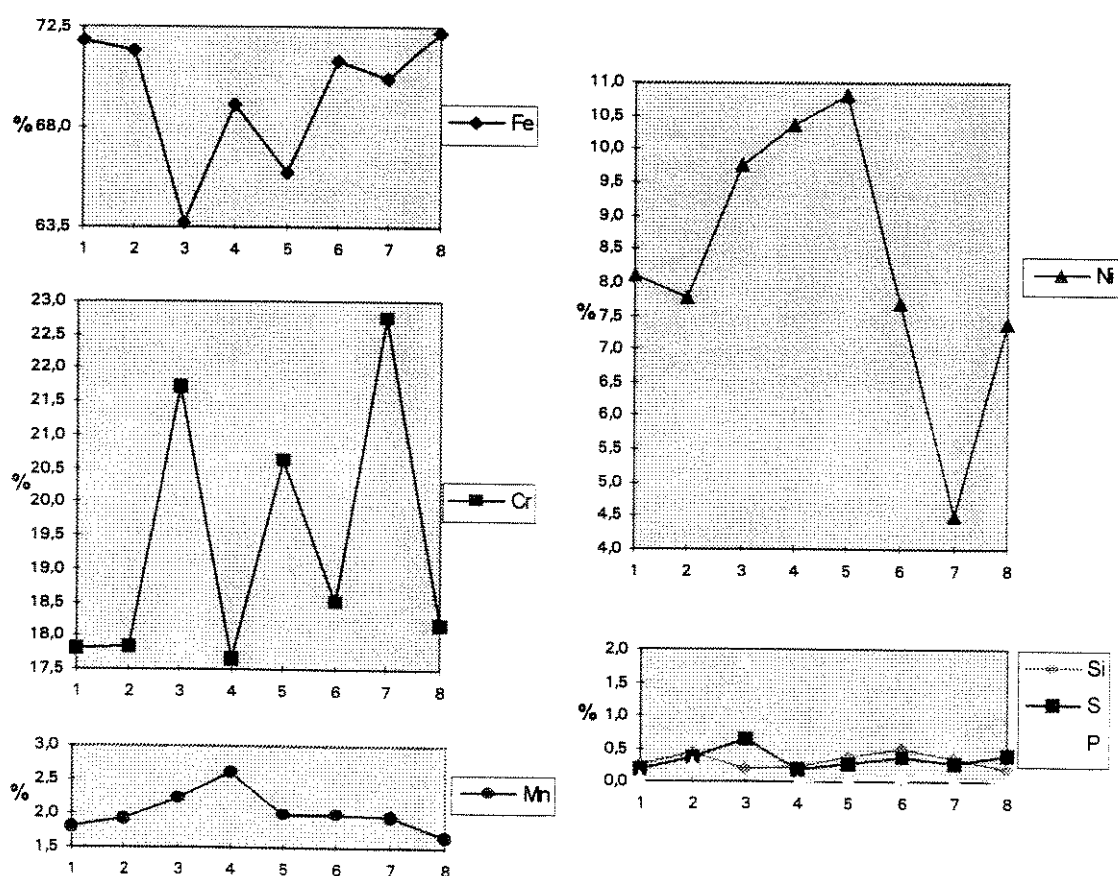


(b)

FIGURA 4.14 a) Microestrutura do aço 304 refundido, indicando pontos para microanálises;
b) perfis de distribuição dos elementos de liga

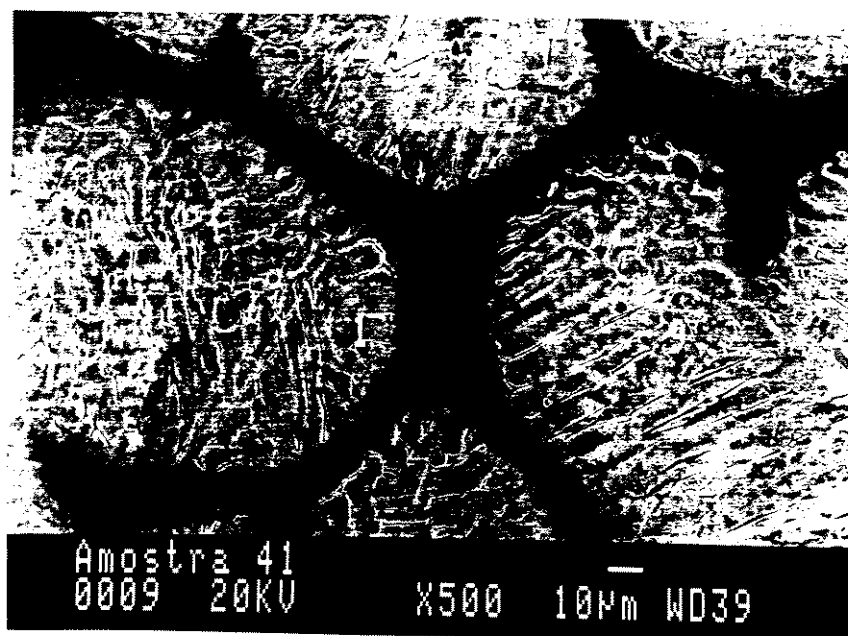


(a)

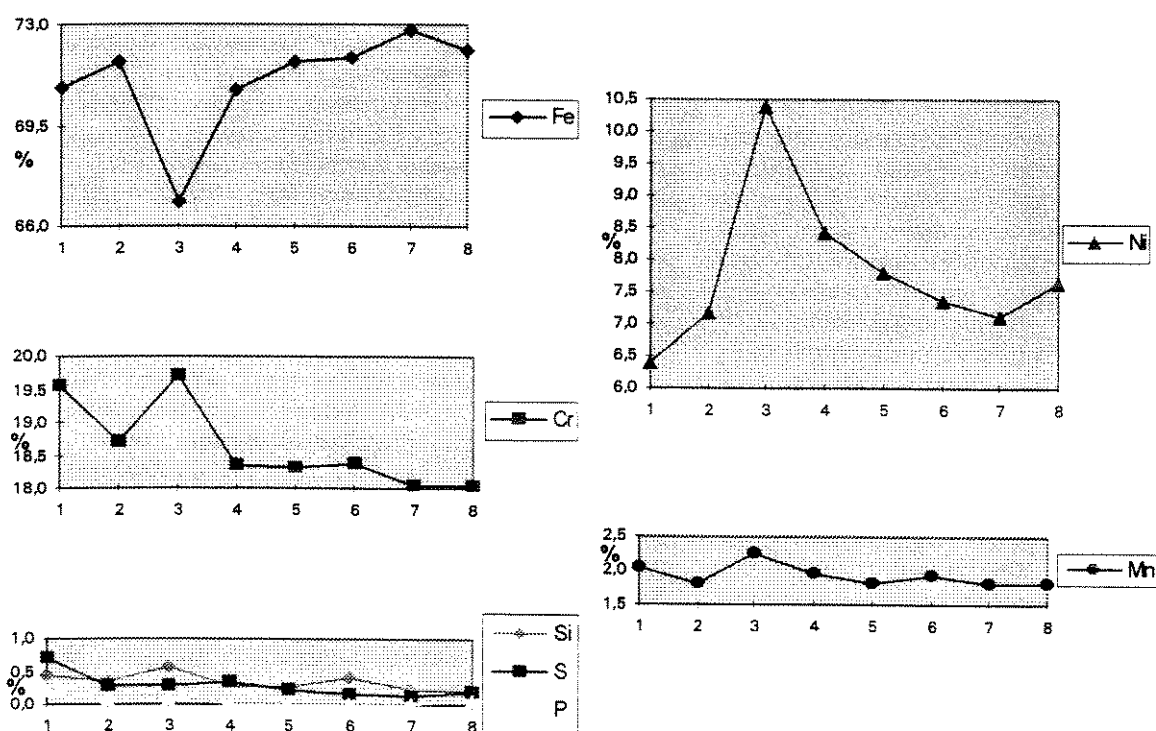


(b)

FIGURA 4.15 a) Microestrutura do aço 304 reofundido, indicando pontos para microanálises;
b) perfis de distribuição dos elementos de liga



(a)



(b)

FIGURA 4.16 a) Microestrutura do aço 304 reofundido, indicando pontos para microanálises;
b) perfis de distribuição dos elementos de liga

Para uma melhor análise da distribuição dos elementos e também melhor comparação com as microanálises feitas no aço no estado original (laminado+trefilado), foi calculado o índice de distribuição I_D (%) conforme definido anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 4.12.

TABELA 4.12 - Índices de distribuição dos elementos no aço 304 no estado reofundido

Linhas	I_D (%)					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	S
Linha 1	12,34	21,18	66,40	67,65	61,36	132,43
Linha 2	9,32	13,87	54,96	53,37	61,76	173,08
Linha 3	15,88	27,43	51,32	51,66	92,5	105,13
Linha 4	12,35	26,28	76,33	47,5	103,23	142,42
Linha 5	8,39	8,97	51,48	23,68	112,12	200
Média	12 ± 3	19 ± 8	60 ± 11	49 ± 16	86 ± 23	151 ± 37

Os resultados obtidos indicam que o Cr, dentre os elementos de liga, apresenta os menores índices de distribuição, ou seja, apresenta o menor grau de heterogeneidade de distribuição no material; o Mn e o Ni apresentaram índices elevados e semelhantes, indicando alta heterogeneidade e o Si e o S apresentaram os mais elevados índices de heterogeneidade.

Os índices de distribuição obtidos demonstram a segregação dos elementos de liga que ocorre durante o processo de reofundição. Quando se compara o aço laminado/trefilado com o reofundido, os efeitos são mais pronunciados nos elementos Cr e Ni, cujos valores de I_D médio são da ordem de 4 vezes maiores no reofundido. Melhor análise será apresentada no item 4.4, onde os resultados são submetidos à análise estatística.

As significativas variações na distribuição dos principais elementos de liga do aço inoxidável 304, por efeito de tratamentos térmicos a temperaturas elevadas requeridos para a produção de pastas reofundidas, podem ter como consequência também significativa alteração em suas propriedades de resistência à corrosão.

4.3. Suscetibilidade à corrosão

Constatou-se a viabilidade de produção de pastas reofundidas do aço 304, mas é ainda desconhecida a influência das modificações estruturais produzidas, na principal propriedade deste aço: sua resistência à corrosão. A reofundição alterou a estrutura do aço, de austenita para austenita + ferrita, produziu pequena quantidade de precipitados em contornos e ainda redistribuição dos elementos de liga, como visto.

Os resultados dos testes de suscetibilidade à corrosão das amostras reofundidas obtidas, executados segundo norma ASTM A 262, como citado anteriormente, são apresentados a seguir, para avaliação comparativa com resultados obtidos para o aço no estado laminado + trefilado.

Inicialmente, os resultados dos pré-testes em solução de ácido oxálico a 10% são apresentados nas microestruturas da Figura 4.1 para o aço no estado como adquirido, e nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 para o aço no estado reofundido, nas diferentes condições de tratamento de fusão parcial analisadas.

Neste tipo de pré-teste, é facilmente detectável ataque intergranular rápido associado à precipitação de carbonetos de cromo. Pode-se observar pelas microestruturas apresentadas que para o aço estudado, todas as amostras laminadas/trefiladas e reofundidas, não apresentaram estruturas consideradas como suscetíveis ao ataque intergranular rápido (quando as estruturas se mostram suscetíveis, apresentam ataque muito acentuado na maioria dos grãos, envolvendo-os totalmente pela região atacada), demonstrando assim não ter ocorrido precipitação de carbonetos de cromo nas regiões entre os glóbulos, que as tornaria suscetíveis a um ataque intergranular rápido, porém pode-se observar pequenos pontos de ataque mais acentuados, na estrutura original.

Observando-se a Figura 4.1, que apresenta a amostra original atacada com ácido oxálico, pode-se notar pequena corrosão localizada, puntiforme, provavelmente pela presença de inclusões. A diferença de composição entre o material e a inclusão, e a presença de impurezas podem ter causado os ataques localizados que aparecem na Figura. A composição química do material também pode influenciar bastante no ataque localizado. Segundo GENTIL (1987), as

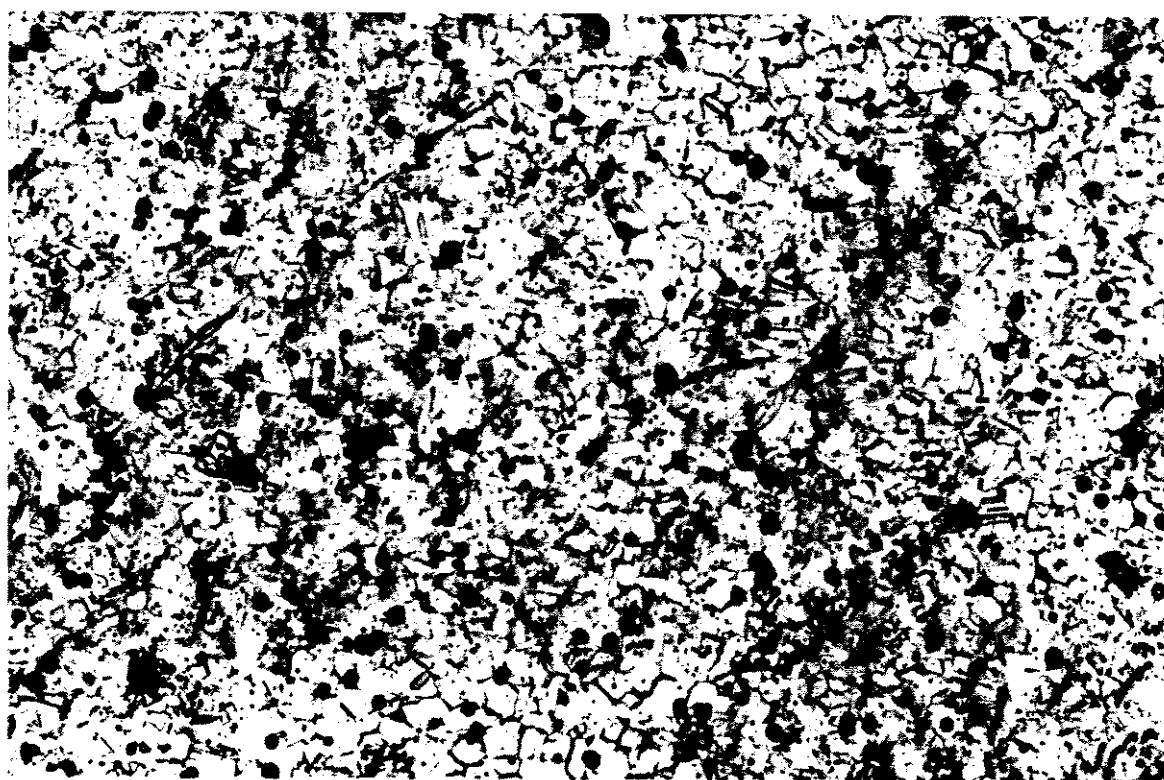
inclusões de sulfeto são responsáveis pelo início do ataque por pite em aços inoxidáveis, e conforme observado no microscópio eletrônico, grande parte das inclusões analisadas é formada, principalmente, de Mn e S.

Analisando-se a Figura 4.9(c), que é a amostra que apresentou as melhores características de reofundido, observa-se também um tipo de corrosão localizada, a corrosão intergranular, porém não característica da formação de carbonetos de cromo. Este tipo de corrosão também está associada, assim como a puntiforme, à heterogeneidades de composição relacionadas com o material metálico. A diferença de composição entre o líquido, a interface glóbulo/líquido e o glóbulo, associada à presença de precipitados na região do líquido, características essas observadas no microscópio eletrônico, levaram à corrosão intergranular observada na Figura 4.9(c).

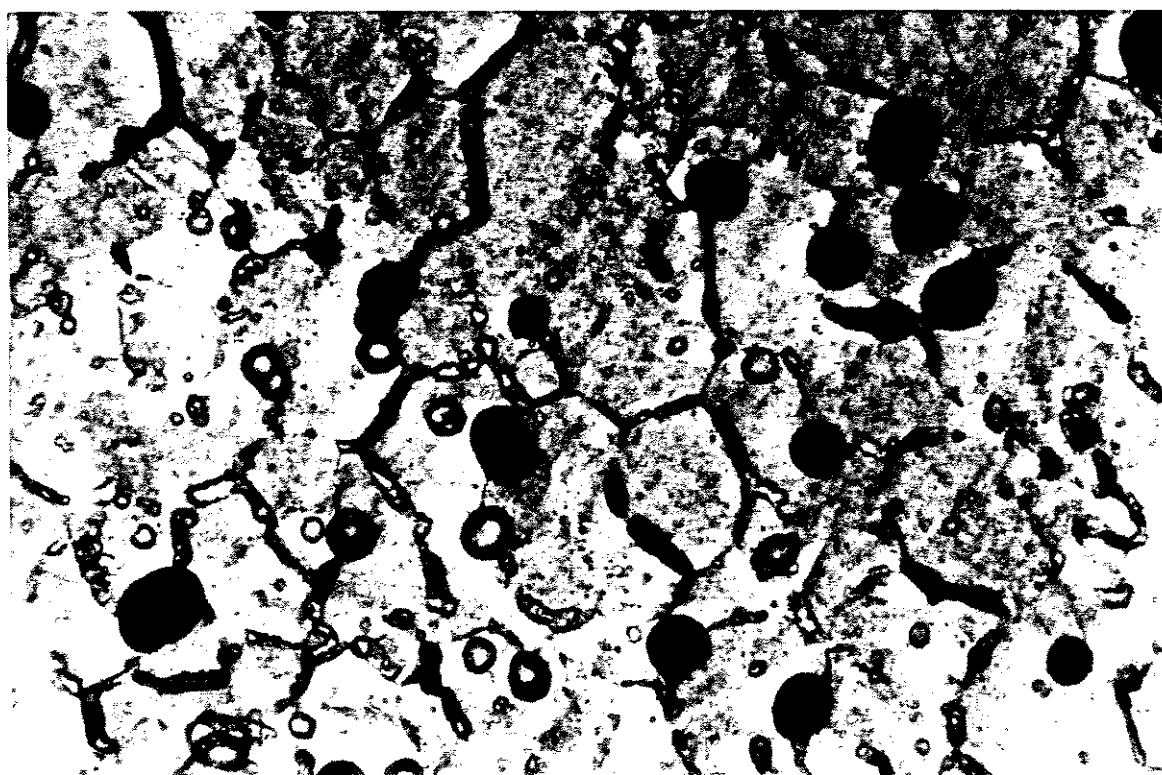
As observações em microscópio eletrônico feitas nos reofundidos revelaram a presença de precipitados em contornos de glóbulos. Esses, por sua vez, apresentaram o teor de Cr na faixa de 13 a 20%, porém o número de precipitados foi muito reduzido, não levando à deficiência deste elemento em regiões vizinhas. Deve-se levar em conta que o tratamento para reofundição difere substancialmente de tratamentos térmicos convencionais pela formação de líquido nos contornos da fase primária. Este líquido pode conter em solução elevados teores de elementos de liga, como o Cr e o Ni e, ao ser resfriado rapidamente, se constituir em uma solução sólida super-saturada, não havendo precipitação de carbonetos.

Além disso, as altas temperaturas de tratamento produzem difusão a longas distâncias, podendo tornar todo o glóbulo deficiente em Cr e Ni, e não somente regiões próximas à contornos. Porém, em nenhuma região foi observada diminuição suficiente em Cr que comprometesse a sua resistência à corrosão.

Para melhor avaliação e comparação do comportamento à corrosão entre o aço 304 no estado convencional e no estado reofundido, foi realizado o teste de ácido sulfúrico/sulfato férrico a quente, segundo a norma ASTM A 262, em amostras no estado laminado + trefilado e amostras reofundidas a 1438°C por 20 minutos (condição que forneceu o melhor resultado de globularização da estrutura). As microestruturas resultantes são apresentadas nas Figuras 4.17 e 4.18.



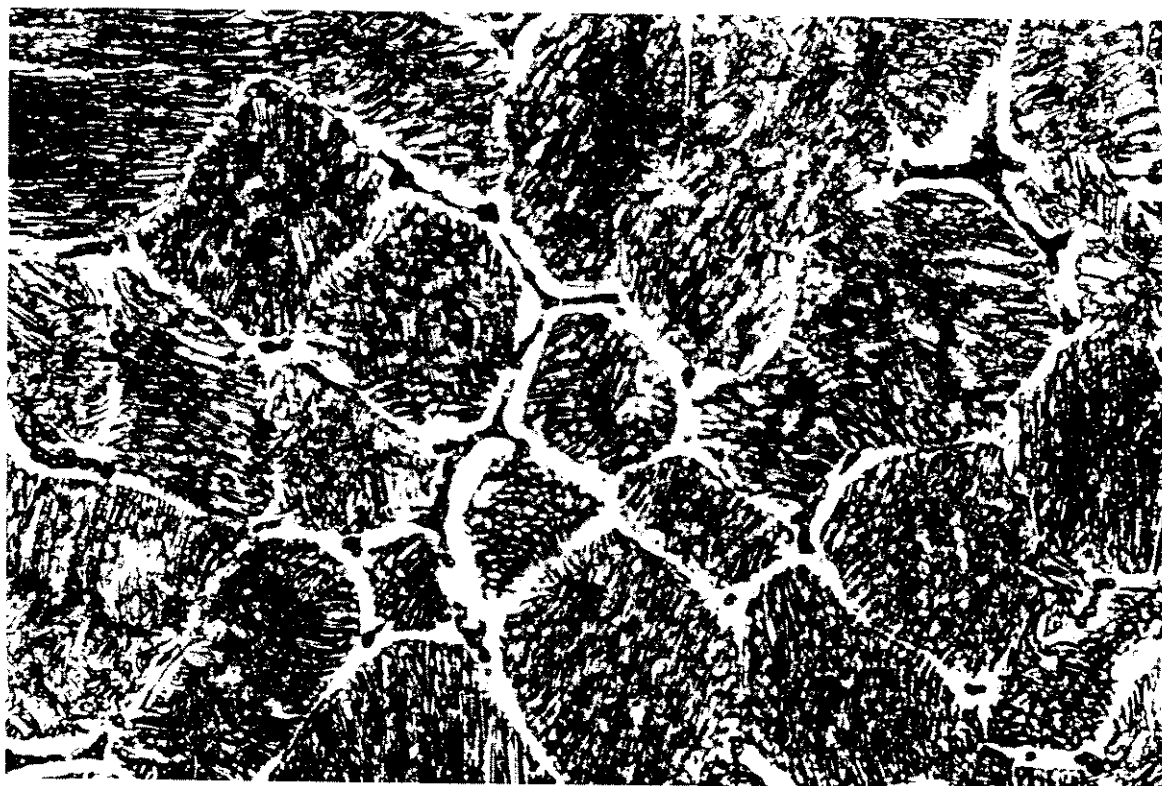
(a)

50 μm 

(b)

12,5 μm

FIGURAS 4.17 (a) e (b) - Microestrutura do aço 304 submetido à teste de corrosão em ácido sulfúrico/sulfato férrico fervente por 48 h, a partir do estado laminado + trefilado



(a)

50 μm 

(b)

12,5 μm

FIGURAS 4.18 (a) e (b) - Microestrutura do aço 304 submetido à teste de corrosão em ácido sulfúrico/sulfato férrico fervente por 48 h, a partir do estado refundido

Na Figura 4.17 pode-se observar, para o aço no estado laminado + trefilado, isto é, constituído essencialmente de austenita e algumas inclusões de S e Mn, a formação de grande quantidade de pites e alguma corrosão intergranular. O pite é uma das formas mais prejudiciais de corrosão, pois embora a perda de massa que ocasiona seja pequena, é mais difícil de ser detectado devido ao seu pequeno tamanho. Os aços inoxidáveis são mais suscetíveis ao “pitting” do que qualquer outro grupo de metais ou ligas. Geralmente, pites formados sobre superfícies polidas são maiores e penetram mais rapidamente do que aqueles sobre superfícies rugosas (FONTANA, 1986). Observa-se, nas Figuras 4.17 (a) e (b), que os pites formados sobre a superfície polida parecem grandes e profundos. Na corrosão por pites a perda de peso é pequena e pode não refletir a gravidade da corrosão.

A resistência à formação de pites diminui, em aços inoxidáveis do tipo 304 e 316, quando são mantidos na faixa de temperatura de sensitização (510 a 790°C) por certo tempo. Sua maior resistência à formação de pites se dá quando resfriados rapidamente a partir de temperaturas superiores a 980°C (FONTANA, 1986).

Um dos grandes problemas do aço tipo 304 é a suscetibilidade à corrosão intergranular que ele apresenta quando é aquecido na faixa de 510 a 790°C (faixa de sensitização do aço). No aço laminado + trefilado não foi observado este tipo de corrosão, podendo assim ser concluído a ausência de carbonetos de cromo. A pequena corrosão intergranular observada pode ser atribuída à presença de impurezas nos contornos de grão.

Este resultado também é confirmado pelas microanálises efetuadas, onde se observa uma distribuição de elementos bastante homogênea, não havendo preferência de distribuição de Cr em nenhuma região. Não foram observadas regiões com teores de Cr suficientemente baixos que indicassem que a região ficou desprotegida devido à formação de carbonetos de cromo.

A Figura 4.18 apresenta microestrutura do aço 304 no estado reofundido submetido ao ataque em ácido sulfúrico/sulfato férrico fervente. Pode-se observar um comportamento bem distinto do apresentado pelo aço laminado. São observadas aqui corrosão intergranular e corrosão generalizada no interior dos glóbulos. A corrosão intergranular é provavelmente causada pela segregação dos elementos de liga para o líquido e também pela presença de

impurezas nessa região, como é o caso do S, como observado nas microanálises realizadas. A corrosão ocorre na região central do líquido, de maneira bem acentuada. A presença de precipitados nessa região, conforme detectado por microanálise, também favorece a nucleação de pites observados na região dos contornos. Além disso, a região intraglobular e a região central do líquido funcionam como anodo em relação à região interna dos glóbulos formada por um halo de austenita.

Outro fator muito importante para a corrosão intergranular observada é a diferença de fases que existe entre a região intraglobular e a região interglobular. Sabe-se que cada fase inclui, entre suas propriedades características, um potencial de eletrodo peculiar, podendo assim originar células galvânicas quando em contato com um eletrólito, portanto toda liga bifásica é mais suscetível à corrosão que uma monofásica. No aço reofundido obtido, a fase interglobular apresenta composição diferente, como visto em resultados de microanálise, e estrutura diferente da fase intraglobular. Portanto apresentam diferentes potenciais de eletrodo e formam uma pequena célula galvânica. A corrosão preferencial acontece na região entre os glóbulos, pois sendo uma solução sólida super-saturada se encontra mais tensionada e, portanto com maior energia.

A região interna dos glóbulos sofreu corrosão generalizada, porém quando observada com maior aumento (Figuras 4.18.c), pode-se notar alguma tendência da corrosão ser preferencial nas regiões de ferrita. Este fato pode ser atribuído à presença de duas fases no interior do glóbulo, formando assim uma pilha, e a tendência dos pites se desenvolverem em regiões de ferrita δ , em aços que apresentam as duas fases γ e δ (PICKERING, 1978).

Foram calculadas as taxas de corrosão obtidas a partir da perda de peso pelo ataque em ácido sulfúrico/sulfato férrico para ambos tipos de estruturas. Os valores obtidos para as amostras originais e para as amostras reofundidas em mmpm (milímetros de penetração por mês) e mpy (mils per year), onde $\text{mpy} = \text{mmpm} \times 472$ (ASTM A 262), unidade mais utilizada, são apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14.

TABELA 4.13 - Taxas de corrosão do aço 304 no estado laminado + trefilado

Taxa de corrosão	Amostras				
	1	2	3	4	Valor médio
mmpm	0,080	0,078	0,074	0,072	0,076 ± 0,004
mpy	37,76	36,82	34,93	33,98	35 ± 1

TABELA 4.14 - Taxas de corrosão do aço 304 no estado reofundido

Taxa de corrosão	Amostras				
	1	2	3	4	Valor médio
mmpm	0,120	0,116	0,130	0,119	0,121 ± 0,006
mpy	56,64	54,75	61,36	56,17	57 ± 3

Pode-se observar nas Tabelas 4.13 e 4.14 que as amostras reofundidas apresentaram maior perda de massa que as estruturas originais. Este resultado era esperado, pois o maior ataque ocorrido nas amostras originais foi por pites, que não leva à grande perda de massa. As amostras reofundidas sofreram, além do ataque intergranular bastante acentuado, corrosão dentro dos glóbulos acarretando em razoável perda de massa, quando comparada às amostras laminadas+trefiladas.

4.4. Discussão dos resultados

4.4.1. Análise das transformações de fase ocorridas durante a reofundição

As microestruturas obtidas mostraram a possibilidade de obtenção de estruturas globulares em aço 304 por fusão parcial controlada. Os glóbulos obtidos apresentaram, no seu interior, austenita e ferrita à temperatura ambiente.

A sequência de transformações pode ser analisada, com ajuda do conhecimento do modo de solidificação do aço. A sequência de solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser prevista com base nas relações de Cr e Ni equivalentes. Existem 4 modos possíveis de solidificação para aços inoxidáveis austeníticos, de acordo com ALLAN (1995):

A : Líquido $\rightarrow$ L + δ $\rightarrow$ δ

B : Líquido $\rightarrow$ L + δ $\rightarrow$ L + δ + γ $\rightarrow$ δ + γ

C : Líquido $\rightarrow$ L + γ $\rightarrow$ L + γ + δ $\rightarrow$ γ + δ

D : Líquido $\rightarrow$ L + γ $\rightarrow$ γ

onde: δ = ferrita

γ = austenita

Diferentes autores utilizam diferentes equações para cálculo do Cr e Ni equivalentes, levando à alguma controvérsia e indeterminação quanto às transformações que ocorrem na solidificação de aços inoxidáveis. Segundo ALLAN (1995), as seqüências de solidificação variam conforme as relações de Cr e Ni equivalentes da seguinte maneira:

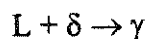
$Cr_{eq} / Ni_{eq} = 1,38 - 1,5$ seqüência C

$Cr_{eq} / Ni_{eq} = 1,5 - 2,0$ seqüência B

$Cr_{eq} / Ni_{eq} > 2,0$ seqüência A

De modo geral, os aços inoxidáveis 304 possuem relações Cr e Ni equivalentes de 1,6 - 1,8. O valor encontrado para o aço utilizado, segundo equação proposta por JERNKONTORET, foi 1,73, conforme mostrado anteriormente. A seqüência de solidificação prevista para esse aço é, portanto, a seqüência B, que inicia a solidificação com a formação de ferrita.

A transformação de ferrita em austenita ocorre durante a solidificação, através de uma reação peritética:



Inicialmente ocorre a nucleação da fase sólida secundária, a austenita, na interface da fase sólida primária com o líquido, isto é, na interface ferrita/líquido. Nesta etapa, a austenita cresce ao redor da ferrita e tende a envolvê-la totalmente. Após a nucleação, a austenita cresce para o interior da ferrita e em direção ao líquido. Esta etapa é bem mais lenta que a etapa anterior, pois envolve difusão no estado sólido, para que a reação possa prosseguir. Outro fator que diminui a velocidade da reação são os elementos de liga presentes, que apresentam baixa velocidade de difusão no estado sólido e são distribuídos entre ferrita e austenita.

Na sequência de solidificação B, a reação peritética não é completada, e tem-se a presença de austenita e ferrita no final da solidificação, pois os elementos de liga ferritizantes são segregados para o líquido e para a ferrita durante o crescimento da austenita, e pode levar à nucleação de ferrita no líquido, durante crescimento da austenita.

No estado sólido, a ferrita se transforma em austenita, mas raramente essa transformação é completa, resultando assim em aços austeníticos com certa quantidade de ferrita residual à temperatura ambiente, que pode ser prevista por diagramas específicos, por exemplo de DeLong, conforme citado anteriormente.

Na reofundição, pode-se supor que os eventos aconteçam em sequência inversa

Quando o aço foi aquecido até a temperatura de tratamento de 1434°C por 5 e 10 minutos, pôde-se observar as transformações que ocorreram no estado sólido. Não se observa mais claramente os contornos de grãos austeníticos da estrutura original, e observa-se o crescimento de ferrita forma lamelar no interior da austenita. Na Figura 4.9 ($T=1438^{\circ}\text{C}$) observa-se a formação de veios de ferrita a partir da austenita; com o aumento do tempo de tratamento se nota claramente maior teor de ferrita presente.

Quando se atinge a temperatura *solidus* e ocorre a formação do líquido, a estrutura sofre globularização, sendo constituída, portanto, de glóbulos bifásicos (austenita e ferrita) e líquido. No resfriamento rápido da pasta, há formação de um halo de austenita ao redor dos glóbulos, como visto na solidificação descrita anteriormente. Provavelmente a espessura deste halo depende da taxa de resfriamento imposta à pasta.

4.4.2. Influência dos parâmetros tempo e temperatura nas estruturas obtidas

Os resultados obtidos mostraram que os parâmetros tempo e temperatura de tratamento de fusão parcial são de fundamental importância para o sucesso da reofundição: tempos ou temperaturas insuficientes podem não levar às transformações requeridas, enquanto tempos ou temperaturas excessivas podem levar à fusão total do material.

O reduzido intervalo entre *Tsolidus* e *Tliquidus* do aço estudado torna crítico o controle dos parâmetros tempo e temperatura de tratamento para reofundição.

Quanto à influência destes parâmetros no tamanho médio de glóbulos da pasta reofundida obtida, os resultados são apresentados na Tabela 4.15 e graficamente na Figura 4.19.

TABELA 4.15 - Valores médios dos diâmetros dos glóbulos obtidos em função do tempo e temperatura utilizados para o tratamento de reofundição do aço 304

Tempo (min)	Diâmetro médio dos glóbulos (µm)		
	T = 1434°C	T = 1438°C	T = 1442°C
5	—	—	112 ± 15
10	—	109 ± 11	132 ± 20
20	127 ± 10	98 ± 10	171 ± 17

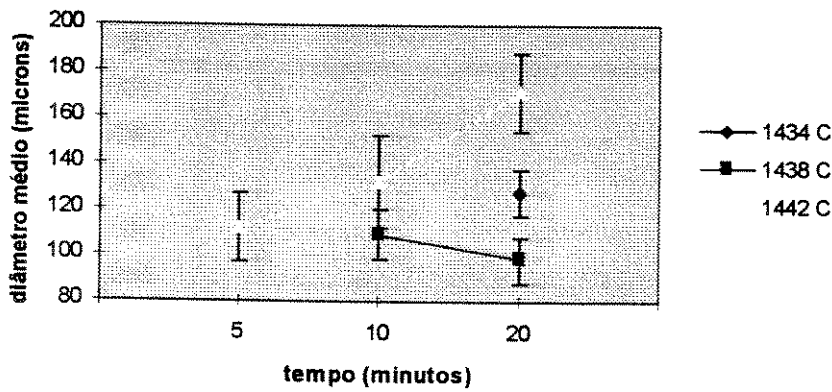


FIGURA 4.19 - Gráfico da média e desvio padrão dos diâmetros dos glóbulos em função do tempo e temperatura de reofundição do aço 304

Pode-se observar no gráfico da Figura 4.19 que alguns valores de desvio padrão se sobrepõem e, portanto, para melhor análise sobre a influência dos parâmetros tempo e temperatura sobre o diâmetro médio dos glóbulos foram utilizadas as equações 3.3 e 3.4 apresentadas no Capítulo 3. Este teste consiste da comparação do valor médio de cada condição com os outros valores médios obtidos nas outras condições de ensaio, e desta forma

pode-se saber se existe diferença significativa entre as médias obtidas. A Tabela 4.16 apresenta os valores de t e t_0 para cada comparação entre médias.

TABELA 4.16 - Comparação dos valores de t e t_0 para os valores médios de tamanho de glóbulos na estrutura reofundida do aço 304

Condições comparadas	μ_1 e μ_2	$>$ ou $< ?$	t_0	t	V / F?
1434°C (20')-1438°C (10')	127 e 109	$\mu_1 > \mu_2?$	5,415	1,687	V
1434°C (20')-1438°C (20')	127 e 98	$\mu_1 > \mu_2?$	9,171	1,687	V
1434°C (20')-1442°C (5')	127 e 112	$\mu_1 > \mu_2?$	3,721	1,687	V
1434°C (20')-1442°C (10')	127 e 132	$\mu_1 < \mu_2?$	-1	1,687	F
1434°C (20')-1442°C (20')	127 e 171	$\mu_1 < \mu_2?$	-9,977	1,687	V
1438°C (10')-1438°C (20')	109 e 98	$\mu_1 > \mu_2?$	3,309	1,687	V
1438°C (10')-1442°C (5')	109 e 112	$\mu_1 < \mu_2?$	-0,721	1,687	F
1438°C (10')-1442°C (10')	109 e 132	$\mu_1 < \mu_2?$	-4,506	1,687	V
1438°C (10')-1442°C (20')	109 e 171	$\mu_1 < \mu_2?$	-13,693	1,687	V
1438°C (20')-1442°C (5')	98 e 112	$\mu_1 < \mu_2?$	-3,473	1,687	V
1438°C (20')-1442°C (10')	98 e 132	$\mu_1 < \mu_2?$	-6,8	1,687	V
1438°C (20')-1442°C (20')	98 e 171	$\mu_1 < \mu_2?$	-16,552	1,687	V
1442°C (5')-1442°C (10')	112 e 132	$\mu_1 < \mu_2?$	-3,578	1,687	V
1442°C (5')-1442°C (20')	112 e 171	$\mu_1 < \mu_2?$	-11,638	1,687	V
1442°C (10')-1442°C (20')	132 e 171	$\mu_1 < \mu_2?$	-6,645	1,687	V

Algumas análises podem ser feitas com base na Tabela acima. Quando os diâmetros obtidos a $T=1434^\circ\text{C}$ são comparados com os valores obtidos a $T=1438^\circ\text{C}$, seus valores são significativamente maiores. Isto se deve ao fato da maior formação de líquido que ocorre a temperaturas maiores, reduzindo a fração sólida total presente, refletida na dimensão média dos glóbulos. Quando é feita a comparação com glóbulos obtidos a $T=1442^\circ\text{C}$, pode-se observar a interdependência que existe entre tempo e temperatura. Os glóbulos obtidos a $T=1434^\circ\text{C}$ em 20 minutos de tratamento são estatisticamente semelhantes aos obtidos a $T=1442^\circ\text{C}$ em 10 minutos de tratamento. Este resultado é proveniente dos mecanismos de coalescência e “Ostwald ripening”, já citados no item 4.2, atuantes devido à decantação de

glóbulos na pasta contendo maior quantidade de líquido, isto é, à temperaturas maiores. Em tempos maiores, 20 minutos, esse resultado é ainda mais significativo. A comparação feita entre os resultados a $T=1438^{\circ}\text{C}$ com 10 e 20 minutos de tratamento, mostra que maiores tempos levaram à glóbulos menores. Este resultado pode ser atribuído à maior formação de líquido devido ao maior tempo de manutenção, ocasionando desta forma, glóbulos de menor tamanho. Quando a condição ($T=1438^{\circ}\text{C}$, $t=10$ minutos) é comparada com resultados de $T=1442^{\circ}\text{C}$, observa-se semelhança entre as médias no tratamento à esta temperatura, por 5 minutos. Nos outros tempos analisados, 10 e 20 minutos, os glóbulos obtidos são significativamente maiores, devido à provável densificação promovida pela separação sólido/líquido. Os tratamentos feitos a $T=1438^{\circ}\text{C}$ por 20 minutos quando comparados com qualquer outro, apresentaram os menores diâmetros, portanto foi a melhor relação tempo/temperatura obtida. A influência do tempo na maior temperatura de tratamento pode ser observada claramente: maiores tempos levaram a formação de glóbulos maiores de maneira relevante.

A influência dos parâmetros tempo e temperatura também foi analisada sobre a fração líquida formada. A Tabela 4.17 apresenta os valores da fração líquida formada nas estruturas reofundidas em função do tempo e da temperatura utilizada. A Figura 4.20 apresenta o gráfico correspondente a esses valores.

TABELA 4.17 - Valores médios da fração líquida obtida em função do tempo e temperatura utilizados para o tratamento de reofundição do aço 304

Tempo (min)	Fração líquida (%)		
	$T = 1434^{\circ}\text{C}$	$T = 1438^{\circ}\text{C}$	$T = 1442^{\circ}\text{C}$
5	—	—	28 ± 2
10	—	31 ± 2	24 ± 30
20	28 ± 3	33 ± 2	23 ± 3

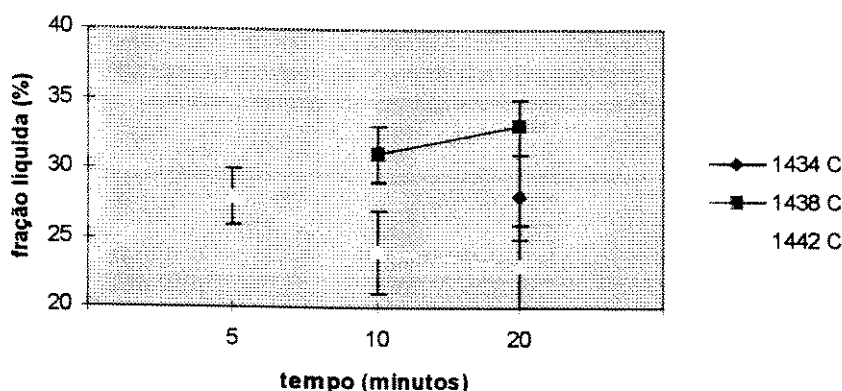


FIGURA 4.20 - Gráfico da média e desvio padrão da fração líquida em função do tempo e temperatura de reofundição do aço 304

Observando-se o gráfico da Figura 4.20, pode-se notar que tratamentos realizados na maior temperatura levaram à menor fração líquida ($T=1442^{\circ}\text{C}$). Este resultado se explica pela possível separação entre as fases sólida e líquida, resultando em uma estrutura heterogênea, em que a região observada apresentou grande fração sólida, com crescimento excessivo de glóbulos e aumento da dispersão de dimensões. O aumento da fração líquida entre $T=1434^{\circ}\text{C}$ e $T=1438^{\circ}\text{C}$ era esperado, pois maiores temperaturas levam à maior formação de líquido.

Os resultados de fração líquida para $T=1434^{\circ}\text{C}$ e $T=1438^{\circ}\text{C}$ também foram analisados estatisticamente, para que se possa avaliar com segurança se existe diferença entre as médias obtidas. A Tabela 4.18 apresenta os valores de t e t_0 para as condições analisadas.

TABELA 4.18 - Comparação dos valores de t e t_0 para os valores médios de fração líquida na estrutura reofundida do aço 304

Condições comparadas	μ_1 e μ_2	$> \text{ou} < ?$	t_0	t	V / F?
$1434^{\circ}\text{C} (20') - 1438^{\circ}\text{C} (10')$	28 e 31	$\mu_1 < \mu_2?$	-3,721	1,687	V
$1434^{\circ}\text{C} (20') - 1438^{\circ}\text{C} (20')$	28 e 33	$\mu_1 < \mu_2?$	-6,202	1,687	V
$1438^{\circ}\text{C} (10') - 1438^{\circ}\text{C} (20')$	31 e 33	$\mu_1 < \mu_2?$	-3,162	1,687	V

Verifica-se pela Tabela 4.18 que as diferenças entre as médias é realmente significativa, indicando assim um aumento da fração líquida com o aumento da temperatura de $T=1434^{\circ}\text{C}$ para $T=1438^{\circ}\text{C}$. Também pode-se observar aumento da fração líquida com o aumento do

tempo no tratamento a $T=1438^{\circ}\text{C}$. Isto significa que 10 minutos não tinham sido suficientes para a formação de toda a fase líquida correspondente àquela temperatura.

4.4.3. Corrosão

Os valores obtidos para as taxas de corrosão do aço reofundido foram superiores aos obtidos para o aço no estado como recebido. Porém, somente esse resultado não reflete com precisão o comportamento à corrosão do aço no estado trefilado, pois o ataque por pites, preferencial neste estado, não deve ser somente avaliado por taxa de corrosão.

No aço reofundido, dada a corrosão geral da amostra, devido à corrosão inter e intragranular observada, com apenas uma estreita faixa de austenita protegida, pode-se avaliar a resistência à corrosão pela perda de massa. De maneira geral, resultados de taxa de corrosão entre 50-200 mpy (FONTANA, 1986), classificam o aço como pobre em relação a resistência à corrosão. O aço reofundido obtido está dentro dessa faixa, com o valor de 57 ± 3 mpy.

A corrosão intergranular observada pode ser atribuída à segregação dos elementos de liga durante a reofundição. Os resultados de microanálise apresentados anteriormente mostraram variações de concentração dos elementos de liga, em particular Cr, Ni e Mn nos glóbulos, em relação à região inter-glóbulos, nas estruturas reofundidas produzidas. Estas variações foram distintas para os diferentes elementos.

Uma análise estatística comparativa dos resultados permite avaliar com maior segurança se estas diferenças de concentração são significativas. Novamente utilizando-se as equações 3.3 e 3.4 apresentadas no Capítulo 3, chegou-se aos resultados apresentados na Tabela 4.19.

TABELA 4.19 - Comparação dos valores de t e t_0 para os valores médios de teores de Cr, Ni e Mn no aço 304 reofundido

Condições comparadas	μ_1 e μ_2	$>$ ou $< ?$	t_0	t	V / F?
%Cr intra-%Cr interglobular	18 e 19	$\mu_1 < \mu_2?$	-1,504	1,694	F
%Ni intra-%Ni interglobular	7 e 10	$\mu_1 < \mu_2?$	-10,373	1,694	V
%Mn intra-%Mn interglobular	1,8 e 2,2	$\mu_1 < \mu_2?$	-5,880	1,694	V

Os elementos Si e S não são considerados, pois apresentam uma dispersão de valores extremamente alta. Pelos resultados apresentados na Tabela 4.19, podem ser feitas algumas conclusões. Os elementos que segregam significativamente para o líquido são o Ni e o Mn. A segregação observada pelo Cr não é, estatisticamente, considerada significativa. Portanto, os elementos Ni e Mn podem ser considerados os principais responsáveis pela diferença de concentração e pela saturação da solução sólida da região do contorno dos glóbulos, levando à formação de uma região mais tensionada e ocasionando a corrosão intergranular observada. O Cr não apresentou diferença entre os valores percentuais obtidos dentro e fora do glóbulo, pois é um elemento que apresenta menor mobilidade.

Portanto, o comportamento à corrosão do aço 304 no estado reofundido difere significativamente do aço no estado laminado + trefilado. A presença de ferrita no interior dos glóbulos e a solução super-saturada do contorno prejudicam o comportamento característico do aço. Tratamentos térmicos adequados, que promovam a austenitização e a homogeneização da distribuição de Ni e Mn, devem melhorar o comportamento à corrosão do aço 304 reofundido.

Capítulo 5

Conclusões

Analisando-se os resultados obtidos nas condições estudadas, pode-se concluir que:

A obtenção de pastas reofundidas do aço 304 a partir do estado laminado + trefilado por tratamentos de fusão parcial é perfeitamente viável, apesar da reduzida faixa entre *Tliquidus* e *Tsolidus* que este aço apresenta. Estruturas reofundidas típicas constituídas de glóbulos, no caso bifásicos (austenita + ferrita), envoltos por líquido enriquecido nos elementos de liga foram produzidas.

O tempo e a temperatura de tratamento são parâmetros fundamentais para o sucesso da reofundição: reduzidos tempos e temperaturas podem não fornecer condições para a promoção das modificações estruturais requeridas, enquanto excesso de tempo e temperatura podem levar à fusão total do material. Foram obtidas estruturas reofundidas nas condições: 1434°C / 20min; 1436°C / 20min; 1438°C / 10, 20min; 1442°C / 5,10,20min.

O aumento do tempo leva ao aumento das dimensões dos glóbulos da fase sólida na pasta reofundida, quando elevadas frações sólidas estão presentes; prováveis mecanismos para o crescimento dos glóbulos são aglomeração e coalescência e, em menor grau, mecanismo de crescimento de Ostwald.

O aumento da temperatura de tratamento para a fusão parcial controlada leva ao aumento da fração líquida mas também à heterogeneidade da estrutura, devido à possibilidade de separação sólido/líquido na pasta reofundida.

O tratamento para a reofundição produz profundas alterações na estrutura do aço 304, que passa a ser bifásico à temperatura ambiente, apresentando austenita e ferrita e ainda significativa segregação de elementos de liga, em particular Mn e Ni, em regiões interglobulares. Este novo tipo de estrutura apresenta distinto comportamento à corrosão, quando comparado ao material no estado convencional trabalhado.

O aço reofundido apresenta, de forma geral, corrosão mais acentuada quando comparado ao aço no estado laminado + trefilado, que apresenta corrosão preferencial por pites, quando atacado com ácido sulfúrico + sulfato férrico. No reofundido, a corrosão ocorre de maneira generalizada devido à presença da fase ferrita nos glóbulos, e interglobular, devido à presença de elevados teores dos elementos Ni e Mn, nas regiões interglobulares.

O trabalho mostra a possibilidade da extensão da tecnologia de semi-sólidos também aos aços inoxidáveis; no entanto, a sua utilização deve levar em conta as profundas modificações que a reofundição pode ocasionar na principal características desses materiais, que é a sua resistência à corrosão.

Capítulo 6

Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar o comportamento à corrosão do aço em outros tipos de ensaios como, por exemplo, corrosão sob tensão;
- Analisar a viabilidade de obtenção de reofundidos em amostras com maiores dimensões e analisar a homogeneidade da estrutura;
- Estudar métodos para a melhoria das propriedades de corrosão do aço estudado, como por exemplo, tratamentos térmicos após a reofundição objetivando a homogeneidade da distribuição dos elementos e a eliminação da ferrita, sem prejudicar as características dos glóbulos;
- Estudar o comportamento mecânico de aços no estado reofundido.

Referências Bibliográficas

- ALLAN, G.K. Solidification of austenitic stainless steels. *Ironmaking and Steelmaking*, London, v.22, nº 6, p.465-477, 1995.
- ALUMINIUM PECHINEY. *Althix® Billets*. Catálogo técnico, Compiègne, April, 1996, 8p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. *A 262 - 93A*; Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. Philadelphia, 1994. 16p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. *E 112 - 96*; Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Philadelphia, 1996. 23p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. *E 562 - 95*; Standard Test Methods for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. Philadelphia, 1995. 6p.
- APAYDIN, N., PRABHAKAR, K.V., DOHERTY, R.D. Special Grain Boundaries in Rheocast Al-Mg. *Materials Science and Engineering*, Lausanne, v.46, p. 145-150, 1980.
- BEJAN, A. *Heat transfer*. New York: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1993. Cap.7: Natural Convection, p. 335-397
- BROOKS, R.G., MOORE, C., LEATHAN, A.G., COOMBS, J.S. *Powder metallurgy*. London: The Metals Society, 1977. The Osprey process: p. 100-102.

- BUBENIK, R. *Projeto e construção de equipamento eletromagnético para a produção de matéria-prima para tixotroconformação de ligas metálicas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 123p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).
- CÁU, E.R., ROBERT, M.H. Obtention of rheocast structures of M-2 and 308-L stainless steel by S.I.M.A. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 2, 1992, Cambridge. *Proceedings...* Cambridge: Ed. Stuart B. Brown and Merton C. Flemings, April 1992. p. 1-10.
- DAVISON, R.M., DeBOLD, T., JOHNSON, M.J. Corrosion of Stainless Steels. *ASM Metals Handbook*, 9 ed, v.13 Corrosion, p. 547-565, 1987.
- EFUGmbH. *Innovative Metal Forming*. Catálogo técnico, Alemanha, 1998.
- FLEMINGS, M.C. Behavior of Metal Alloys in the Semisolid State. *Metallurgical Transactions A*, v.22 A, p. 957-981, may 1991.
- FLEMINGS, M.C. New solidification processes and products. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS, 1977, Sheffield. *Proceedings...* London: Metals Society, 1979. p. 479-485.
- FLEMINGS, M.C., RIEK, R.G., YOUNG, K.P. Rheocasting. *Materials Science and Engineering*, v.25, p. 103-117, 1976.
- FOGAGNOLO, J.B. *Contribuição à Análise dos Efeitos de Parâmetros de Processo na Qualidade de Compósitos Obtidos por Compofundição*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 133p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).
- FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering*. 3 ed. Boston: Mc Graw-Hill, 1986.

- GABATHULER, J.P., BARRAS, D., KRÄHENBÜHL, Y., WEBER, J.C. Evaluation of various processes for the production of billets with thixotropic properties. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 2, 1992, Cambridge. *Proceedings...* Cambridge: Ed. Stuart B. Brown and Merton C. Flemings, April 1992. p. 33-46
- GENDA, G., YUYON, C., GEING, A. Mechanism of coarsening of dendrite during solidification. In: SOLIDIFICATION PROCESSING CONFERENCE, 1987, Sheffield. *Proceedings...* London, 1987. p. 416-419.
- GENTIL, V. *Corrosão*. 2 ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara S.A., 1987.
- GREENE, N.D., FONTANA, M.G. *Corrosion*, 15, 25(1959) apud FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering*. 3 ed. Boston: Mc Graw-Hill, 1986.
- HÉRITIER, J., LÉVY, J. On the mechanisms of melting of Fe-Cr-Ni alloys in the two-phase solid-liquid region. *Scripta Metallurgica*, New York, v.10, nº 2, p. 107-110, 1976.
- HOLMAN, J.P. *Transferência de calor*. São Paulo: Ed. Mc Graw-Hill do Brasil, 1983. p.608; 614; 620.
- ITT CORPORATION, NEW YORK, YOUNG, K.P., KYONKA, C.P., COURTOIS, J.A. *Fine grained metal composition*. C22F 1/04. U.S. Patent 4.415.374. Mar.30, 1982, Nov.15, 1983.
- JERNKONTORET. *A Guide to the Solidification of Steels*. Stockholm: 1977. 162 p.
- JOLY, P.A., MEHRABIAN, R. The rheology of a partially solid alloy. *Journal of materials science*, London, v.11, p. 1393-1418, 1976.
- KAHLWEIT, M. On the ageing of dendrites. *Scripta Metallurgica*, New York, v.5, nº 2, p.251-256, May, 1968.

- KAPRANOS, P., KIRKWOOD, D.H., SELLARS, C.M. Properties of Thixoformed Tool Steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 3, 1994, Tokyo. *Proceedings...* Tokyo: Ed. Manabu Kiuchi, June 1994. p. 117-126.
- KAPRANOS, P., KIRKWOOD, D.H., SELLARS, C.M. Thixoforming high melting point alloys into non-metallic dies. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 4, 1996, Sheffield. *Proceedings...* Sheffield: Ed. D.H. Kirkwood and P. Kapranos, June 1996. p. 306-311.
- KATTAMIS, T.Z. Casting of semisolid metals. In: QUALITY CONTROL OF ENGINEERING ALLOYS AND THE ROLE OF METALS SCIENCE - INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 1977, Delft. *Proceedings...* p. 189-201.
- KATTAMIS, T.Z., COUGHLIN, J.C., FLEMINGS, M.C. Influence of Coarsening on Dendrite Arm Spacing of Aluminum-Copper Alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.239, p. 1505-1511, October 1967.
- KENNEY, M.P., COURTOIS, J.A., EVANS, R.D., FARRIOR, G.M., KYONKA, C.P., KOCH, A.A., YOUNG, K.P. Semisolid Metal Casting and Forging. *ASM Metals Handbook*, 9 ed., v.15 Casting, p. 327-338, 1988.
- KIRKWOOD, D.H. European trends in semisolid processing. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 3, 1994, Tokyo. *Proceedings...* Tokyo: Ed. Manabu Kiuchi, June 1994. p. 19-23.
- KIRKWOOD, D.H. Semisolid metal processing. *International Materials Reviews*, v.39, n.5, p. 173-189, 1994.
- KIRKWOOD, D.H. Semisolid processing of high melting point alloys. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 4, 1996, Sheffield. *Proceedings...* Sheffield: Ed. D.H. Kirkwood and P. Kapranos, June 1996. p. 320-325.

- LEE, H.I., DOHERTY, R.D., FEEST, E.A., TITCHMARSH, J.M. Structure and segregation of stir-cast aluminium alloys. In: SOLIDIFICATION TECHNOLOGY IN THE FOUNDRY AND CASTHOUSE, 1980, Warwick. *Proceedings...* London: The Metals Society, 1980. p. 119-125.
- LOUÉ, W.R., SUÉRY, M. Microstructural evolution during partial remelting of Al-Si7Mg alloys. *Materials Science and Engineering*, Lausanne, v. A203, p. 1-13, 1995.
- MALIK, A.U., KUTTY, P.C.M., SIDDIQI, N.A., ANDIJANI, I.N., AHMED, S. The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions. *Corrosion Science*, v.33, n.11, p. 1809-1827, 1992.
- MIDSON, S.P., NICHOLAS, N.H., NICHING, R.A., YOUNG, K.P. Semi-solid forming high temperature alloys. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 2, 1992, Cambridge. *Proceedings...* Cambridge: Ed. Stuart B. Brown and Merton C. Flemings, April 1992. p. 140-148.
- MILLER I., FREUND, J.E. *Probability and statistics for engineers*. 2 ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1977. 529p.
- MONTEL-ROVIRA, M.M., ROBERT, M.H. Obtenção de pastas reofundidas por fusão parcial controlada de estruturas super-refinadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 12, 1996, Águas de Lindóia. *Anais...* São Paulo: ABC, ABM, ABPol, 1996, p. 660-663.
- MOSCHINI, R. Mass production of fuel rails by pressure die casting in the semi-liquid state. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 4, 1996, Sheffield. *Proceedings...* Sheffield: Ed. D.H. Kirkwood and P. Kapranos, June 1996. p. 248-250.
- PADILHA, A.F., GUEDES, L.C. *Aços inoxidáveis austeníticos*. 1 ed. São Paulo: Hemus Editora Ltda., 1994.

- PICKERING, F.B. *Physical metallurgy and the design of steels*. 1 ed. London: Applied Science Publishers Ltd., 1978.
- PICKERING, F.B. Relationship Between Microstructure and Properties in Stainless Steels. In: MiCon 78: OPTIMIZATION OF PROCESSING, PROPERTIES, AND SERVICE PERFORMANCE THROUGH MICROSTRUCTURAL CONTROL, 1978, *ASTM STP 672*. American Society for Testing and Materials, 1979. p. 263-295.
- PITTS, H.E., ATKINSON, H.V. Thixoforming of 6061 Al Alloy for Automotive Components. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 5, 1998, Golden. *Proceedings...* Golden: Ed. A. Kumar Bhasin, John J. Moore, Kenneth P. Young, Stephen Midson, June 1998. p.97-104.
- ROBERT, M.H. Partial Melting as an Efficient Method to Produce Rheocast Alloy Slurries. *Transactions of the Japan Foundrymen's Society*, Tokyo, v.12, p. 45-51, October 1993.
- ROBERT, M.H., KIRKWOOD, D.H. Alloy slurry formation by partial melting. In: CONFERENCE ON THE SOLIDIFICATION OF METALS, 1988, *Proceedings...*, 1988, p. 373-376.
- SECORDEL, P., VALETTE, E., LEROY, F. Experimental extrusion test to study the rheological behaviour of semi-solid steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 2, 1992, Cambridge. *Proceedings...* Cambridge: Ed. Stuart B. Brown and Merton C. Flemings, April 1992. p. 306-315.
- SIMÓ, M.M.C., KAPRANOS, P., KIRKWOOD, D.H., VERDEJA, J.I. The influence of heat treatment on the microstructure of thixoformed M2 tool steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 4, 1996, Sheffield. *Proceedings...* Sheffield: Ed. D.H. Kirkwood and P. Kapranos, June 1996. p.87-91.

- THUM, E.E., The Book of Stainless Steels, ASM, 1935 apud CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. 5 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1984.
- TURKELI, A., AKBAS, N. Formation of non-dendritic structure in 7075 wrought aluminum alloy by SIMA process and effect of heat treatment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 4, 1996, Sheffield. *Proceedings...* Sheffield: Ed. D.H. Kirkwood and P. Kapranos, June 1996. p. 71-74.
- TZIMAS, E., ZAVALIANGOS, A., LAWLEY, A. The effect of Microstructure on the Rheological Response of Alloys in Semi-Solid: A Comparison of MHD, SIMA, and Spray Cast Alloys. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 5, 1998, Golden. *Proceedings...* Golden: Ed. A. Kumar Bhasin, John J. Moore, Kenneth P. Young, Stephen Midson, June 1998. p.345-352.
- VALER, J., SAINT-ANTONIN, F., MENESES, P., SUÉRY, M. Influence of Processing on Microstructure and Semi-Solid Behavior of Al-Ge Alloys. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 5, 1998, Golden. *Proceedings...* Golden: Ed. A. Kumar Bhasin, John J. Moore, Kenneth P. Young, Stephen Midson, June 1998. p. 3-10.
- VOGEL, A., DOHERTY, R.D., CANTOR, B. Stir-cast microstructure and slow crack growth. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS, 1977, Sheffield. *Proceedings...* London: Metals Society, 1979. p. 518-525.
- WAN, G., SAHM, P.R. Particle Characteristics and Coarsening Mechanisms in Semi-Solid Processing. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 2, 1992, Cambridge. *Proceedings...* Cambridge: Ed. Stuart B. Brown and Merton C. Flemings, April 1992. p. 328-335.
- YOSHIDA, N., MURATA, Y., MORIYA, T., YOSHIDA, C. Strip rheocasting of high melting point alloys. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING

- OF ALLOYS AND COMPOSITES, 3, 1994, Tokyo. *Proceedings...* Tokyo: Ed. Manabu Kiuchi, june 1994. p. 337-346.
- YOUNG, K.P., RIEK, R.G., FLEMINGS, M.C. Structure and properties of Thixocast steels. *Metals Technology*, London, p. 130-137, april 1979.
- YOUNG, K.P., KIRKWOOD, D.H. The Dendrite Arm Spacings of Aluminum-Copper Alloys Solidified Under Steady-State Cinditions. *Metallurgical Transactions A*, v.6A, p. 197-205, january 1975.
- ZILLGEN, M., HIRT, G. Microstructural effects of electromagnetic stirring in continuous casting of various aluminium alloys. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMI-SOLID PROCESSING OF ALLOYS AND COMPOSITES, 4, 1996, Sheffield. *Proceedings...* Sheffield: Ed. D.H. Kirkwood and P. Kapranos, june 1996. p. 180-186.
- ZOQUI, E.J., ROBERT, M.H. Contribution to the study of mechanisms involved in the formation of rheocast structure. *Journal of Materials Processing Technology*, Lausanne, 1998 (in press).
- ZOQUI, E.J. *Obtenção e caracterização mecânico-metalúrgica da liga Al-4,5%Cu no estado reofundido*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 248 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mecânica).

Apêndice

Rotina implementada no Mathematica® para a estimativa dos tempos necessários para as amostras atingirem o equilíbrio térmico no tratamento para reofusão.

```
Remove["Global`*"]
```

```

m=0.015; (*massa da peça, kg*)
H=0.013; (*altura da peça, m*)
Di=0.015; (*diâmetro da peça, m*)
e=0.63; (*emissividade*)
S=5.67*10^(-8); (*constante de Stefan-Boltzman, W/m²×K⁴*)
Cp=682; (*calor específico da peça, J/kg×K*)
k=105*10^(-3); (*condutividade térmica do ar, W/m×K*)
Pr=.705; (*número de Prandtl do ar*)
ni=280.5*10^(-6); (*viscosidade cinemática, m²/s*)
al=397.7*10^(-6); (*difusividade térmica, m²/s*)
To=1438+273; (*temperatura do forno, K*)
g=9.81; (*aceleração da gravidade, m/s²*)
B=1/Ts[t]; (*coeficiente de expansão térmica, 1/K*)
A=8.5*10^(-4); (*área da peça, m²*)

VT[t_]=To-Ts[t];(*diferença de temperatura entre peça e forno*)
Rav[t_]=g*B*VT[t]*H³/al/ni; (*número de Rayleigh vertical*)
Rah[t_]=g*B*VT[t]*(Di/4)³/al/ni;(*número de Rayleigh horizontal*)
NUv[t_]=.68+.67*Rav[t]^25/(1+(0.492/Pr)^(9/16))^(4/9);(*número de Nusselt vertical*)
NUh[t_]=.27*Rah[t]^25; (*número de Nusselt horizontal*)

h[t_]=NUv[t]*k/H+NUh[t]*k⁴/Di; (*coeficiente de transferência convectiva de calor*)
eq=m Cp Ts[t]-h[t] A (To-Ts[t])-e A S (To⁴-Ts[t]⁴);
gt:=NDSolve[{eq==0,
Ts[0]==298},Ts,{t,0,600}]

Temp[a_]:=Ts[a]/.gt[[1,1]]
FindRoot[Temp[a]==To,{a,300,320}]
{a->321.988}

```

(* Cálculo do Biot para a condição mais severa*)

$$h[0]/.Ts[0] \rightarrow 298$$

$$Bi = 2.37 \cdot 10^{-3} / 16.3 \cdot h[0]/.Ts[0] \rightarrow 298$$

$$44.6958$$

$$0.00649871$$