

# AÇOS INOXIDÁVEIS — CONSTITUIÇÃO, PROPRIEDADES E TRATAMENTOS TÉRMICOS

Eng.<sup>o</sup> *Vicente Chiaverini* (1)

Este trabalho, baseado numa série de aulas ministradas no Departamento de Metalurgia do I.P.T. para engenheiros e assistentes-alunos constitui um apanhado geral sobre os aços inoxidáveis, no que se refere à sua constituição, propriedades, tratamentos térmicos e aplicações. Não se cogitou de abordar os problemas relativos à fabricação e tratamentos mecânicos (forjamento, laminação etc.) sobretudo para se evitar uma exposição demasiadamente geral, desde que forçosamente ela deverá ser de extensão limitada. Não é um trabalho original e o autor limitou-se a consultar à parte mais conhecida da vasta bibliografia existente sobre o assunto, adaptando e mesmo reproduzindo os trechos que considerou adequados para a finalidade do trabalho.

## GENERALIDADES.

Entre os vários agentes de destruição dos metais (corrosão, desgaste, variações bruscas de temperatura, esforços repetidos. etc.) parece que a corrosão é o mais importante, isto é, o que causa maiores perdas de metais. Daí a importância que se presta a êsse fenômeno na metalurgia, evidenciada pelo grande número de métodos estudados e desenvolvidos com o fim de diminuir seu efeito ou, em outras palavras, no sentido de dotar as ligas de propriedades de resistência à corrosão (uso de tintas, de revestimentos especiais como os de zinco, níquel e cromo, aplicações de metais inoxidáveis, etc.). Vários são os tipos de corrosão, podendo-se considerar como mais importantes os seguintes: a) atmosférica a temperaturas normais; b) submersa; c) subterrânea; d) química; e) oxidação a alta temperatura.

A corrosão pode ser definida como o ataque químico gradual de um metal sob a ação do meio circunvizinho, o qual pode ser repre-

---

(1) Chefe da Sub-Secção de Tratamentos Térmicos e Metalurgia de Pó do Departamento de Metalurgia do I.P.T.; Assistente da cadeira "Materiais de Construção" da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Presidente da Secção Regional de São Paulo da Associação Brasileira de Metais.

sentado pelo ar úmido e esfumaçado das cidades, ácidos, gases quentes de fornos, água do mar, etc. Como resultado, tem-se mudança gradual do metal num composto ou em vários compostos. Pode-se dizer que a corrosão não passa de uma forma de atividade química ou, mais adequadamente, eletroquímica (1).

Quando um metal não corroe, admite-se que há alguma reação química dêle com o meio que o circunda com a formação de uma camada protetora fina e aderente. Se, por qualquer motivo, essa camada protetora fôr momentaneamente destruída, ela será instantaneamente restabelecida e a lesão do metal, por assim dizer, automaticamente curada.

Em resumo, a maioria dos metais nos meios comuns é instável, tendendo a reverter a formas mais estáveis (das quais os minérios como encontrados na natureza são exemplos comuns (2)).

O tipo mais comum de corrosão é a atmosférica. Por outro lado como a corrosão do ferro é a mais conhecida de tôdas, no estudo desse fenômeno será considerado o que se passa com aquele metal.

A teoria mais simples e aceita sobre a corrosão é a eletrolítica. (3)

O Ferro, estando localizado acima do Hidrogênio na tabela dos potenciais eletroquímicos, pode deslocar os átomos de H da  $H_2O$ ; isso se dá, pelo envio de iões de ferro ( $Fe^{++}$ ) em solução na água, deslocando os iões de hidrogênio ( $H^+$ ) na água. Logo, a camada de água circundando o objeto contém iões  $Fe^{++}$  e  $2OH^-$ , ou seja,  $Fe(OH)_2$  dissociado em considerável concentração. Se o oxigênio do ar é admitido nesta camada (por difusão através da água) forma-se  $Fe(OH)_3$ . Êste é menos solúvel que o  $Fe(OH)_2$  e precipita como um depósito marron,  $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$ , passando gradualmente a  $Fe_2O_3$ , que é comumente conhecido pelo nome de ferrugem.

Os numerosos estudos e as muitas experiências realizadas sobre a corrosão do ferro levaram ao estabelecimento de vários fatos importantes ligados a êsses fenômenos, entre os quais podem ser mencionados os seguintes:

- 1 — na maioria dos casos tanto a umidade como o oxigênio são necessários para a corrosão do ferro, (umidade no ar e oxigênio na água);
- 2 — a velocidade inicial de corrosão é, em geral, comparativamente rápida, diminuindo à medida que se forma uma película protetora;



- 3 — películas superficiais desempenham importante papel no controle da velocidade e distribuição da corrosão;
- 4 — a condição da superfície é importante no determinar se a corrosão será mais ou menos uniforme ou localizada; (4)
- 5 — a corrosão é mais rápida em ácidos do que em soluções neutras e é mais lenta nas soluções alcalinas; (4)
- 6 — a corrosão em geral aumenta com a concentração dos sais e com a temperatura. (4)

*Princípios de Proteção à Corrosão.* Admite-se em geral, como já foi dito, que o processo segundo o qual os metais se tornam resistentes à corrosão em soluções ou em gases é o da formação de uma película protetora na superfície do metal, pela reação do metal com o meio circunvizinho. Essa película que separa o metal do meio em que êle está mergulhado pode ser constituída principalmente de elementos essenciais do próprio metal; ou pode se formar pela reação entre o metal e algum material essencial do meio, tais como sais de cromo; ou, ainda sua presença pode ser devida a ambas essas influências. (2)

A propriedade protetora dessas películas varia sobretudo com a natureza e a concentração dos elementos de ataque e com a temperatura. Tôdas as películas parecem ser mais ou menos porosas a certos elementos e os iões de alguns elementos, como cloro, penetram as películas de óxidos muito mais rapidamente do que outros. (2) Daí o fato da maioria dos metais e ligas que são altamente resistentes aos ácidos sulfúrico e nítrico, ser rapidamente solúvel no ácido clorídrico.

A concentração e as propriedades do material disponível formador da película protetora ou proveniente do metal ou do meio circundante exercem, aparentemente, uma considerável influência sobre o caráter e a densidade da película superficial. (2)

Em relação à resistência à corrosão atmosférica poder-se-ia pre-dizer que os elementos nobres como ouro, prata e platina poderiam ser de grande utilidade quando ligados ao ferro. Até o momento, entretanto, essas ligas não apresentaram boas possibilidades.

Os metais que se podem ligar ao ferro em condições econômicas para formar as películas protetoras discutidas acima, são, na realidade, relativamente poucos e incluem o cromo, o cobre, o silício, o molibdeno, o alumínio e o níquel.

*Contribuição do cromo.* O cromo, quando usado em altas porcentagens, é sem dúvida o mais eficiente sob a maioria das condições,

se bem que os aços ao cromo e ao cromo-níquel não sejam resistentes em certos meios, como ácido clorídrico.

Parece que nenhum dos elementos citados sós ou combinados, em teores abaixo de 1%, retarda materialmente a corrosão, com exceção do cobre que em torno de 0,20% retarda definitivamente a corrosão atmosférica. Maiores adições de cobre são ineficazes.

O cromo é o elemento por excelência nesse sentido e com teores superiores a 11,5%-12,5% nota-se, na maioria das condições, acentuada resistência à corrosão dos aços. Na realidade, pode-se dizer que a ciência dos aços inoxidáveis é a ciência do cromo como elemento de liga com o ferro. O cromo é o elemento essencial de toda essa família de ligas. Em essência, entretanto, não é ele um elemento nobre. Pode-se verificar esse fato através das seguintes experiências devidas a Bain: (5)

- 1 — Numa espécie de pilha com eletrodos constituídos de cromo e de ferro (fig. 1) e eletrólito de ácido clorídrico, verifica-se que o cromo se dissolve mais rapidamente que o ferro e que uma corrente externa passará do ferro ao cromo. Uma liga Fe-Cr com 18% de Cr, substituída no lugar do Cr, dará voltagem semelhante, se bem que um pouco inferior, pois de fato a liga Fe-Cr é mais nobre que o cromo puro. Conclui-se que em ácido clorídrico, o cromo e as ligas ferro-cromo são menos nobres que o ferro; logo, os aços inoxidáveis não podem ser usados em HCl ou outros ácidos fortes não oxidantes.
- 2 — A mesma experiência repetida com solução de ácido nítrico revela que a liga Fe-Cr não é atacada, ao passo que o ferro se dissolve, passando uma corrente externa da liga ao ferro. Assim, é evidente que no ácido nítrico o aço inoxidável atua como metal nobre.
- 3 — Se se remover os eletrodos do Fe e Fe-Cr usados na solução de ácido nítrico e se lavar cuidadosamente e se colocar numa solução de sal de cozinha comum, verifica-se que o fenômeno que agora se passa é o mesmo que se passou no ácido nítrico, (sómente o potencial é um pouco menor) isto é, a liga Fe-Cr não é atacada e passa corrente externa da liga ao ferro.
- 4 — Se se remover os eletrodos de Fe e Fe-Cr usado na solução de ácido clorídrico e se levar rapidamente com lavagens sucessivas e se colocar numa solução de sal de cozinha comum, verifica-se o mesmo fenômeno que se passou no ácido clorídrico;

mas o potencial originado rapidamente decresce e até se inverte, atuando como se o eletrólito fôsse ácido nítrico.

Êsses fenômenos descritos podem ser explicados pelo fato do cromo e ligas ricas em cromo serem capazes de rápida reação com qualquer oxigênio disponível, com a formação de uma fina película de óxido. Essa película é, entretanto, removida pelo ácido clorídrico e resiste bem ao ácido nítrico.

## POTENCIOMETROS

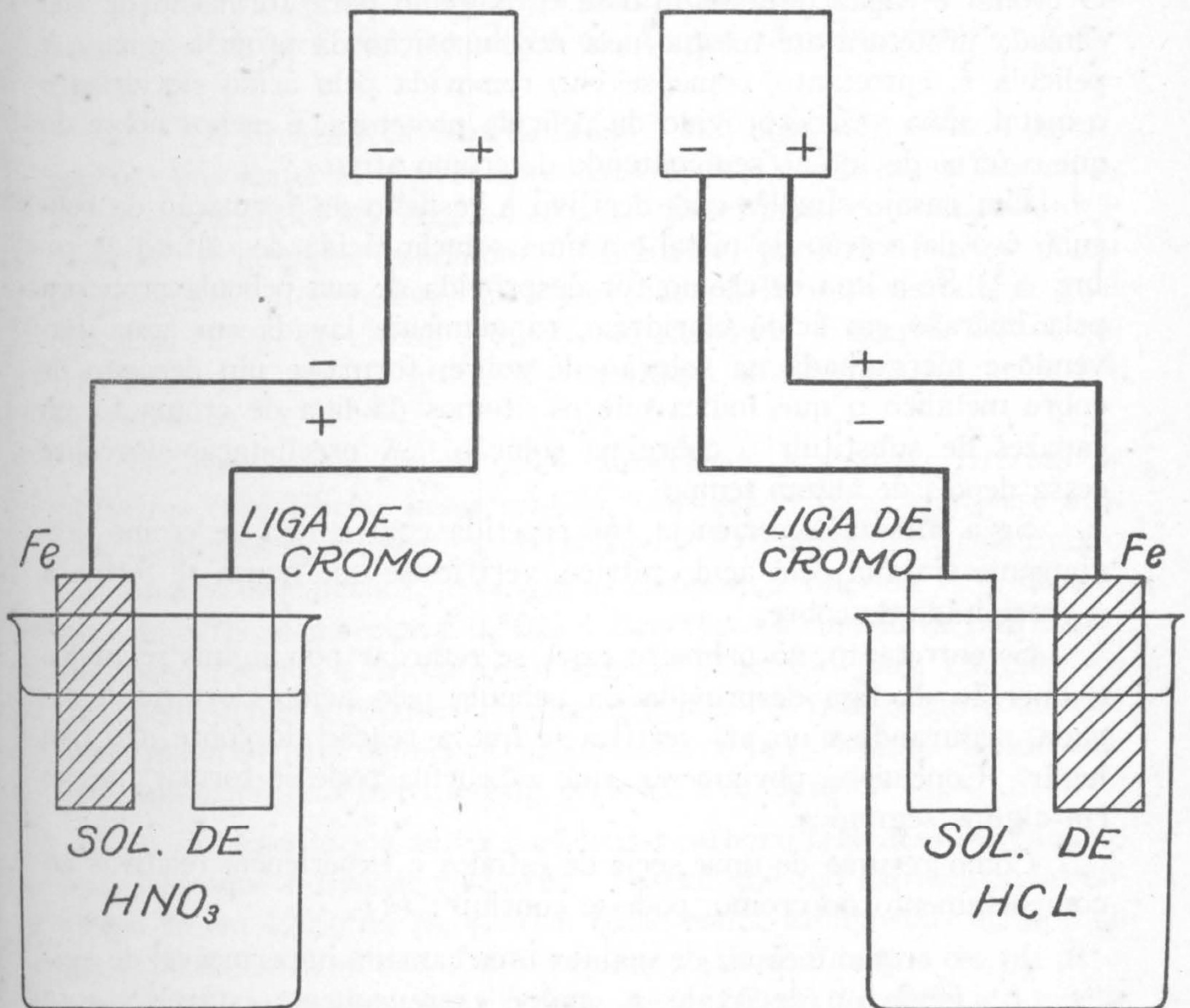


Fig. n.º 1 — Esquema representativo da atividade de ferro e de uma liga ferro-cromo em meios ácidos.

Quando os eletrodos de Fe e Fe-Cr que tinham sido imersos no HCl foram lavados mediante lavagens sucessivas e colocados na solução de sal de cozinha, creou-se um meio propício para formação da



camada protetora cromo-oxigênio, o que explica a diminuição e inversão do potencial, ou seja a inversão de comportamento da liga Fe-Cr em relação ao ferro.

Essa formação de camadas passivas de óxidos na superfície dos metais não é, aliás, fenômeno raro. O ferro puro, o alumínio e o silício, por exemplo, podem se proteger pela formação de camadas superficiais de óxidos.

A camada cromo-oxigênio formada é, pois, extremamente insolúvel em grande variedade de meios, com exceção do ácido clorídrico. O cromo é capaz de assegurar-se o oxigênio para formação de sua camada protetora até mesmo pela decomposição da própria água. A película é, entretanto, como se viu, removida pelo ácido clorídrico e o metal, uma vez desprovido da película protetora, é menos nobre do que o ferro devido ao seu conteúdo de cromo ativo.

Um ensaio simples mas decisivo a respeito da formação da película, é o da reação do metal em uma solução ácida de sulfato de cobre: (5) Se a liga de cromo fôr desprovida de sua película protetora pela imersão em ácido clorídrico, rapidamente lavada em água fervendo e mergulhada na solução de cobre, forma-se um depósito de cobre metálico o que indica que os átomos da liga de cromo foram capazes de substituir o cobre na solução. A precipitação do cobre cessa depois de algum tempo.

Se a mesma experiência fôr repetida com a liga de cromo previamente tratada com ácido nítrico, verifica-se que nunca se formará o precipitado de cobre.

Se entretanto, no primeiro caso, se retardar por alguns segundos a imersão da liga desprovida da película pelo ácido clorídrico e lavada, segurando-a no ar, verifica-se que a reação do cobre não tem lugar. Conclue-se, obviamente, que a película pode se formar mesmo em alguns segundos.

Como resumo de uma série de estudos e experiência relativas ao comportamento do cromo, pode-se concluir: (5)

- 1) o cromo é capaz de manter uma camada impermeável de oxigênio ou de óxido, a qual é extremamente estável;
- 2) esta camada, se bem que invisível, é contínua e em meios oxidantes possui uma pressão de solução tão baixa que concede ao metal um comportamento nobre;
- 3) esta propriedade do cromo é possuída também por certas de suas ligas com o ferro.

## HISTÓRICO

O desenvolvimento das ligas resistentes à corrosão e ao calor é, sob o ponto de vista de aplicações comerciais, relativamente recente.

Entretanto, já no início do século, nos EE. UU., Inglaterra e Alemanha os metalurgistas realizavam estudos e pesquisas várias sobre um determinado número de ligas, chegando a interessantes resultados práticos no campo desses materiais. Entre os vários estudos importantes sobre o assunto, pode-se citar os seguintes<sup>(2)</sup>:

1) A. L. Marsh de Chicago, em 1903, com o fito de obter um bom material para par termoelétrico, fundia níquel e cromo em cadinho.

2) H. Brearley de Sheffield, em 1912, com a finalidade de encontrar um material conveniente para a fabricação de armamento, voltou sua atenção aos aços ao cromo. Esses aços, contudo, não despertaram o interesse esperado. Felizmente, porém, Brearley notou as propriedades de resistência à corrosão da liga em estudo, a qual continha 12,8% de cromo e 0,24% de carbono. Sugeriu, então, outras aplicações para a utilização vantajosa desse material, inclusive em cutelaria.

3) Entretanto, só em 1914, Brearley e E. Stuart fizeram as primeiras experiências nesse sentido, fabricando facas com esse aço, com resultados plenamente satisfatórios. A patente de Brearley em relação a esses materiais, abrangia as composições de 9 a 16% de cromo com carbono inferior a 0,70%. Brearley recomendava fabricação em forno elétrico e tratamento térmico adequado para eliminar os carbonetos livres e produzir homogeneidade. A fabricação comercial desse material para cutelaria já se iniciava nos Estados Unidos em 1914, na usina da First-Sterling perto de Pittsburgh.

4) O tipo de aço ao Cr com baixo carbono teve desenvolvimento mais lento que o tipo de cutelaria. Parece que seu uso comercial começou só em 1920, na Inglaterra, como conta Monypenny (autor do livro "Stainless Iron and Steel") quando a Usina de que ele era associado (Brown Bayley's Steel Works, de Sheffield) fundiu 5 a 6 toneladas de aço contendo 0,07% C e 11,7% em lingotes quadrados de 12 polegadas.

5) B. Strauss e E. Maurer, das Usinas Krupp de Essen na Alemanha, entre os anos 1909 e 1912, fizeram estudos sobre a liga Fe-Cr-Ni, que se revelou de grande utilidade, não só no campo dos

materiais resistentes à corrosão como também no de resistência à oxidação a altas temperaturas. Em 1912 foram feitos os pedidos de patentes para 2 grupos de ligas:

I — grupo VM com 0,15% C, 14% Cr e 1,8% Ni

II — grupo VA com 0,25% C, 20% Cr e 7% Ni sendo, em seguida, introduzidas no mercado. Trabalho continuado no campo dessas ligas Fe-Cr-Ni levaram ao desenvolvimento do famoso tipo 18-8 (18% Cr e 8% Ni).

Outros metalurgistas que contribuíram para o desenvolvimento desses tipos de materiais resistentes à corrosão foram Armstrong, Becket, Portevin, Johnson, etc.

## COMPOSIÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Viu-se que o cromo é o elemento mais importante dos aços inoxidáveis. Viu-se também sua ação na formação da película protetora e a necessidade de que o seu teor seja superior a cerca de 12,5% para que a sua ação de resistência à corrosão se torne efetiva. Essa exigência do mínimo de cromo nas ligas Fe-Cr parece estar de acordo com a regra dos oitavos de Tammann. Tammann observou, há muitos anos, <sup>(1)</sup> que certas composições definidas nas ligas ouro-cobre e ouro-prata davam melhor resistência à corrosão. As composições específicas que se mostravam superiores eram as composições em que o metal mais nobre constituía 12,5%, 25%, 37,5%, etc. atômico da liga, ou onde o número de átomos do metal mais nobre era de 1/8, 2/8, 3/8, etc. do número total de átomos presentes.

De qualquer modo, parece que quando o teor de cromo na liga Fe-Cr passa de 10% a 15%, ocorre uma mudança muito brusca de atividade superficial da liga. As ligas de cromo mais elevado são permanentemente passivas.

Em seguida ao cromo, o elemento mais importante nos aços inoxidáveis é o níquel. Este metal estende a zona de resistência à corrosão das ligas ferro-cromo, mas sua influência se faz sentir sobretudo nas propriedades mecânicas, pois melhora grandemente a plasticidade, a tenacidade e as características de soldagem. <sup>(6)</sup> De um modo geral, pode-se dizer que a atuação do níquel nos aços inoxidáveis se faz sentir de 2 modos: <sup>(5)</sup>



1 — Sendo um metal que na maioria dos reagentes se comporta mais nobremente que o ferro, êle diminue a velocidade de corrosão de suas ligas com o ferro.

2 — Parece que o níquel possui, pelo menos em certo grau, a propriedade de se proteger com uma camada de oxigênio. Isso poderia ser demonstrado pelo fato de que a restauração da película inerte em um aço inoxidável ao Ni-Cr previamente privado dessa proteção é quasi que instantânea, muito mais rápida do que na liga de cromo somente.

A estrutura dos aços inoxidáveis ao Cr-Ni como se verá mais tarde, fornece grande ductilidade, tenacidade e resistência, o que também contribue enormemente para a grande aplicação industrial desses aços ao Cr-Ni.

Tanto os aços inoxidáveis do tipo ao Cr, como os do tipo ao Cr-Ni podem ser modificados por adições de Mo, Si, Cu e outros elementos, visando o desenvolvimento de características especiais. Há também o tipo modificado ao Cr-Mn, em que o Mn substitue o níquel.

## CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS.

A mais simples e mais comum classificação dos aços inoxidáveis é a baseada na sua microestrutura. De acôrdo, pois, com a microestrutura, consideram-se os 3 grupos principais seguintes:

- I — *Aços Inoxidáveis Martensíticos* — ou endurecíveis, os quais são perlíticos quando recozidos e martensíticos quando temperados.
- II — *Aços Inoxidáveis Ferríticos* — ou magnéticos não endurecíveis.
- III — *Aços Inoxidáveis Austenísticos* — ou não magnéticos e não endurecíveis.

Os grupos I e II são essencialmente ligas de ferro e cromo; o grupo III compreende as ligas ferro-cromo-níquel.

Por outro lado, o carbono desempenha importante papel no localizar um aço de alto cromo na classe martensítica ou ferrítica, como se pode ver na fig. 2, devida a Bain. (2)

Verifica-se, por exemplo, que um aço com 16% de cromo pode pertencer tanto ao grupo I, como ao II, dependendo do teor de carbono.

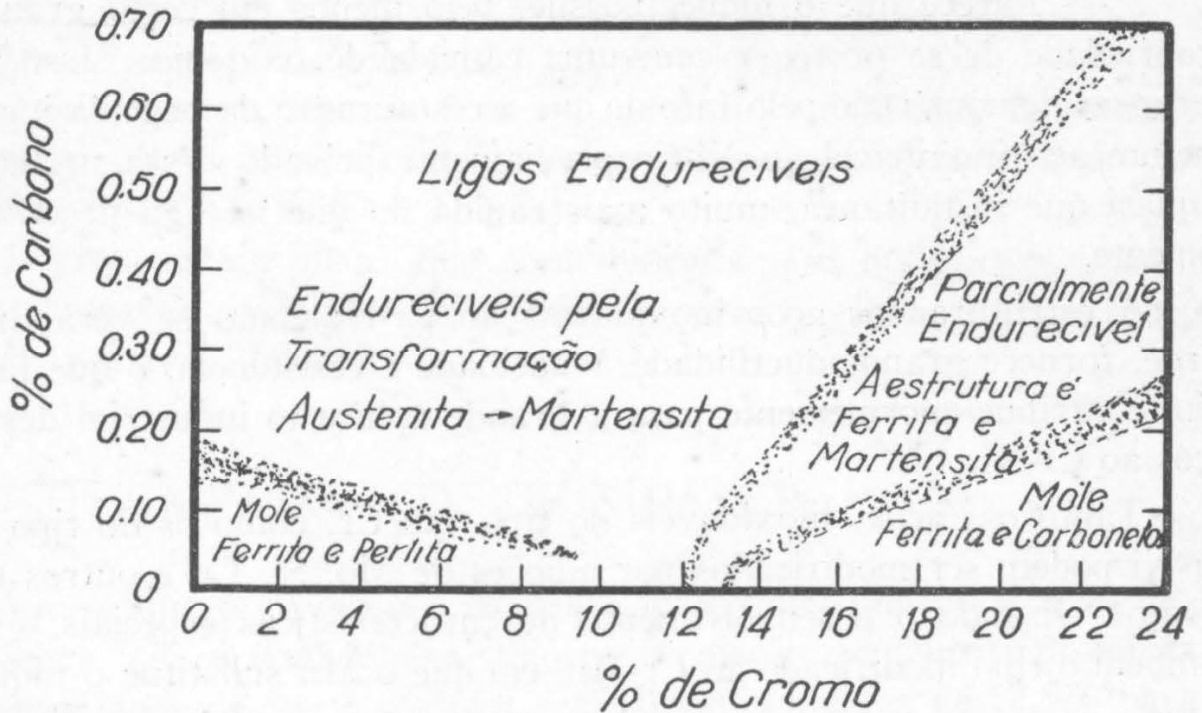


Fig. n.º 2 — Diagrama esquemático mostrando a influência do carbono sobre a endurecibilidade das ligas ferro-cromo (Extraída do livro "The Book of Stainless Steels").

Comercialmente falando, pode-se dizer que o grupo I caracteriza-se por possuir cromo até 16% e carbono abaixo de 0,40%; o grupo II por possuir cromo acima de 16% e baixo teor de carbono; e o grupo III por possuir níquel, em teores variáveis de acordo com o tipo.

O estudo dos aços inoxidáveis compreendidos nos 3 grupos acima será iniciado pelo exame de sua microestrutura ou dos diagramas de equilíbrio correspondentes aos aços ao Cr e ao Cr-Ni.

*Diagrama Fe-Cr-C* — O estudo do diagrama Fe-Cr-C, que corresponde aos aços dos grupos I e II, deve ser precedido pelo estudo do diagrama das ligas FeCr.

O sistema Fe-Cr, como os sistemas Fe-Si, Fe-Sn, Fe-W e Fe-Mo, apresenta a chamada "lupa austenítica". Em outras palavras, todos os sistemas mencionados caracterizam-se pelo fato do elemento de liga ser mais solúvel no ferro alfa do que no ferro gama. Eles apresentam, portanto, uma zona de composição limitada para a austenita estável.

A fig. n.º 3 ilustra o diagrama desenhado por Bain, baseado em estudos de Oberhoffer e Esser, Kinzel, Adcock, Wever e Jellinghaus e outros.

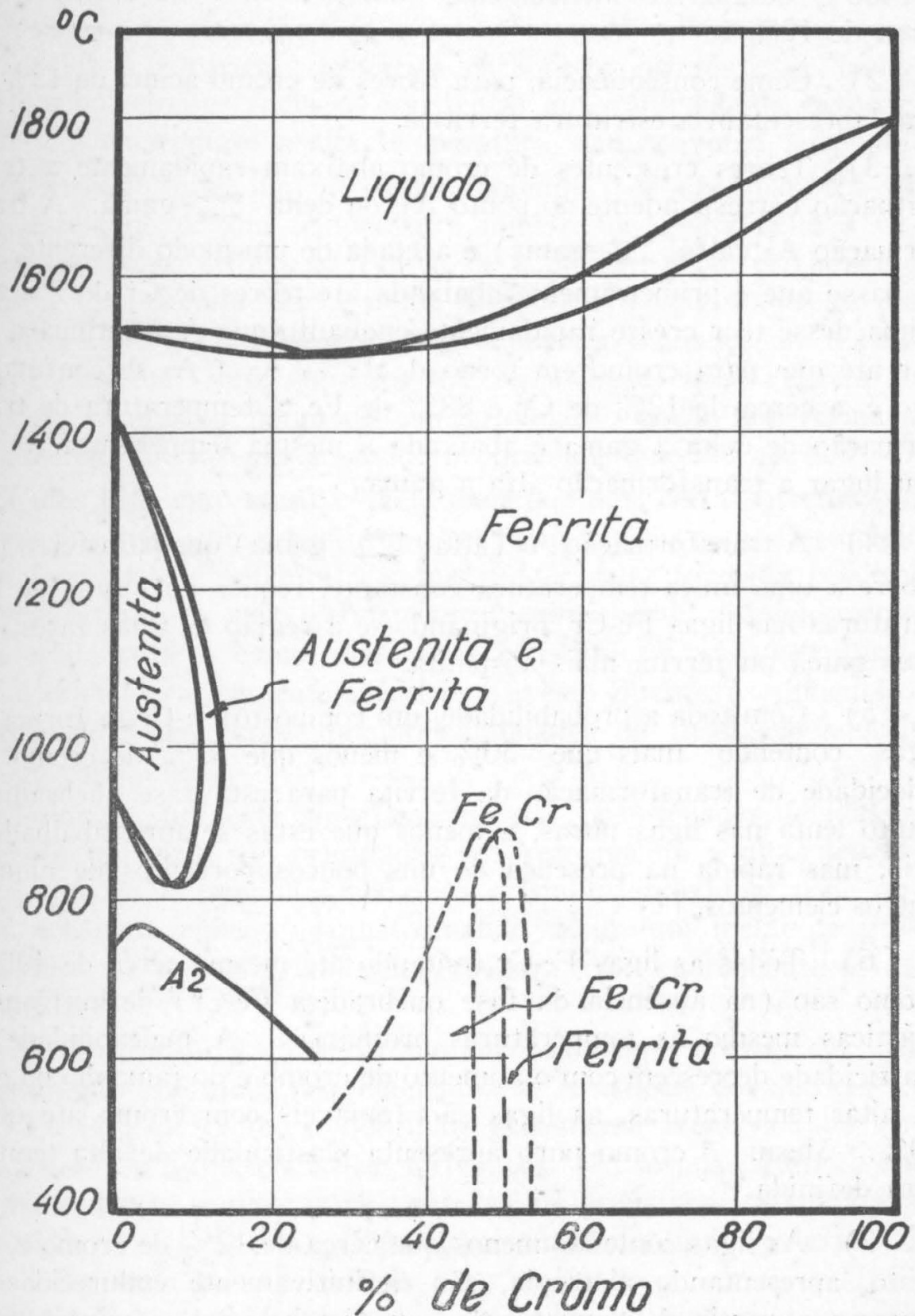


Fig. n.º 3 — Diagrama de constituição da liga Fe-Cr (Extraída do "Metals Handbook").



Do exame desse diagrama, pode-se deduzir os seguintes fatos em relação às ligas Fe-Cr:

1) a fase ferro gama que é estável entre mais ou menos 900°C e 1400°C desaparece inteiramente quando o teor de cromo atinge cerca de 12%.

2) Como conseqüência, para teores de cromo acima de 12%, as ligas apresentam a estrutura ferrítica.

3) Teores crescentes de cromo abaixam rapidamente a transformação correspondente ao ponto A<sub>4</sub>, ou delta  $\rightleftharpoons$  gama. A transformação A<sub>3</sub> (alfa  $\rightleftharpoons$  gama) é afetada de um modo diferente, pois ao passo que é primeiramente abaixada até teores de Cr de 7 a 8%, acima desse teor cresce rapidamente enquanto que A<sub>4</sub> continua a baixar até que para cromo em torno de 12%, A<sub>3</sub> a A<sub>4</sub> se confundem, isto é, a cerca de 12% de Cr e 88% de Fe, a temperatura de transformação de delta a gama é abaixada à mesma temperatura em que tem lugar a transformação alfa a gama.

4) A transformação A<sub>3</sub> (alfa  $\rightleftharpoons$  gama) que para ferro puro ocorre a uma única temperatura constante, requer uma zona de temperaturas nas ligas Fe-Cr, originando-se a região de duas fases, alfa mais gama ou ferrita mais austenita.

5) Com toda a probabilidade, um composto Fe-Cr se forma nas ligas contendo mais que 30% e menos que 55% de cromo. A velocidade de transformação da ferrita para esta fase quebradiça é muito lenta nas ligas puras, a menos que estas sejam trabalhadas a frio, mas rápida na presença de uns poucos porcentos de níquel e outros elementos. (7)

6) Todas as ligas Fe-Cr contendo até mesmo cerca de 40% de cromo são (na ausência da fase quebradiça Fe-Cr) definitivamente plásticas mesmo às temperaturas ordinárias. A maleabilidade e a plasticidade decrescem com o aumento de cromo e do tamanho de grão. A altas temperaturas, as ligas são forjáveis com cromo até 60 ou 70%. Mesmo o cromo puro apresenta plasticidade de alta temperatura definida.

7) As ligas contendo menos que cerca de 12% de cromo e, portanto, apresentando alotropia, são definitivamente endurecidas por têmpera a partir de temperaturas que estabeleçam a solução sólida ferro gama.

8) O carbono, o níquel, o manganês e o cobalto quando presentes nas ligas Fe-Cr aumentam rapidamente a solubilidade máxima do cromo na austenita; ao passo que o silício, o tungstênio, o molibdeno, o vanádio, o alumínio, o tântalo e o fósforo reduzem essa solubilidade.

O sistema ternário Fe-Cr-C é como se verá relativamente complexo devido à formação de vários carbonetos diferentes e devido à não comum circunstância da existência em equilíbrio de carboneto e ferrita em contato a alta temperatura sem nenhuma austenita.

Em resumo, uma liga de ferro contendo, por exemplo, 6% de cromo, esfriando de alta temperatura mudará de Fe-Cr delta a Cr-austenita no ponto crítico  $A_4$  (cêrca de  $1225^{\circ}\text{C}$ ). Com esfriamento ulterior a Cr-austenita muda numa temperatura correspondente ao ponto  $A_3$  a Cr-ferrita; esta não sofrerá ulterior mudança até a temperatura ambiente. Isso significa que ligas dessa classe reagem ao tratamento térmico a ponto de sua granulação poder ser refinada e de sofrerem ligeiras mudanças de propriedades mecânicas.

Se uma liga, entretanto, contém mais que uma certa porcentagem de cromo, o esfriamento a partir de altas temperaturas pode não incluir mais a formação de austenita. A fase Fe-Cr delta formada pela solidificação torna-se, pelo esfriamento subsequente, simplesmente cromo-ferrita alfa e como êsses dois constituintes são estruturalmente e cristalograficamente idênticos (exceto quanto às dimensões do reticulado), não ocorre qualquer mudança de fase pelo aquecimento ou esfriamento.

As únicas alterações significativas nas propriedades devidas a tratamentos térmicos são originadas por recozimento a altas temperaturas, quando o tamanho médio da cristalita individual pode aumentar consideravelmente, transformando assim um metal de granulação fina em um de granulação grosseira, com conseqüente perda de tenacidade.

A concentração exata de cromo correspondente ao fim da lupa austenítica não está ainda bem determinada. A maioria dos autores dá entre 12 e 16% de cromo, sendo mais geralmente aceito o valor entre 12,5 e 13%. Experiências de Krivobock. (2) levadas a efeito em ligas muito puras, indicaram a presença de transformação gama a alfa, mesmo com 19% Cr. Logo, teoricamente o limite externo da região "alfa mais gama" deveria estar colocado a cêrca de 18% de cromo. Admite-se, entretanto para todos os fins práticos que ligas com 13% ou mais de cromo (e carbono praticamente nulo)

não se modificam por tratamento térmico, ou não sofrem qualquer alteração alotrópica pelo aquecimento ou esfriamento.

*Liga Fe-Cr-C* — O sistema Fe-Cr torna-se bem complexo quando o carbono está presente. Na realidade o sistema completo Fe-Cr-C não foi ainda completamente decifrado.

O melhor método de estudá-lo, e que se enquadra perfeitamente dentro da finalidade deste trabalho, é a consideração de secções do diagrama ternário Fe-C-Cr para teores diferentes de cromo.

A fig. n. 4 <sup>(2)</sup> mostra uma secção transversal do diagrama Fe-Cr-C para 6% de cromo.

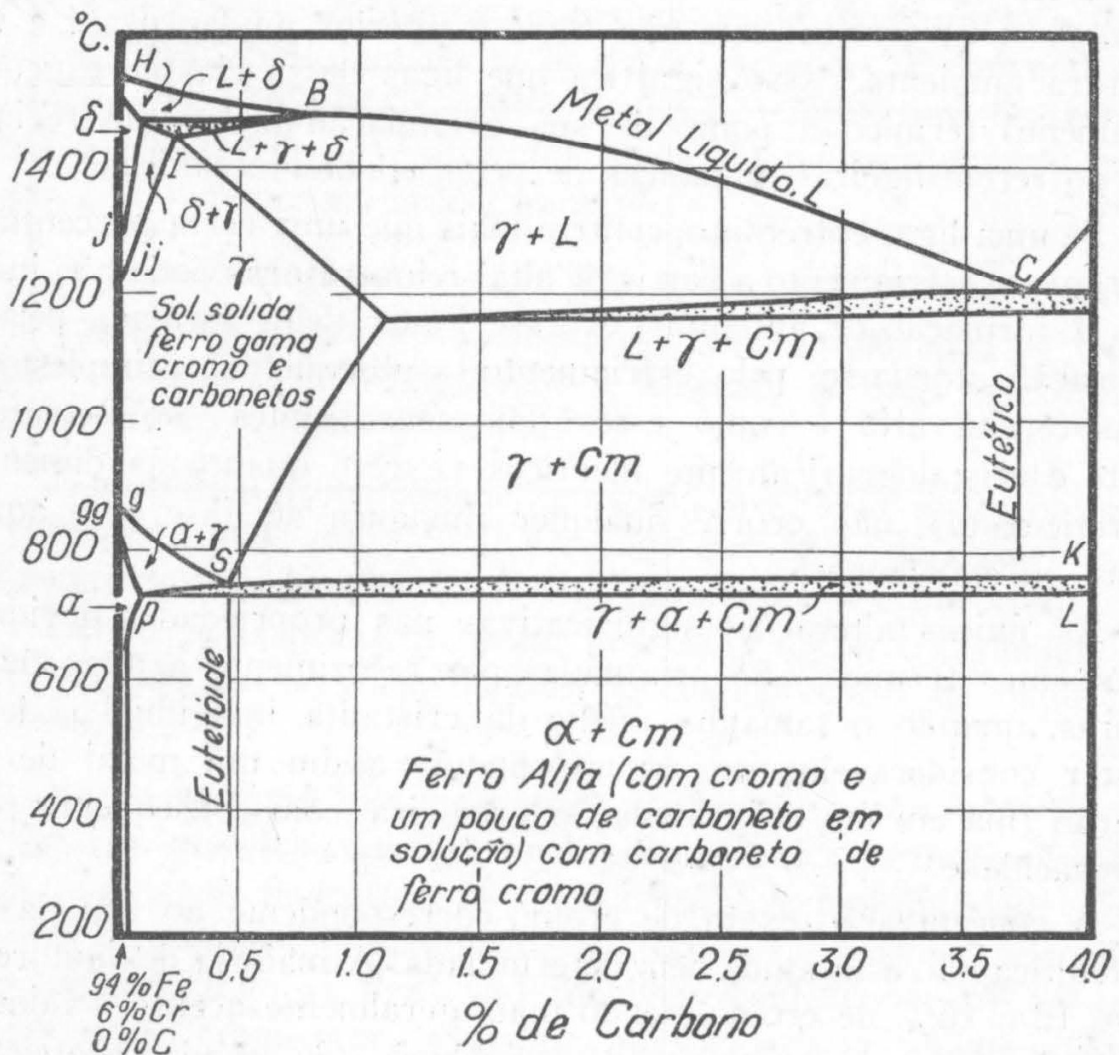


Fig. n.º 4 — Secção transversal do diagrama Fe-Cr-C para 6% de cromo (Extraída do livro "The Book of Stainless Steels").

As figs. n.ºs 5 e 6 mostram secções do mesmo diagrama para teores de cromo de 12% e 18% <sup>(2)</sup>.



Verifica-se pelo exame de todos êsses diagramas os seguintes fatos:

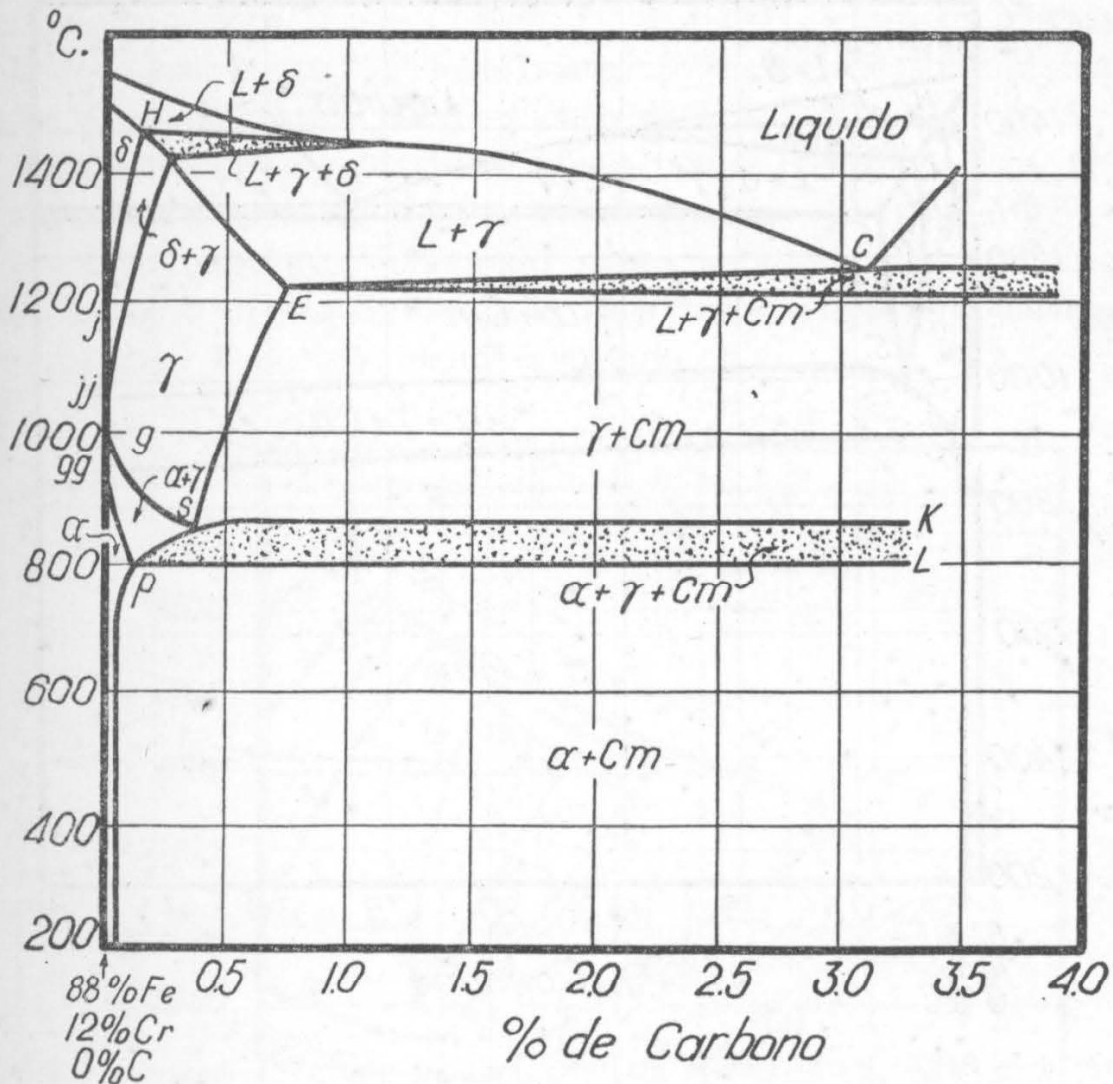


Fig. n.º 5 — Seção transversal do diagrama Fe-Cr-C para 12% de cromo (Extraída do livro "The Book of Stainless Steels").

1) quando se adiciona cromo aos aços ao carbono comuns, a temperatura de transformação.  $A_1$  correspondente à formação de perlita, é levemente elevada;

2) a concentração eutetóide (ponto S) é deslocada a um valor de carbono mais baixo;

3) em vez de se ter a formação da perlita limitada teoricamente a uma temperatura constante (ponto  $A_1$  no caso dos aços comuns ao carbono) há no sistema ternário Fe-C-Cr um intervalo de temperaturas PSKL onde a perlita se forma e onde, conseqüentemente três fases, ferro alfa, ferro gama e carbonetos (de natureza complexa)

estão presentes sob condições de equilíbrio. Para os tratamentos térmicos, entretanto, o que interessa é conhecer a linha PSK.

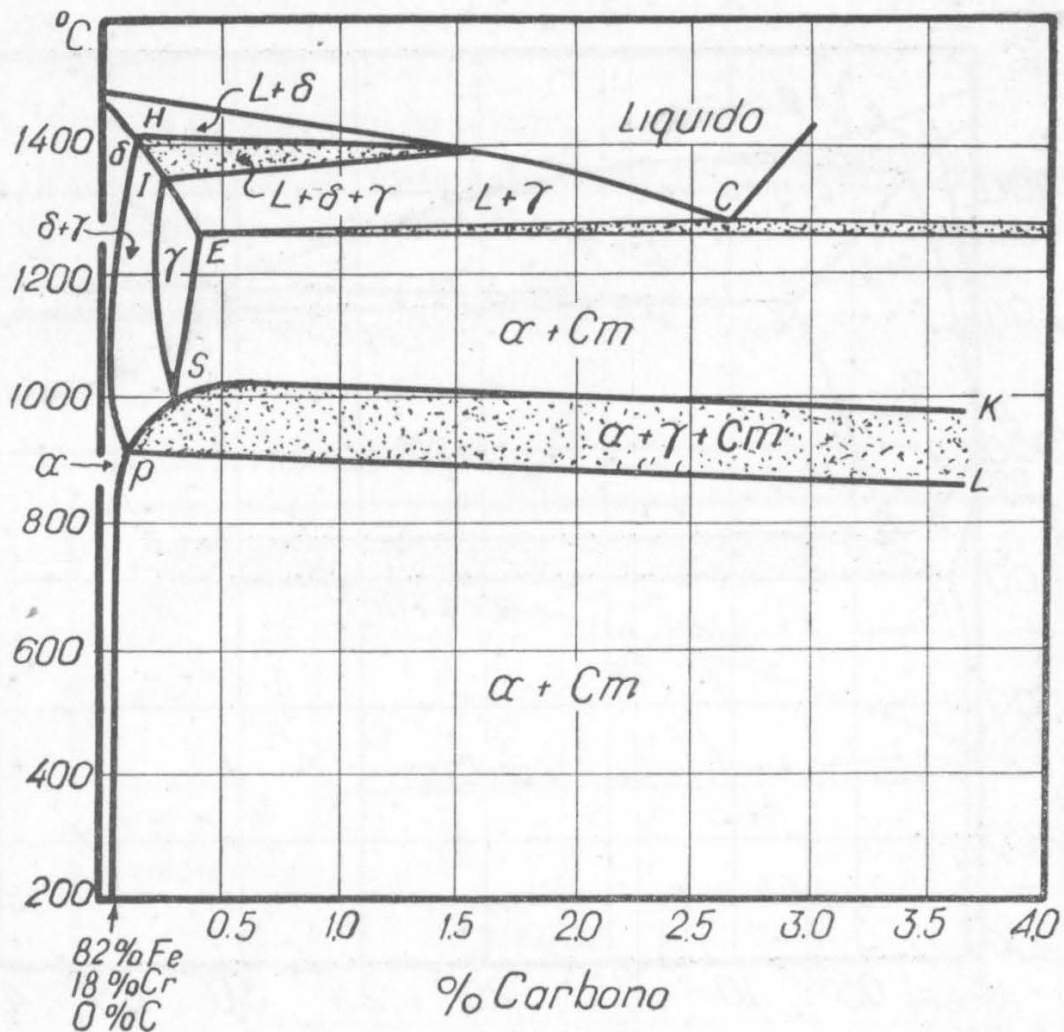


Fig. n.º 6 — Seção transversal do diagrama Fe-Cr-C para 18% de cromo (Extraída do livro "The Book of Stainless Steels").

O fato mais importante, entretanto, é o que se passa com a zona simples gama, como se pode ver pela fig. n.º 7 (8).

Verifica-se que essa zona, à medida que o teor de cromo aumenta, é não só deslocada para teores decrescentes de carbono, como até desaparece em torno de 20% de cromo. Os limites de temperatura da região são também restringidos à medida que aumenta o cromo. Isso, sob o ponto de vista prático, significa que temperaturas mais elevadas de tratamentos térmicos devem ser usadas.

Já se viu que o teor de cromo acima do qual o aço é realmente inoxidável é em torno de 12%. Vejamos o que se passa no diagrama Fe-Cr-C para êsse teor de Cr (fig. n.º 5).

O ponto A<sub>4</sub> é abaixado de modo a se confundir com o ponto A<sub>3</sub> a cerca de 1000°C. O ponto A<sub>1</sub>, é elevado. A região de coexistência

de alfa e gama (alfa mais gama) ainda existe para regiões com carbono muito baixo, de modo que, nessas regiões, as ligas Fe-Cr ainda reagem a tratamentos térmicos, como têmpera. Um aço, por exemplo, com 12% Cr e 0,10% C, a 1000°C consiste teoricamente de uma só fase gama. Pelo esfriamento, essa fase sofre a transformação a cromo-ferrita e cromo-carboneto de ferro.

Aumentando-se o carbono até o ponto eutetóide S, a temperatura do limite superior para a transformação A<sub>1</sub>, (linha PS) eleva-se pronunciadamente. Além do ponto eutetóide, a região ocupada pelas 3 fases (ferro-cromo alfa, ferro-cromo gama e carbonetos) em equilíbrio é decisivamente alargada.

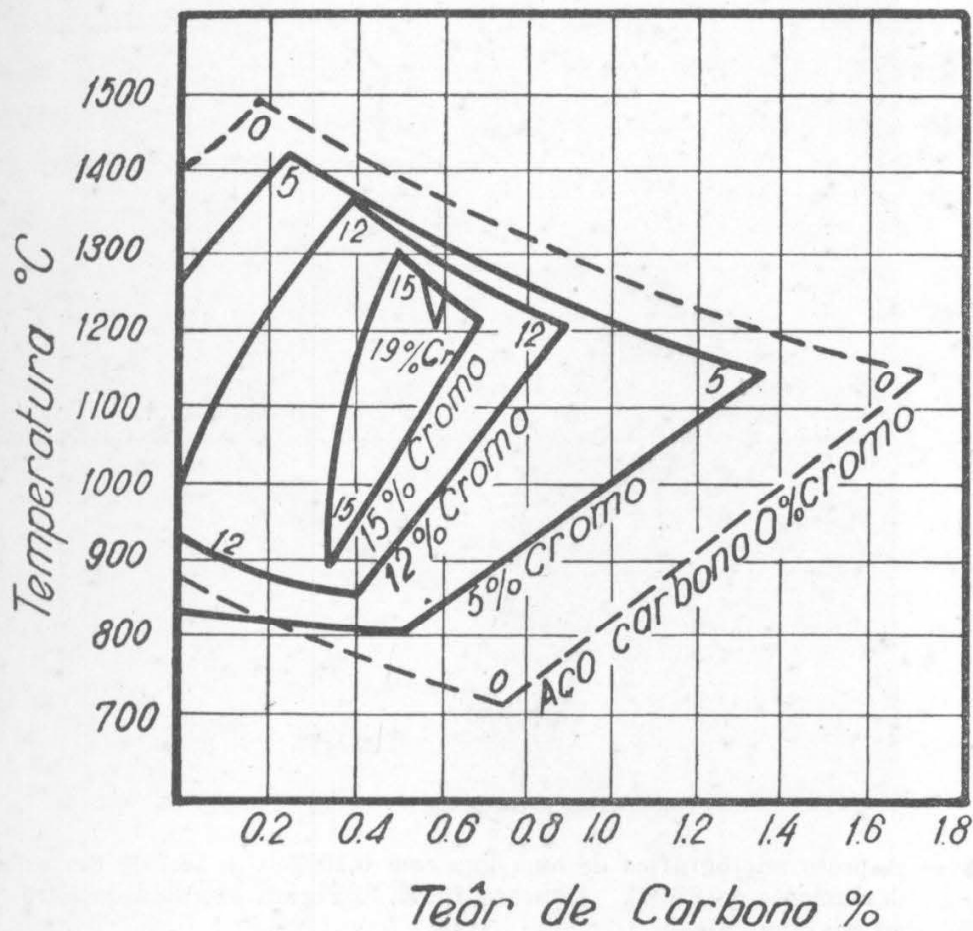


Fig. n.º 7 — Efeito dos vários teores uniformes de cromo sôbre os limites de carbono para a existência de austenita a alta temperatura (Gráfico extraído do livro "The Alloying Elements in Steel").

Verifica-se ainda que, devido ao deslocamento da linha Acm (SE do diagrama) em direção à menores concentrações de carbono resulta um campo gama mais estreito. As ligas com 12% Cr e carbono acima de 0,35% (eutetóide), precipitarão, pelo esfriamento,



excesso de carbonetos que serão encontrados em equilíbrio no campo  $\gamma + \text{Cm}$  (gama mais carbonetos) à direita da linha SE.

Com 12% de cromo, portanto, as ligas serão afetadas por tratamento térmico dependendo do teor de carbono, podendo-se dizer que, de um modo geral, elas serão profundamente afetadas tanto com teores de carbono baixo e médio, como também razoavelmente alto.

A diminuição da fase gama com o aumento do teor de cromo leva à conclusão que, à medida que o cromo aumenta, a composição para endurecimento total por têmpera das ligas Fe-Cr-C fica fixada dentro de limites muito estreitos.



Fig. n.º 8 — Aspecto micrográfico de uma liga com 0,10 % C e 16,7 % Cr, esfriada muito lentamente de 870°C. Aumento 700X. (Figura extraída do livro “The Book of Stainless Steels”).

*Precipitação de carbonetos* — Ficou provado (2) que os aços ao cromo com 12% Cr e mesmo menos sofrem perda de ductilidade após têmpera quando revinidos entre 510° e 540°C. Do mesmo modo, aço com teores de cromo mais elevados, entre 16% e 20%, podem tornar-se quebradiços pelo esfriamento muito lento ou após terem sido mantidos a temperaturas entre 260°C e 540°C durante tempo suficientemente longo. Nas ligas comerciais não se dá uma mudança

muito pronunciada de microestrutura que aponte os motivos desse fenômeno. Estudos dilatométricos, entretanto, indicaram que esse fenômeno é associado a uma precipitação de carbonetos, fato esse de grande relevância em muitas aplicações dessas ligas. Krivobock (2) em recentes estudos sobre ligas de ferro e cromo de onde foram eliminadas tôdas as impurezas com exceção do carbono provou que essa teoria é correta.

Nas experiências de Krivobock foram estudadas duas ligas com respectivamente 0,10% C e 16,7% Cr e 0,20% C e 16,7% Cr (figs. n.ºs 8 e 9). Essas ligas foram esfriadas muito lentamente a partir de 870°C até a temperatura ambiente, podendo-se notar claramente nas figuras acima a aglomeração dos carbonetos. Nessas condições, as ligas são naturalmente quebradiças; entretanto, essa fragilidade pode ser eliminada pelo reaquecimento entre 790° e 850° C e esfriamento razoavelmente rápido que impedirá separação e aglomeração dos carbonetos nos contornos dos grãos.

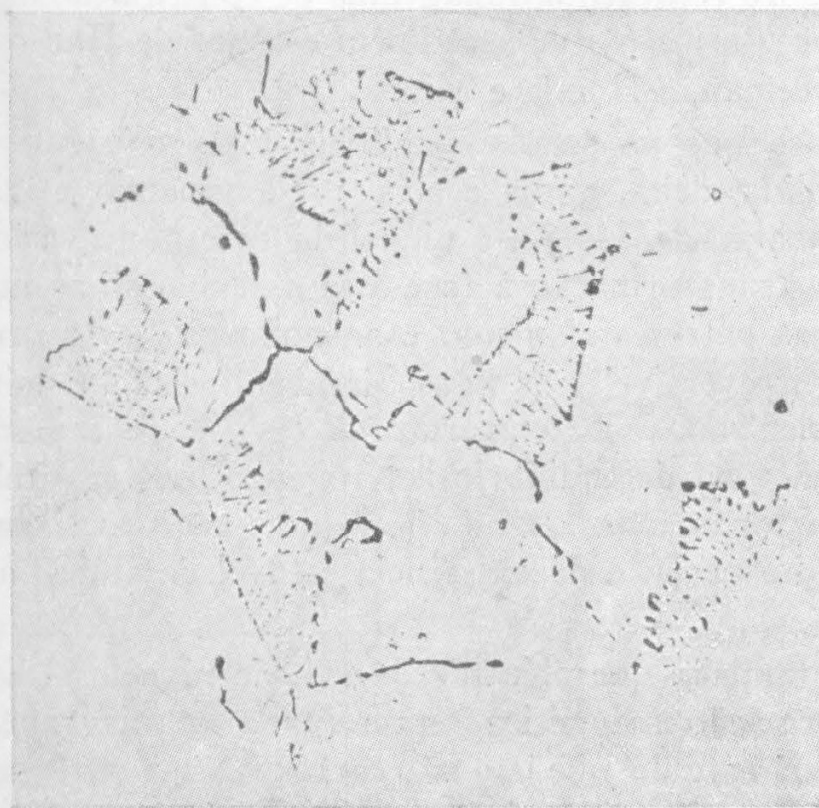


Fig. n.º 9 — Aspecto micrográfico de uma liga com 0,19 % e 16,7 % Cr, esfriada muito lentamente de 870°C. Aumento 700X. (Figura extraída do livro "The Book of Stainless Steels").

*Efeito da adição do Níquel no diagrama Fe-Cr-C* — O níquel é o elemento que, após o cromo, mais interessa nos aços inoxidáveis. O uso desse metal tornou-se muito popular nesses aços devido ao fato de,



além de aumentar a sua resistência à corrosão, conferir-lhes também a propriedade de resistirem à oxidação a altas temperaturas, quando seus teores são em torno de 8%. Como neste caso o cromo não deve ser inferior a 18%, ficou desenvolvido o tipo conhecido comercialmente por 18-8.

Entretanto, a principal justificativa do uso dos aços inoxidáveis ao Cr-Ni (mais caros que os ao Cr) é o fato da estrutura austenítica resultante conferir-lhes grande facilidade de fabricação, incluindo as operações de estiramento, conformação e soldagem. Além disso os aços austeníticos sobrepõem os ferríticos em resistência ao "creep" a alta temperatura e em tenacidade em baixas temperaturas, mesmo inferiores à do ar líquido.

*Liga Fe-Ni* — Antes de entrar no estudo propriamente da liga Fe-Cr-Ni-C, serão tecidas algumas considerações sobre o efeito do níquel sozinho no diagrama Fe-C.

A fig. n.º 10 representa o diagrama de constituição da liga Fe-Ni, desenhado por Merica (9) e baseado em estudos de Hanson e Hanson, Hanson e Freeman, e Honda e Miura.

Verifica-se que no estado sólido as ligas existem nas 3 fases de solução sólida, delta, gama e alfa, predominando a fase gama ou austenita. Abaixo de 34,4%, o níquel da fase gama, pelo esfriamento, sofre uma transformação à fase alfa e devido ao acentuado atraso de temperatura entre esfriamento e aquecimento, essa transformação foi chamada irreversível e as ligas "irreversíveis". A opinião geral é que essas duas zonas de temperaturas (*efg* e *eih*) representam na realidade uma zona de equilíbrio heterogêneo, que se situa em algum lugar entre as duas zonas *efg* e *eih* e que constitui a zona de equilíbrio da transformação e da existência estável de ambas as fases alfa e gama.

Nota-se também que além de 34,4% de níquel, as ligas sofrem uma transformação magnética representada no diagrama pela linha *lk*, mas a opinião atual é que isto não corresponde a uma transformação de fase. Essa transformação é chamada reversível e as ligas correspondentes são chamadas aços ao Ni ou Ferro-Níqueis "reversíveis".

Ligas entre 26 e 34% de Ni podem sofrer seja a transformação reversível, seja a irreversível ou ambas. Entre 30 e 78% de Ni a transformação magnética dá origem à chamada "anomalia" dos ferro-níqueis reversíveis. Associada a essa anomalia, tem-se acentuadas mas aparentemente contínuas mudanças de todas as propriedades físi-



cas, principalmente densidade e elasticidade. A cêrca de 36% de Ni há uma parada tão pronunciada da expansão térmica abaixo da transformação magnética que se desenvolveu uma importante liga industrial, conhecida pelo nome de *Invar*.

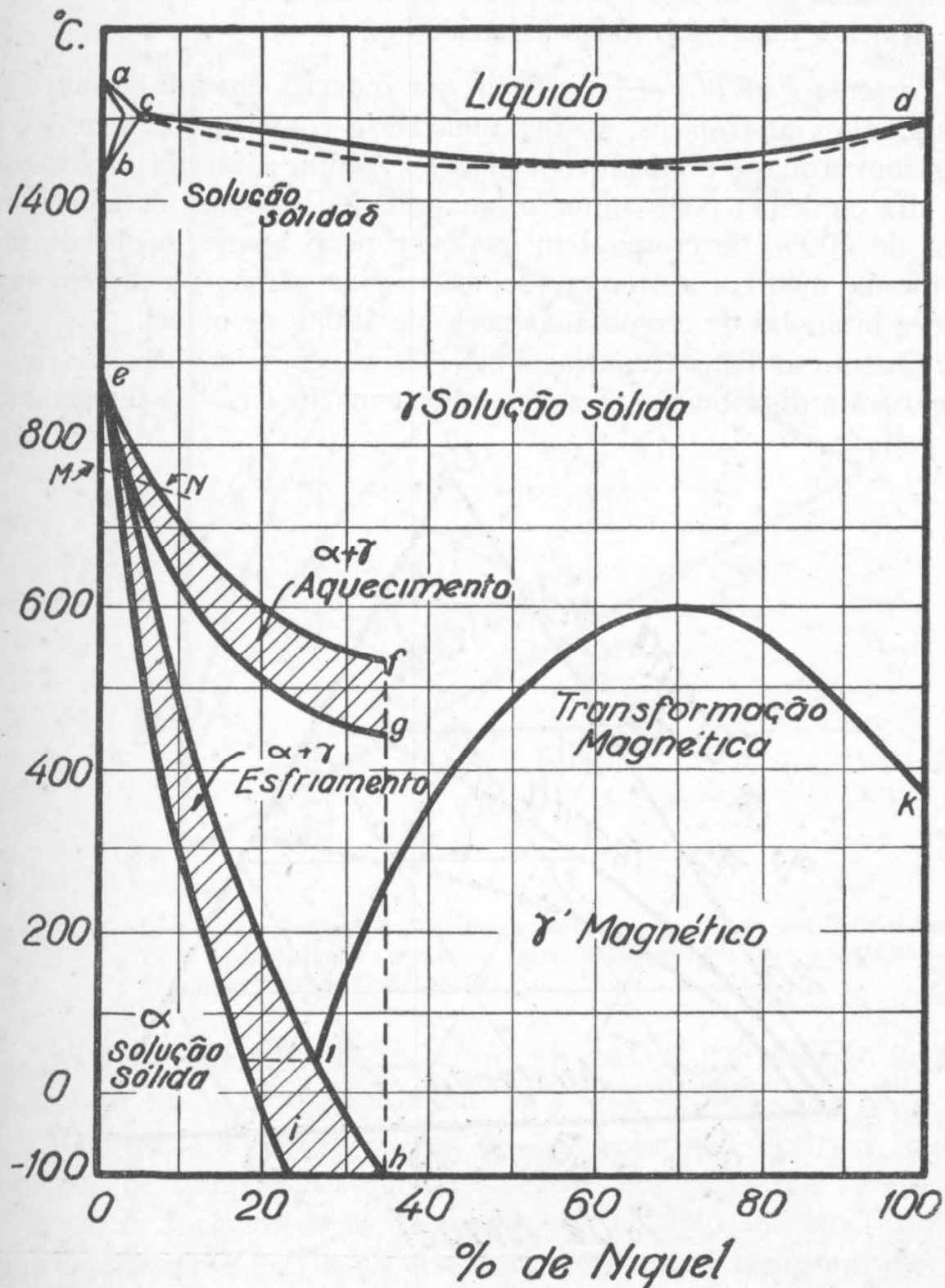


Fig. n.º 10 — Diagrama de constituição Fe-Ni (Extraído do "Metals Handbook").

No que se refere aos tratamentos térmicos, as ligas irreversíveis estão sujeitas a êsses tratamentos do mesmo modo e no mesmo sentido que os aços. Essas ligas são até mesmo freqüentemente chamadas aços ao níquel martensíticos, visto serem bastante duras mesmo após esfriamento ao ar ou mais lento. As ligas reversíveis não são afetadas no sentido comum pelo tratamento térmico e só são moderadamente duras sob tôdas as condições.

*Sistema Fe-Ni-Cr* — Viu-se já que o ferro, em um ou outro dos seus estados alotrópicos, forma uma série completa de soluções sólidas com cromo e também com níquel. Assim, a ferrita (solução sólida alfa ou delta) pode conter só quantidades limitadas de níquel, mas cêrca de 100% de cromo sem qualquer novo aparecimento de fase. Do mesmo modo, a austenita (solução sólida gama) só contém quantidades limitadas de cromo, mas perto de 100% de níquel.

Quanto às ligas ternárias Fe-Ni-Cr pouco se conhece. A fig. n.º 11 mostra a distribuição de fases no sistema Fe-Cr-Ni a temperaturas próximas da fusão incipiente. (Extraído do "Metals Handbook").

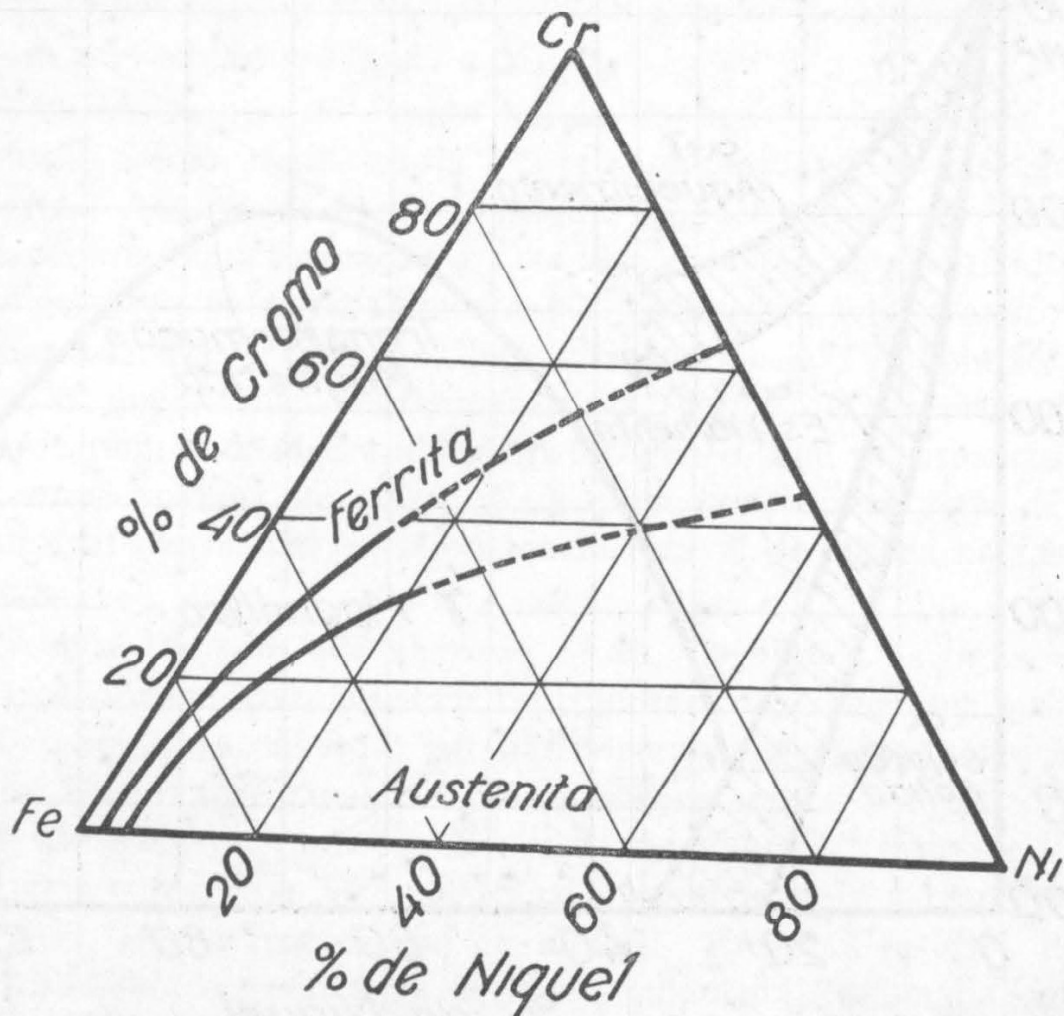


Fig. n.º 11 — Diagrama mostrando a distribuição de fases no sistema Fe-Ni-Cr a temperaturas próximas da fusão incipiente. (Extraído do "Metals Handbook").

próximas da fusão incipiente <sup>(10)</sup>. À medida que a temperatura é abaixada, a distribuição de fases é consideravelmente alterada até que dentro da zona aproximada de temperaturas 900° e 1300°C (a temperatura exata dependendo da composição) a solução sólida gama atinge sua máxima extensão (fig. n.º 12) e correspondentemente a família de ligas puramente ferríticas é reduzida ao mínimo.

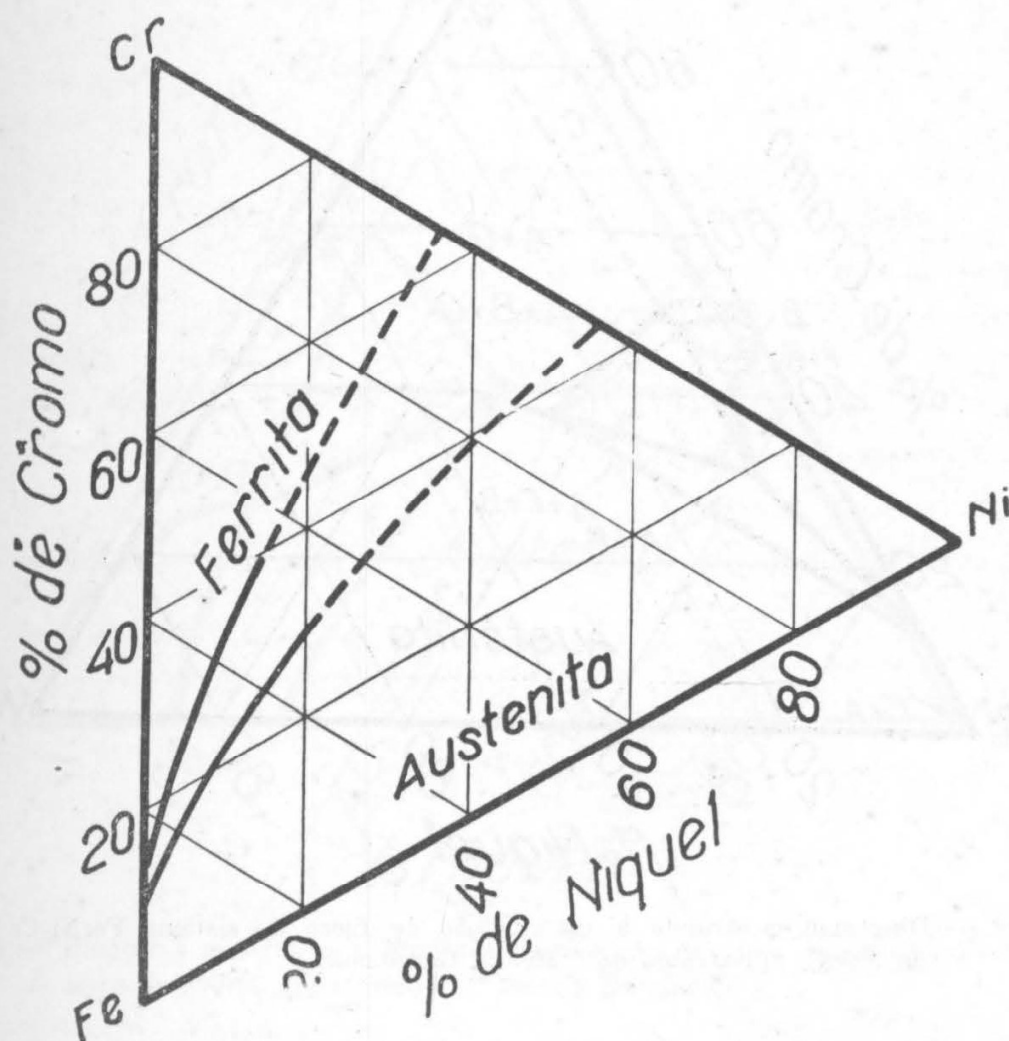


Fig. n.º 12 — Diagrama mostrando a distribuição de fases no sistema Fe-Ni-Cr a temperaturas correspondentes à máxima faixa de composições para a austenita. (Extraído do "Metals Handbook").

As figs. n.ºs 13 e 14 mostram a provável distribuição de fases do sistema Fe-Ni-Cr respectivamente a 900° e 300°C.

Verifica-se o aparecimento de um composto FeCr, o qual se forma só de composições que são, pelo menos em parte, ferríticas e, portanto, se formam de modo relativamente lento; de modo que nas ligas rapidamente esfriadas êsse composto nunca é encontrado. <sup>(10)</sup> Êsse composto é duro e quebradiço e não-magnético; não se conhece



sua estrutura cristalina. Como se viu, êle se forma nas ligas Fe-Cr (diagrama da fig. n.º 3); mas também pode se formar em ligas contendo cêrca de 30% Ni.

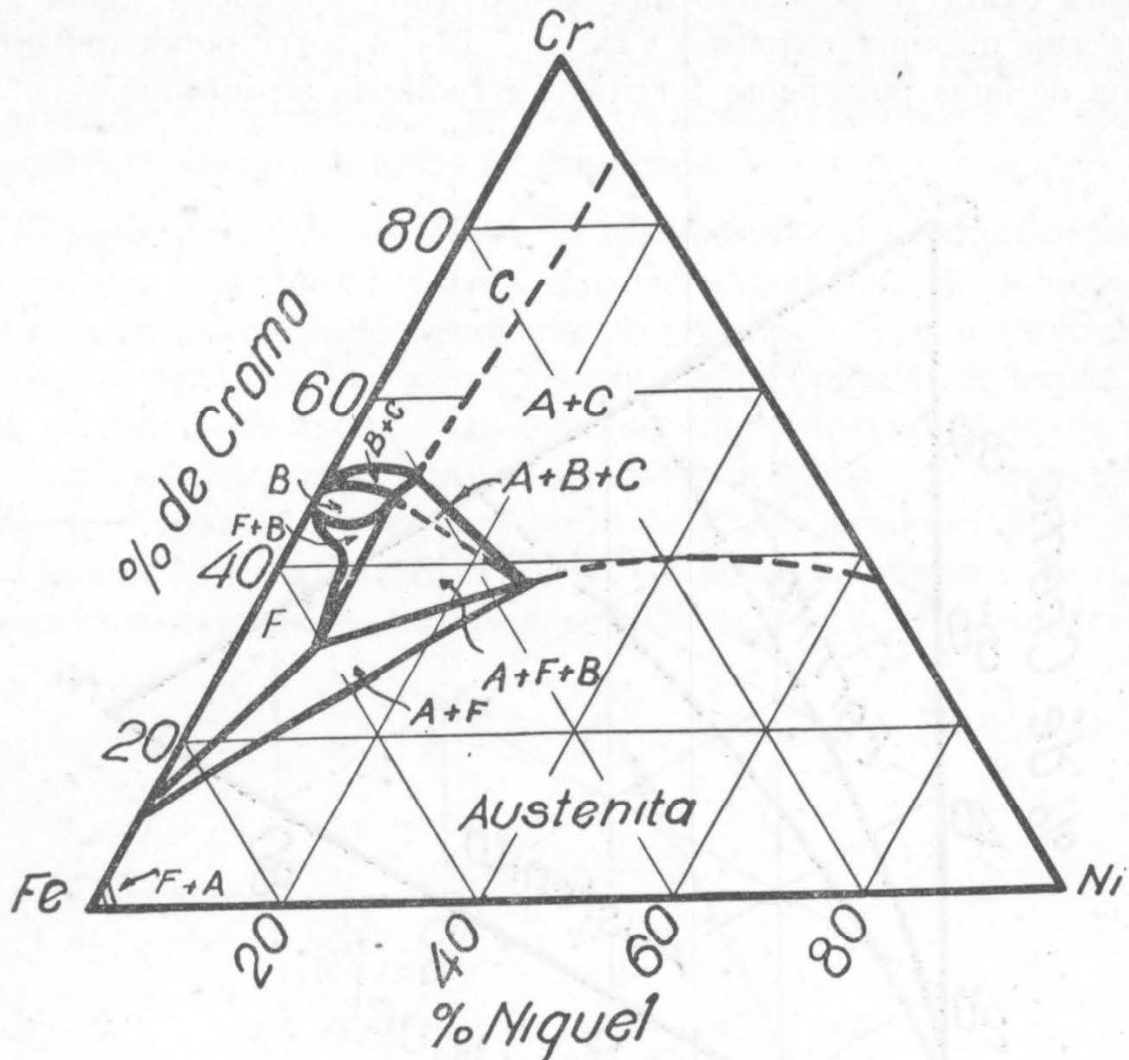


Fig. n.º 13 — Diagrama mostrando a distribuição de fases do sistema Fe-Ni-Cr a cerca de 900°C. (Extraído do "Metals Handbook").

A temperaturas muito abaixo de cêrca de 700°C, as ligas contendo mais que 15% Ni, ou mesmo menos, na presença de talvez 10% de cromo, são incapazes de atingir o equilíbrio estável em qualquer intervalo ordinário de tempo; pelo contrário, elas tendem a preservar a constituição originada a temperaturas mais altas durante um prévio preaquecimento. Isso significa, em geral, que à temperatura ambiente a estrutura dessas ligas é mais austenítica do que correspondente ao verdadeiro equilíbrio àquela temperatura. Como resultados métodos especiais de trabalhar as ligas (agitação violenta) seguidos de aquecimento prolongado são necessários para determinar qual é o verdadeiro caminho para o equilíbrio. Dêsse modo, resultaria às

temperaturas de cêrca de 300°C ou abaixo, o estado de equilíbrio mostrado na fig. n.º 14.

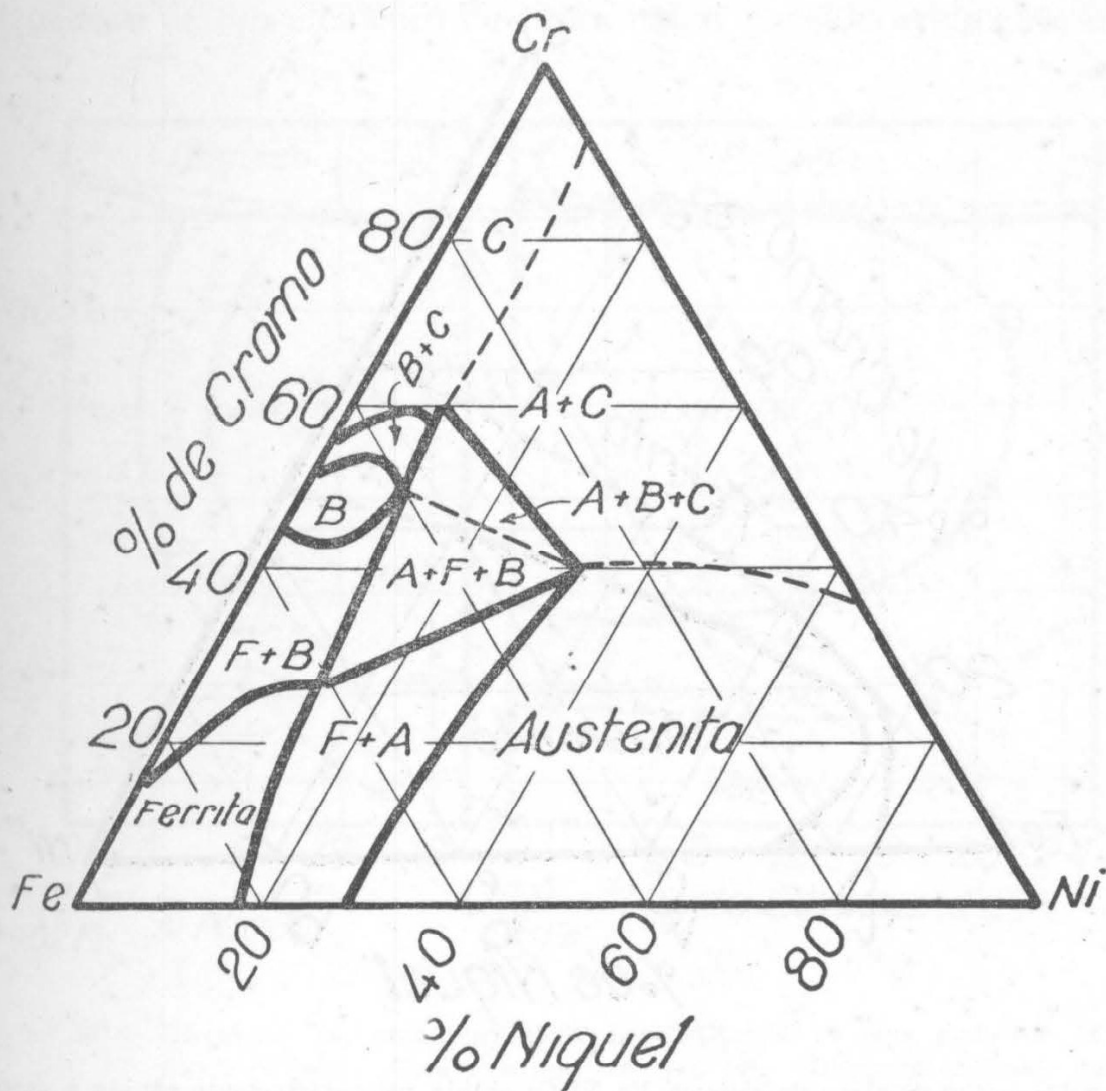


Fig. n.º 14 — Diagrama mostrando a provável distribuição de fases do sistema Fe-Ni-Cr a cêrca de 300°C. (Extraído do "Metals Handbook").

Em contraste, a fig. n.º 15 mostra a distribuição das fases ferro-cromo alfa e ferro-níquel gama e mixtas quando as ligas são rapidamente esfriadas a partir das temperaturas da fig. n.º 12.

A importância prática dêsse diagrama está no fato que os tratamentos comerciais de "recozimento" para essas ligas consistem de têmpera a altas temperaturas de modo a estabelecer a fase austenítica e impedir sua decomposição. Sabe-se que, assim, se desenvolve máxima ductilidade e menor dureza.

Essa fig. n.º 15 mostra que aparentemente um teor de Ni de cêrca de 8% é suficiente para produzir a estrutura austenítica em

uma liga contendo 18% de Cr; essa composição cai, entretanto, muito perto da zona mixta ferrita mais austenita.

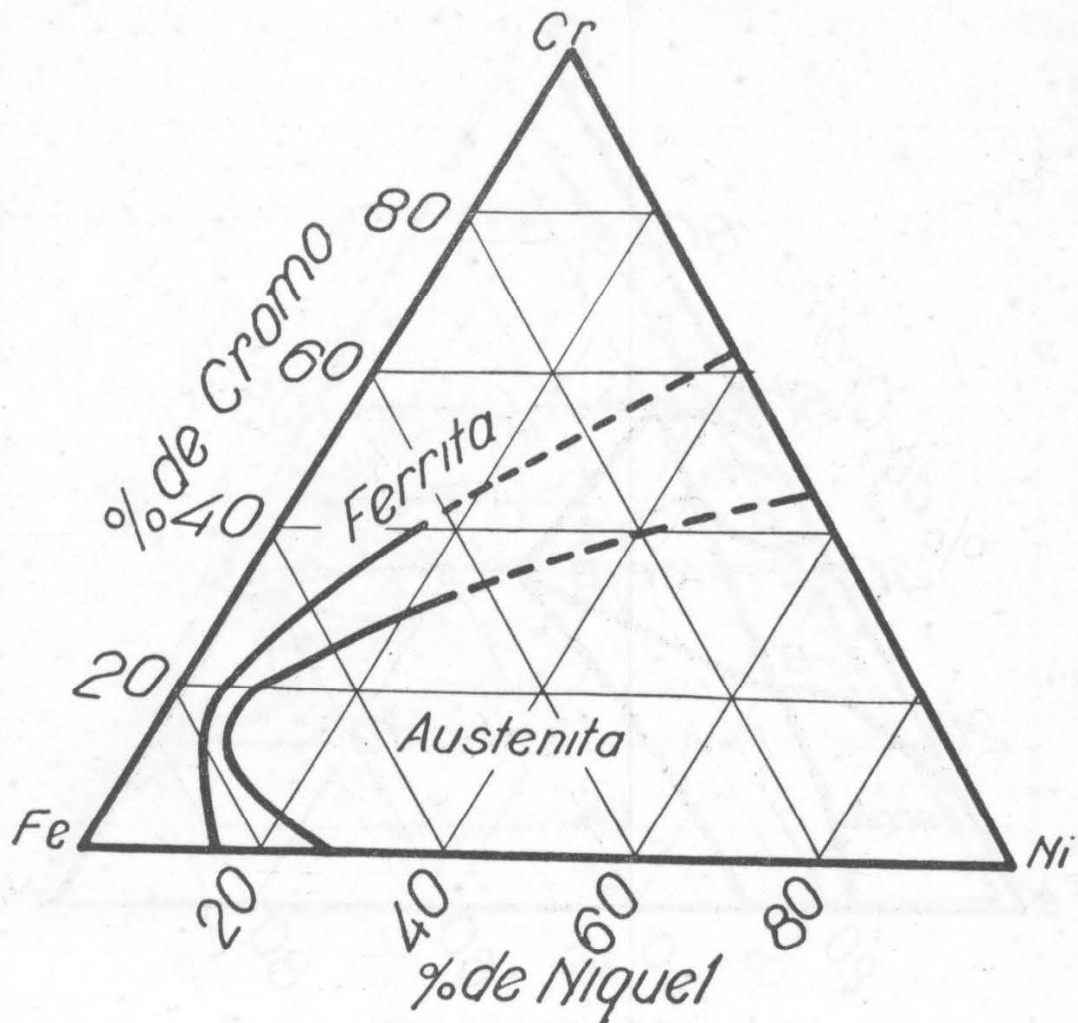


Fig. n.º 15 — Constituição do sistema Fe-Ni-Cr obtida pelo esfriamento rápido a partir das condições da figura n.º 12. (Diagrama extraído do “Metals Handbook”).

Devido às composições com 18% Cr e 8% Ni serem as que interessam comercialmente, é interessante estudar secções dos diagramas ternários representando cada uma dessas duas concentrações constantes com o outro elemento variável (fig. n.º 16).

A fig. n.º 17 mostra o diagrama estrutural de ligas de 82% Fe, 18% de Cr, com níquel variável e sem carbono, baseados em trabalhos de Wever e Jellinghaus, Bain, Aborn e Bain. Grossmann e Kri-vock e Chevernard. <sup>(2)</sup> Verifica-se aí o aparecimento da fase gama à medida que o Ni aumenta, até que com teores maiores de Ni, essa fase gama é a única presente. Verifica-se também que com 8% de Ni, a liga, se em equilíbrio à temperatura ambiente, contém na realidade as fases alfa mais gama, e não só gama como se vê na fig. n.º 15.



O diagrama da fig. n.º 17 foi construído assumindo-se que as reações se completam, mas deve-se lembrar que êsse estado de equilíbrio é atingido só com muita dificuldade, especialmente quando a introdução de um elemento de liga abaixa consideravelmente os limi-

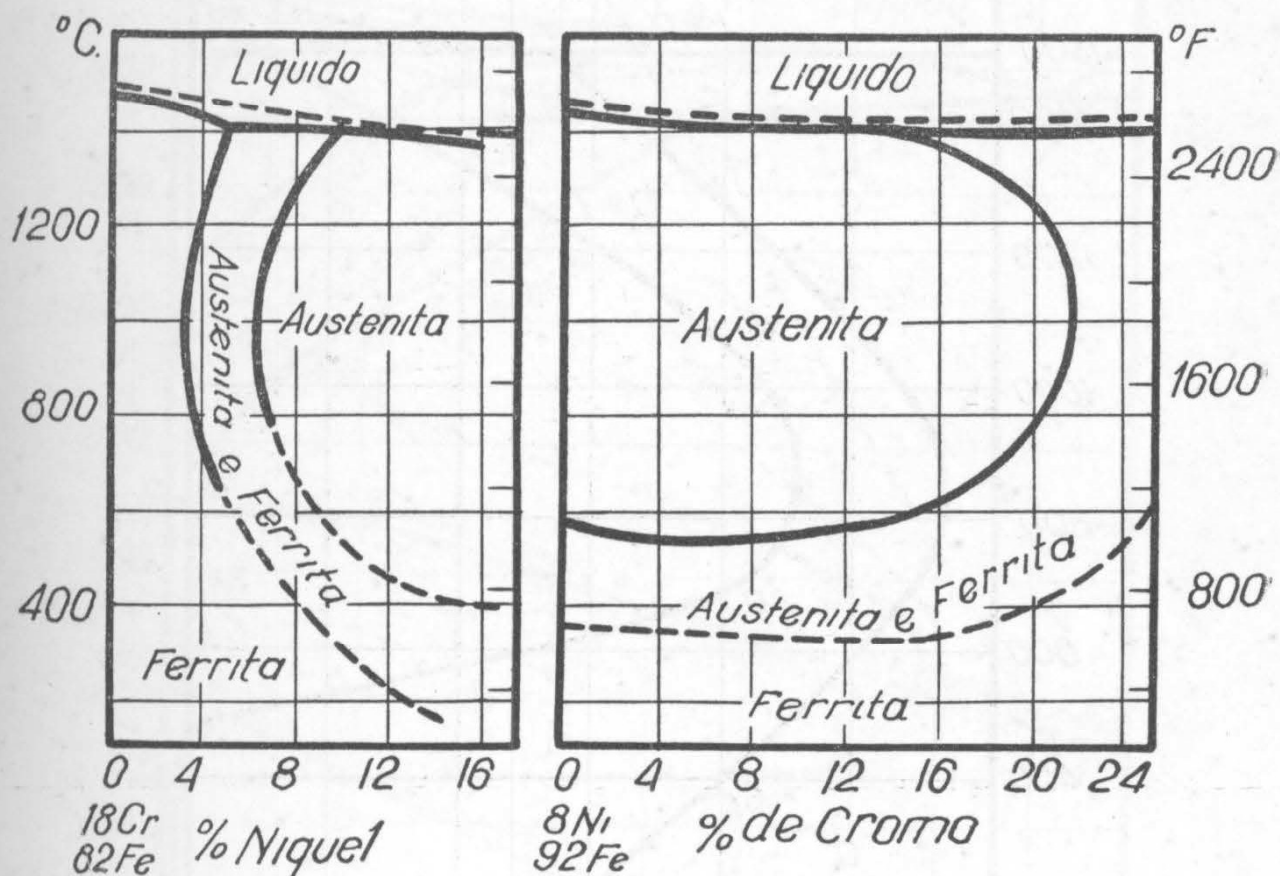


Fig. n.º 16 — Efeito do Ni (esquerda) sobre a constituição de uma liga com 18 % Cr e do Cr (direita) sobre uma liga com 8 % Ni. (Diagrama extraído do “Metals Handbook”).

tes de temperatura das fases de alta temperatura. Tais fases ordinariamente se encontrariam em uma condição metaestável à temperatura ambiente, e de fato isso é verdadeiro para algumas ligas de Fe-Ni-Cr. Com processos adequados de experimentação, entretanto, a fase gama metaestável é obrigada a se transformar e a fase alfa estável se reconhece prontamente pelo aparecimento de magnetismo e por exame microscópico.

*Liga Fe-Ni-Cr-C* — Quando o carbono está presente, mesmo em pequenas quantidades, da ordem de 0,05% o estudo das condições de equilíbrio torna-se mais complicado devido à presença de carbonetos, ou na forma de carbonetos ou em solução sólida.

Nesse estudo, vamos considerar secções correspondentes a certos teores constantes de Cr e Ni, com teores de carbono variáveis.

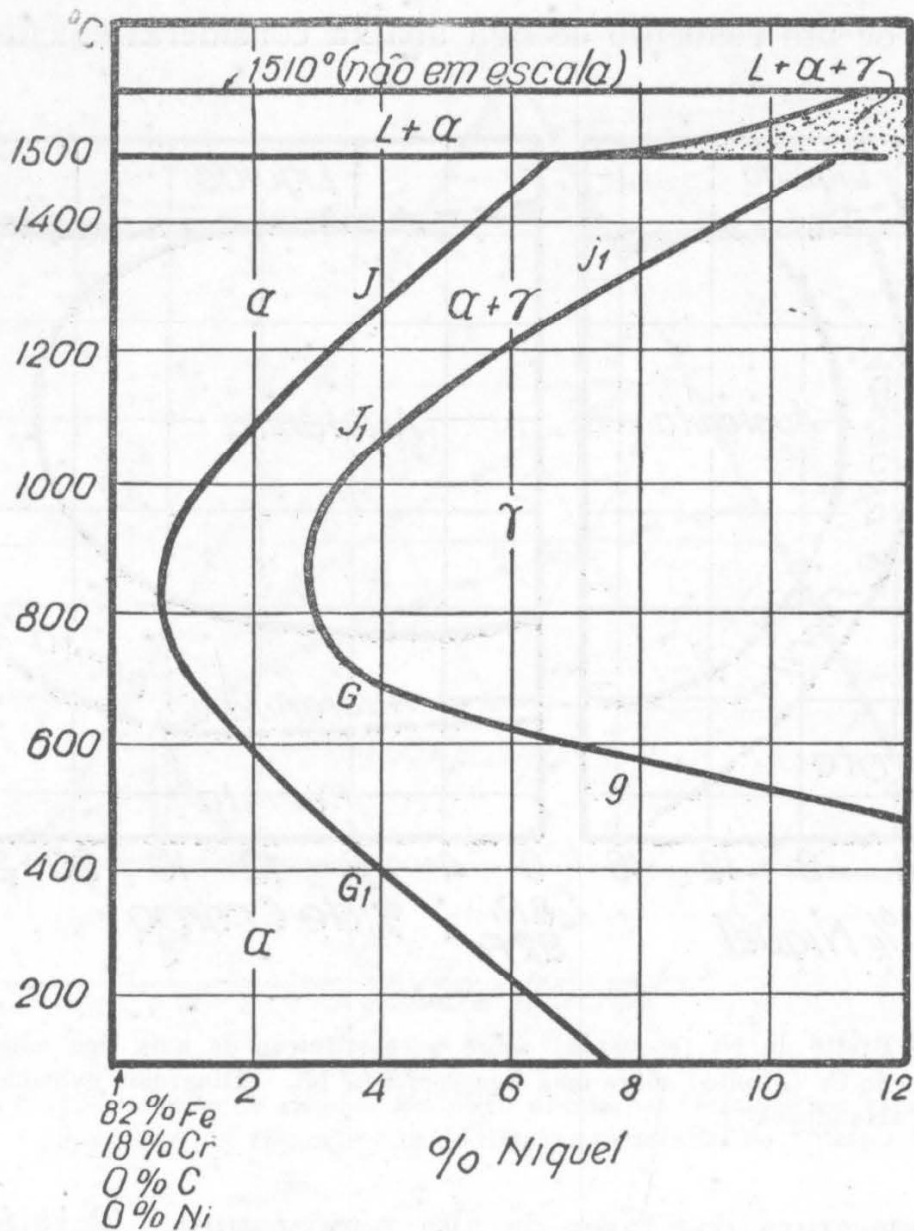


Fig. n.º 17 — Diagrama de constituição das ligas com 82 % Fe, 18 % Cr, 0 % C e níquel variável. (Extraído do livro "The Book of Stainless Steels").

As figs. n.ºs 18 e 19 representam, pois, a influência do carbono em ligas de Fe-Ni-Cr com, respectivamente. 18% Cr, 4% Ni e 18% Cr, 8% Ni.

Vê-se imediatamente que o Ni abaixa as temperaturas de transformação, aumentando, pois, acentuadamente, o campo dentro do qual a fase gama está em equilíbrio. A tendência de subesfriamento antes da mudança da fase ocorrer (como, por exemplo, a retenção da

austenita em uma condição metaestável à temperatura ambiente) é muito pronunciada.

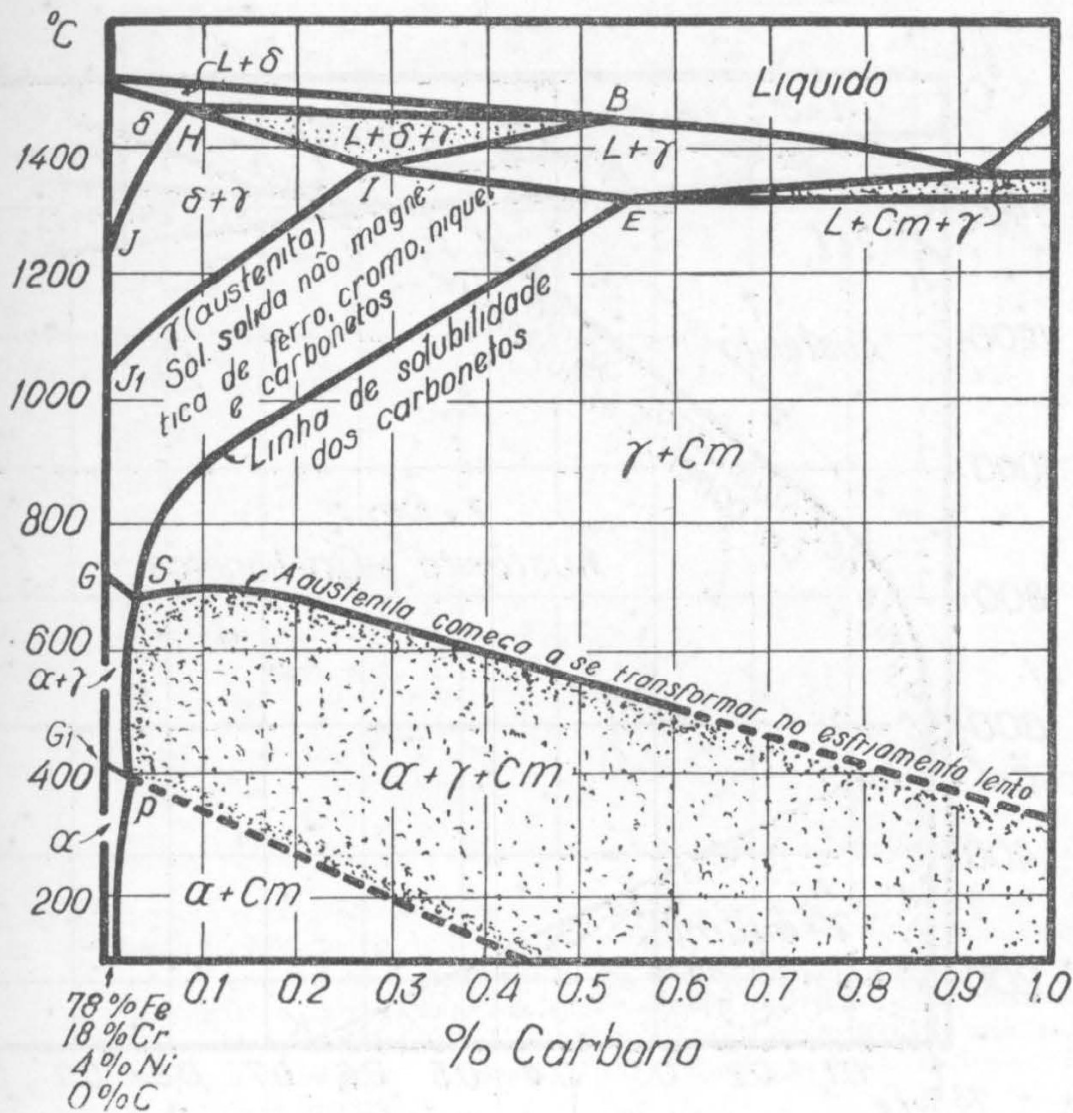


Fig. n.º 18 — Diagrama mostrando a influência do carbono numa liga de Fe-Cr-Ni com 18% Cr e 4% Ni. (Extraído do livro "The Book of Stainless Steels").

E devido ao fato dessas ligas em discussão serem muito inertes nas suas reações, é muito difícil o estabelecimento de equilíbrio (mesmo a altas temperaturas), ou seja o equilíbrio é atingido só após períodos de tempos extremamente longos, se fôr atingido. Por exemplo, uma liga com 18% Cr, 4% Ni e cêrca de 0.30% C pode ser retida no estado gama à temperatura ambiente mediante um esfriamento razoavelmente rápido. Se a temperatura fôr um tanto elevada, essa austenita metaestável se transformará gradualmente, mas a velocidade de transformação ficará muito pequena.



A fig. n.º 20 mostra a estrutura que se obtém pelo esfriamento lento a partir de 980°C de um aço inoxidável com 18% de Cr, 4% Ni e 0,046% de C.

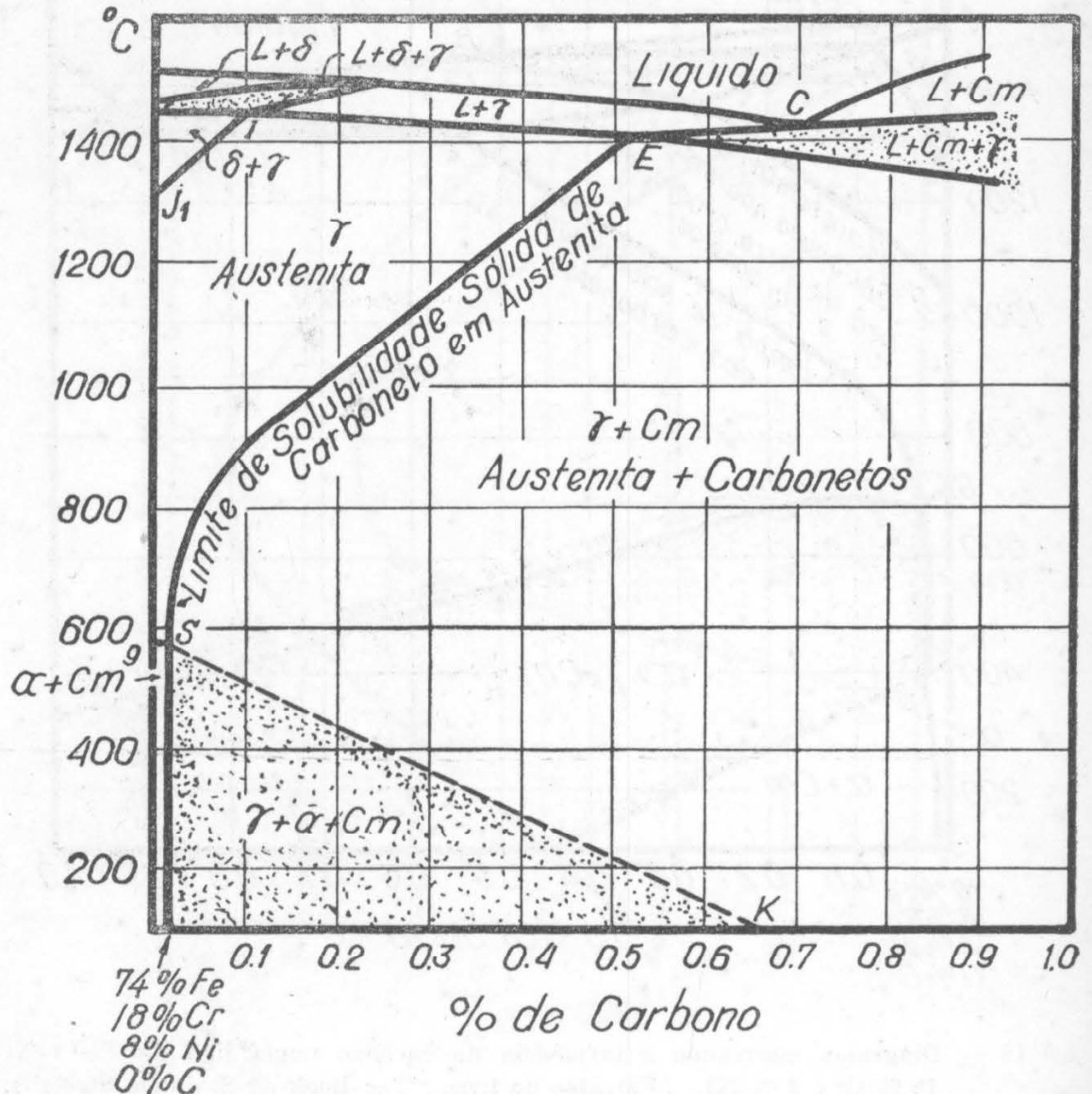


Fig. n.º 19 — Diagrama mostrando o andamento geral das reações em aços ao Ni-Cr com 18 % Cr e 8 % Ni. (Extraído do livro "The Book of Stainless Steels").

Com teores crescentes de Ni, observam-se outras modificações como se pode notar pela fig. n.º 19, a qual representa o diagrama para a liga 18-8.

A fase predominante nesta liga a altas temperaturas é a solução sólida gama. Essa fase é tão inerte à transformação que as ligas de baixo carbono ficam inteiramente austeníticas, mesmo com recozimento. De modo que, para todos os fins práticos, a liga 18-8

pode ser considerada como liga *austenítica*, pois se apresenta como tal após qualquer tratamento térmico comercial.

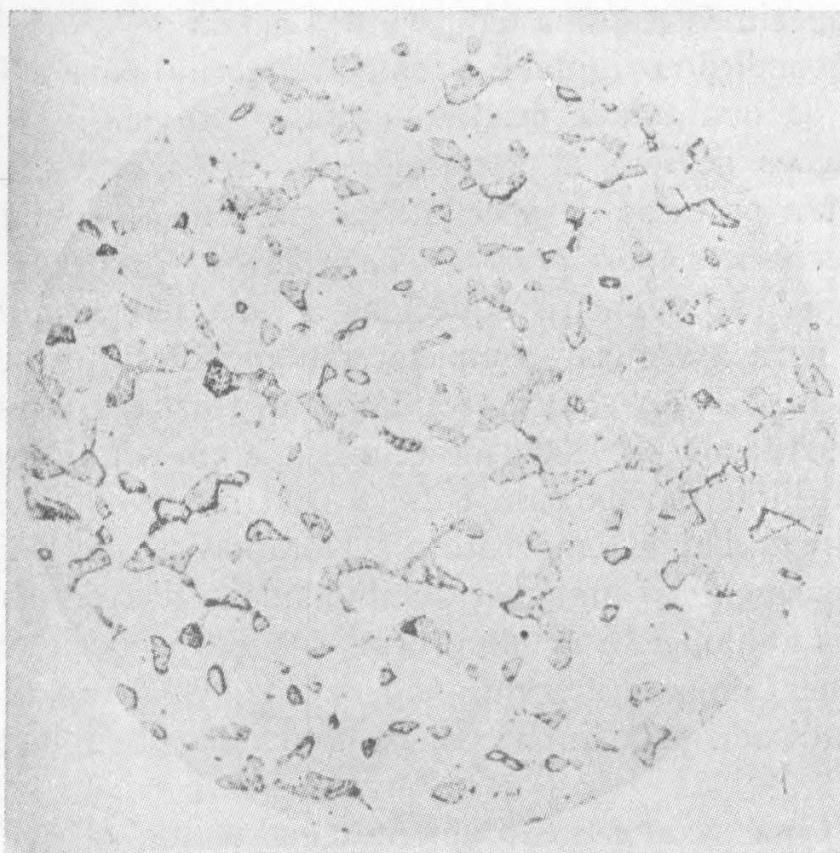


Fig. n.º 20 — Aspecto micrográfico de um aço ao Ni-Cr com 18 % Cr, 4 % Ni e 0,046 % C, esfriado lentamente de 980°C. O reagente usado foi o de Murakami, dando uma cor escura aos carbonetos, e uma cor acinzentada aos grãos (constituídos de ferrita e carbonetos). A velocidade de esfriamento foi suficientemente lenta, de modo a se ter a transformação da austenita em uma mistura de ferrita e carbonetos. Aumento 775X. (Figura extraída do livro “The Book of Stainless Steels”).

No verdadeiro sentido físico-químico, entretanto, a liga não está no estado de equilíbrio. A metaestabilidade da austenita no 18-8 e a mudança gradual nas propriedades das ligas quando a austenita se transforma (como acontece, às vezes, em serviço) podem ser estudadas por meio de ensaios das propriedades magnéticas, condutibilidade elétrica, ou mesmo observações microscópicas. Entre os métodos geralmente empregados cita-se o reaquecimento durante longo tempo dentro de uma certa zona de temperaturas, manutenção nessa zona por longo período de tempo, seguindo-se esfriamento e estudo das mudanças ocorridas nas características físicas

Pelo reaquecimento, por exemplo na liga austenítica 18-8 com 0,10% de C entre as temperaturas de 480° a 900°C, verifica-se que a

liga se torna definitivamente magnética, muda ligeiramente suas propriedades mecânicas, como dureza e resistência ao choque, e perde rapidamente sua resistência ao ataque pelos ácidos fortes e gases corrosivos. O reaquecimento a uma temperatura acima de 930°C restaura inteiramente a condição original e o tempo requerido para essa restauração depende da quantidade de decomposição prévia.

Observações devidas a pesquisadores vários provaram que esse fenômeno é um processo de precipitação da solução sólida, conhecida como *endurecimento por precipitação*. Nesse processo, industrialmente, às ligas são primeiro aquecidas a uma temperatura suficientemente alta para assegurar completa solubilidade de um elemento ou elementos na matriz. A solução sólida assim formada é retida em um estado supersaturado por meio de têmpera e em seguida a precipitação do constituinte em excesso é feita pelo reaquecimento da liga a uma determinada baixa temperatura. Notando-se que a linha SE na fig. n.º 19 representa o limite de solubilidade sólida de carbonetos na austenita cromo-níquel, é de se prevêr que o reaquecimento de uma liga a qualquer temperatura que não exceda, para um certo teor de C, o valor indicado pela linha SE, resultará na precipitação dos carbonetos.

Isto é o que acontece exatamente; entretanto no endurecimento por precipitação comum, o constituinte precipitado se distribue regularmente através dos grãos e a matriz dentro da qual se dá a precipitação não sofre qualquer mudança de fase, visto que o fenômeno de precipitação é inteiramente numa questão de solubilidade sólida. Nos aços austentícos cromo-níquel, contudo, os carbonetos se precipitam preferencialmente nos contornos dos grãos. Além disso, a ferrita, não deveria existir como fase de equilíbrio às temperaturas mencionadas, encontra-se presente em redor dos carbonetos precipitados nos contornos dos grãos. O material dos contornos dos grãos perde assim sua resistência ao ataque por agentes corrosivos ácidos, do que se conclue que a condição do material nos contornos dos grãos não é normal e a verdadeira natureza da liga sofreu profunda mudança.

Uma análise química dos carbonetos precipitados nos contornos dos grãos mostra que êles contêm 20 a 30 vêzes mais carbono do que o material original e 90% de cromo. Pode-se concluir que a formação e aglomeração de tais carbonetos dá como resultado o empobrecimento do metal circunvizinho de cromo e carbono tornando-o assim incapaz de resistir à corrosão ácida. O material empobrecido



pode se tornar tão baixo em C e Cr que a mudança de fase gama a alfa teria lugar no esfriamento, explicando o aparecimento de magnetismo.

A corrosão dos contornos dos grãos representa um problema industrial muito sério. Tem-se procurado desenvolver métodos comerciais para evitar a precipitação dos carbonetos.

Sabe-se que o processo de decomposição é o resultado de dois distintos fenômenos físico-químicos, precipitação e mudança de fase. Logo, os esforços em combater tal decomposição deveriam ser dirigidos no sentido de:

- 1) aumentar a solubilidade dos carbonetos em tôdas as temperaturas;
- 2) produzir uma matriz que resista à migração dos carbonetos para os contornos dos grãos e à sua aglomeração;
- 3) produzir uma matriz que por si própria (mesmo tendo-se separado os carbonetos) resista à corrosão;
- 4) formar carbonetos com outros elementos que não o cromo;
- 5) tornar a matriz menos suscetível à uma mudança de fase.

A formação de carbonetos com outros elementos que não o cromo tem merecido mais atenção; como êsse fim tem-se usado o titânio, cuja adição nas ligas 18-8 para impedir a corrosão intergranular baseia-se no poder de combinação do titânio com o carbono. Tem sido sugerida também a adição de outros elementos como colômbio, tântalo e urânio.

De um modo geral, porém, e comercialmente falando, o problema da corrosão intergranular não pode ainda ser considerado como inteiramente resolvido.

## ESTUDO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS.

Viu-se que os aços inoxidáveis podem ser agrupados em 3 grandes classes:

- I -- Martensíticos
- II — Ferríticos
- III — Austeníticos

Geralmente, consideram-se, dentro dessas 3 classes, os grupos seguintes:

I — *Martensíticos*:

1) De Alto Carbono (tipo Cutelaria), compreendendo os dois tipos seguintes:

C = 0,30 a 0,40%	}	tipo original
Si e Mn = 0,55% max		
Cr = 13,00 a 14,00%		
e		
C = 0,70%	}	tipo modificado
Si e Mn = 0,55% max.		
Cr = 16,5%		

2) De Baixo Carbono (tipo turbina):

C = 0,15% max.
Cr = 10 a 14%
Si e Mn = 0,50% max.

3) De Baixo Carbono e Usinagem Fácil:

C = 0,15% max
Cr = 10 a 14%
S ou Se = 0,07 min ou Mo = 0.60 max.

II — *Ferríticos*:

1) Cromo de 16 a 18%:

C = 0,12% max.	}	tipo principal
Cr = 16,5 a 17,5%		
Si e Mn = 0,50% max.		

2) Cromo de 23 a 30%:

C = 0,10 a 0,20%	}	tipo principal
Cr = 27%		
Si e Mn = 0,50% max.		

III — *Austeníticos*:

1) Tipo 18-8:

C = 0,20% max.
Cr = 17 a 20%
Ni = 7 a 10%

2) Tipos com teores mais elevados de Ni e Cr resistentes à corrosão e ao calor:

C = 0,20 a 0,60%

Cr = 26 a 30%

Ni = 8 a 14%

3) Tipos com teores mais elevados de Ni e Cr resistentes ao calor e à corrosão de meios líquidos:

I — Ni = 50 a 65%

Cr = 12 a 20%

II — Ni = 30 a 40%

Cr = 15 a 20%

III — Ni = 10 a 20%

Cr = 25 a 30%

IV — Ni = 75 a 80%

Cr = 12 a 20%

#### I — Aços Inoxidáveis Martensíticos

1) *Tipo Cutelaria* (Alto Carbono) — A composição desses aços cai inteiramente na zona de endurecimento total por têmpera, sendo sua estrutura após a têmpera semelhante à dos aços comuns temperados. A transformação da austenita rica em cromo é, por outro lado, muito lenta o que reduz acentuadamente a velocidade crítica de esfriamento (<sup>6</sup>). Isso possibilita, pois, a realização de têmpera em ar ou óleo com obtenção de endurecimento total. Como também esses aços são suscetíveis de sofrerem revenido, obtém-se a combinação de propriedades mecânicas que se desejam.

A têmpera dos aços tipo cutelaria, além de dar o endurecimento desejado aumenta ou melhor desenvolve as suas características inoxidáveis ao máximo grau. De fato, viu-se pelo estudo dos diagramas de equilíbrio que, nas condições ordinárias de equilíbrio, as ligas Fe-Cr correspondentes a estes tipos de aço, abaixo da zona de transformação crítica (obtidas por esfriamento lento a partir de alta temperatura ou pelo revenido de estruturas temperadas) consistem de carbonetos complexos dispersos numa matriz alfa. Nessas condições, isto é, na forma de carbonetos, o cromo não só não protege a matriz como também pode acelerar a sua corrosão. Portanto, é necessário a dissolução dos carbonetos e sua retenção nesse estado, o que se realiza mediante aquecimento a alta temperatura e esfriamento rápido.



O *tratamento térmico* desses aços deve ser cuidadosamente realizado. Se se quiser obter um aço uniformemente e completamente temperado, o aquecimento deve ser feito dentro da faixa de temperaturas que dá uma estrutura inteiramente austenítica ou uma mistura de austenita saturada e carbonetos em excesso. Esse fato, além de obrigar ao conhecimento exato do aço que vai ser submetido ao tratamento térmico, limita mais a faixa de temperatura de aquecimento.

Esses aços podem ser temperados em água, óleo ou ar, mostrando máxima dureza quando temperados em água. Secções finas e complexas podem ser temperadas ao ar, para evitar ruptura ou distorção, mas não se obtém material tão duro como o temperado em óleo. De um modo geral, para a maioria dos fins que se tem em vista, a têmpera em óleo é a que dá os melhores resultados.

As temperaturas de tratamento térmico para os 2 tipos de aços-ferros podem ser vistas na tabela abaixo, extraída e adaptada do "Metals Handbook" <sup>(11)</sup>:

Operação	Tipo Original		Tipo Modificado	
	Temp. °C	Dureza Brinell	Temp. °C	Dureza Brinell
Forjamento .....	1090-925	—	1090-925	—
Amolecimento .....	760-790	220	760-790	230
Recozimento .....	858-885	185	885-910	195
Preaquecimento ...	790-815	—	790-815	—
Têmpera .....	969-1010	550	995-1050	600
Revenido .....	180-480	de acôrdo com o emprêgo	150-425	de acôrdo com o emprêgo

É preciso distinguir, na tabela acima, a diferença entre as operações de amolecimento e recozimento. A primeira é realizada com o fim de usinagem, ao passo que o recozimento visa a obtenção de dureza mais baixa. Na primeira operação o esfriamento pode ser realizado no forno ou no ar, depois que o aço é mantido durante várias horas à temperatura de amolecimento <sup>(2)</sup>. No recozimento, o esfriamento deve sempre ser muito lento, no interior do próprio forno.

O preaquecimento é muito importante sobretudo no caso de secções grandes e irregulares. Finalmente, devido à sua baixa condutibilidade térmica, o tempo de aquecimento deve ser mais longo que para os aços comuns <sup>(2)</sup>.

As propriedades físicas obtidas podem ser vistas na tabela abaixo, também extraída e adaptada do "Metals Handbook" (11).

	Tipo Original			Tipo Modificado		
	Temp. óleo 995°C Rev. 230o	Temp. óleo 995°C Rev. 675o	Recozido 870°C	Temp. óleo 1010°C Rev. 230o	Temp. óleo 1010°C Rev. 675o	Recozido 900°C
Limite de escoamento . . . . .	140 kg/mm <sup>2</sup>	87,5 kg/mm <sup>2</sup>	45,5 kg/mm <sup>2</sup>	171,5	70,0	37,8
Resist. à tração . . . . .	168"	105"	70"	189,0	91,0	66,5
Alongamento, % em 2" . . . . .	4,0	12,0	27,0	2,0	12,0	27,0
Estricção, % . . . . .	8,0	40,0	60,0	3,5	30,0	45,0
Resiliência Izod, pés-libras . . . . .	10	25	—	3	6	14
Dureza Brinell . . . . .	500	300	185	545	285	185
Dureza Brinell . . . . .	52C	107B	91B	55C	105B	91B
Propriedades magnéticas . . . . .	Regulares . . . . .					
Dureza Brinell máxima . . . . .	500 (aproximadamente) . . . . .					
Resist. à corrosão . . . . .	Boa (no estado temperado) . . . . .					
Usinabilidade . . . . .	Boa (no estado recozido) . . . . .					
	Regulares . . . . .			Regulares		
	500 (aproximadamente)			600 (aproximadamente)		
	Boa (no estado temperado)			Muito boa (no estado temperado)		
	Boa (no estado recozido)			Boa (no estado recozido)		

A resistência à corrosão depende muito do acabamento final da superfície do aço. Quanto mais macia essa superfície, tanto maior a resistência à corrosão, devendo-se preferir, neste caso especial de aços inoxidáveis martensíticos, um acabamento brilhante (6). É necessário também remover da superfície do aço todos os traços de casca de óxidos e quaisquer substâncias estranhas para prevenir áreas locais de ataque. O esmerilhamento da superfície para dar êsse acabamento macio deve ser preferivelmente úmido, além de profundo e completo.

Pode-se prosseguir com uma decapagem e, às vezes, com um tratamento final em ácido nítrico forte para assegurar a remoção total das substâncias estranhas de superfície do aço.

O aço inoxidável cutelaria tipo modificado, de carbono e cromo mais elevados, foi desenvolvido sobretudo para instrumentos cirúrgicos e dentários (fig. n.º 12), combinando-se nêle. às boas pro-

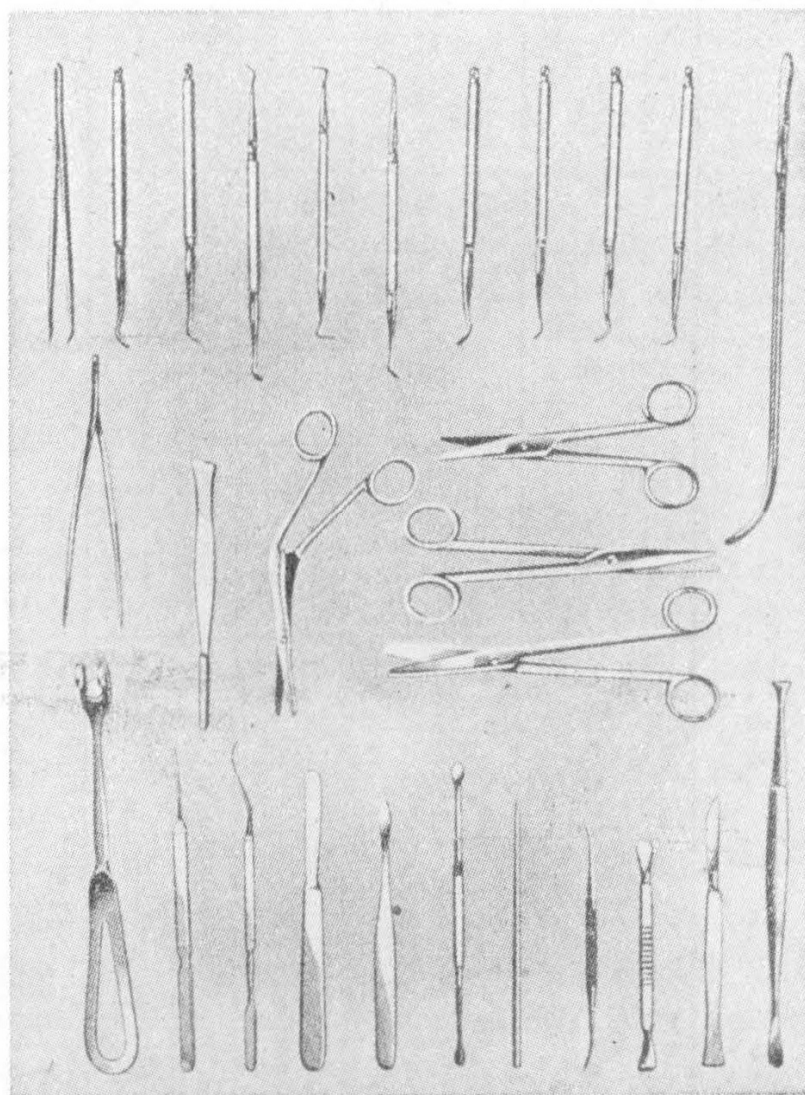


Fig. n.º 21 — Tipos de instrumentos cirúrgicos e dentários fabricados de aço inoxidável (Fotografia extraída do livro "The Book of Stainless Steels").



priedades de resistência à corrosão do tipo original, uma maior dureza e melhor gume cortante.

2) *Tipo Turbina* (Baixo Carbono) — Ao passo que os aços inoxidáveis martensíticos de alto carbono (tipo cutelaria) têm propriedades mecânicas semelhantes às dos aços ferramenta, os aços martensíticos de baixo carbono (tipo turbina) se aproximam mais dos aços SAE para máquinas, nas suas propriedades e aplicações (6).

Viu-se que a zona de composições para êsses aços é.

C	Cr
0,15% (max.)	10 a 14%

O tipo especialmente conhecido como “turbina” tem a composição seguinte:

C	Cr
0,15% (max.)	11,5 a 13,0%

Viu-se, por ocasião do estudo dos diagramas de equilíbrio das ligas Fe-Cr-C, a influência do Cr e do C no limitar o campo austenítico nas altas temperaturas.

E' preciso levar em consideração êsse fato no tratamento térmico dessas ligas; no caso em estudo, aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono, é preciso conservar a composição bem controlada e balanceada para que a endurecibilidade possa ser retida. De fato, com 12% de Cr e 0,10% de C, por exemplo, o aço inoxidável é austenítico a 980°C (sua temperatura de têmpera). Entretanto, se o teor de cromo fôr maior, há tendência de aparecerem estruturas mixtas austenita-ferrita e mesmo estruturas somente ferríticas, se o carbono fôr mantido suficientemente baixo.

A tabela abaixo extraída do “Metals Handbook” (11) dá as temperaturas de *tratamentos térmicos* empregadas nestes aços:

Operação	Temp. °C	Dureza Brinell aproximada
Forjamento .....	1090 — 925	—
Amolecimento .....	760 — 790	225
Recozimento .....	840 — 870	165
Preaquecimento .....	790 — 815	—
Têmpera .....	968 — 995	400
Revenido .....	Até 650°C, dependendo do tamanho e do emprêgo	—

Apesar do baixo teor de carbono pode-se obter com êsses aços boas propriedades mecânicas, como elevada resistência à tração, após têmpera e revenido, o que se pode observar na tabela seguinte, também extraída do "Metals Handbook" (11):

Propriedades físicas típicas	Têmpera em óleo 995°C Revenido a 370°	Têmpera em óleo 995°C Revenido a 650°	Recozimento a 870°C
Limite de escoamento, kg/mm <sup>2</sup> ..	112	70	40,6
Resistência à tração, kg/mm <sup>2</sup> ...	129,5	84	59,5
Alongamento, % em 2".....	17,5	22,5	33,0
Estricção, % .....	60,0	70,0	70,0
Resiliência Izod, pés-libras.....	50	60	100
Dureza Brinell .....	395	240	165
Dureza Rockwell .....	43C	99B	86B
Pêso específico .....	7,77		
Propriedades magnéticas .....	Regulares		
Máxima Dureza Brinell .....	400 (secções leves até 475)		
Resistência à corrosão .....	Boa		
Usinabilidade .....	Boa		

Essas ligas têm vasto campo de aplicações. Entre as mais importantes cita-se o seu emprêgo em pás de turbinas a vapor. Emprega-se também em válvulas, assentos de válvulas, hastes de válvulas e em outras peças sujeitas às condições de pressões de vapor altas e baixas na condição de trabalhado a frio, êsse aço também é empregado em cutelaria de qualidade inferior. Finalmente, pode ser empregado nas indústrias de coque, papel, fundição, mineração e outras, em peças e equipamentos sujeitos à abrasão e leve corrosão.

3) *De Baixo Carbono e Usinagem Fácil* — Os inoxidáveis constituem uma categoria de aços que são considerados como entre os mais difíceis de serem trabalhados. Ainda que alguns sejam mais usináveis que outros, todos êles, com exceção dos "de usinagem fácil", possuem o característico de aderir ou se prender à ferramenta de corte (6). Êsse fenômeno é mais importante nos aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono. Consegu-se contornar êsse inconveniente concedendo-lhes as qualidades de "usinagem fácil" mediante a introdução de elementos e liga adequados. As adições mais comuns para essa finalidade são as de molibdeno e enxôfre ou de fósforo e selênio (6). O tipo mais conhecido possui a seguinte composição:

C	Cr	S ou Se	Mo
0,15% max.	12,0-14,0%	0,07 min.	0,60 max.

O alto enxôfre afeta a tenacidade, a ductilidade e a resistência à corrosão que caem, ao mesmo tempo que o trabalho a quente torna-se muito difícil e a soldagem não é recomendável. Adições de fósforo e selênio para dar “usinagem fácil” afetam menos a resistência à corrosão do que o enxôfre.

Êsses aços inoxidáveis de “usinagem fácil” são empregados em parafusos de máquinas, peças de válvulas, eixos de bombas, etc.

## II — Aços Inoxidáveis Ferríticos:

1) *Cromo de 16 a 18%* — Êsses aços, que possuem o carbono inferior a 0,10 ou 0,12% são freqüentemente chamados “ferros inoxidáveis” e classificados como “ferrita ao cromo” por mostrarem somente uma pequena elevação de dureza na têmpera (2). Constituem um grupo de aços inoxidáveis muito útil, pois possuem boa ductilidade, boa trabalhabilidade a frio e a quente excelente resistência à corrosão, custo proporcionalmente baixo e outras inúmeras vantagens.

O principal tipo desta classe tem a composição seguinte:

C	Cr	Si	Mn	S e P
0,12% max.	16,5 a 17,5%	0,50%	0,50% max.	0,03% max.

Êsse aço ainda sofre ligeiro aumento de dureza pela têmpera, sobretudo quando o carbono está no limite superior. Entretanto, êle não é comumente tratado termicamente para aumento de dureza.

O baixo teor de carbono e, em conseqüência, a pequena quantidade de cromo presente na forma de carbonetos são os responsáveis pela sua elevada resistência à corrosão, quando comparados aos martensíticos.

A fig. n.º 22 mostra a estrutura tipicamente ferrítica de um aço inoxidável da classe em exame, no estado trabalhado a frio com 50% de redução e recozido a 815°C. Nota-se somente pequenas partículas de carbonetos no interior dos grãos.



Êsses aços são também resistentes à oxidação a altas temperaturas, até 840°C, formando-se uma fina película de óxido que adere fortemente à superfície e protege-a de oxidação ulterior.



Fig. n.º 22 — Aspecto micrográfico de aço inoxidável ferrítico com 17,2 % Cr e 0,07 % C. Aumento 100X. (Fotografia extraída do livro “Engineering Physical Metallurgy”).

As tabelas abaixo extraídas do “Metals Handbook” <sup>(11)</sup>, dão as temperaturas de *tratamentos térmicos* e as *propriedades físicas típicas* no estado recozido.

Operação	Temp. °C	Dureza Brinell aproximada
Forjamento .....	1090 — 870	—
Amolecimento .....	745 — 760	180
Recozimento .....	760 — 790	140
Preaquecimento .....	760 — 790	—
Têmpera .....	968 — 995 em óleo p/secções leves	250

Propriedades Físicas no Estado Recozido	
Resistência à tração, kg/mm <sup>2</sup> .....	31,5 — 38,5
Limite de escoamento, kg/mm <sup>2</sup> .....	52,5 — 59,5
Alongamento, % em 2" .....	35 — 45
Estricção, % .....	60 — 70
Dureza Brinell .....	135 — 170
Pêso específico .....	7,70

Essas ligas, devido às suas ótimas características de trabalhabilidade, são muito empregadas na forma de folha e chapas para fabricação de aparelhos domésticos, em equipamento de cozinha, de restaurantes, em maquinário para leite, em trabalho arquitetônico de decorações interiores, em adornos de automóveis, etc.. Devido às suas qua-

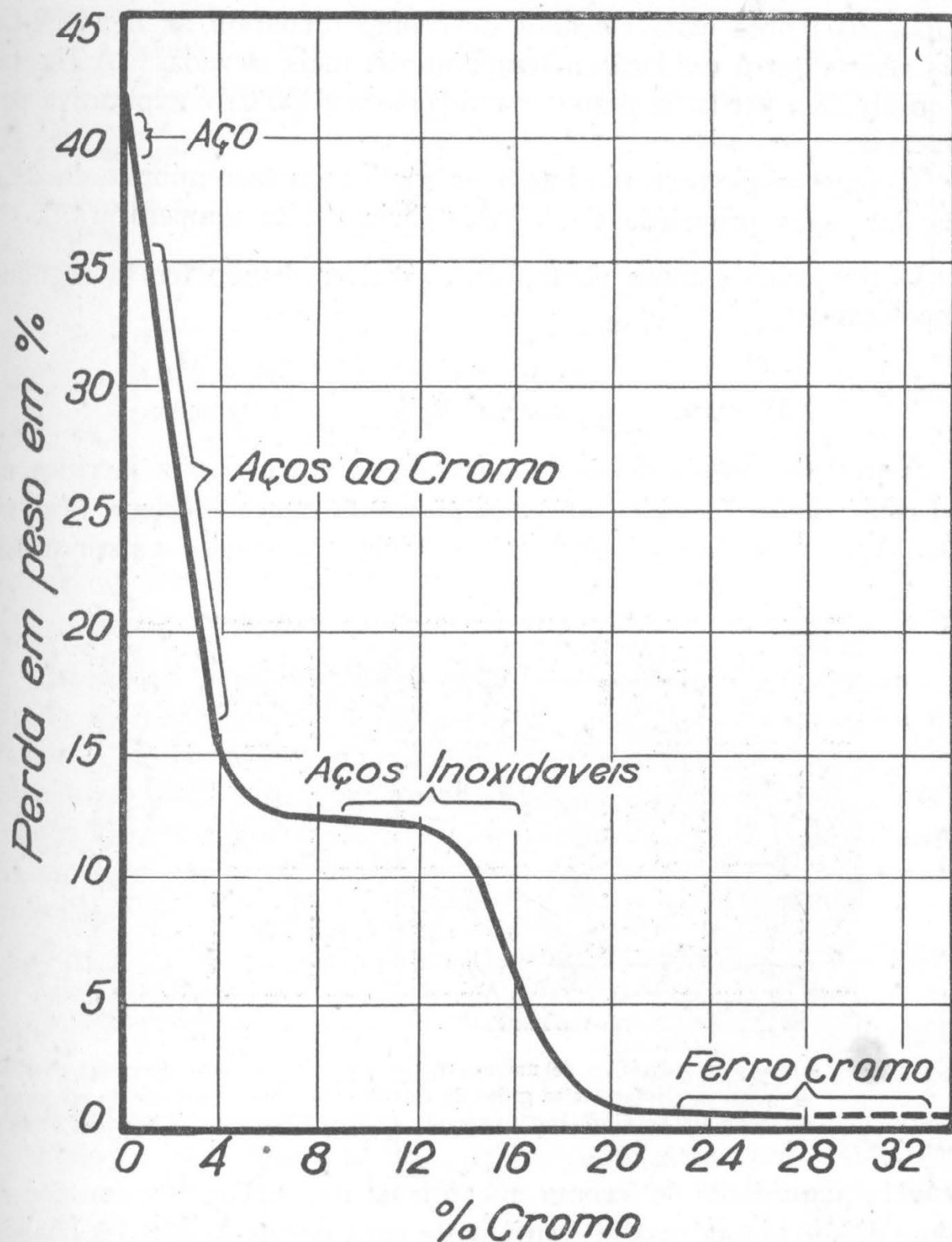


Fig. n.º 23 — Diagrama mostrando a perda em peso por oxidação a 1000°C de cubos de 1/2". (Extraído do livro "The Book of Stainless Steels").

lidades de resistência à oxidação a altas temperaturas, são usadas também em peças de fornos, queimadores de óleo e outro equipamento operando a altas temperaturas.

2) *Cromo de 24 a 30%* — Essas ligas têm sua principal utilização em aplicações que envolvam temperaturas entre 815°C e 1150°C devido aos teores mais elevados de cromo tornarem as ligas Fe-Cr mais resistentes à oxidação a temperaturas mais elevadas. A fig. n.º 23, mostrando perda de peso por oxidação a 1000°C, é explicativa por si mesma.

É preciso que o cromo esteja presente num teor mínimo de 20% para dar essas propriedades de resistência a alta temperatura.

O tipo mais comum dentro da classe em estudo tem a seguinte composição:

C	Cr	Si e Mn
0,35 max.	23,0 a 30%	0,50 max.

A microestrutura desse aço consiste de uma matriz ferrítica na qual estão dispersos carbonetos complexos de ferro e cromo (fig. n.º 24). Apesar do carbono ser mais elevado e portanto, existir consi-

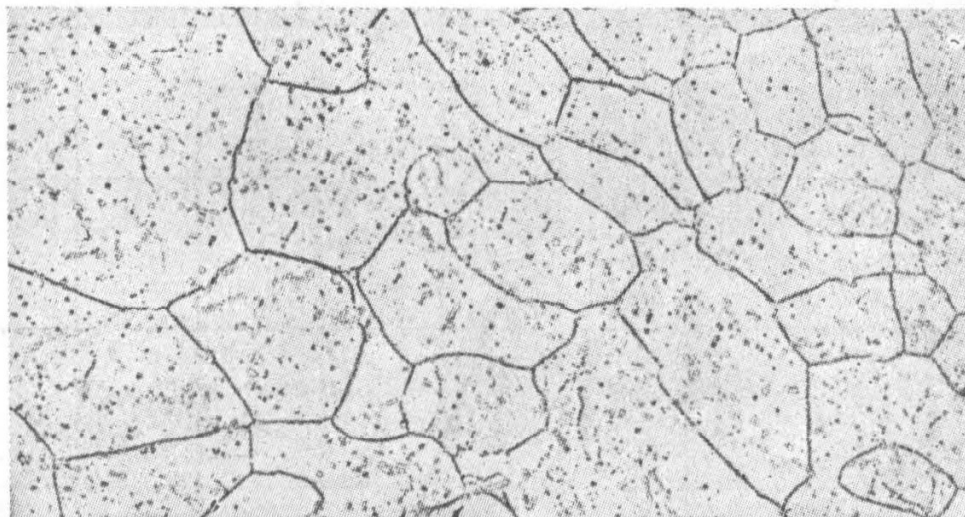


Fig. n.º 24 — Aspecto micrográfico de um aço forjado com 25 a 30 % de cromo e 0,25 % de carbono. Notam-se os grãos de ferrita com cromo e carbonetos em solução. Aumento 100X. (Fotografia extraída do livro "The Book of Stainless Steels").

derável quantidade de cromo na forma de carbonetos, o teor de cromo dissolvido na matriz é suficiente para dar as excelentes qualidades de resistência à oxidação a altas temperaturas e ao ataque de ácido nítrico e outras substâncias corrosivas de natureza oxidante.



lidades de resistência à oxidação a altas temperaturas, são usadas também em peças de fornos, queimadores de óleo e outro equipamento operando a altas temperaturas.

2) *Cromo de 24 a 30%* — Essas ligas têm sua principal utilização em aplicações que envolvam temperaturas entre 815°C e 1150°C devido aos teores mais elevados de cromo tornarem as ligas Fe-Cr mais resistentes à oxidação a temperaturas mais elevadas. A fig. n.º 23, mostrando perda de peso por oxidação a 1000°C, é explicativa por si mesma.

É preciso que o cromo esteja presente num teor mínimo de 20% para dar essas propriedades de resistência a alta temperatura.

O tipo mais comum dentro da classe em estudo tem a seguinte composição:

C	Cr	Si e Mn
0,35 max.	23,0 a 30%	0,50 max.

A microestrutura desse aço consiste de uma matriz ferrítica na qual estão dispersos carbonetos complexos de ferro e cromo (fig. n.º 24). Apesar do carbono ser mais elevado e portanto, existir consi-

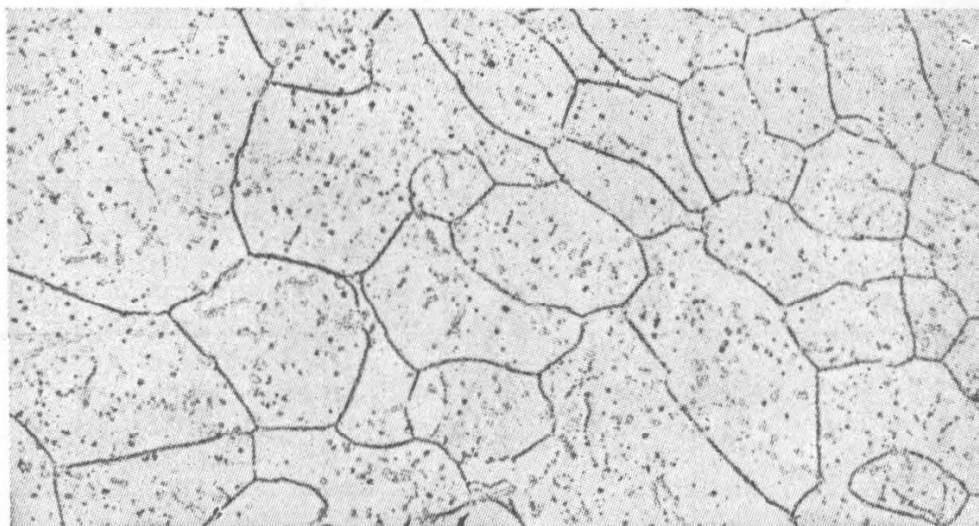


Fig. n.º 24 — Aspecto micrográfico de um aço forjado com 25 a 30 % de cromo e 0,25 % de carbono. Notam-se os grãos de ferrita com cromo e carbonetos em solução. Aumento 100X. (Fotografia extraída do livro "The Book of Stainless Steels").

derável quantidade de cromo na forma de carbonetos, o teor de cromo dissolvido na matriz é suficiente para dar as excelentes qualidades de resistência à oxidação a altas temperaturas e ao ataque de ácido nítrico e outras substâncias corrosivas de natureza oxidante.

As temperaturas de *tratamentos térmicos* e as *propriedades físicas* típicas à temperatura ambiente no estado forjado, laminado e recozido, podem ser vistas nas tabelas que se seguem, extraídas do "Metals Handbook" (11):

Operação	Temp. °C	Dureza Brinell aproximada
Forjamento .....	1150 -- 815	—
Amolecimento .....	705 — 735 esfr. ao ar	200
Recozimento .....	840 — 870 esfr. em água	160
Preaquecimento .....	815 — 925	—
Têmpera .....	Não pode endurecer por têmpera	—

Propriedades Físicas	
Limite de escoamento kg/mm <sup>2</sup> .....	31,5 — 42,0
Resistência à tração kg/mm <sup>2</sup> .....	52,5 — 66,5
Alongamento, % em 2" .....	25 — 35
Estriação, % .....	45 — 65
Dureza Brinell .....	160 — 200
Peso específico .....	7,60

Essas ligas, portanto, não endurecem pela têmpera, devido ao fato do seu alto cromo e baixo carbono, como se pode ver pelos diagramas de constituição já estudados, conceder-lhes a propriedade de poderem ser aquecidas a qualquer temperatura até seu ponto e fusão, sem que haja transformação a austenita. Essa falta de endurecimento pela têmpera é de grande importância para a fabricação e o acabamento das ligas.

Por outro lado, não havendo transformação de alfa a gama, não haverá também possibilidade de refino de grão por meio de tratamento térmico. Então deve-se recorrer aos processos de trabalho a frio e recristalização para controle do tamanho de grão e das propriedades mecânicas.

Pode-se usar temperaturas de recristalização até 840°C sem crescimento de grão excessivo dos materiais fortemente encruados (6). A ductilidade é restaurada por recozimento lento a 760°C.

Se essas ligas, durante o tratamento térmico ou em serviço, forem mantidas durante algum tempo às temperaturas nas vizinhanças

de 475°C, elas sofrerão perda de ductilidade à temperatura ambiente (6). Recomenda-se, pois, esfriamento rápido após o recozimento, como se pode ver pela tabela acima.

A ductilidade pode ser restaurada pelo aquecimento a temperaturas um pouco mais elevadas que 475°C. seguindo-se esfriamento rápido. Esse fato leva à conclusão que a fragilidade que resultara teria sido causada pela precipitação de um segundo constituinte da ferrita, possivelmente a fase correspondente ao composto FeCr (fig. n.º 3).

As aplicações dessas ligas fazem-se sobretudo em todos os tipos de aparelhos de baixa pressão que estão sujeitos à oxidação até 1100°C, tais como partes de fornos, tabuleiros, chapas, para fornos, muflas e retortas; são usadas também em equipamento de britamento e esmerilhamento onde se quer resistência à abrasão e à corrosão e em bombas ou outro equipamento sujeito a ataque de líquidos corrosivos.

### III — Austeníticos:

Êstes são os aços inoxidáveis em que o níquel em porcentagem elevada, desempenha papel de grande importância. Além de aumentar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ao cromo o níquel apresenta outras vantagens peculiares que plenamente justificam o seu emprêgo em lugar dos tipos ferríticos economicamente mais vantajosos. Essas vantagens do níquel referem-se sobretudo à grande facilidade de fabricação e acabamento incluindo as operações de estiramento a frio, estampagem e soldagem, que êle concede aos aços inoxidáveis. O tipo austenítico é ainda superior ao ferrítico na resistência ao "creep" a altas temperaturas e na tenacidade a temperaturas ambientes e baixas.

O tipo 18-8 (18% de cromo e 8% de níquel) é o mais conhecido e empregado e a êle será dedicada a maior atenção.

*Tipo 18-8* — A composição dêste tipo é a seguinte:

C	Si	Mn	Cr	Ni
0,08-0,20%	0,75 max.	0,60 max	17-20%	7-10%



Existem já inúmeras modificações desse tipo básico as quais adquirem maior importância dia a dia. Essas modificações incluem tipos com adições diversas de outros elementos de liga tais como alumínio, cobre, colômbio, molibdeno, manganês, titânio tungstênio, etc.

Viu-se no estudo dos diagramas de equilíbrio das ligas Fe-Cr-Ni, que um teor de níquel de cerca de 8% é suficiente para produzir uma estrutura austenítica numa liga que contenha 18% de cromo. Na realidade a estrutura de uma liga Fe-Cr-Ni com 18% de Cr e 8% Ni é mixta ferrita mais austenita.

As figuras n.º 25 e 26 (6) mostram duas estruturas obtidas com os aços 18-8.



Fig. n.º 25 — Aspecto micrográfico de um aço inoxidável 18-8, temperado de 1065°C. Dureza Rockwell 80B. Aumento 100X. (Fotografia extraída do livro "Engineering Physical Metallurgy").

Na fig. n.º 25 tem-se o aspecto homogêneo austenítico resultante da têmpera a partir de 1065°C, isto é dentro da zona de fase gama única.

A fig. n.º 26 mostra a estrutura de aço austenítico (18,5% Cr e 9% Ni) severamente encruado, isto é, reduzido de 20% por laminação a frio depois de temperado de cerca 1090°C. O trabalho a frio após têmpera origina estrutura ferrítica com carbenetos. Essa mesma estrutura se originaria pelo esfriamento muito lento a partir

de alta temperatura. Em qualquer caso a liga tenderia a atingir seu verdadeiro estado de equilíbrio que consiste de  $\gamma + \alpha +$  carbonetos, como se viu pelo estudo do diagrama de constituição das ligas Fe-Cr-Ni (fig. n.º 19). A fig. n.º 26 não mostra claramente as regiões ferríticas, mas sua presença foi reconhecida pela pronunciada tendência à magnetização notada, provavelmente causada pela transformação da austenita em ferrita nos planos de escorregamento.



Fig. n.º 26 — Aspecto micrográfico de um aço inoxidável com 18,5 % Cr, 9 % Ni temperado de 1090°C e reduzido de 20 % por laminação a frio. Dureza Rockwell 30C. Aumento 100X. (Fotografia extraída do livro “Engineering Physical Metallurgy”).

As temperaturas de *tratamentos térmicos* e as *propriedades físicas* à temperatura ambiente do tipo 18-8 podem ser vistas nas tabelas abaixo, adaptadas do “Metals Handbook” (11):

Operação	Temp °C	Dureza Brinell aproximada
Forjamento .....	1285 — 955	—
Recozimento parcial .....	870 — 925	185
Recozimento total .....	1090 — 1205 (esfr. rápido)	140
Endurecimento .....	Por trabalho a frio somente	—
Revenido (após trabalho a frio)	Até 400° melhora a ductilidade	—

Propriedades Físicas à Temperatura Ambiente	
Limite de escoamento, kg/mm <sup>2</sup> .....	21 — 24,5
Resistência à tração, kg/mm <sup>2</sup> .....	59,5 — 66,5
Alongamento, % em 2" .....	55 — 60
Estricção, % .....	70 — 45
Dureza Brinell .....	145 — 160
Dureza Rockwell B .....	80 — 84
Resiliência Izod, pés-lbs. ....	115 — 120
Pêso específico .....	7,93
Ponto de fusão .....	1483°C
Propriedades magnéticas .....	Praticamente não magnético
Estrutura .....	Austenítica

A retenção de uma estrutura austenítica homogênea à temperatura ambiente, altamente desejável devido às propriedades físicas resultantes, é facilitada pelo esfriamento rápido a partir das temperaturas de tratamento térmico. Secções pequenas podem ser esfriadas ao ar, ao passo que para secções maiores deve-se usar esfriamento em água. Para a maioria dos casos, o tempo de esfriamento a partir da temperatura de recozimento até abaixo de 400°C não deve exceder 2 ou 3 minutos (2). Quando é possível conservar-se dentro deste limite pelo esfriamento ao ar, não há vantagem sensível no emprego do esfriamento em água.

Por outro lado, o esfriamento rápido diminui a tendência muito pronunciada e muito prejudicial de formação e precipitação de carbonetos. Essa formação é máxima numa faixa de temperaturas relativamente baixas, variando ordinariamente de 425° a 870°C.

A austenita homogênea, retida como tal pelo esfriamento rápido como foi dito acima, apresenta características de ductilidade e tenacidade. Se, porém, houver esfriamento lento através da zona perigosa de temperaturas (425° a 870°C) ou se a austenita homogênea for reaquecida dentro dessa faixa de temperaturas, ocorre a precipitação mencionada de carbonetos e esses carbonetos, constituídos principalmente de carbonetos de cromo têm uma tendência muito forte de se aglomerarem nos contornos dos grãos. Além disso, a remoção do cromo da matriz na forma de carbonetos de cromo reduz grandemente o teor deste elemento das áreas circunvizinhas dos contornos dos grãos. Essas zonas, em consequência, ficam com menor teor de cromo e, portanto, menos resistentes à corrosão (12). Além disso, a deposição de carbonetos quebradiços nos contornos dos grãos, poderá tender a envolver a austenita tenaz como um rendilhado



de carboneto frágil e assim desenvolver fragilidade em tôda a estrutura. (12). Êsse inconveniente pode tornar-se muito sério quando o teor de carbono fôr um pouco mais elevado.

As conseqüências da precipitação de carbonetos nos contornos dos grãos fazem-se sentir principalmente na prática de soldagem. De fato, se bem que o tipo de aço 18-8 não seja usado em peças que operem às temperaturas correspondentes à zona perigosa para a precipitação de carbonetos na soldagem certas zonas do metal vizinhas da parte soldada ficam submetidas a essas temperaturas, isto é, dentro da zona de precipitação por tempo apreciável.

A fig. n.º 27 mostra a microestrutura de uma zona afetada pela precipitação de carbonetos de um aço 188.

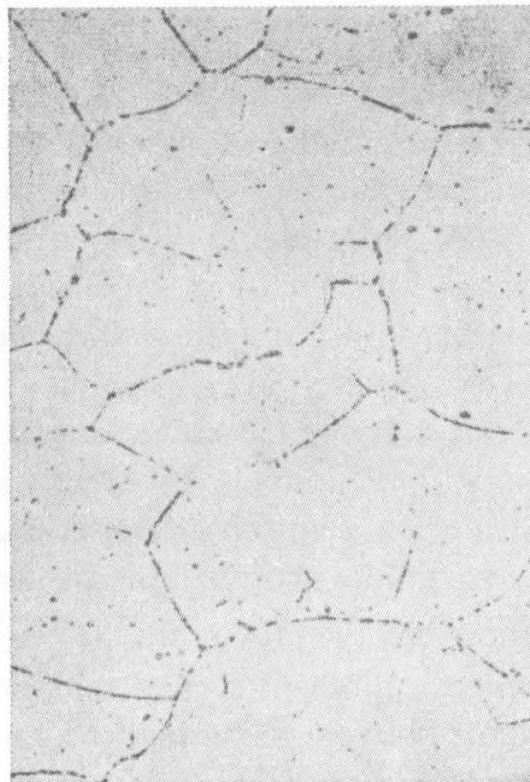


Fig. n.º 27 — Aspecto micrográfico de um aço inoxidável 18-8 mostrando concentração de carbonetos nos contornos dos grãos. Aumento 500X. (Fotografia extraída do livro "Engineering Physical Metallurgy").

As propriedades mecânicas do material afetado também se modificam sensivelmente, dependendo do grau e precipitação. De um modo geral, há diminuição da ductilidade e tenacidade e aumentam apreciavelmente a dureza e a resistência. (2)

Foram estudados e tentados muitos processos com o fim de eliminar ou, pelo menos, diminuir essa precipitação e seus efeitos. Talvez o método mais direto consiste na redução do teor de carbono a va-

lores inferiores a 0,08% : Contudo, não é muito fácil fundir aço inoxidável com teores de carbono suficientemente baixos de modo a eliminar completamente a precipitação intergranular.

Outros métodos adotados relacionam-se com a adição de elementos de liga que tenham uma tendência formadora de carbonetos mais forte que o cromo, de modo a utilizar todo o carbono presente na forma de carbonetos (6). Os melhores resultados foram obtidos com colômbio e titânio, o primeiro em teor igual a 10xC e o segundo igual a 4xC (mínimo). Com a adição do colômbio requer-se também maior teor de níquel (até 12%) pois o colômbio, além de forte formador de carbonetos é também estabilizador de ferrita.

As propriedades de alta ductilidade e tenacidade dos aços inoxidáveis austeníticos são utilizadas nas operações de estiramento e de conformação. Esses aços, entretanto, são sujeitos a encruamentos rápidos o que obriga a tratamentos intermediários de recozimento para facilitar as operações subsequentes de trabalho a frio. Para esse fim, usa-se o tratamento comum a alta temperatura seguido de esfriamento rápido (6).

*Aplicações dos aços 18-8* — Em indústrias químicas devido a não serem afetados por grande número de agentes químicos, em trabalhos arquitetônicos de edifícios, devido à sua resistência às condições peculiares às atmosferas das grandes cidades (fumaça, poeira, gases, etc.) e à sua facilidade de ser trabalhado nas formas mais complicadas, em aparelhamento destinado ao preparo e manuseio de alimentos, devido a serem praticamente imunes à ação dos vários ácidos encontrados nas carnes, frutas, vegetais, e outros produtos, na indústria marítima devido à sua resistência à ação corrosiva da água do mar, na indústria de automóveis, na indústria de material ferroviário, etc. Emprega-se ainda em grande número de peças fundidas.

*Modificações do tipo 18-8* — As várias modificações estudadas e desenvolvidas do tipo 18-8 baseam-se na introdução de outros elementos de liga, em teores variáveis.

O *silício* tem sido adicionado ao 18-8 até quantidades de 5%. Ele melhora as qualidades de soldagem e, em quantidades suficientes, impede a suscetibilidade à corrosão intergranular, de acordo com Payson, Rollason, Pfeil e Jones (2). Aumenta também a resistência à ação do ácido clorídrico diluído à temperatura ambiente, mas

diminua a resistência ao ácido nítrico concentrado quente. Aumenta grandemente a resistência à formação de casca de óxido a altas temperaturas.

O tungstênio é em geral adicionado ao 18-8 para aumentar a resistência à suscetibilidade de corrosão intergranular ou para aumentar a resistência a altas temperaturas. O teor adicionado é variável, desde menos de 1% até 5%. Não aumenta a resistência à corrosão na maioria dos agentes químicos; nem promove resistência à formação de casca de óxido a temperaturas elevadas. Combinado com o silício, entretanto, adquire essa propriedade. Foi desenvolvido, assim, um tipo de aço designado às vezes por "Rezistal KA-2, Si W" o qual combina elevada resistência à formação de casca de óxido, (devida ao Si), atos característicos de resistência (devidas ao W) e alta resistência à corrosão intergranular (devida tanto ao Si como ao W) (2).

Uma composição típica desse aço é a seguinte:

C	Si	Ni	Cr	W
0,24%	2,25%	9,12%	19,95%	3,70%

O molibdeno, em teores de 2 a 4% constitui provavelmente a mais útil das adições ao 18-8. Melhora as condições gerais de resistência ao ataque de muitos agentes químicos. Previne poderosamente a corrosão intergranular. Finalmente, aumenta quasi na mesma proporção que o tungstenio, a resistência a temperaturas elevadas (2). Entretanto, tôdas essas vantagens são obtidas mediante um aumento sensível de custo da liga, não só devido ao preço do molibdeno, como também aos cuidados de fabricação que devem ser tomados, relativos à composição química, condições de fusão, tamanho e forma das lingoteiras, temperaturas de forjamento e laminação, etc. As composições comuns dos aços 18-8 ao molibdeno estão situadas dentro da seguinte faixa (2):

C	Ni	Cr	Mo
0,16% max.	6,5-10,0%	18,0-22,0%	2,0-4,0%

O titânio, aparentemente, é adicionado com a única finalidade de prevenir ataque intergranular. Sua quantidade depende do teor de carbono da liga; para se tirar a máxima vantagem de sua propriedade de impedir corrosão intergranular, seu teor deve ser de cinco a 6 vezes o do carbono (2).



O colômbio atua também como o titânio; o seu emprêgo nos aços 18-8 é bem recente, e muitos estudos e experiências continuam a ser efetuados a êsse respeito.

O manganês encontra-se normalmente presente nos aços inoxidáveis em teores de 0,20 a 0,60%. Sendo o manganês um elemento estabilizador da austenita êle poderá ser usado como um substituto de parte ou de todo o níquel no tipo 18-8. Os aços austeníticos ao cromo-manganês têm resistência à corrosão e à oxidação a altas temperaturas um tanto inferior à dos aços austeníticos ao cromo-níquel. Parece, entretanto, que sua resistência à alta temperatura é comparável à dos aços ao cromo-níquel e parece também que são mais resistentes aos gases sulfurosos.

2) *Tipos com teores mais elevados de níquel e cromo resistentes à corrosão e ao calor* — São muito empregados em peças fundidas resistentes à corrosão e ao calor. Para grande resistência à corrosão, as ligas mais satisfatórias estão geralmente compreendidas nos seguintes limites de composição (2):

C	=	0,20%	a	0,30%
Mn	=	0,55%	a	0,75%
Si	=	0,75%	a	1,25%
Ni	=	8,00%	a	10,00%
Cr	=	28,00%	a	30,00%
S	=	0,05%	max.	
P	=	0,05%	max.	

Estruturalmente, essa liga consiste de ferrita, austenita e carbonetos. Um dos característicos mais valiosos da liga no estado fundido é sua notável resistência à corrosão intergranular.

De um modo geral, essas ligas podem ser usadas para resistir aos mesmos tipos gerais de corrosão na condição fundida para os quais são usadas as ligas 18-8 tratadas termicamente. As aplicações são feitas sobretudo nas indústrias de papel e de sulfuretos, na forma de válvulas, partes de bombas, conexões de tubos, etc.

Para serviço a altas temperaturas, a liga deve possuir teores

C	=	0,30%	a	0,60%
Mn	=	0,55%	a	0,75%

Si	=	0,75%	a	1,25%
Ni	=	8,00%	a	12,00%
Cr	=	26,00%	a	30,00%
S	=	0,05%	max.	
P	=	0,05%	max.	

O alto teor de carbono dessa liga é causa da sua menor ductilidade à temperatura ambiente do que a liga resistente à corrosão. Entretanto, ela possui geralmente tenacidade e resistência ao choque suficientes para todas as aplicações a altas temperaturas para as quais o material é indicado.

Sua aplicação faz-se sobretudo na construção de fornos industriais em que se deseja manter atmosferas redutoras na presença de produtos de combustão altos em enxôfre. Nessas aplicações, essa liga é usada na forma de correntes de transportadores, vigas, trilhos, bandejas, eixos e outras peças.

3) *Tipos com teores de níquel e cromo mais elevados resistentes ao calor e à corrosão de meios líquidos* — Os tipos classificados dentro deste grupo são utilizados principalmente em ligas resistentes ao calor. Comercialmente, essas ligas constituem os quatro tipos seguintes (2):

Tipo I	— Ni = 50 a 65%, Cr = 12 a 20%
Tipo II	— Ni = 30 a 40%, Cr = 15 a 20%
Tipo III	— Ni = 10 a 20%, Cr = 25 a 30%
Tipo IV	— Ni = 75 a 80%, Cr = 12 a 20%

No tipo I encontra-se a liga conhecida geralmente pelo nome de “níquel-cromo” (“nichrome”) e que tem a seguinte composição Ni = 60% e Cr = 15%. Ela é especialmente indicada onde se requer tenacidade, resistência à oxidação, à nitretação e a carbonetação e alta resistividade elétrica. Em consequência, suas principais aplicações são feitas em dispositivos para aquecimento, tais como fios para resistências elétricas, para reostatos, em potenciômetros, em pares termoeletricos e numa série de aparelhos domésticos ou similares como torradores, ferro de passar, aquecedores, etc.; empregam-se também em recipientes e bandejas usadas em várias operações de tratamentos térmicos.

No grupo II, uma composição típica possui 35% de Ni e 15% Cr. Essas ligas possuem ótimas resistências ao “creep”. Usam-se sobretudo na construção de fornos.

O tipo III, pelo teor de cromo mais elevado que o de níquel, é recomendável onde as atmosferas são fortemente sulfuretantes e especialmente, ao mesmo tempo, redutoras. Essas ligas são empregadas em equipamento químico para altas temperaturas e em fornos onde a atmosfera exige um material resistente ao ataque do enxôfre.

O tipo IV compreende uma liga relativamente nova no mercado, conhecida por "Inconel" com cêrca de 80% de Ni, 12 a 14% de Cr e 6% de Fe. Ela posue excelente resistênciã à oxidação até 1100°C. Ligas dêsse tipo estão sendo empregadas extensivamente em equipamento de distilação de óleo, dissociação e hidrogenação, para resistir aos efeitos combinados do calor e da corrosão.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Doan, G. E. and Mahla, E. M. — The Principles of Physical Metallurgy — McGraw-Hill Book Company, Inc., 1941 New York E. U. A.
- (2) Thum, E. E. — The Book of Stainless Steels — A. S. M., 1935, Cleveland, E. U. A.
- (3) Van Wert, L. R. — An Introduction to Physical Metallurgy — McGraw-Hill Book Company, Inc., 1936 — New York, E. U. A.
- (4) Sisco, F. T. — Modern Metallurgy for Engineers — Pitman Publishing Corporation, 1941, New York, E. U. A.
- (5) Bain, E. C. — Some Fundamental Characteristics of Stainless Steels — Journal of Society of Chemical Industry, August 5 and 12, 1932.
- (6) Heyer, R. H. — Engineering Physical Metallurgy — D. Van Nostrand Company, Inc., — New York, E. U. A.
- (7) Bain, E. C. and Aborn, R. H. — Constitution of Iron-Chromium Alloys — Metals Handbook — A. S. M. — 1939.
- (8) Bain, E. C. — Functions of the Alloying Elements in Steel — A. S. M. — 1939.
- (9) Merica, P. D. — Constitution of Iron-Nickel Alloys — Metals Handbook — A. S. M. — 1939.
- (10) Bain, E. C. and Aborn, R. H. — The Iron-Nickel-Chromium System — Metals Handbook — A. S. M. — 1939.
- (11) Parmiter, O. K. — Stainless Steel — Metals Handbook — A. S. M. — 1939.
- (12) Bullens, D. K. — Steel and Its Heat Treatment — Vol. II — John Wiley & Sons, Inc. — New York — 1939.