



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Maria Isabel da Cunha Reis dos Santos e Silva

**ESTUDO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
MARTENSÍTICOS PARA APLICAÇÕES EM
CUTELARIA**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica na especialidade de Produção e Projeto orientada pela Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

Setembro de 2019

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Estudo de aços inoxidáveis martensíticos para aplicações em cutelaria

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Study of martensitic stainless steels for cutlery

Autor

Maria Isabel da Cunha Reis dos Santos e Silva

Orientadores

Maria Teresa Freire Vieira

Pedro Cunha de Lima

Júri

Presidente	Professor Doutor Altino de Jesus Roque Loureiro Professor Associado com Agregação da Universidade de Coimbra
Vogais	Professora Doutora Laura Maria Melo Ribeiro Professora Auxiliar da Universidade do Porto Engenheiro José Luís Figueiredo Félix Diretor técnico da ICEL, S.A.
Orientador	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Colaboração Institucional



**ICEL Indústria de
Cutelarias da
Estremadura, S.A.**

Coimbra, Setembro, 2019

“In science it often happens that scientists say, ‘You know that’s a really good argument; my position is mistaken,’ and then they would actually change their minds and you never hear that old view from them again. They really do it.

It doesn’t happen as often as it should, because scientists are human and change is sometimes painful. But it happens every day. I cannot recall the last time something like that happened in politics or religion.”

Carl Sagan

Aos meus pais.

Agradecimentos

Ao longo do meu percurso académico muitas foram as pessoas que destaco com real atenção, respeito e amizade. Com elas cresci, aprendi e muito agradeço por terem representado um papel crucial que diretamente ou indiretamente tornaram possível a finalização desta etapa tão importante.

À Professora Doutora Maria Teresa Vieira por todos os ensinamentos sábios que me forneceu. Apesar das dificuldades inerentes ao trabalho de pesquisa e investigação, sempre me apoiou e ajudou a ultrapassar as mesmas.

À ICEL Indústria de Cutelarias da Estremadura, S.A. pelo desafio proposto e à demonstração de confiança, aceitação de novas ideias e flexibilidade que sempre demonstrou.

Ao Doutor Pedro Cunha, meu coorientador, amigo e “dissipador” de boa energia por me ajudar a compreender, analisar, trabalhar e, acima de tudo, a demonstrar que com confiança no meu pensamento aliada ao esforço, tudo é exequível.

Aos colegas de laboratório, Renata, Pedro, Nuno, Cristiano, Hugo, Daniel, Catarina, Cláudia e Tomás por todos os conselhos, boa disposição e companheirismo.

Ao laboratório de Tecnologia Mecânica pela disposição do microscópio ótico e equipamento de microindentação.

À República da Praça e a todas as amigadas que daí surgiram, por me terem acolhido e ensinado a acolher da melhor maneira possível, fizeram de Coimbra a cidade ideal para estudar e fazer destes 6 anos uma experiência inigualável.

Aos meus amigos e colegas do Departamento pela entajuda e excepcional espírito académico.

Ao Zé pelos últimos dois anos de apoio, amizade e companheirismo.

Aos meus avós que sempre inculcaram aos meus pais e mais tarde a mim a importância dos estudos e da cultura, a necessidade da leitura, viagens e amizade para o crescimento do espírito crítico e bem-estar pessoal e profissional.

À minha irmã Joana por ser o meu exemplo a seguir, por toda a cumplicidade, responsabilidade e afeto que sempre demonstrou.

Ao meu irmão Afonso por ser meu grande companheiro, pelas conversas enriquecedoras e por me influenciar em muitos dos meus gostos.

Aos meus pais por toda uma vida dedicada aos filhos. Por terem sempre acreditado em mim e por me deixarem sem mais palavras possíveis para agradecer o facto de serem fundamentais na pessoa que sou hoje.

Resumo

O objetivo desta dissertação é a compreensão da composição química de aços inoxidáveis no desempenho de facas para várias utilizações, desde a faca de chefe de cozinha até à tática, ou seja, vulgarmente designada por faca de ponta em mola. A referência que é assumida no estudo é a normalmente utilizada na empresa ICEL. Com efeito, aços do tipo AISI 420 MoV são muitas vezes utilizados nestas aplicações. Contudo, com o avançar do tempo têm aparecido no mercado novas soluções de aços, para aplicações congêneres, cuja composição química apresenta elevadas concentrações de vanádio, com teores de carbono ou mesmo com nitrogénio elevados. Assim, foram considerados sempre os tratamentos e ciclos térmicos convencionais e estudado o seu efeito na microestrutura e dureza após têmpera. Do estudo realizado, pode ser concluído que a velocidade de arrefecimento selecionada (com ou sem arrefecimento (chiller)) conduz a uma estrutura similar, onde estão sempre presentes carbonetos primários (carbonetos de elevada dimensão) e carbonetos secundários formados durante o arrefecimento (de pequena dimensão). Este tipo de microestrutura pós-têmpera, que ocorre nos aços AISI 420 MoV, necessariamente contribui para uma diminuição da resistência à corrosão e da dureza, antes e após revenido. Portanto, há duas soluções, uma que é aumentar a temperatura de austenitização, para maximizar a dissolução de carbonetos primários, se bem que o incremento da temperatura de austenitização, acima da temperatura típica de dissolução dos carbonetos de crómio ($Cr_{23}C_6 / Cr_7C_3$), pode contribuir para o aumento do tamanho de grão, e outra é aumentar a velocidade de arrefecimento. Atualmente, da análise de catálogos de aços inoxidáveis de diversos fornecedores e de trabalhos publicados, é evidente um cada vez maior interesse, para as aplicações em causa, em aços inoxidáveis com elevados teores em vanádio e, conseqüentemente, em carbono e, em alguns casos, mesmo em nitrogénio. As vantagens estão normalmente relacionadas com a resistência à oxidação/corrosão poder estar associada a uma maior resistência ao desgaste e logo durabilidade da superfície de corte, e a uma melhor tenacidade. A comparação das propriedades resultantes da adoção destes aços revela que há acrescendo significativo de custo, resultante da estabilização da austenite residual, pela presença de carbono e, particularmente, de nitrogénio, que obriga à utilização de

têmperas criogénicas de elevado custo. Em conclusão, numa primeira instancia, deverá ser dada particular importância a dois parâmetros do tratamento térmico, à temperatura real de aquecimento e à velocidade de arrefecimento, mas, sobretudo, atuar na temperatura e números de revenidos.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis martensíticos, Aços inoxidáveis e vanádio, Aços inoxidáveis e nitrogénio, Dureza/Tenacidade, Desgaste da aresta de corte

Abstract

The main goal of this dissertation is the comprehension of the chemical composition of different kinds of stainless steel on the performance of knives for various applications, from the chef knife to the tactile one, commonly called spring tip knife. The reference that is assumed on the study is adopted in industry. AISI 420 MoV steels are often selected in these kinds of applications. However, over time new solutions of steel have appeared, to similar utilizations, which the chemical composition presents high concentrations of vanadium, with high contents of carbon or even nitrogen. Therefore, were always considered the treatments and thermal cycles typical and studied its effects on the microstructure and hardness after quenching. From the study, may be concluded that the cooling rate (with or without chiller) gives rise to a similar structure, where primary carbides (carbides with high dimensions) and secondary carbides formed during the cooling process (low dimension) are always present. This type of post quenching microstructure, that occurs on AISI 420 MoV steel, necessarily contributes to a decreasing in its corrosion resistance and hardness after quenching and tempering. Thus, there are two solutions: one is increasing austenitization temperature and the other is improve cooling velocity. However, the increasing of austenitization temperature, above the typical dissolution temperature of chromium carbides ($Cr_{23}C_6/Cr_7C_3$), typical of this steel type, should contribute to grain size increasing. From the analysis of the stainless steel catalogs and published works, it is notorious an increasing interest, to cutting knives, on stainless steel with high content in vanadium and, consequently, carbon and/or nitrogen. The advantages are normally related with the corrosion resistance, to be associated at toughness, and improvement of cutting edge durability. The comparison of these types of steel proprieties reveals an increasing of heat treatment cost resultant of the stabilization of the residual austenite by the presence of carbon and particularly, of nitrogen, that obliges to cryogenic quenching. In conclusion, first of all, it should be given a particular importance to thermal cycle of classic steels - heating temperature and cooling rate.

Keywords Martensitic stainless steels, Vanadium stainless steel, Nitrogen stainless steel, Hardness/Toughness, Cutting edge wear resistance.

Índice

Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas.....	x
Símbolos.....	xi
Siglas.....	xi
1. Introdução.....	1
1.1. Da cutelaria em Portugal.....	2
1.2. Do aço inoxidável.....	2
1.2.1. Aço inoxidável martensítico.....	3
1.3. Dos tratamentos térmicos.....	5
1.4. Dos Precipitados.....	9
2. Materiais, Métodos e técnicas de análise.....	12
2.1. Tipos de aço inoxidável martensíticos.....	12
2.1.1. AISI 420 MoV.....	12
2.1.1.1. Arcelor (A).....	12
2.1.1.2. Jindal (J).....	12
2.1.2. Outros aços martensíticos.....	13
2.1.2.1. Elmax (E).....	13
2.1.2.2. Vanax (V).....	13
2.2. Métodos e técnicas de análise.....	13
2.2.1. Microscopia Ótica.....	13
2.2.2. Microdureza.....	14
2.2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	14
2.2.4. Difração de raios X.....	15
3. Resultados e discussão.....	16
3.1. Aços J e A estado de receção.....	16
3.2. Aços após arrefcimento a partir da temperatura de austenitização.....	16
3.2.1. Caraterização microestrutural.....	17
3.2.1.1. Jindal e Arcelor.....	17
3.2.1.2. Jindal tratada termicamente no laboratório.....	20
3.2.1.3. Elmax e Vanax.....	21
3.2.2. Tamanhos de grão.....	21
3.2.3. Microdureza.....	22
3.2.4. Morfologia e composição química das fases.....	23
Conclusões.....	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Quota de mercado global do aço inoxidável em 2018 [1]	1
Figura 1.2 Aços inoxidáveis martensíticos [15]	5
Figura 1.3 Diagrama de TAC do aço AISI 420 Mod [18].....	5
Figura 1.4 Diagrama de equilíbrio Fe-C-Cr, teor constante de Crômio de 13% (%pd) [20].	6
Figura 1.5 Gráfico que relaciona a dureza e a temperatura de austenitização [16].....	7
Figura 1.6 Evolução da dureza do aço com a temperatura de revenido, após têmpera, a partir da temperatura de austenitização (1025°C) [16]	8
Figura 3.1 Micrografia ótica dos aços J e A no estado recozido; a) aço J (215 HV) e b) aço A (215 HV); 1000x.....	16
Figura 3.2 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento sem <i>chiller</i> a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 10 min.; a) aço J (738 HV) e b) aço A (655 HV); 1000x.....	17
Figura 3.3 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento com <i>chiller</i> a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 10 min.; a) aço J (711 HV) e b) aço A (623 HV); 1000x.....	18
Figura 3.4 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento sem “ <i>chiller</i> ” a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 9 min.; alínea a): aço J (698 HV) e alínea b): aço A (634 HV); 1000x	18
Figura 3.5 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento com <i>chiller</i> a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 9 min.; a) aço J (703 HV) e b) aço A (696 HV); 1000x.....	19
Figura 3.6 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento sem <i>chiller</i> a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 8 min.; a) aço J (707 HV) e b) aço A (667 HV); 1000x	19
Figura 3.7 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento com <i>chiller</i> a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 8 min.; a) aço J (706 HV) e b) aço A (638 HV); 1000x.....	20
Figura 3.8 Micrografia ótica do aço J arrefecido a partir da temperatura de austenitização de 1100°C após manutenção durante 10 min e arrefecimento ao ar (713 HV); 1000x.....	20
Figura 3.9 Micrografia ótica dos aços E e V após arrefecimento com <i>chiller</i> a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 10 min; a) aço E (725 HV) e b) aço V (659 HV); 1000x.....	21
Figura 3.10 Comparação dos valores da microdureza das diversas amostras J, A, E e V após tratamento térmico.	22

Figura 3.11 Micrografia da amostra RJ	23
Figura 3.12 Micrografia da amostra RA.....	24
Figura 3.13 Micrografia da amostra JCC	24
Figura 3.14 Elementos da zona 1.1 (Z1.1).....	25
Figura 3.15 Elementos químicos da zona 1.2 (Z1.2).....	25
Figura 3.16 Elementos químicos da zona 1.3 (Z1.3).....	26
Figura 3.17 Elementos químicos na zona Z1.4 (Z1.4)	26
Figura 3.18 Micrografia do aço A após tratamento térmico (CC).....	27
Figura 3.19 Elementos químicos na zona 2.1 (Z2.1).....	27
Figura 3.20 Elementos químicos na zona 2.2 (Z2.2).....	28
Figura 3.21 Elementos químicos na zona 2.3 (Z2.3).....	28
Figura 3.22 Microestrutura da amostra ECC (com ataque químico).....	29
Figura 3.23 Micrografia da amostra ECC (sem ataque) químico).....	29
Figura 3.24 Elementos químicos na zona 3.1 (Z3.1).....	29
Figura 3.25 Elementos químicos na zona 3.2 (Z3.2).....	30
Figura 3.26 Microscopia do aço VCC com ataque. químico.....	31
Figura 3.27 Microscopia do aço VCC sem ataque	31
Figura 3.28 Microscopia do aço VCC com tamanhos de carbonetos representados (com ataque).	31
Figura 3.29 Elementos químicos na zona 4.1 (Z4.1).....	31
Figura 3.30 Elementos químicos na zona 4.2 (Z4.2).....	32
Figura 3.31 Gráfico da quantidade de elementos químicos na zona 4.3 (Z4.3).	32

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição química do aço inoxidável AISI 420 MoV da Arcelor [15]	12
Tabela 2.2 Composição química do aço inoxidável AISI 420 MoV da Jindal [32]	12
Tabela 2.3 Composição química do aço inoxidável Uddeholm Elmax [33]	13
Tabela 2.4 Composição química do aço inoxidável Uddeholm Vanax [33]	13
Tabela 3.1 Tamanhos de grão dos aços J, A, E e V temperados na ICEL, em μm	22

SÍMBOLOS

T_γ – Temperatura de austenitização

d – distância entre os planos cristalinos

n – número inteiro

λ – comprimento de onda da radiação incidente

θ – ângulo de difração

SIGLAS

AISI – American Iron and Steel Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

CAGR – Compound Annual Growth Rate (Taxa de Crescimento Anual Composto)

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

WDS – Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy

EN – Norma Europeia

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

MMT – Milhões de toneladas

SEM – Scanning Electron Microscopy

TAC – Transformação em Arrefecimento Contínuo

XRD – X-Ray Diffraction

1. INTRODUÇÃO

Na última década a China tem vindo a liderar a publicação de artigos acerca do estudo de aços, no que diz respeito aos mais diversos temas, incluindo a problemática da soldadura, resistência à corrosão e revestimentos. Na Europa poder-se-á destacar a Inglaterra, França e Espanha como investigadores neste tipo de materiais. Quanto aos aços inoxidáveis, é de realçar o interesse da engenharia de construção e estrutural, embora não seja o setor que mais utiliza este tipo de aço [1], [2], [3], [4].

O crescimento de mercado de aço inoxidável [5] deve aumentar de 42,6 MMT (milhões de toneladas) em 2018 para 47,2 MMT em 2021, a uma taxa de retorno (CAGR) de 3%. De notar que uma das indústrias muito interessadas no aço inoxidável é a de cutelaria.

Segundo a análise de mercado, a Ásia continuará a dominar o mercado, da produção de aço inoxidável, só a China totalizou 26,7 milhões de toneladas em 2018. Na verdade, a China lidera o mercado de produção e venda de aço inoxidável e, como médios produtores estão a Índia, a Coreia do Sul e o Japão, a par com os EUA. Já como pequenos produtores podem ser incluídos a Rússia, a França e o Brasil [6].

Dado que o aço inoxidável se salienta pela sua versatilidade, sustentabilidade e variedade de aplicações, a sua procura pelas diferentes indústrias, tende a mudar de ano para ano; a quota de mercado global do aço inoxidável em 2018 foi a seguinte [1]:

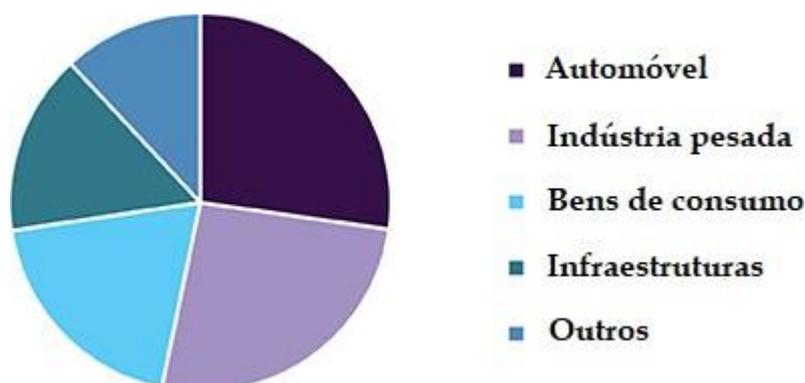


Figura 1.1 Quota de mercado global do aço inoxidável em 2018 [1].

1.1. Da cutelaria em Portugal

O presente estudo tem por objetivo principal apoiar a indústria de cutelaria em Portugal, especialmente a ICEL. A ICEL nasce nos anos 40 a partir de uma oficina onde se trabalhava o aço, fundada por três irmãos. Produziam peças de cutelaria para agricultura e cozinha numa aldeia perto da Benedita. A sua gama de produtos inclui canivetes e algumas facas fabricadas à mão. Utilizavam aço carbono forjado e temperado com equipamentos rudimentares, sendo a energia utilizada proveniente do carvão. Os cabos eram feitos de ossos e chifres de animais. Com o passar dos anos, a produção passou da manufatura para a produção em série, recorrendo a máquinas de grande porte que vão desde o corte a laser, a máquinas de polimento de elevada qualidade [7].

Em 2017, de acordo com o Instituto Nacional de Estatística (INE), Portugal exportou 48,6 milhões de euros de cutelarias, 19,5 milhões dos quais pelo distrito de Leiria (40,2% do total). No ano anterior, as exportações a partir de Leiria tinham sido de 17,9 milhões, num total de 46,2 milhões. O distrito de Leiria, distrito onde se localiza a empresa ICEL, assegura 85% das facas, tesouras e lâminas vendidas por Portugal ao estrangeiro. Os principais destinos das exportações de cutelarias do mesmo distrito são a Alemanha, o Canadá, a França, a Espanha e a Itália [8].

1.2. Do aço inoxidável

No início do século XX, o metalúrgico Harry Brearly produziu o primeiro aço inoxidável com 12,8% de cromo e 0,24% de carbono, com o objetivo de prolongar o tempo de vida de pistolas produzidas por um negociante de armas, devido à rápida oxidação e corrosão dos seus componentes [9].

Hoje em dia, os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm pelo menos 10,5 % de cromo, promovendo, assim, a resistência à corrosão e podem conter até 30% de níquel [5],[10], [11].

O cromo reage com o oxigénio de uma forma prioritária, ou seja, em contacto com atmosferas oxidantes forma uma camada fina de óxido de cromo (Cr_2O_3), aderente à matriz, ao contrário do óxido de ferro (Fe_2O_3), que se destaca da superfície. Este comportamento aderente do óxido de cromo permite-lhe contribuir de uma forma eficaz para proteger a

superfície do aço quer à oxidação, quer à corrosão [12].

Existem quatro classes de aços inoxidáveis: ferríticos, austeníticos, martensíticos e duplex [10]. Diferem entre si pela sua composição química, estrutura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas. Para além, das classes estruturais, a relação entre a quantidade de ferro e cromo é a base da resposta destes aços às solicitações externas, entre outras, ductilidade, limite de elasticidade, maquinabilidade, normalmente associadas ao processamento, a resistência à corrosão, dureza, tenacidade e resistência ao desgaste, em relação à aplicação [13]. Como elementos alfacéneos ou estabilizadores da ferrite, incluem-se o Cr, Mo e Si e como elementos gamagéneos ou estabilizadores da austenite, o C, N, Ni, Mn e Cu [14].

1.2.1. Aço inoxidável martensítico

O presente estudo, uma vez que pretende otimizar as propriedades de aços inoxidáveis para cutelaria, incide sobre os aços inoxidáveis martensíticos (figura 1.2), geralmente designados pela série 400 e que, contêm entre 11,5% a 18% de crómio [5],[15]. Esta percentagem de crómio, se em solução sólida na matriz, confere-lhe elevada resistência à corrosão; e a dureza está associada ao carbono em solução, dependente da eficácia da dissolução dos carbonetos de crómio presentes à temperatura ambiente e nem todo o crómio poder estar em solução na matriz, dependendo das condições de tratamento térmico de têmpera e revenido [12].

Os aços inoxidáveis martensíticos têm maior aplicação na cutelaria, cutelaria profissional (matadouros e açougues), instrumentos odontológicos e cirúrgicos, como tesouras, bisturis e lâminas de corte [5], [16].

O aço referência no presente estudo será o aço **EN 1.4116 ou AISI 420 MoV**. Este aço destaca-se pela dureza e resistência ao desgaste e, por isso, é o mais utilizado na fabricação de cutelaria profissional, garantindo também tenacidade e resistência à corrosão. Estes aços, como é patente na sua designação, contêm uma pequena percentagem em peso de molibdénio e vanádio como elementos de liga. No entanto, o seu teor na composição do aço não permite a formação de carbonetos especiais ($(MoFe)_6C$, no caso do molibdénio, e VC ou V_4C_3 , no caso do vanádio). Assim, é expectável que estejam essencialmente em solução sólida na matriz antes e após tratamento térmico, mas também fazerem parte da composição do(s) carboneto(s) de crómio. O seu papel é contribuir, entre outros, para uma melhor tenacidade do aço em serviço [5],[15].

Em resumo, o aço AISI 420 MoV, no estado recozido, é constituído essencialmente por carboneto de crómio e ferrite com crómio, molibdénio e vanádio em solução sólida substitucional, de acordo com os respetivos coeficientes de partição, por ordem crescente de afinidade para o carbono: crómio (>5%)= 3 (matriz):2 (carboneto); molibdénio (teores superiores a 3%pd) = 2,5:2,5 e vanádio (>1%pd) = 1:4. Os aços, neste caso particular, os inoxidáveis martensíticos, são geralmente fornecidos no estado recozido. Este material é constituído por ferrite α e carbonetos de crómio do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 [17]. Este tipo de aço deve ser austenitizado, antes de se proceder ao tratamento térmico de têmpera, à temperatura

para a qual há garantia de dissolução do(s) carboneto(s) de crómio. Durante o arrefecimento rápido, a austenite deve se transformar, total ou parcialmente, em martensite, dependendo do teor em carbono em solução sólida [15].

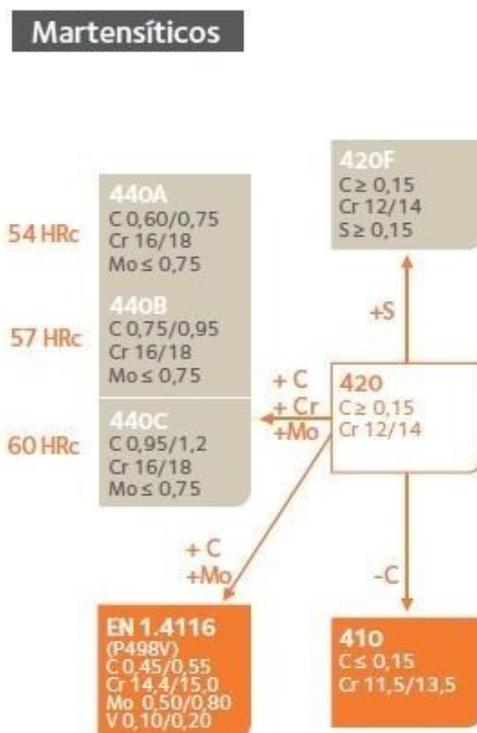


Figura 1.2 Aços inoxidáveis martensíticos [15].

Dado que a transformação durante o arrefecimento depende da velocidade de arrefecimento, serão os diagramas de Transformação por Arrefecimento Contínuo (TAC) (figura 1.3) os que permitem evidenciar as condições de temperatura/tempo que induzem as fases que se pretendem presentes após tempera.

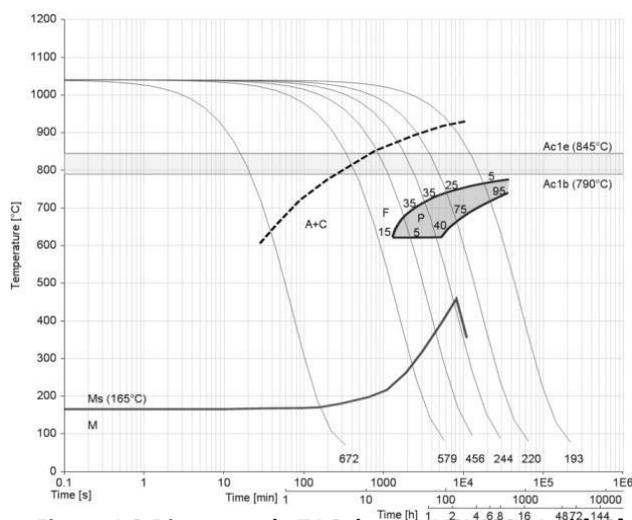


Figura 1.3 Diagrama de TAC do aço AISI 420 Mod [18].

De notar que durante o arrefecimento função da velocidade de arrefecimento, há precipitação de carbonetos, com perda de carbono, como é patente no aumento da temperatura de início de transformação da martensite, que só estabiliza quando a precipitação não ocorre durante o arrefecimento.

1.3. Dos tratamentos térmicos

Como se pode constatar no diagrama TAC genérico (figura 1.3), a martensite é o resultado do arrefecimento rápido da austenite, cuja transformação ocorre sem difusão [15]. Cada diagrama TAC está associado a temperatura/tempo de austenitização/tamanho de grão, a partir da qual o aço é arrefecido. É uma transformação que torna a microestrutura cúbica de faces centradas (CFC) da austenite, em “CFC” ou tetragonal de corpo centrado (TCC) da martensite, função do teor em C em solução sólida na matriz. O aço é aquecido até a temperatura de austenitização (T_γ), considerada adequada à aplicação selecionada, que no caso dos aços inoxidáveis, para aplicações onde se pretende resistência à corrosão e dureza, deve conduzir à maximização da dissolução dos carbonetos primários presentes na matriz e nas suas fronteiras de grão [19], ou seja para o aço AISI 420 MoV (figura 1.4), a dissolução total do carboneto de crómio $M_{23}C_6$ ocorre a 1014°C e a do M_7C_3 à T_γ de 1100°C [20]. Estes valores podem ser ligeiramente diferentes, devido para além da presença de Mo e V e ao facto do diagrama Fe-C-(13% de Cr) (figura 1.4) representar apenas aços com um teor de crómio de 13% (pd.), enquanto os aços em estudo têm entre 14 e 15% (pd.) de crómio.

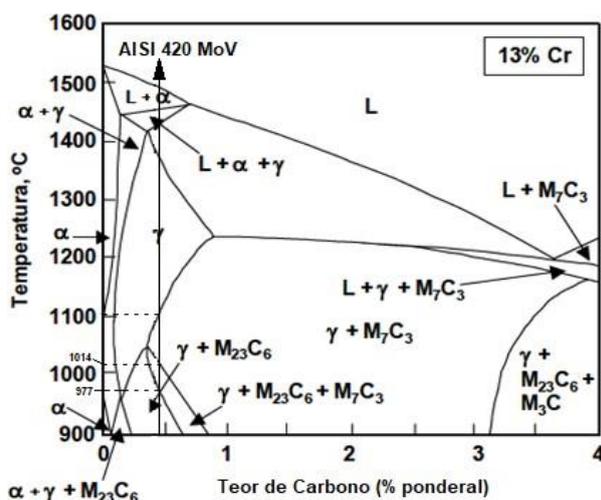


Figura 1.4 Diagrama de equilíbrio Fe-C-Cr, teor constante de Crómio de 13% (pd) [20].

Depois de um determinado tempo à temperatura de 1100°C, o aço é temperado de maneira a formar a martensite. A tempera não é nada mais do que o arrefecimento rápido em condições que permitam a formação da martensite. Duas temperaturas importantes são o M_s , e o M_f , início (start) e fim de formação de martensite, respectivamente. A temperatura à qual acaba esta transformação, M_f , deve ser superior à temperatura ambiente, caso contrário, há retenção de austenite residual, que pode obrigar a um tratamento térmico subsequente antes do revenido e à utilização de temperaturas mais elevadas de tratamento e a vários revenidos [16]. De notar que para determinados teores de austenite residual há mesmo necessidade de promover a sua transformação prévia recorrendo a soluções criogénicas.

Pela análise do gráfico representado na figura 1.5, o aumento de dureza após tempera, aquando aquecimento a diferentes temperaturas de austenitização, seguido de arrefecimento em condições análogas, ocorre até cerca 1050°C, acima de 1050°C, a dissolução de alguns carbonetos primários ainda existentes, torna o endurecimento possível invisível, pois o aumento de temperatura ao promover a dissolução de carbonetos, aumenta o carbono na matriz, logo diminui o M_s e de M_f , aumentando à temperatura ambiente a quantidade de austenite residual, que elimina a visibilidade do efeito do carbono [16].

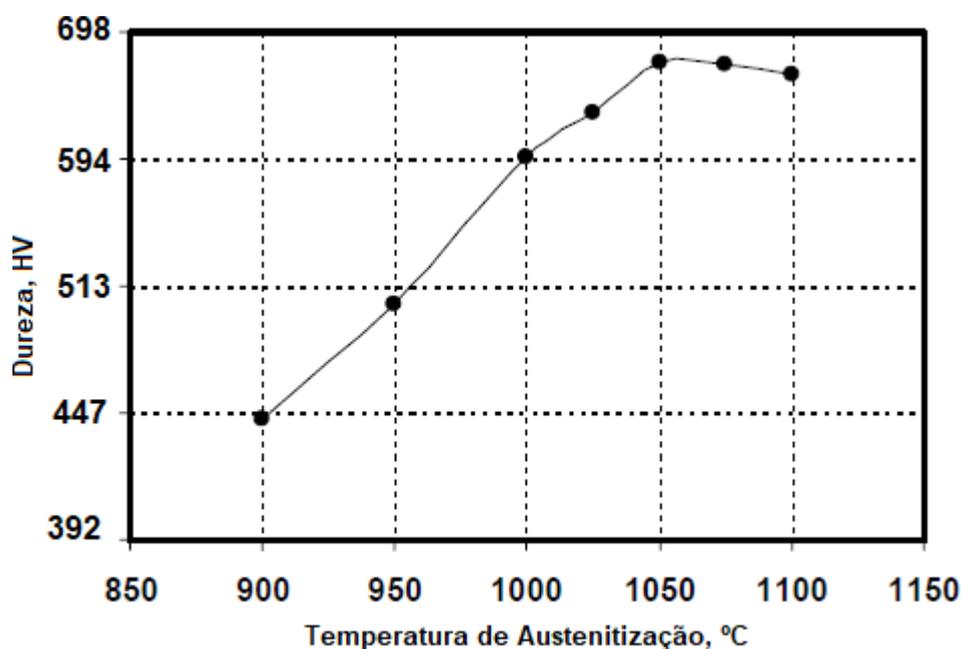


Figura 1.5 Gráfico que relaciona a dureza e a temperatura de austenitização [16].

Durante o arrefecimento é também de realçar que além da precipitação de carbonetos secundários, se a têmpera não for rápida o suficiente para prevenir a difusão do carbono, em vez de martensite, a bainite será a fase formada, com durezas inferiores, ou mesmo em casos extremos a formação de uma estrutura similar à do recozimento.

O tratamento de tempera obriga à realização de um revenido, para eliminar eventuais tensões residuais, mas sobretudo aumentar a tenacidade, pela formação de carbonetos muito finos, intermédios ($\epsilon \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$), desde cerca de 90°C até 500°C, quer a partir da martensite quer da austenite residual, para garantir a relação entre a tenacidade e dureza, no caso da presença de austenite há diminuição da sua estabilidade, logo promove durante o arrefecimento a formação de martensite, donde obriga a um segundo revenido [15], [19], [20].

Durante o revenido nos aços em estudo há uma diminuição ligeira de dureza em favor do aumento de tenacidade, normalmente atribuída à formação de Fe_3C . No entanto, em seguida até cerca de 500°C há aumento de dureza sem perda significativa de tenacidade. A 500°C este máximo de dureza, embora que inferior à da pós-tempera, é devido à formação de carbonetos do tipo $M_7\text{C}_3$. Após este máximo, o aumento da temperatura induz um decréscimo acentuado de dureza, pela transformação de $M_7\text{C}_3$ em $M_{23}\text{C}_6$ e crescimento do tamanho de carbonetos (figura 1.6).

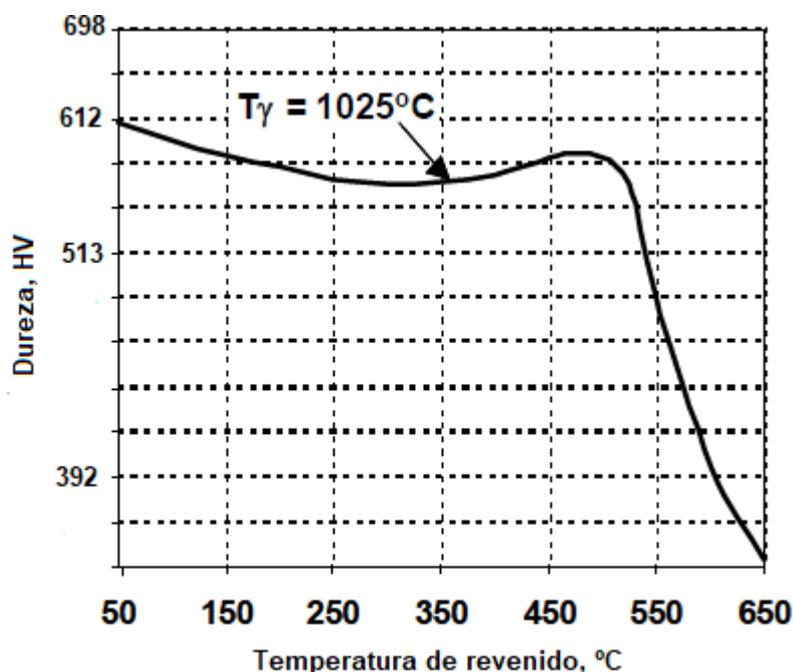


Figura 1.6 Evolução da dureza do aço com a temperatura de revenido, após têmpera, a partir da temperatura de austenitização (1025°C) [16].

1.5. Dos precipitados

A formação de carbonetos/nitretos depende do teor em carbono/nitrogénio ou outro elemento e da sua afinidade para os elementos de liga presentes, que a não ocorrer induz a sua total dissolução na matriz austenite. No caso dos aços inoxidáveis o crómio tem alguma afinidade para o carbono/nitrogénio, ligeiramente superior à do ferro. Os outros elementos geralmente presentes na composição química como o Mo e V, tem maior afinidade, mas necessitam de atingir um valor mínimo para formarem compostos com C e N. No caso dos aços inoxidáveis, raramente estes elementos assumiam valores que permitissem formar carbonetos/nitretos específicos, denominados primários [17].

Os carbonetos/nitretos de crómio podem, durante a solidificação a velocidades de arrefecimento lentas, ocorrer nas fronteiras de grão ou mesmo no seio da matriz, resultado da cinética do processo. Ora, se carbonetos de crómio de tamanho considerável estiverem presentes num aço inoxidável martensítico, após têmpera, significa que a temperatura de austenitização (T_γ) não foi a necessária para a dissolução total dos carbonetos primários. Por outro lado, se se encontrarem pequenos carbonetos de crómio essencialmente na fronteira de grão, significa que a velocidade de arrefecimento ainda permitiu a ocorrência de precipitação, ou seja não foi elevada suficiente. De notar, que esta ocorrência, pode por em causa a resistência à corrosão destes aços [19].

Os precipitados induzidos por ciclos térmicos não controlados, apesar de endurecedores, tendem a piorar as propriedades dos aços, diminuindo ou extinguindo o crómio presente em solução na matriz e retirando o seu potencial agente endurecedor, devido à consequente diminuição do carbono em solução sólida na martensite [23]. O carboneto $M_{23}C_6$ é comum em todas as classes dos aços inoxidáveis [15], [21]. O carboneto do tipo M_7C_3 também se forma quando os teores de carbono da ordem dos aços em estudo [20].

Estudos constataam, por recurso a DSC e HRTEM, que abaixo dos 500°C a precipitação do $M_{23}C_6$ é precedida por precipitados não identificados que ocupam planos atômicos nas deslocações e fronteiras de grão [23]. A relação entre $M_{23}C_6$ e as fronteiras de grão de recorte serrado foi estudada por vários autores, de que são exemplo Hong e Nam [24],[25]. As fronteiras de grão de recorte serrado aparecem antes da precipitação do $M_{23}C_6$ e exercem

um efeito dramático nos aços inoxidáveis. Os carbonetos que se formam a partir de fronteiras de grão planas tendem a ser numerosos e com forma triangular, enquanto se se formarem a partir de fronteiras de grão de recorte serrado tendem a ter planos ou facetados. Outros autores [28] mostraram que o aumento de carbono leva à formação de fronteiras de grão de um recorte serrado. A forte energia associada à distorção da rede causada pelos átomos de carbono foi considerada a principal razão da ocorrência de fronteiras de grão serradas.

Estes autores também observaram que o aumento da desorientação favorece a formação de carbonetos triangulares [26]. A energia interfacial baixa associada aos carbonetos planos é consequência da incompatibilidade interfacial baixa entre os carbonetos planos e a matriz adjacente [26], conduz a comportamentos mecânicos diferenciados. À rotura apresentam superfícies com morfologia adequada a uma fratura dúctil (dimpler) e superfícies típicas de fratura intragranular. Comparativamente aos carbonetos triangulares causam menos problemas no que diz respeito resistência à fadiga e fluência [26],[29],[30].

Uma maneira de suprimir a formação de $M_{23}C_6$ é alterar a composição química do aço. A adição de azoto é conhecida como um método de retardar essa formação. Estudos observaram que o azoto é absolutamente não solúvel em $M_{23}C_6$ e este carboneto é destabilizado, logo que pequenas quantidades de carbono são substituídas por azoto [31].

Uma vez que os aços inoxidáveis têm numerosas aplicações, aparecem ao longo dos anos novas soluções possíveis pela otimização da composição química. Dois exemplos interessantes são os aços inoxidáveis martensíticos cujas composições químicas estão representadas nas tabelas 2.3 e 2.4 (cf. Capítulo 2).

De acordo com a tabela 2.3, é de evidenciar o elevado teor de carbono e vanádio, 1,7%(pd.) e 3,0%(pd.), respetivamente. O vanádio forma carbonetos, quando a composição química presente no aço é superior a 1,0 %(pd.). A tendência, é formar-se carbonetos de vanádio nanométricos, logo com carácter endurecedor e sem efeitos secundários nefastos. Estes carbonetos podem ser de dois tipos V_4C_3 ou VC . Sem dúvida que o método mais utilizado para retardar a formação do $M_{23}C_6$ é adicionar elementos de liga com forte tendência para formar carbonetos tais como: V, Nb, Ti, Zr, Hf e Ta. Quando estes elementos são adicionados, os carbonetos na forma MC formam-se primeiro que os $M_{23}C_6$, melhorando as propriedades mecânicas. Em relação com o $M_{23}C_6$, os carbonetos do tipo MC possuem uma energia interfacial menor, o que leva a melhor comportamento de propriedades mecânicas como, por exemplo, resistência à fluência.

Por outro lado, noutro aço da tabela 2.4, a presença de azoto e vanádio com 1,55%(pd) e 3,5%(pd), respetivamente, mostram outras soluções [33]. O vanádio forma nitretos, mesmo para valores significativamente inferiores a 1%, ao contrário de carbonetos, que necessita de valores superiores. O vanádio tem afinidade maior para o azoto do que para o carbono, portanto, será nitreto de vanádio, VN (V_2N) o primeiro a ser formado. O mais interessante é que este nitreto tem um carácter endurecedor que não condiciona a resistência à corrosão e vai ficar alojado nos grãos sob a forma de cilindros nanométricos, com uma dimensão pelo menos inferior a 100 nm, o que torna o aço um nanocompósito. Visto que a temperatura de dissolução do VN é cerca de 1200°C, ele não se dissolve, às temperaturas de austenitização usadas nos inoxidáveis martensíticos. Dado que os carbonetos e os nitretos são totalmente solúveis no estado líquido, será de prever, neste tipo de aços, que contêm carbono e azoto, a ocorrência da precipitação de carbonitretos de vanádio, que apresentam como desvantagem a diminuição da sua capacidade de deformação plástica [26].

A dureza associada a outras propriedades, como a tenacidade e a resistência à fluência está intimamente ligada com elementos que constituem o aço, que como o vanádio dá origem a carbonetos/nitretos e carbonitretos nanométricos [26].

2. MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE

2.1. Tipos de aço inoxidável martensíticos

2.1.1. AISI 420 MoV

Nesta dissertação, foi estudado o aço inoxidável martensítico AISI 420 MoV, também conhecido como EN 1.4116, proveniente de dois fabricantes, utilizados na ICEL. A composição química dos aços referentes aos dois fabricantes está representada nos dois subcapítulos seguintes.

2.1.1.1. Arcelor (A)

A ArcelorMittal S.A. é um aglomerado multinacional industrial de empresas de aço com sede no Luxemburgo. É um dos fornecedores de aço da ICEL, em que a composição química do aço utilizado, o AISI 420 MoV, está compilada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Composição química do aço inoxidável AISI 420 MoV da Arcelor [15].

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	N ₂	V
% ponderal	0,42-0,47	0,50	0,30-0,70	0,035	0,006	14,0-14,5	0,50-0,55	0,020-0,040	0,10-0,20

2.1.1.2. Jindal (J)

A Jindal Stainless Limited é uma produtora de aço indiana. Também é fornecedora da ICEL e a composição química da sua versão do aço inoxidável AISI 420 MoV está descrita na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Composição química do aço inoxidável AISI 420 MoV da Jindal [32].

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	V
% ponderal	0,45-0,55	1,0	1,0	0,04	0,015	14,0-15,0	0,50-0,80	0,10-0,20

2.1.2. Outros aços martensíticos

2.1.2.1. Elmax (E)

O aço inoxidável Elmax é um tipo de aço sinterizado, produzido a partir da pulverometalurgia [32]. Pela sua composição química vê-se que é um aço com bastante potencial devido ao seu elevado teor em carbono, crómio e vanádio, como pode verificar na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Composição química do aço inoxidável Uddeholm Elmax [33].

Elemento	C	Cr	Mo	V
% ponderal	1,7	18,0	1,0	3,0

2.1.2.2. Vanax (V)

O aço inoxidável Vanax (tabela 2.4) destaca-se pelo seu elevado teor em nitrogénio, elevada resistência à corrosão e acabamento, mesmo em relação aos aços resultantes de pós metálicos [32].

Tabela 2.4 Composição química do aço inoxidável Uddeholm Vanax [33].

Elemento	C	N	Cr	Mo	V
% ponderal	0,36	1,55	18,2	1,1	3,5

2.2. Métodos e técnicas de análise

2.2.1. Microscopia ótica

A Microscopia ótica permite observar a microestrutura do material após o ataque químico do mesmo com reagentes que permitem a perceção das suas particularidades, como as fronteiras de grão e os precipitados de carbonetos. As amostras foram previamente lixadas (320-2500 mesh) e polidas utilizando uma suspensão de diamante de 3 μm e 1 μm . No ataque químico das amostras dos aços inoxidáveis martensíticos foi utilizado o reagente de ataque

denominado de Vilella que contém 5 ml de HCl, 2 g de ácido pícrico e 100ml de álcool etílico. O ataque químico foi de cerca de 1 minuto à temperatura ambiente.

Neste estudo, as microestruturas foram analisadas num microscópio Leica, modelo DM 4000 M LED, acoplado com uma câmara fotográfica Leica, modelo MC 120 HD.

Todas os aços antes e após tratamento térmico foram analisadas por recurso a microscopia ótica.

2.2.2. Microdureza

De modo a determinar a dureza das amostras, utilizou-se a técnica de microindentação, com o auxílio do equipamento da marca Shimadzu, modelo HMV-2, que possui um indentador de diamante com a forma de uma pirâmide, cujo ângulo de diedro é de 136°. Nos ensaios realizados com esta técnica, foi aplicada uma carga de 1,961N com um tempo de indentação de 15 segundos, numa zona suficientemente espaçada da anterior de modo a evitar a influência desta no campo de deformações de cada indentação. A microdureza é a média de 20 indentações.

O valor da dureza de cada amostra foi determinado pela média dos comprimentos das duas diagonais da indentação medidas após remoção de carga. A relação entre a dureza (HV), carga aplicada (F) e área de indentação (D) está representada na equação 1.

$$HV = 1,854 \times \frac{F}{D^2} \text{ (Equação 1)}$$

2.2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A Microscopia Eletrónica de Varrimento do inglês Scanning Electron Microscopy (SEM) permite avaliar a morfologia superficial das amostras através dos eletrões secundários resultantes da reflexão de eletrões na superfície do aço.

Na presente dissertação foi utilizado um SEM da marca Zeiss, modelo GEMINI II, equipado com sistema WDS da marca Oxford Instruments, X-Max. A energia do feixe utilizado foi de 10 keV.

2.2.4. Difração de raios X

A difração de raios X, normalmente designada pela sua sigla XRD (do inglês X-Ray Diffraction) permite a análise da estrutura cristalina do material. Consiste na incidência na superfície do aço a analisar por um feixe de raios X, com um determinado comprimento de onda, e este é difratado pelos diferentes planos cristalográficos do material, de acordo a lei de Bragg (Equação 2),

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Equação 2)}$$

em que n é um número inteiro, λ o comprimento de onda do raios X, d a distância entre planos cristalinos e θ o ângulo de difração.

Neste estudo foi utilizado o equipamento Philips modelo X'Pert, com ampola de cobalto (comprimento de onda λ ($K\alpha_1$) = 0,178897 nm). Como condições de aquisição do difratómetro, usou-se um passo de 0,025°/s e um tempo de aquisição de 10 segundos. A montagem era a de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$), na gama de ângulos 2θ de 43 a 65°.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Aços J e A estado de receção

Foram analisadas as microestruturas das amostras dos aços Jindal e Arcelor no estado recozido (figura 3.1). Estes são os aços utilizados em aplicações similares às deste estudo, pelo que é pertinente ter uma ideia das microestruturas antes do tratamento térmico efetuado para maximizar as suas propriedades.

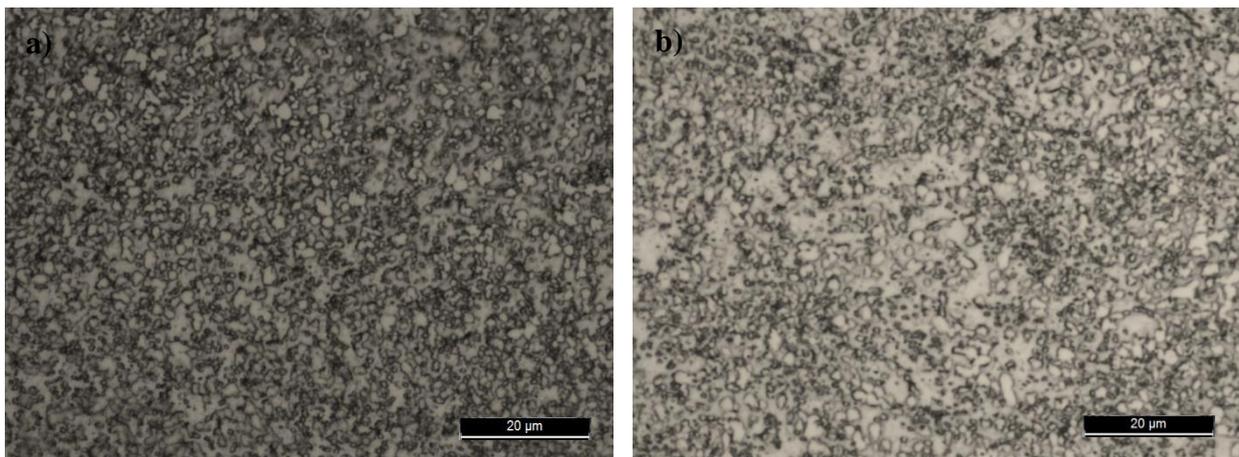


Figura 3.1 Micrografia ótica dos aços J e A no estado recozido; a) aço J (215 HV) e b) aço A (215 HV); 1000x.

A microestrutura dos dois aços evidencia a presença de quantidade significativa de carbonetos primários.

3.2. Aços após arrefecimento a partir da temperatura de austenitização (T_{γ})

Os dois aços foram autenitizados em duas condições diferentes, a saber:

- velocidade do tapete rolante na zona da temperatura de manutenção;
- utilização ou não de *chiller* como sistema de arrefecimento.

As velocidades do tapete eram de 30 cm/min, 33 cm/min e 36,6 cm/min, que correspondem a tempos de manutenção à temperatura de austenitização de 10 minutos, 9

minutos e 8 minutos, respetivamente, uma vez que, o forno tinha 3 metros de comprimento na zona de temperatura máxima constante.

3.2.1. Caraterização microestrutural

3.2.1.1 Jindal e Arcelor

Na figura 3.2 podem ser observadas as microestruturas das amostras J (Jindal) e A (Arcelor) cujo tempo de manutenção à T_γ foi de 10 minutos, seguida de arrefecimento sem *chiller* e com velocidade de arrefecimento de $2,6^\circ\text{C/s}$. Utilizando a norma ASTM E112-96 foi calculada a média dos tamanhos de grão das diferentes microestruturas (Tabela 3.1). O aço J é o que apresenta menor tamanho de grão (figura 3.2 a), cerca de $10\ \mu\text{m}$.

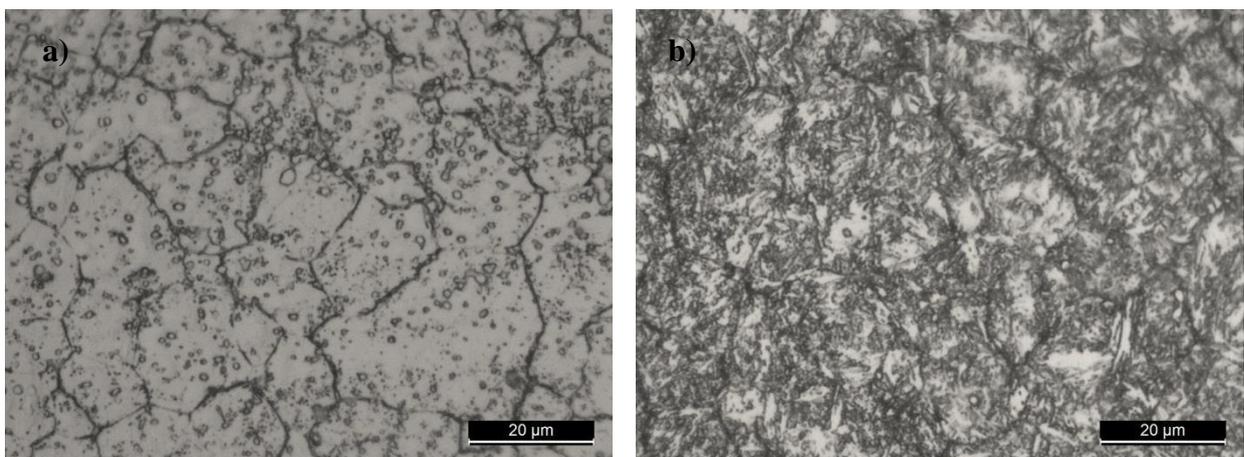


Figura 3.2 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento sem *chiller* a partir da temperatura austenitização a 1065°C , durante 10 min.; a) aço J (738 HV) e b) aço A (655 HV); 1000x.

Na figura 3.3 podem ser observadas as microestruturas das amostras J e A para tempos de manutenção à T_γ similares ao anterior (10 minutos), mas arrefecidos com *chiller* e com velocidade de arrefecimento de 1°C/s . Neste caso, as amostras J e A têm tamanhos de grão bastante similares, entre $15\text{-}16\ \mu\text{m}$.

Este comportamento é injustificável tendo em consideração que com *chiller* a velocidade de arrefecimento não contribuiu para favorecer qualquer difusão durante o arrefecimento, tal seria expectável no caso anterior.

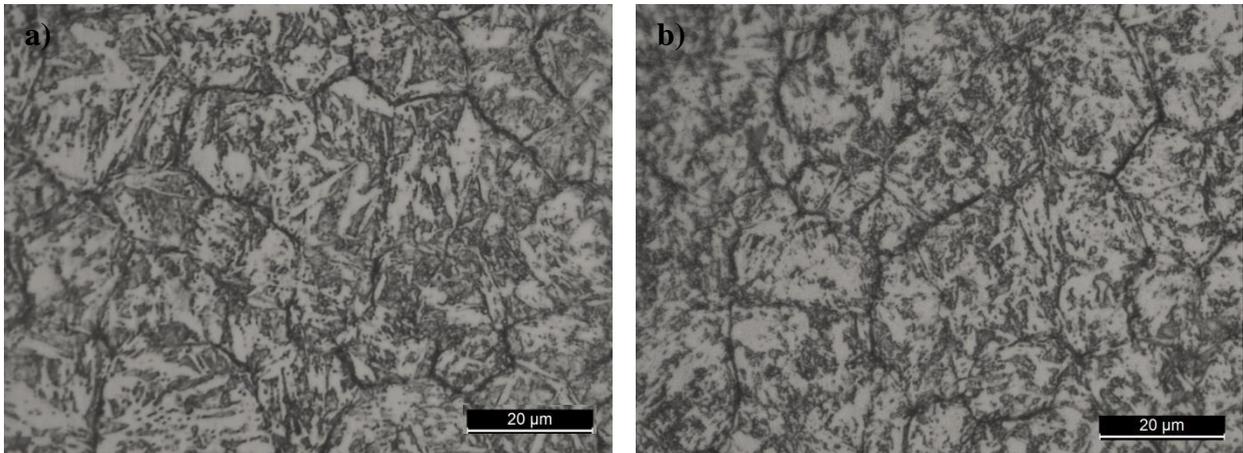


Figura 3.3 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento com *chiller* a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 10 min.; a) aço J (711 HV) e b) aço A (623 HV); 1000x.

Da análise da figura 3.4, relativas às amostras J e A, com um tempo de manutenção à T_γ de 9 minutos, arrefecidas sem *chiller* e com velocidade de arrefecimento de 4,4°C, é de realçar a evidência de carbonetos primários na matriz, para além de uma fronteira de grão delineada. Note-se que o menor tamanho de grão corresponde à amostra da figura 3.4 a), com cerca de 11 µm.

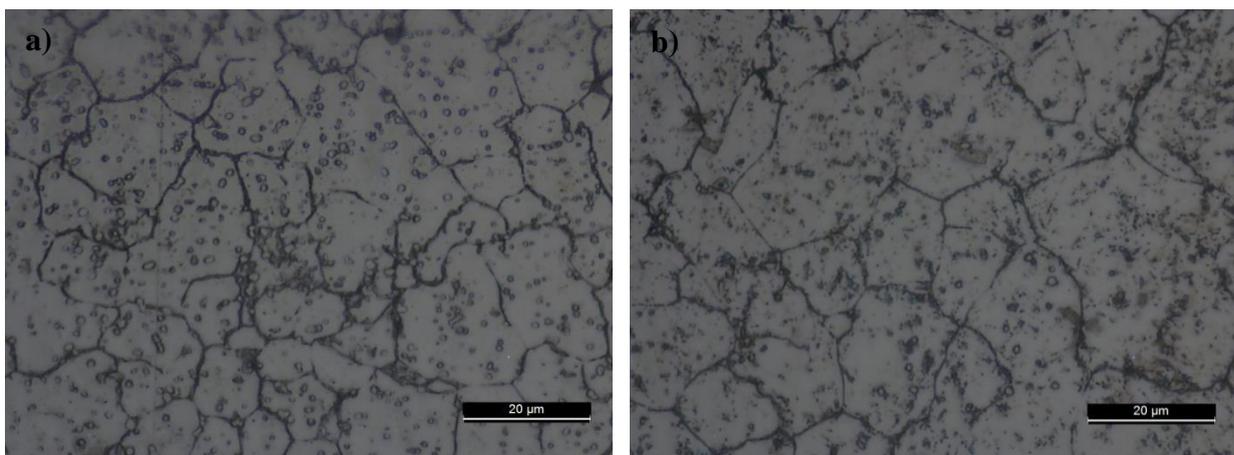


Figura 3.4 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento sem "*chiller*" a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 9 min.; alínea a): aço J (698 HV) e alínea b): aço A (634 HV); 1000x.

As amostras da figura 3.5 foram sujeitas a um tempo de manutenção à T_γ de 9 minutos (arrefecidas com *chiller*) e com velocidade de arrefecimento de 4,4°C, é de realçar a existência de carbonetos primários na matriz para além de uma fronteira de grão bem delineada. O tamanho de grão continua para o aço J a ser similar ao obtido ao fim de 10 min, cerca de 11 µm.

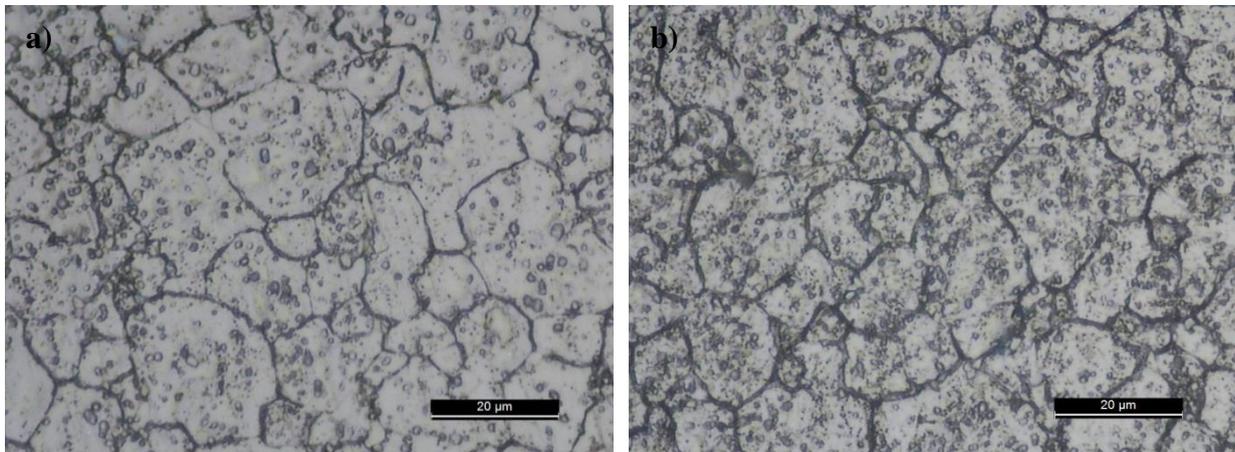


Figura 3.5 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento com *chiller* a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 9 min.; a) aço J (703 HV) e b) aço A (696 HV); 1000x.

Da observação da figura 3.6, cujo tempo de manutenção das amostras é de 8 minutos à T_{γ} , arrefecimento sem *chiller* e velocidade de arrefecimento de 3,3°C, é de notar a presença de carbonetos em toda a extensão das imagens, tanto na matriz, como na fronteira de grão. O menor tamanho de grão registado é o da amostra correspondente à figura 3.6 b), cerca de 12 µm.

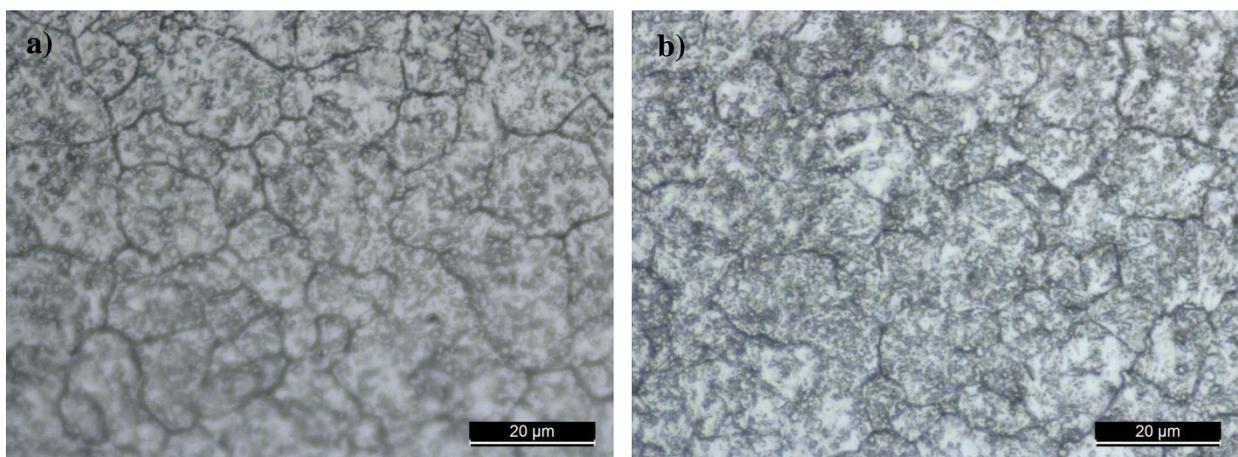


Figura 3.6 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento sem *chiller* a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 8 min.; a) aço J (707 HV) e b) aço A (667 HV); 1000x.

As amostras da figura 3.7 foram sujeitas a um tempo de manutenção à T_{γ} de 8 minutos, arrefecidas com *chiller* e com velocidade de arrefecimento de 6,6°C/s, é visível a existência de carbonetos na matriz e nas fronteiras de grão. É de salientar que os tamanhos de grão das amostras correspondentes às alíneas a) e b) são similares, 21 µm.

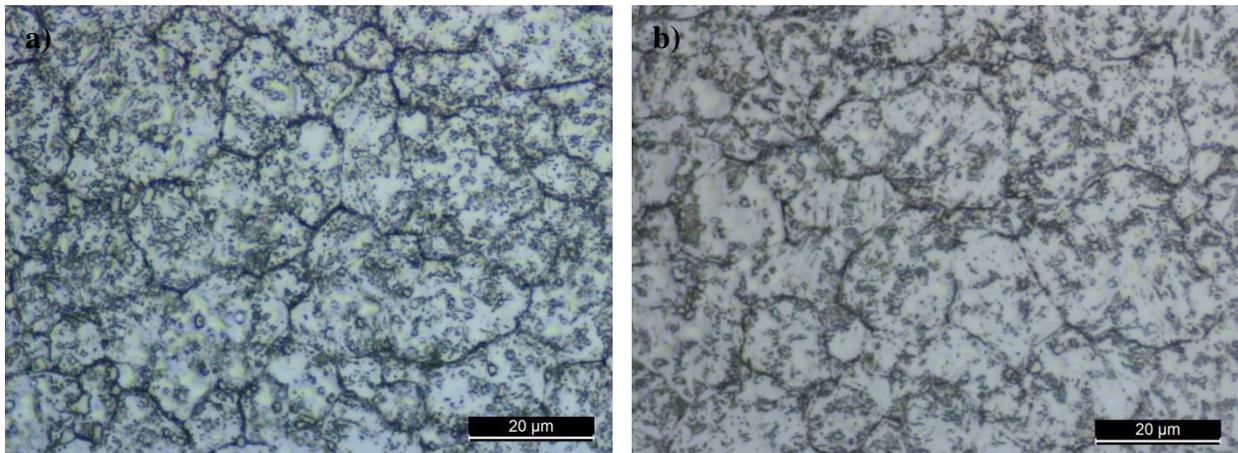


Figura 3.7 Micrografia ótica dos aços J e A após arrefecimento com *chiller* a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 8 min.; a) aço J (706 HV) e b) aço A (638 HV); 1000x.

Note-se que a velocidade de arrefecimento mais rápida é de 1,1°C/s e corresponde às condições de tratamento térmico em que o aço é mantido à temperatura de austenitização durante 10 minutos e arrefecido com *chiller*.

3.2.1.2. Jindal tratada termicamente em laboratório

Após a análise das amostras dos aços J e A, tratadas termicamente na indústria, é observada a presença significativa de carbonetos após arrefecimento. Visto que a T_{γ} utilizada nestes tratamentos térmicos de 1065°C era insuficiente para a dissolução total dos carbonetos, foi realizado um tratamento térmico, onde T_{γ} foi de 10 min a 1100°C. A figura 3.8. evidencia o aumento do tamanho de grão expectável e, ao mesmo tempo, a diminuição significativa dos carbonetos primários.

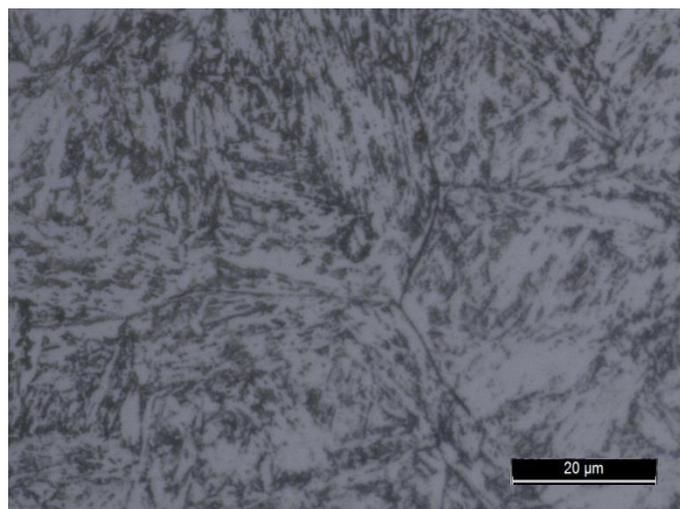


Figura 3.8 Micrografia ótica do aço J arrefecido a partir da temperatura de austenitização de 1100°C após manutenção durante 10 min e arrefecimento ao ar (713 HV); 1000x.

3.2.1.3. Elmax e Vanax

Neste estudo, os aços Uddeholm Elmax e Vanax foram usados como comparação. O Elmax evidencia-se pelo facto de conter 1,70%pd de carbono, o Vanax por ter 1,55%pd de nitrogénio e ambos 3-3,5% de vanádio. As microestruturas patentes na figura 3.9 mostram tamanhos de grão da ordem dos 6-7 μm . Estes valores mostram o papel eficaz dos carbonetos/nitretos de vanádio no controlo do tamanho de grão.

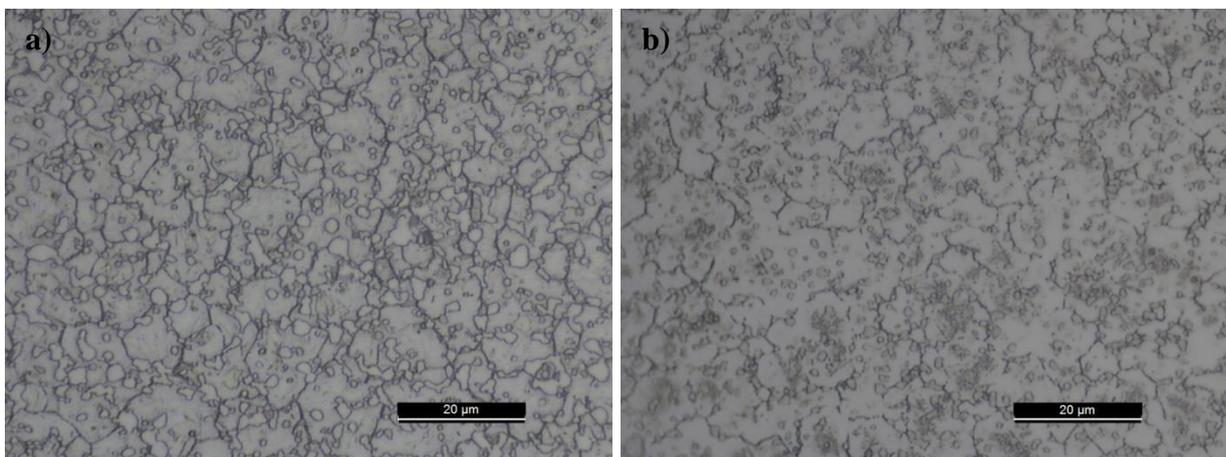


Figura 3.9 Micrografia ótica dos aços E e V após arrefecimento com *chiller* a partir da temperatura austenitização a 1065°C, durante 10 min; a) aço E (725 HV) e b) aço V (659 HV); 1000x.

3.2.2. Tamanhos de grão

A tabela 3.1 compila os resultados dos tamanhos de grão dos aços estudados função do tratamento térmico. Dentro dos aços tratados termicamente, o menor tamanho de grão medido foi no aço designado por V (com *chiller*) com $6,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ e o maior correspondeu ao aço J tratado termicamente em laboratório $23,0 \pm 1,2 \mu\text{m}$.

Tabela 3.1 Tamanhos de grão dos aços J, A, E e V temperados na ICEL, em μm .

	J	A	E	V
30 SC	11,0 \pm 0,6	19,0 \pm 1,0	7,0 \pm 0,4	6,0 \pm 0,3
30 CC	17,0 \pm 0,8	16,0 \pm 0,8		
33 SC	11,0 \pm 0,6	17,0 \pm 0,8		
33 CC	14,0 \pm 0,7	14,0 \pm 0,7		
36,6 SC	14,0 \pm 0,7	12,0 \pm 0,6		
36,6 CC	21,0 \pm 1,0	21,0 \pm 1,0		
1100°C (lab.)	23,0 \pm 1,2			

3.2.3. Microdureza

Na figura 3.10 está representado o gráfico da média das microdurezas dos aços Jindal e Arcelor e respectivos desvios padrão.

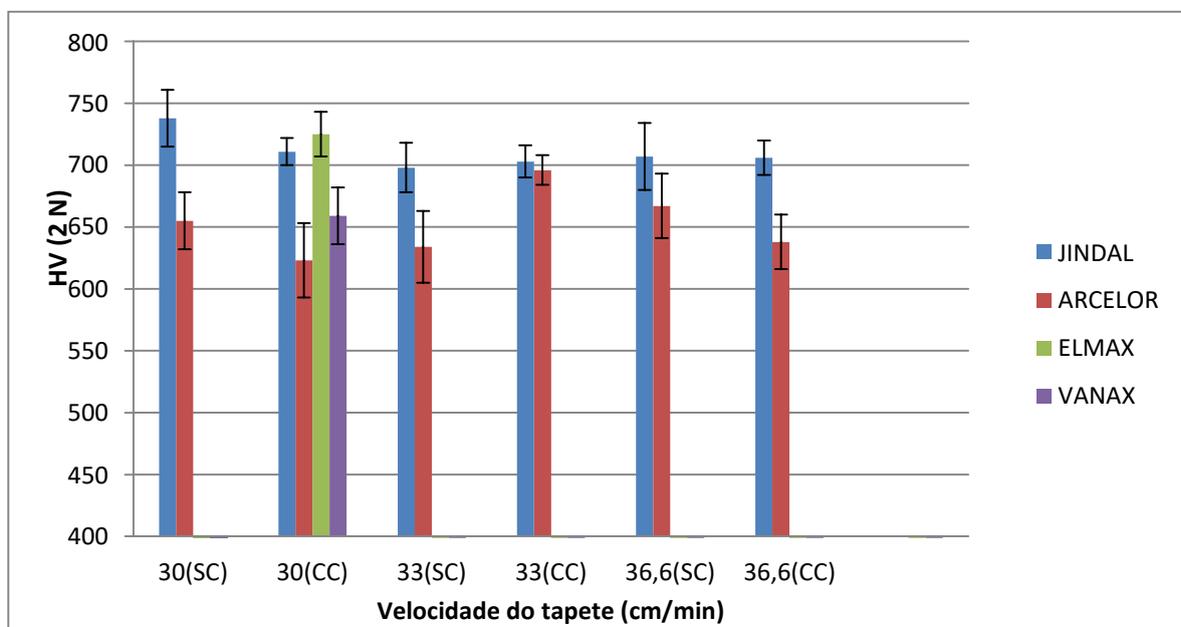


Figura 3.10 Comparação dos valores da microdureza das diversas amostras J, A, E e V após tratamento térmico.

É de salientar nos dois aços convencionais (J e A) a distribuição de durezas é mais uniforme no aço Jindal, e foi neste aço que se mediu o maior valor de dureza, cuja razão poderá estar em parte associada ao menor tamanho de grão. Mas, de notar que esta característica poderá contribuir para dificultar a transformação martensítica.

3.2.4. Morfologia e composição química das fases

Os aços em estudo foram analisados a por microscopia eletrônica de varrimento, primeiro no estado recozido (RJ e RA; R = recozido) e depois após tratamento térmico. Todos os aços analisados foram aquecidos a 1065°C, durante 10 minutos, e arrefecidos com *chiller* (JCC, ACC, ECC e VCC; CC = com *chiller*).

A seleção foi motivada por dois fatores principais maior tempo de manutenção à temperatura de austenitização e arrefecimento com *chiller* que deveria conduzir a uma velocidade de arrefecimento maior do que sem este tipo de arrefecimento, evitando a precipitação secundária de cromo, durante o arrefecimento.

Pela análise em SEM do aço da Jindal, no estado recozido (figura 3.11), é patente uma elevada densidade de carbonetos de cromo cuja dimensão é micrométrica e submicrométrica. De notar que quer em tamanho quer em distribuição na matriz há neste aço elevada homogeneidade.

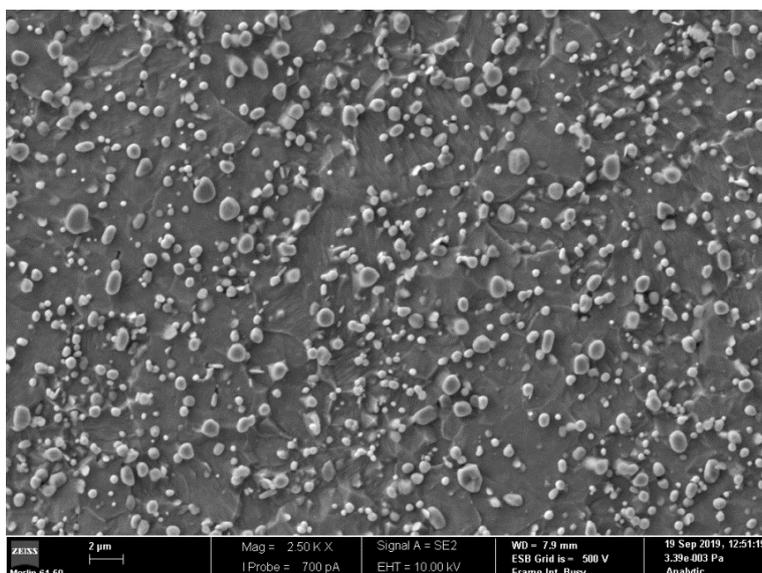


Figura 3.11 Micrografia da amostra RJ.

Comparativamente o aço RA (figura 3.12) apresenta uma menor regularidade a nível de distribuição de carbonetos na matriz e, a morfologia dos carbonetos de cromo primários é mais angulosa e de geometria variável.

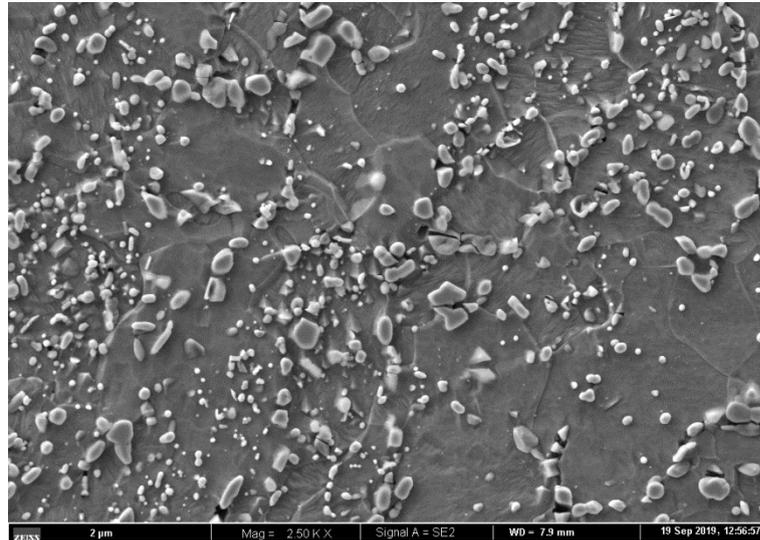


Figura 3.12 Micrografia da amostra RA.

Este comportamento pode justificar as diferenças na microestrutura e na dureza entre os dois aços após tratamento térmico, em particular quando o arrefecimento é feito com recurso a *chiller*, onde não é possível continuação de difusão durante as primeiras etapas de arrefecimento.

Da análise detalhada do aço J, pode ser evidenciado que nas fronteiras de grão do aço JCC (figura 3.13) há descontinuidades devido à presença de carbonetos possivelmente secundários. A análise por WDS de diferentes zonas (Z1.1, Z1.3 fronteira de grão e Z1.2 e Z1.4 da matriz). É de salientar a disrupção entre os precipitados e a matriz.

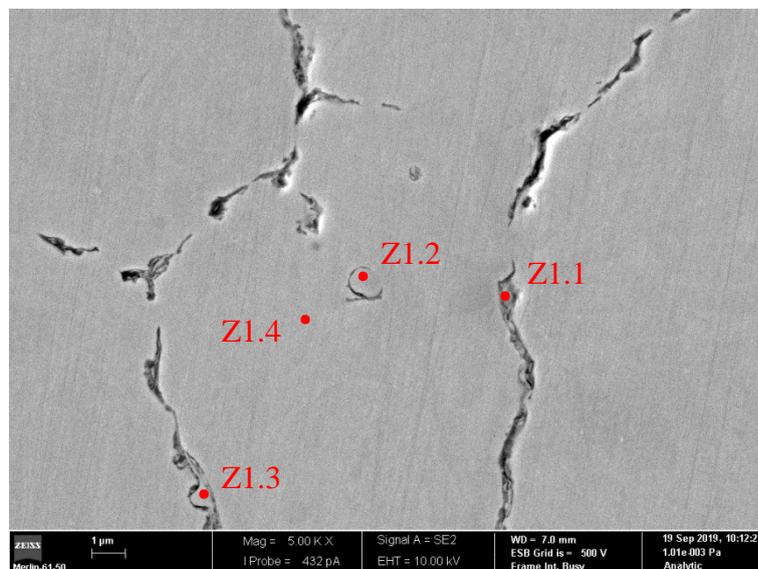


Figura 3.13 Micrografia da amostra JCC.

Nas figuras 3.14 a 3.17 estão patentes o tipo e a análise semiquantitativa das diversas zonas analisadas de Z1.1 a Z1.4. Segundo o espectro (figura 3.14), a zona 1.1 faria parte da matriz, mas, na verdade, parece ser um carboneto de cromo existente na fronteira de grão. Este equívoco pode ser derivado da fina espessura do carboneto, ao ponto de ser confundido, na medição, com a matriz.

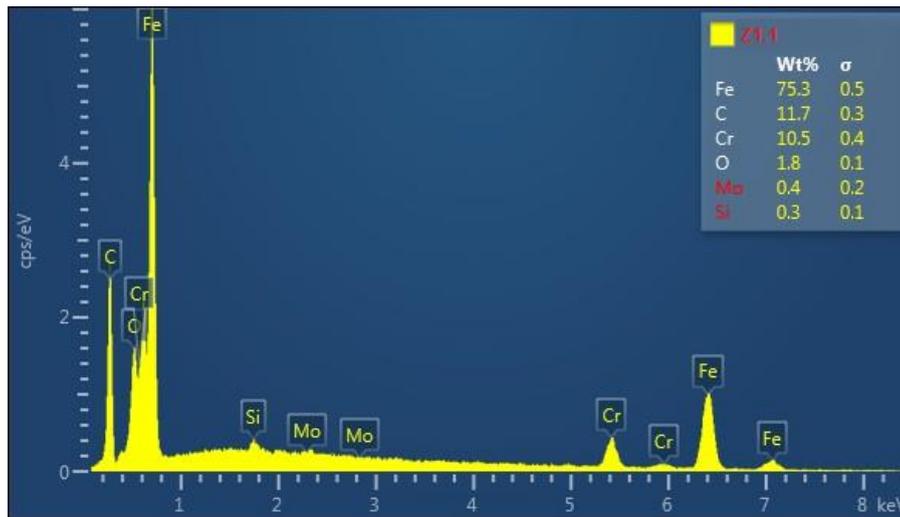


Figura 3.14 Elementos da zona 1.1 (Z1.1).

A figura 3.15, evidencia que a zona Z1.2 é um carboneto de cromo.

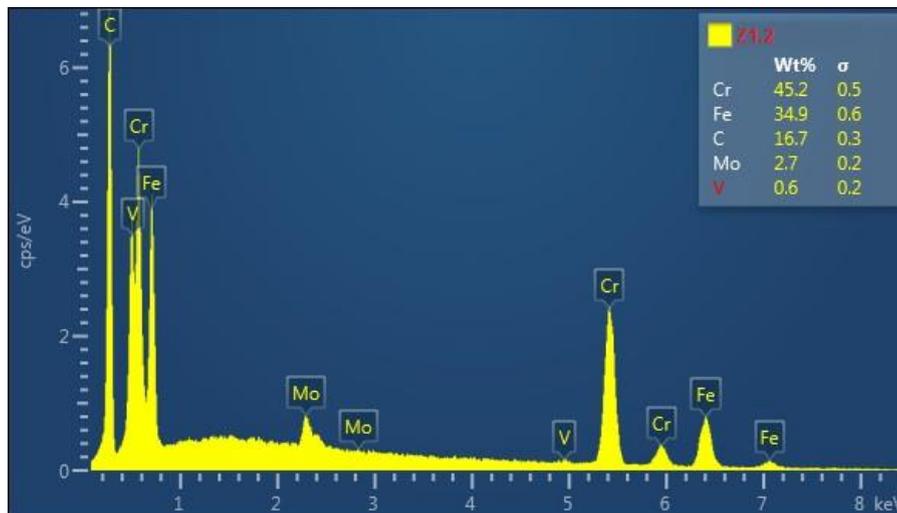


Figura 3.15 Elementos químicos da zona 1.2 (Z1.2).

Também a figura 3.16 revela a existência de um carboneto de crómio na zona 1.3.

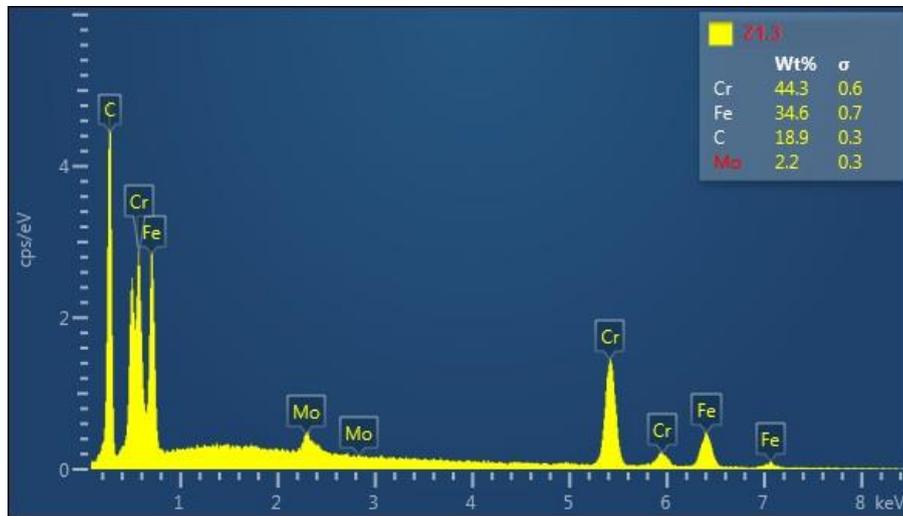


Figura 3.16 Elementos químicos da zona 1.3 (Z1.3).

A zona 1.4 (figura 3.17) pela composição química mostra ser a matriz.

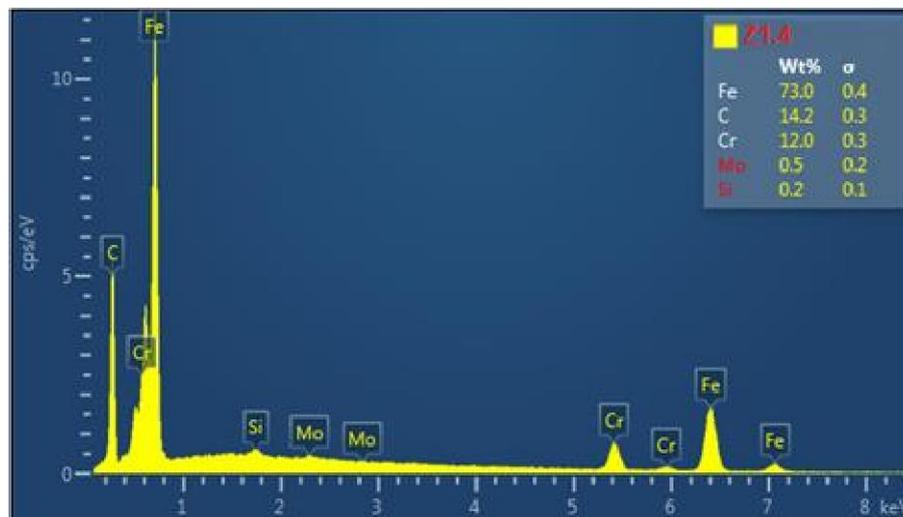


Figura 3.17 Elementos químicos na zona Z1.4 (Z1.4).

No que concerne o aço designado por A, da análise da figura 3.18 pode ser constatado que há, após tratamento térmico, ainda carbonetos de cromo primários não dissolvidos durante a austenitização (Z2.1) (Figura 3.19), e carbonetos de reduzidas dimensões nas fronteiras de grão, quiçá carbonetos secundários (Z2.3) (Figura 3.21). A zona Z2.2 representa a matriz (Figura 3.20).

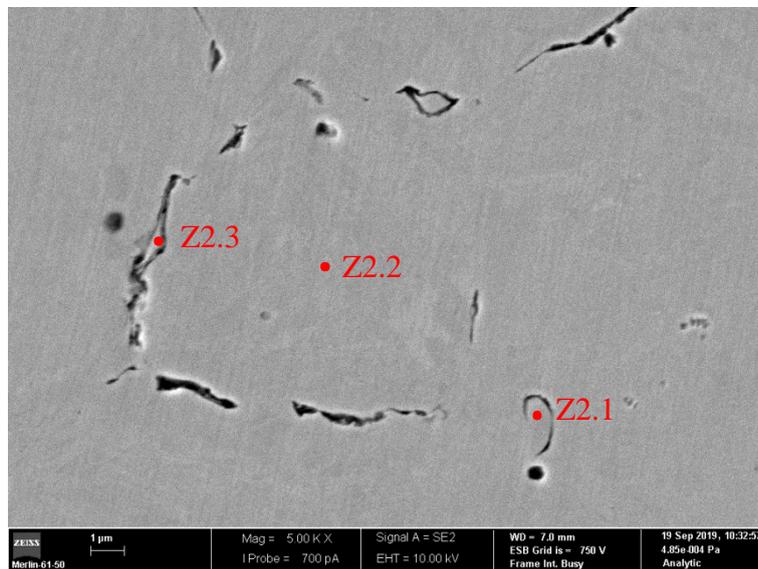


Figura 3.18 Micrografia do aço A após tratamento térmico (CC).

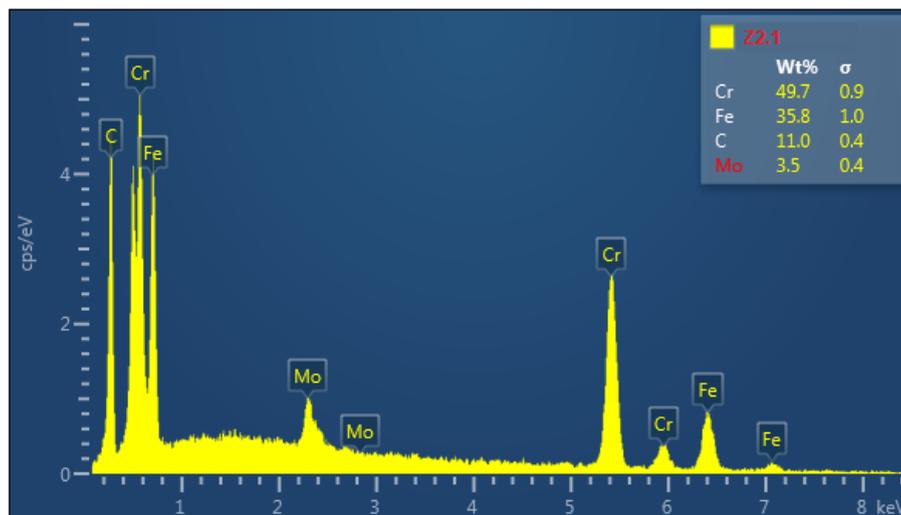


Figura 3.19 Elementos químicos na zona 2.1 (Z2.1).

A zona 2.2 representa a matriz como já se esperava pela observação da figura 3.20.

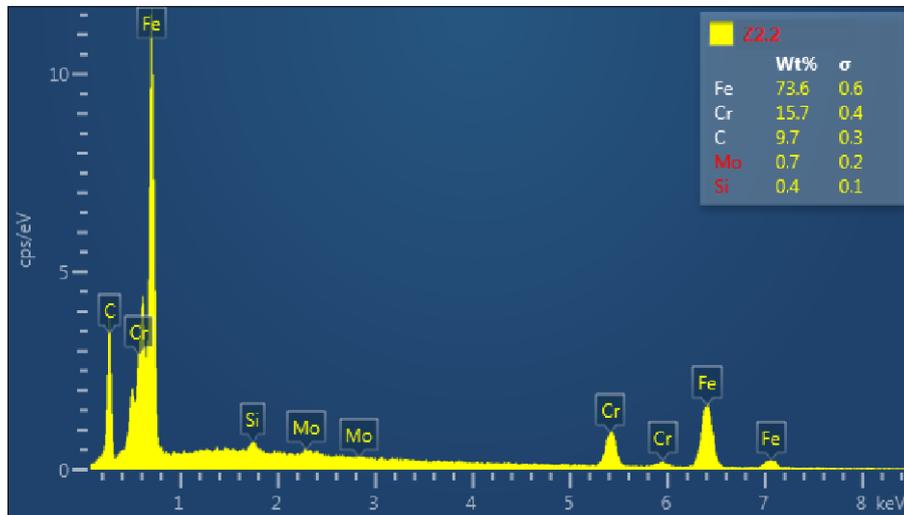


Figura 3.20 Elementos químicos na zona 2.2 (Z2.2).

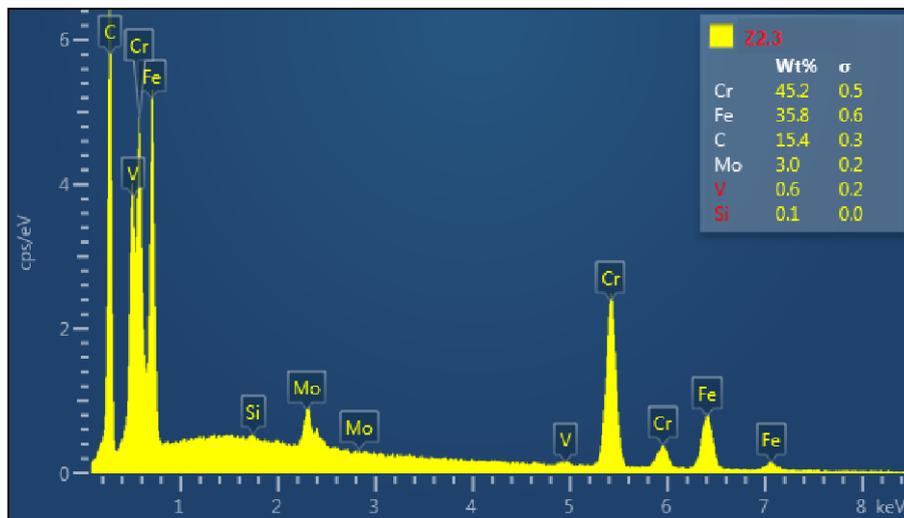


Figura 3.21 Elementos químicos na zona 2.3 (Z2.3).

Os aços que são considerados inovadores (E,V), para as aplicações visadas, foram analisados também em detalhe, de modo a evidenciar o papel quer do carbono/ nitrogénio em consonância com o vanádio, elemento em elevada concentração nestes aços, se comparado com o existente nos aços inoxidáveis martensíticos convencionais.

As figuras 3.22 e 3.23 do aço ECC após tratamento térmico, revelam a presença de três tipos de fases. A zona mais clara corresponde à matriz e as cinzentas de tons médio e escuro foram identificadas como carbonetos/nitretos/carbonitretos (figura 3.22).

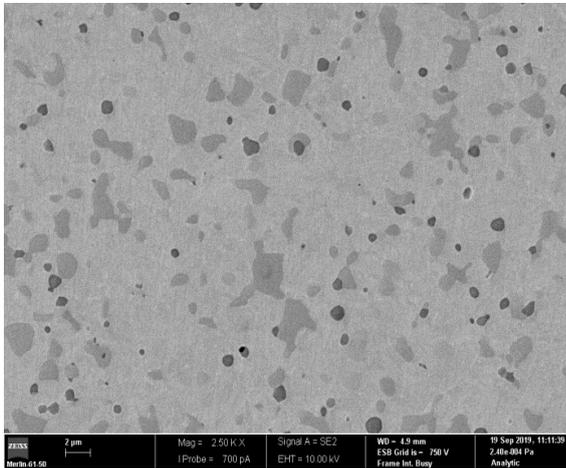


Figura 3.23 Micrografia da amostra ECC (sem ataque)

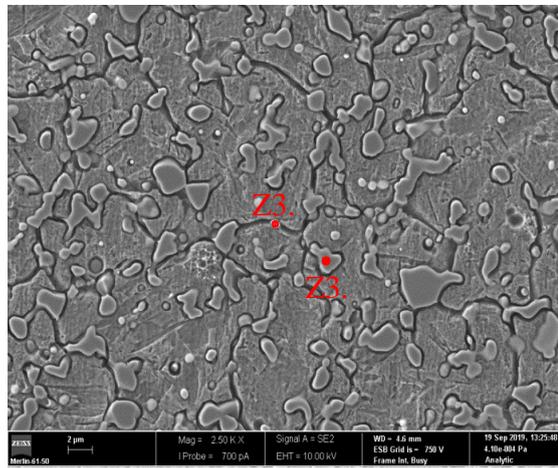


Figura 3.22 Microestrutura da amostra ECC (com ataque químico).

Na figura 3.23 são observadas as fronteiras de grão e distinto também no interior do grão morfologias de dois tipos: umas pequenas e arredondadas, por exemplo, a zona Z3.1 (cinzento escuro da figura 3.22) e outras de tamanho superior e irregulares, como a zona 3.2 (cinzento médio da figura 3.22).

Da análise do espectro (figura 3.24), a zona 3.1 deverá ser um nitreto ou um carbonitreto de vanádio. É de salientar que não era expectável a presença de nitrogénio na composição do aço Elmax, visto que este elemento de liga não está presente na composição química fornecida pelo fabricante [31]. Contudo, deverá ser tida em consideração atmosfera existente no forno, durante o tratamento térmico (resultante da decomposição do amoníaco).

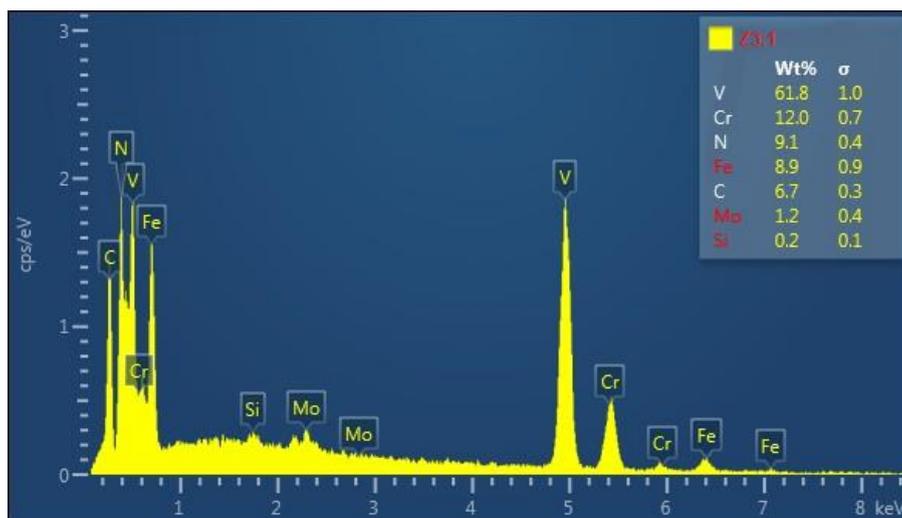


Figura 3.24 Elementos químicos na zona 3.1 (Z3.1).

De notar que estes nitretos/carbonitretos têm uma dimensão da ordem das dezenas de nanómetros, tal como ocorre para outros aços inoxidáveis com teores em vanádio muito mais reduzidos (<1% pd.) [24]. Estes compostos poderão ter um papel fundamental no comportamento mecânico em serviço deste tipo de aços, associar dureza a tenacidade. Pela comparação dos espetros (figuras 3.23 e 3.25), a zona Z3.2 corresponde um carboneto de crómio, em princípio primário, que teve dificuldade de “sobreviver” devido à presença de nitrogénio.

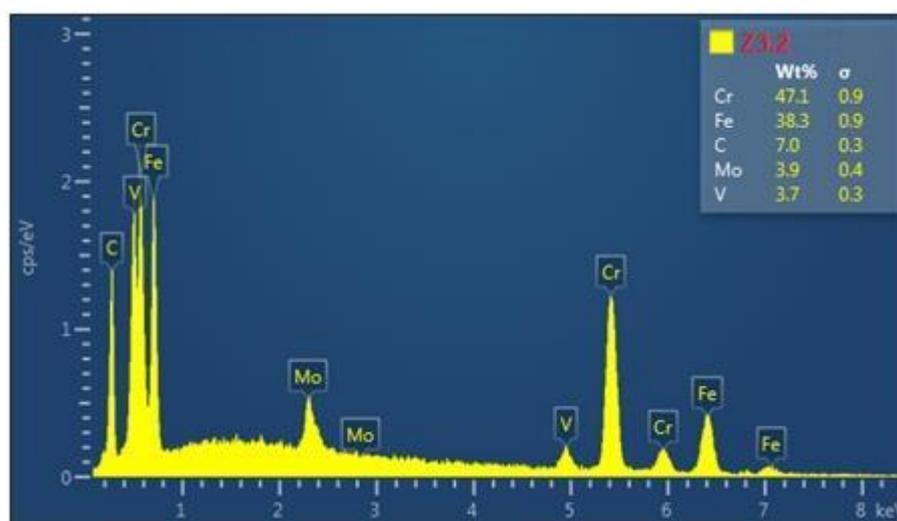


Figura 3.25 Elementos químicos na zona 3.2 (Z3.2).

No que diz respeito ao aço com a composição química mais afastada dos aços convencionais utilizados (VANAX), há uma preocupação de formar primeiro, com o nitrogénio disponível, nitretos de vanádio (VN e V_2N) e com o carbono, uma vez que a maior parte do vanádio já se encontra combinado, carbonetos de crómio.

Na figura 3.26 e 3.27 podem-se observar as várias fases dispersas e também se distinguem três tons de cinzento, à semelhança do ECC, matriz, carboneto de crómio e nitretos de vanádio. As dimensões dos carbonetos são verdadeiramente distintas, se para os carbonetos de crómio as dimensões são da ordem do micrómetro, os nitretos assumem valores da ordem dos 20 nm (figura 3.28).

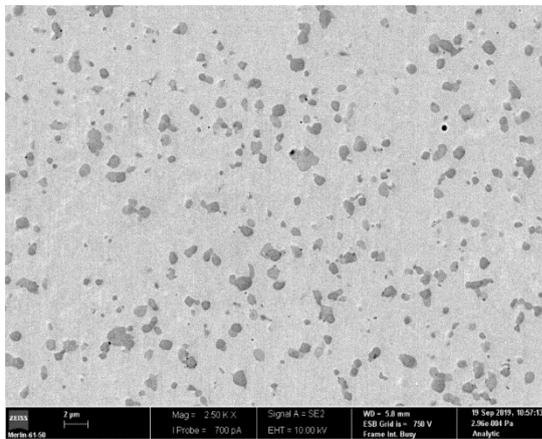


Figura 3.27 Microscopia do aço VCC sem ataque.

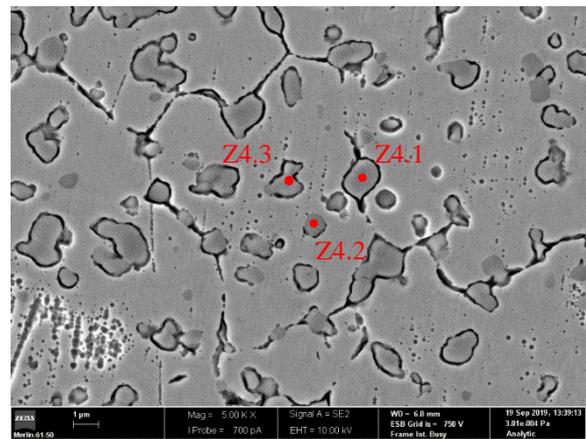


Figura 3.26 Microscopia do aço VCC com ataque.

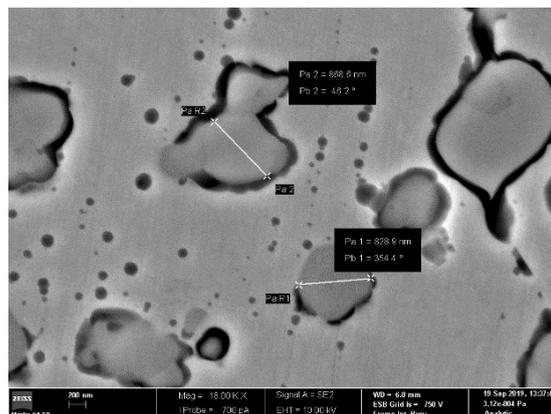


Figura 3.28 Microscopia do aço VCC com tamanhos de carbonetos representados (com ataque).

As zonas escuras, pequenas e arredondadas (Z4.2) e outras de tamanho superior e irregulares (Z4.1 e Z4.3).

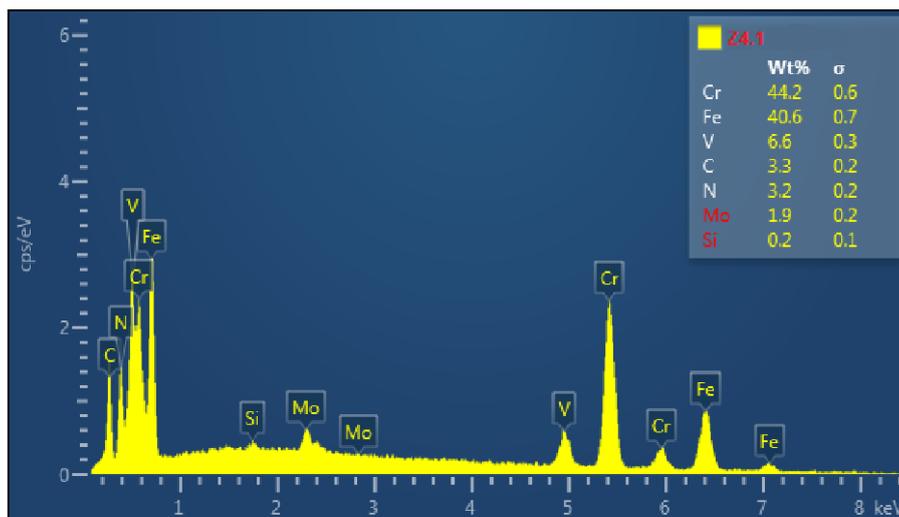


Figura 3.29 Elementos químicos na zona 4.1 (Z4.1).

Pela análise da figura 3.29 e 3.31, a zona Z4.1 e Z4.3 parecem representar um composto à base de crómio, ferro e vanádio.

Em contrapartida, a zona 4.2 (figura 3.30), é de um nitrato de vanádio.

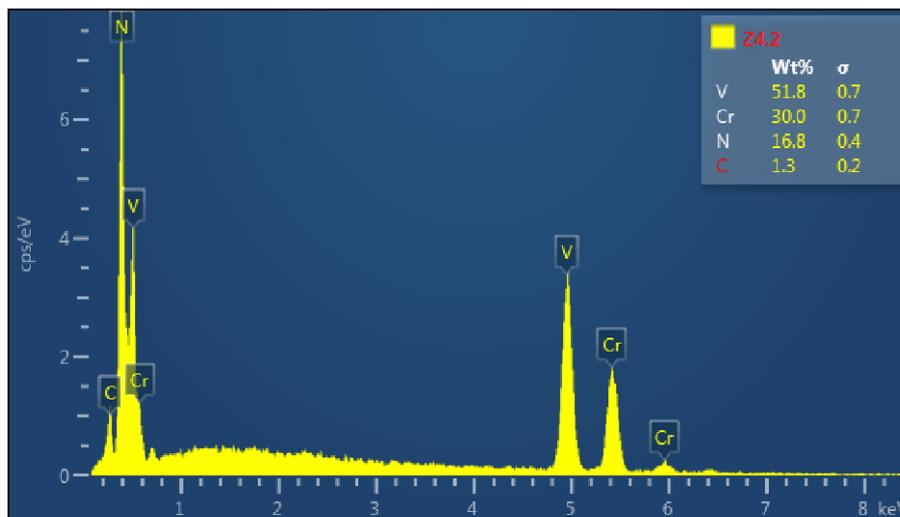


Figura 3.30 Elementos químicos na zona 4.2 (Z4.2).

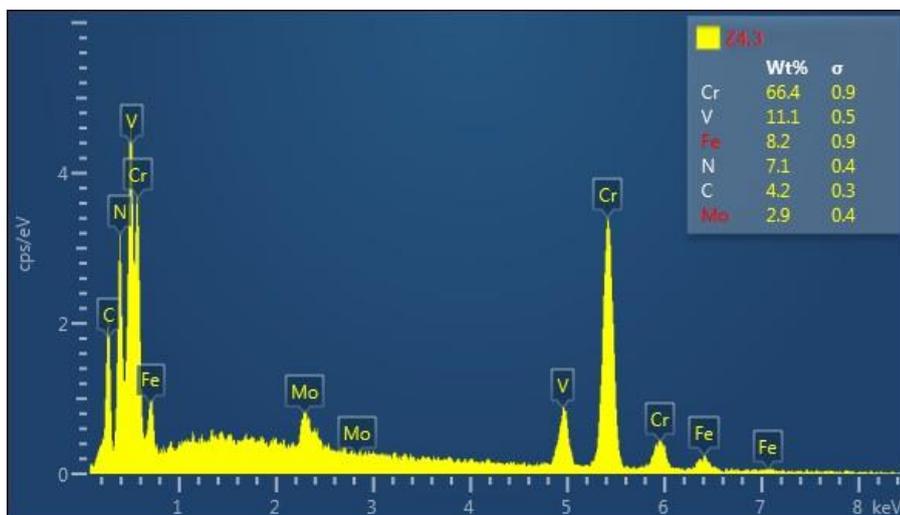


Figura 3.31 Gráfico da quantidade de elementos químicos na zona 4.3 (Z4.3).

CONCLUSÕES

A otimização da relação dureza/tenacidade só pode ser eficaz através de um conhecimento aprofundado da estrutura do aço, antes e após o tratamento térmico. Do estudo e caracterização dos diferentes aços inoxidáveis martensíticos, com teores de molibdênio e vanádio, similares aos previstos pela norma AISI e dos novos aços que têm aparecido no mercado consumidor deste tipo de materiais, poder-se-á concluir que nos dois aços convencionais, o Jindal e o Arcelor, o tempo de manutenção utilizado (máx. 10 min.) é insuficiente para a dissolução completa dos carbonetos de crómio primários existentes aquando do vazamento ou a temperatura de austenização não é suficiente para os dissolver, em particular o denominado por M_7C_3 , que para os teores em carbono dos aços em estudo ocorre aquando do aquecimento do aço. A dissolução incompleta destes carbonetos de crómio, ($Cr_{23}C_6$) e Cr_7C_3 foi comprovada pela análise microscópica (MO e SEM). Os aços J e A, com tempo de manutenção na zona austenítica de 10 minutos e na condição de arrefecimento (com *chiller*), que é considerada industrialmente como conducente a velocidades de arrefecimento superiores à temperabilidade do aço, apresentaram precipitação nas fronteiras de grão, ou seja, ocorre precipitação secundária, que contribui para alguma diminuição de dureza, mas sobretudo para o decrescimento da resistência à corrosão do aço. Se a temperatura de 1065°C pode parecer adequada, com base no diagrama de fases Fe-C-Cr, para a dissolução do $M_{23}C_6$ ($T^f = 1014^\circ\text{C}$) e de parte o M_7C_3 ($T^f = 1100^\circ\text{C}$), no entanto, o tempo de manutenção máximo utilizado pela empresa pode ser insuficiente para a dissolução completa dos carbonetos de crómio, com uma dimensão superior ao micrómetro. Nos estudos publicados é encontrado para este tipo de aços, para temperaturas de austenitização e dimensões de provetes análogas, tempos de manutenção de 30 minutos. A não dissolução total do M_7C_3 , nos aços J e A, não parece ser muito inconveniente, embora não permita que todo o carbono do aço se encontre em solução sólida na austenite, assim como o crómio que com ele está combinado, pode ser de interesse para a diminuição da presença após têmpera da austenite residual, facilitando o tratamento posterior de revenido. Entre os dois aços fornecidos, só para uma condição de tratamento térmico, há uma resposta mais favorável pelo Jindal com tempo de manutenção 10 minutos à T_γ .

De notar que deverá ser realizado como trabalho futuro um estudo aprofundado sobre o efeito do tempo de manutenção nas fases que ocorrem para as condições de arrefecimento similares às usadas industrialmente.

O aço Elmax, ao apresentar na sua composição fásica nitretos ou carbonitretos de vanádio, de dimensões que podem ser consideradas nanométricas, conduz a uma dureza pós-tempera, similar à de um aço inoxidável martensítico convencional, mas onde não é possível, devido à composição química ter uma quantidade significativa de austenite residual, que tem um efeito amaciador do aço temperado.

Em contrapartida, o Aço Vanax apresenta como principais fases carbonetos de cromo e ferro, carbonitretos e nitretos de vanádio e uma elevada percentagem de austenite residual, conforme o difratograma de raios X. Os carbonitretos e nitretos de vanádio, devido a terem dimensões nanométricas, contribuem para um aumento de dureza do aço, sem perda ou mesmo com melhoria de ductilidade/tenacidade. A ausência de estudos aprofundados sobre este tipo de aços, com teores muito elevados em vanádio se comparados com os existentes na bibliografia, normalmente de teores de V inferiores a 1%, abre novos caminhos para investigação nesta área.

Tanto para o aço Elmax, quanto para o Vanax, o fabricante propõe utilizar tempos de manutenção de 10-15 minutos e temperaturas de austenitização da ordem dos 1150°C. Na verdade, o estudo realizado no âmbito desta dissertação é disso demonstrador. Embora esta solução de aumentar a temperatura de austenitização em detrimento do tempo de manutenção, poder induzir algum crescimento do tamanho de grão e alguma dissolução dos nitretos e carbonitretos nanométricos e enriquecimento anormal da matriz em C e N, logo num maior aumento de austenite residual, e sem endurecimento.

Diante das conclusões enunciadas seria possível afirmar que o aço Jindal, com temperatura de austenitização igual a 1100°C e tempo de manutenção de 10 minutos, temperado em ar, possa apresentar uma estrutura tipicamente martensítica e sem aparente presença de carbonetos primários ricos em cromo; um ligeiro aumento do teor de vanádio, poderia contribuir para o não crescimento do grão com o aumento da temperatura de austenitização, tornando-o, nessa condição, a opção mais favorável para fabrico de facas de cutelaria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] “Stainless Steel Market Size, Industry Analysis Report, 2019-2025.” [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/stainless-steel-market>. [Accessed: 02-Sep-2019].
- [2] M. Corradi, A. Di Schino, A. Borri, and R. Rufini, “A review of the use of stainless steel for masonry repair and reinforcement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 181, pp. 335–346, 2018.
- [3] M. Dundu, “Evolution of stress – strain models of stainless steel in structural engineering applications,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 165, pp. 413–423, 2018.
- [4] L. Gardner, “Thin-Walled Structures Stability and design of stainless steel structures – Review and outlook,” *Thin Walled Struct.*, vol. 141, no. April, pp. 208–216, 2019.
- [5] A. I. Brasil, “Aço inoxidável: a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável.”
- [6] “Stainless steel market research report.” [Online]. Available: <https://www.beroeinc.com/category-intelligence/stainless-steel-market/>. [Accessed: 02-Sep-2019].
- [7] “História ICEL.” [Online]. Available: <https://www.icel.pt/pt/icel/historia/historia>. [Accessed: 8-Sep- 2019].
- [8] “Distrito exporta quase metade das cutelarias fabricadas em Portugal.” Available: <https://www.jornaldeleiria.pt/noticia/distrito-exporta-quase-metade-das-cutelarias-fabricadas-em-p-9157>. [Accessed: 8-Sep- 2019].
- [9] “The Discovery of Stainless Steel.” [Online]. Available: https://www.bssa.org.uk/about_stainless_steel.php?id=31. [Accessed: 15-Apr-2019].
- [10] “Stainless Steel.” [Online]. Available: <https://www.smr.at/58.html>. [Accessed: 02-Sep-2019].
- [11] “EN 10088-2 Chemical Composition Stainless Steel.” [Online]. Available: <https://tubingchina.com/EN10088-2-Chemical-Composition-stainless-steel.htm>. [Accessed: 05-Sep-2019].
- [12] U. Grand View Research, Inc., “Stainless Steel Market Analysis And Segment Forecasts To 2025,” 2017.
- [13] D. Peckner and I. M. Bernstein, *Handbook of Stainless Steels*. 1977.
- [14] R. Silva, “Efeito do envelhecimento em baixa temperatura nas propriedades de aços inoxidáveis lean duplex,” Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- [15] A. I. Brasil, “Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações.”
- [16] C. Rodrigues, “Qualidade do aço inoxidável martensítico do tipo AISI-420 utilizado na confecção de ferramentas cirúrgicas,” 2009.
- [17] M. T. Freire Vieira, “Analyse des processus développés au cours de

- transformations structurales dans l'acier rapide Z100WDCV060504022",
Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1983.
- [18] "SIMOLD 2083 Steel." [Online]. Available:
<https://steelselector.sij.si/steels/PK4N.html>. [Accessed: 04-Sep-2019].
- [19] J. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, 7th ed. 1940.
- [20] V. K. Bungardt, "Untersuchungen über der Aufbau des Systems Eisen-Chrom-Kohlenstoff," *Arch. Eisenhüttenwes.*, vol. 29(3), pp. 193–203, 1958.
- [21] C. Pinedo, "Tratamento térmico e superficial do aço inoxidável martensítico aisi 420 destinado a moldes para injeção de polímeros," pp. 281–292, 2004.
- [22] Y. Cao, F. Ernst, and G. M. Michal, "Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature," *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 4171–4181, 2003.
- [23] K. H. Lo, C. H. Shek, and J. K. L. Lai, "Recent developments in stainless steels," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 65, pp. 39–104, 2009.
- [24] H. U. Hong and S. W. Nam, "The occurrence of grain boundary serration and its effect on the M23C6 carbide characteristics in an AISI 316 stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 332, pp. 255–261, 2002.
- [25] H. U. Hong, B. S. Rho, and S. W. Nam, "Correlation of the M23C6 precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 318, pp. 285–292, 2001.
- [26] Y. Zhong Shen et al., "TEM investigations of MN nitride phases in a 9% chromium ferritic/martensitic steel with normalization conditions for nuclear reactors", *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, pp. 48-55, 2009.
- [27] K. J. Kim, H. U. Hong, K. S. Min, S. W. Nam, "Correlation between the carbide morphology and cavity nucleation in an austenitic stainless steels under creep-fatigue," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 387–389, pp. 531–535, 2004.
- [28] H. U. Hong and S. W. Nam, "Improvement of creep-fatigue life by the modification of carbide characteristics through grain boundary serration in an AISI 304 stainless steel," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, pp. 1535–1542, 2003.
- [29] K. J. Kim, J. Ginsztker, and S. W. Nam, "The role of carbon on the occurrence of grain boundary serration in an AISI 316 stainless steel during aging heat treatment," *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 1439–1443, 2005.

-
- [30] T. Sourmail, “Precipitation in Creep Resistant Austenitic Stainless Steels”, Materials Science and Technology,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 1–14, 2001.
- [31] V. G. Gavriľiuk, *High Nitrogen Steels*, ed. V. G. Gavriľjuk and H. Berns, Springer 1999.
- [32] Jindal Stainless, “400 series.” Catalogue Jindal
- [33] Uddeholm, “Uddeholm Premium Steel for Knives RETAIN YOUR EDGE,” 2017.