MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

ESTUDO COMPARATIVO DOS EFEITOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALÚRGICAS DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO DIN EN 1.4034.

Anderson Kramer Pelufa

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Carlos E. F. Kwietniewski

Porto Alegre 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Pelufa, Anderson Kramer ESTUDO COMPARATIVO DOS EFEITOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALÚRGICAS DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO DIN EN 1.4034. / Anderson Kramer Pelufa. -- 2023. 61 f. Orientador: Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski.
Coorientador: André Ronaldo Froehlich. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto Alegre, BR-RS, 2023.
1. tratamentos térmicos em aço inoxidável martensitico. 2. banho de sal . 3. forno continuo. 4. temperado e revenido. 5. subzero. I. Kwietniewski, Carlos Eduardo Fortis, orient. II. Froehlich, André Ronaldo, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dedico este trabalho a meu avô

Valdevino Alberto Perreira de Macedo (in memorian),

Pois ele sempre teve o sonho de ver o neto engenheiro formado.

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo auxílio, e pelo apoio para a concretização do meu sonho em tornar-me engenheiro, em especial aos meus filhos André Cizilião da Rocha Pelufa e Alice da Rocha Pelufa por terem me apoiado ao longo da faculdade inteira.

Ao meu tio Dr. Eng. Met. Marcio Levi Kramer de Macedo pela paciência e colaboração ao longo da minha vida acadêmica.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos E. F. Kwietniewski, pela orientação e auxílio na realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. André Ronaldo Froehlich, pela orientação, tempo e dedicação para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Afonso Reguly, do Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS, e a toda a família lamefiana que sempre me apoiou ao longo dessa caminhada, em especial os colegas do GAF, GEND e do GEM, que muito me auxiliaram nos ensaios.

À Mundial SA Produtos de Consumo – unidade Gravataí/RS – empresa na qual me disponibilizou a infraestrutura, tempo e colaboração na realização deste trabalho. Agradeço especialmente aos colegas Hamilton Vaz e o Eng. Lucas Mendonça pelo empenho e dedicação no auxílio a elaboração deste trabalho.

Finalmente, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, especialmente aos colegas que conheci e as amizades que criei ao longo de todos esses anos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
SÍMBOLOS GREGOS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Principal	2
1.1.1 Objetivos Específicos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aços Inoxidáveis	3
2.1.1 Propriedades dos Aços Inoxidáveis Martensíticos	6
2.1.2 Propriedades do Aço Inoxidável Martensítico DIN EM 1.4034	10
2.1.2.1 Aplicações	10
2.1.2.2 Composição Química	10
2.1.2.3 Propriedades Mecânicas	11
2.1.3 Tratamentos Térmicos dos Aços Inoxidáveis Martensíticos	11
2.1.3.1 Austenita Retida	13
2.1.3.2 Tratamento Subzero	14
2.1.3.3 Processo de Revenimento	15
2.1.3.4 Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação	16

	VI
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 Material	18
3.1.1 Análise de Composição Química	18
3.2 Tratamentos Térmicos	18
3.2.1 Têmpera em Banho de Sais	19
3.2.2 Têmpera em Forno Contínuo	19
3.2.3 Tratamento Subzero	20
3.2.4 Revenimento	20
3.3 Análise Microestrutural	21
3.3.1 Difração de Raio X	21
3.3.1.1 Parâmetros para Medição	22
3.4 Determinação das Propriedades Mecânicas	22
3.4.1 Ensaio de Dureza	22
3.4.2 Ensaio de Tração	23
3.5 Análise Fractográfica em Lupa de Baixo Aumento e MEV	25
4.0 RESULTADOS DAS ANÁLISES EXPERIMENTAIS	26
4.1 Análise de Composição Química	26
4.2 Análise Microestrutural	26
4.2.1 Difração de Raio X	31
4.3 Propriedades Mecânicas	33
4.3.1 Dureza	33
4.3.2 Ensaio de Tração	34
4.4 Análise Fractográfica	35
5.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	38
6.0 CONCLUSÕES	40

	VII
7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	41
8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42
9.0 APÊNDICES	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama de equilíbrio Fe-Cr. (Adaptado de CHIAVERINI, 2003)7
Figura 2	Valores de dureza de aços totalmente endurecidos em função dos teores de carbono. (Adaptado DAVIS, 1994)
Figura 3	Gráfico ilustrando a lupa austenítica. (Adaptado de KRAUSS, 1990)
Figura 4	Modificações do campo de estabilidade da austenita em função dos elementos carbono e nitrogênio. (Adaptado de ASM Handbook Stainless Steels 1999)
Figura 5	Diagrama pseudobinário Fe-C-13Cr. Adaptado de (ASM Handbook Stainless
	Steels 1999)9
Figura 6	Influência da temperatura de revenimento na dureza de um aço inoxidável
	martensítico AISI 420 (0,22%C). Adaptado de (WINSTON 2011)12
Figura 7	Gráfico apresentando o efeito da porcentagem de carbono para o aumento da porcentagem de austenita retida. (Adaptado de KRAUSS, 1990)
Figura 8	Gráfico apresentando o efeito da porcentagem de carbono para a diminuição das temperaturas Mi e Mf. (Adaptado de KRAUSS, 1990)14
Figura 9	Resistência ao desgaste em materiais com e sem o tratamento sub zero
Figura 10	Efeito do revenimento sobre as propriedades mecânicas do aço AISI 4340. (Adaptado de Colpaert, 2008)
Figura 11	Efeito da temperabilidade do aço em função da porcentagem do elemento quimico
Figura 12	Diagrama TTT para o aço inoxidável martensítico AISI 420. (Adaptado de Boniardi, Casaroli, 2014)

Figura 13	 (a) Chapas em bobina de aço DIN EN 1.4034 (largura 200 mm e espessura 2,20 mm); (b) Corte de tiras do aço (largura 200 mm e comprimento 500 mm), utilizadas na confecção dos CPs
Figura 14	(a) Forno resistivo para pré-aquecimento a esquerda, e banho de sais para aquecimento/austenitização a direita; (b) Banho de sais para o resfriamento19
Figura 15	Equipamento utilizado para o tratamento térmico em forno contínuo20
Figura 16	(a) Câmara de resfriamento subzero; (b) Detalhe do sistema de controle da válvula reguladora de pressão
Figura 17	Tanque de banho de sal para a realização do tratamento térmico de Revenimento
Figura 18	Máquina servo-hidráulica MTS 81023
Figura 19	Dimensões para CPs dos ensaios de tração23
Figura 20	CP confeccionado para ensaio de tração24
Figura 21	Extensômetro utilizado para a medição do alongamento (δ)24
Figura 22	Lupa da marca olympus25
Figura 23	Microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Shimadzu SSX-55025
Figura 24	Microestrutura do material na condição de CR composta por carbonetos esferoidizados numa matriz ferrítica (esferoidita)
Figura 25	Microestrutura do material na condição BS-T composta por martensita e carbonetos
Figura 26	Microestrutura do material na condição BS-S composta por martensita e carbonetos
Figura 27	Microestrutura do material na condição BS-R composta por martensita revenida e carbonetos
Figura 28	Microestrutura do material na condição FC-T composta por martensita e carbonetos
Figura 29	Microestrutura do material na condição FC-S composta por martensita e carbonetos

Figura 30	a 30 Microestrutura do material na condição FC-R composta por martensita revenid					
	e carbonetos					
Figura 31	Micrografias em MEV dos materiais nas condição BS-R e FC-R, para comparação da quantidade e tamanho de carbonetos					
Figura 32	Difractograma das amostras temperadas e revenidas do grupo BS-R, identificando as fases alfa e gama					
Figura 33	Difractograma das amostras temperadas e revenidas do grupo FC-R, identificando as fases alfa e gama					
Figura 34	Valores médios de dureza média para as diferentes condições de tratamento térmico					
Figura 35	Seção da fratura Retangular					
Figura 36	Macrografia em lupa mostrando a fratura da amostra tratada termicamente em banho de sais					
Figura 37	Macrografia em lupa mostrando a fratura da amostra tratada termicamente em forno contínuo					
Figura 38	Imagem em MEV de uma superfície de fratura típica de amostras tratadas em banho de sais					
Figura 39	Imagem em MEV de uma superfície de fratura típica das amostras tratadas em forno contínuo					

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Especificações, composições, propriedades de tração e aplicações típicas para aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos, martensíticos e endurecíveis por precipitação. (adaptado de CALLISTER, 2012)								
Tabela 2	Composição química de alguns aços inoxidáveis martensíticos6								
Tabela 3	Normas equivalentes ao aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034 (X46Cr13) 								
Tabela 4	Composição química do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034 (% em massa)								
Tabela 5	Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034								
Tabela 6	Procedimento realizado para a Têmpera em banho de Sais do material								
Tabela 7	Composição química do material (% em massa)26								
Tabela 8	Resultados dos ensaios de dureza realizados								
Tabela 9	Valores médios de tensão de escoamento, resistência à tração e alongamento para as condições CR, BS-R e FC-R								

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AISI American Iron and Steel Institute
- ASTM American Society for Testing and Materials
- BS Banho de Sais
- CP Corpo de Prova
- CR Condição de Recebimento
- DIN Deutsches Institut für Normung
- EN European Norm
- FC Forno Continuo
- GAF Grupo de Análise de Falhas
- GEND Grupo de Ensaios Não Destrutivos
- GEM Grupo de Ensaios Mecânicos
- HB Hardness Brinell (Dureza Brinell)
- HRC Hardness Rockwell C (Dureza Rockwell C)
- ISO International Organization for Standardization
- LAMEF Laboratório de Metalurgia Física
- PH Precipitation Hardening
- SZ Subzero
- TTT Tempo-Temperatura-Transformação
- UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul

LISTA DE SÍMBOLOS

A_0	Área inicial	[mm ²]
Ε	Módulo de Elasticidade	[MPa]
F	Força	[N]
l_0	Comprimento inicial	[mm]
$M_{\rm F}$	Final de formação da martensita	[°C]
MI	Início de formação da martensita	[°C]
R _e	Tensão de escoamento	[MPa]
R _m	Tensão máxima de resistência	[MPa]
t	Tempo	[s]
Pm	Percentual em massa	[%]
μm	Unidade de medida	[mícrons]

SÍMBOLOS GREGOS

Δl	Deformação absoluta em comprimento	[mm]
δ	Alongamento	[mm]
3	Deformação relativa	[%]
σ	Tensão de engenharia	[MPa]

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a influência do processo de tratamento térmico em forno contínuo e em banho de sais nas propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034, material este utilizado para fins de cutelaria.

Como a exigência cuteleira é por um ótimo fio, excelente maleabilidade e ótima resistência ao desgaste, uma maior dureza proporciona um fio mais eficiente e uma maior resistência ao desgaste, sendo que um material mais tenaz permite uma faca mais flexível.

Foram utilizadas, para fins de comparação, amostras do material na sua condição de recebimento (CR), temperado, após tratamento subzero e na sua condição final, isto é, temperado, feito o tratamento subzero e revenido.

Os ensaios realizados foram análise química, análise microestrutural, dureza, tração, microscopia eletrônica de varredura, análise fractográfica e difração de raios X.

Os resultados obtidos a partir das análises microestruturais e demais ensaios indicaram que os diferentes tratamentos térmicos produziram ganhos significativos nas propriedades finais do material. Porém, o tratamento térmico na amostra temperada em banho de sais garantiu um melhor desempenho mecânico.

Palavras-chave: aço inoxidável martensítico, tratamento térmico, tempera, subzero, revenimento, microestrutura e propriedades mecânicas.

ABSTRACT

This work aimed to study the influence of the heat treatment process in a continuous oven and in a salt bath on the mechanical and metallurgical properties of martensitic stainless steel DIN EN 1.4034, a material used for cutlery purposes.

As the cutlery requirement is for an excellent edge, excellent malleability and excellent resistance to wear, a greater hardness provides a more efficient edge and greater resistance to wear, and a more tenacious material allows for a more flexible knife.

For comparison purposes, samples of the material were used in its receiving condition (CR), tempered, after subzero treatment and in its final condition, that is, quenched, after subzero treatment and tempering.

The tests carried out were chemical analysis, microstructural analysis, hardness, traction, scanning electron microscopy, fractographic analysis and X-ray diffraction.

The results obtained from the microstructural analyzes and other tests indicated that the different thermal treatments produced significant gains in the final properties of the material. However, the thermal treatment of the tempered sample in a salt bath ensured a better mechanical performance.

Keywords: martensitic stainless steel, heat treatment, quenching, subzero, tempering, microstructure and mechanical properties.

1 INTRODUÇÃO

A descoberta dos aços inoxidáveis remonta a um período logo após a virada deste século, quando franceses, alemães, ingleses e, posteriormente, metalúrgicos americanos começaram a publicar os resultados de seus estudos sobre ligas ferrosas contendo cromo e baixo teor de carbono. Entre 1904 e 1909, os metalúrgicos franceses Leon B. Guillet e Albert M. Portevin publicaram uma série de estudos sobre a estrutura e propriedades um aço inoxidavel martensítico com 13% Cr e um aço inoxidável ferrítico com 17% Cr contendo de 0,12 a 1,0% C. Em 1909, Guillet e o metalúrgico alemão W. Giesen publicaram estudos sobre ligas ferro-cromo-níquel. Esses primeiros estudos abrangeram, portanto, todos os aços inoxidáveis classificados por estrutura, ou seja, os aços inoxidáveis matertensítos, ferríticos e auteníticos.

Em 1908, na Alemanha, Philipp Monnartl estudou o papel do carbono sobre a resistência à corrosão de aços ferro-cromo. Sua pesquisa revelou que a resistência a corrosão/oxidação, ou seja "inox" (inoxydablr em francês ou rostfei em alemão) desses materiais foi função do fenômeno da passividade.

A utilidade industrial dos aços inoxidáveis se tornou evidente entre 1910 e 1915, sendo impulsionada pelo trabalho de Harry Brearley na Inglaterra (aços inoxidáveis martensíticos), Frederick Becket e Christian Dantsizen nos Estados Unidos (aços inoxidáveis ferríticos), e Eduard Maurer e Benno Strauss na Alemanha (aços inoxidáveis austeníticos).

Pesquisas subseqüentes sobre as composições, propriedades e estruturas e tratamento térmico de aços inoxidáveis e o papel dos elementos de liga levaram ao desenvolvimento de aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação na década de 1940 pelo Corporação de Aço dos Estados Unidos.

Os aços inoxidáveis martensíticos são tratados termicamente. O carbono está em uma determinada concentração que permite a transformação de ferrita em austenita em altas temperaturas e durante o resfriamento a austenita se transforma em martensita, que é muito dura e frágil. O tratamento térmico de têmpera faz com que a dureza do material aumente, garantindo assim um excelente ganho de resistência ao desgaste.

O aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034 (similar à liga AISI 420), por conta de sua resistência ao desgaste e tenacidade, bem como boa resistência à corrosão, tem sido utilizado amplamente na produção cuteleira, como facas profissionais, de caça, facas táticas e canivetes

de bolso. Outras aplicações para o uso deste material são a fabricação de lâminas de patinação no gelo, eixos, turbinas a gás e brocas para perfuração de gelo, entre outras aplicações.

Os tratamentos térmicos foram efetuados com a finalidade de se obter a condição que acarrete em um material para a aplicação cuteleira com as melhores propriedades mecânicas.

1.1 <u>Objetivo Principal</u>

O objetivo principal do trabalho é o estudo comparativo dos tratamentos térmicos de têmpera em banho de sais e em forno contínuo com atmosfera controlada, com relação às propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034.

1.1.1 Objetivos Específicos

Como objetivo específico, este trabalho busca avaliar, através de análise microestrutural, dureza, difração de raios X, ensaios de tração, microscopia eletrônica de varredura e análise fractográfica, qual dos dois tratamentos térmicos garante a melhor combinação de dureza e tenacidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão em diversos ambientes, especialmente na atmosfera ambiente. Seu elemento de liga predominante é o cromo (Cr), sendo necessária uma concentração de pelo menos 11% Cr (em massa). A resistência à corrosão também pode ser melhorada pela adição de níquel (Ni) e molibdênio (Mo) (CALLISTER, 2012).

As composições mais comuns de aços inoxidáveis (por exemplo, 12% Cr, 18% Cr + 8% Ni, etc.) foram desenvolvidas, acidentalmente, no começo do século XX. Novas composições vêm sendo desenvolvidas desde então, de forma sistemática e científica. Como a microestrutura destes aços tem efeito dominante sobre as propriedades, eles são classificados com base na microestrutura a temperatura ambiente. Os efeitos dos diversos elementos de liga sobre a microestrutura dos aços inoxidáveis podem ser apreciados a partir dos diagramas de equilíbrio de fases, embora grande parte dos aços inoxidáveis seja empregada em condições microestruturais fora do equilíbrio termodinâmico (COLPAERT, 2008).

Os aços inoxidáveis são normalmente agrupados em cinco categorias:

Martensíticos: São ligas de ferro e cromo (11-18%) com teor de carbono, em geral, acima de cerca de 0,1%. A liga de aço AISI 410 é o mais comum. A composição química destes materiais intercepta o campo austenítico no diagrama de fases, sendo, portanto, endurecíveis por tratamento térmico de têmpera. São magnéticos (COLPAERT, 2008).

Ferríticos: São ligas de ferro e cromo essencialmente ferríticas a todas as temperaturas, e que não endurecem por tratamento térmico de têmpera. Normalmente, têm teores de cromo mais elevados do que os aços martensíticos e têm, naturalmente, menores teores de carbono (COLPAERT, 2008). Os aços inoxidáveis ferríticos possuem de 14% a 27% de cromo e outros elementos de liga em teor variável. As ligas mais usadas têm o teor de cromo na faixa 17% a 26% e, neste caso, são totalmente ferríticas até a sua temperatura de fusão. Essa característica é relacionada diretamente à presença e à quantidade de cromo, que é classificado como um elemento alfagêneo, estabilizando, portanto, a ferrita (CHIAVERINI, 2003).

Austeníticos: São considerados os mais comuns entre os aços inoxidáveis e possuem, como características gerais, alta resistência à corrosão, elevada tenacidade e boa soldabilidade

(COLPAERT, 2008). Sua denominação está associada basicamente à presença de teores relativamente elevados do elemento químico níquel, classificado como um elemento gamagâneo (CHIAVERINI, 2003), levando assim à estabilidade para todas as temperaturas da fase austenítica desde a temperatura ambiente até a fusão.

São ligas a base de ferro, cromo (16-30%) e níquel (8-35%) predominantemente austeníticas após tratamento térmico comercial. São, em geral, não-magnéticas (COLPAERT, 2008). Os mais conhecidos e populares são os da série 18-8 em que os teores nominais de cromo e níquel são 18% e 8%, respectivamente (CHIAVERINI, 2003).

Ferrítico-austeníticos (dúplex): Os aços inoxidáveis dúplex possuem microestrutura que consiste em frações aproximadamente iguais das fases ferrítica e austenítica, sendo produzidos com composições balanceadas de ferro, cromo (18-27%), níquel (4-7%), molibdênio (1-4%) e outros elementos, especialmente nitrogênio (COLPAERT, 2008). Nestes materiais, observa-se uma combinação considerada atraente de propriedades, tais como: elevada resistência mecânica, boa tenacidade e alta resistência à corrosão em diversos meios. Essa estrutura bifásica é determinada, sobretudo, pela combinação dos teores de ferro, cromo e níquel sendo ainda influenciada pela presença de molibdênio e nitrogênio, (CHIAVERINI, 2005). Os elementos cromo, níquel e molibdênio aumentam a resistência à corrosão e o nitrogênio tem efeito favorável sobre a resistência mecânica do material (COLPAERT, 2008).

Endurecíveis por precipitação: Os aços endurecíveis por precipitação, indicados pela sigla PH (precipitation hardening), foram desenvolvidos logo após a Segunda Guerra Mundial, com o objetivo de se combinar alta resistência mecânica com tenacidade otimizada, através dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. São ligas consideradas como alternativas para os aços inoxidáveis austeníticos, onde se deseja combinar resistência à corrosão, maleabilidade e altos valores de propriedades estáticas e dinâmicas. Esses aços são divididos em três classes: martensíticos, semi-austeníticos e austeníticos, em função da microestrutura após o tratamento térmico de solubilização. Apesar do seu elevado custo, sua utilização vem aumentando, principalmente na indústria aeronáutica (CHIAVERINI, 2003).

A Tabela 1 apresenta alguns aços inoxidáveis de importância comercial, indicando inclusive a composição química, propriedades de tração e aplicações típicas (CALLISTER, 2012).

Tabela 1Especificações, composições, propriedades de tração e aplicações típicas paraaços inoxidáveis austeníticos, ferríticos, martensíticos e endurecíveis por precipitação.

Propriedades Mecânicas									
Número AISI / ABNT	Número UNS	Composição (Pm*)	Condição	Limite de Resistência à Tração - R _m [MPa]	Limite de Escoamento - R _e [MPa]	Ductilidade - ε [%AL em 50 mm]	Aplicações Típicas		
Ferríticos									
409	S40900	0,08 C, 11,0 Cr, 1,0 Mn, 0,50 Ni, 0,75 Ti	Recozido	380	205	20	Componentes de exaustão automotivos, tanques para pulverizadores agrícolas		
446	S44600	0,20 C, 25 Cr, 1,5 Mn	Recozido	515	275	20	Válvulas (para alta temperatura), câmaras de combustão		
				Austenítico)\$				
304	S30400	0,80 C, 19 Cr, 9 Ni, 2,0 Mn	Recozido	515	205	40	Equipamentos para processamentos químicos, vasos criogênicos		
316L	S31603	0,03 C, 17 Cr, 12 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn	Recozido	485	170	40	Construções com solda		
				Martensític	os				
410	S41000	0,15 C, 12,5 Cr, 1,0 Mn	Recozido T & R	485 825	275 620	20 12	Canos de rifles, cutelaria, peças de motores de jatos		
440A	S44002	0,70 C, 17 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn	Recozido T & R	725 1790	415 1650	20 5	Cutelaria, mancais, instrumentos cirúrgicos		
			Endu	ırecível por Pr	ecipitação				
17-7 PH	S11700	0,09 C, 17 Cr, 7 Ni, 1,0 Al, 1,0 Mn	Endurecido por precipitação	1450	1310	1-6	Molas, facas, vasos de pressão		

* o restante da composição é constituído por ferro (Fe).

Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2012.

2.1.1 Propriedades dos Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser considerados equivalentes aos aços para têmpera e revenimento (aços ao carbono ou ligados), com a diferença principal no alto teor de cromo (SILVA;MEI, 2010).

Estes aços são essencialmente ligas de cromo e carbono que possuem microestrutura martensítica na condição endurecida. Eles são ferromagnéticos, endurecíveis por tratamentos térmicos, e geralmente resistentes à corrosão apenas em ambientes relativamente "suaves". O conteúdo de cromo é geralmente na faixa de 10,5 a 18%, e o carbono pode exceder 1,2%. O cromo e os teores de carbono são equilibrados para garantir uma estrutura martensítica após o endurecimento. Carbonetos em excesso podem estar presentes para aumentar a resistência ao desgaste ou manter arestas de corte, como no caso de lâminas de facas. Elementos como nióbio, silício, tungstênio e vanádio podem ser adicionados para modificar as propriedades após o endurecimento. Pequenas quantidades de níquel podem ser adicionadas para melhorar a resistência à corrosão em alguns meios e para melhorar a dureza. O enxofre ou selênio são adicionados a algumas classes para melhorar a usinabilidade (DAVIS,1994).

A Tabela 2 apresenta a composição química de alguns aços inoxidáveis martensíticos de acordo com os requisitos da norma AISI (American Iron and Steel Institute), bem como dois materiais com denominação comercial.

	UNS			Compos	ição (%	6 em peso)		
Tipo	No.	С	Cr	Mn	Si	Ni	Outros	
403	S40300	0.15	11.5-13.0	1.00	0.50		•	
410	S41000	0.15	11.5-13.5	1.00	1.00	-	-	
410NiMo	S41500	0.05	11.5-14.0	0.50-1.00	0.60	3.5-5.5	0.50-1.00Mo	
414	S41400	0.15	11.5-13.5	1.00	1.00	1.25-2.50	-	
416	S41600	0.15	12.0-14.0	1.25	1.00		0.15 S min., 0.6 Mo	
420	S42000	0.15 min	12.0-14.0	1.00	1.00			
422	S42200	0.20-0.25	11.5-13.5	1.00	0.75	0.5-1.0	0.75-1.25 Mo, 0.75-1.2 W, 0.15-0.3 V	
431	S43100	0.20	15.0-17.0	1.00	1.00	1.25-2.50		
440A	S44002	0.60-0.75	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo	
440B	S44003	0.75-0.95	16.0-18.0	1.00	1.00		0.75 Mo	
440C	S44004	0.95-1.20	16.0-18.0	1.00	1.00		0.75 Mo	
CA-15	•	0.15	11.5-14.0	1.00	1.50	1.00	0.50 Mo	
CA-6NM	4	0.06	11.5-14.0	1.00	1.00	3.5-4.5	0.40-1.0Mo	

Tabela 2Composição química de alguns aços inoxidáveis martensíticos.

Fonte: Adaptado de DAVIS,1994.

A Figura 1 apresenta o diagrama de equilíbrio ferro-cromo (Fe-Cr), onde é possível observar a influência destes dois elementos químicos na estabilidade das diversas fases presentes no material.



Figura 1 Diagrama de equilíbrio Fe-Cr. Fonte: Adaptado de CHIAVERINI, 2003.

Na temperatura ambiente, a microestrutura de equilíbrio desses aços é uma mistura de ferrita e carbonetos. Os aços martensíticos são austenitizados a temperaturas relativamente elevadas (925-1080°C), de modo a dissolver completamente os carbonetos para obter austenita uniforme. O controle do tamanho de grão austenítico é importante para garantir a tenacidade (SILVA; MEI, 2010). Estes aços têm uma tendência muito alta para se transformar em martensita durante o resfriamento a partir de temperaturas nas quais a austenita é a fase estável.

Nestes aços a formação de martensita ocorre mesmo para reduzidas taxas de resfriamento pois o elevado teor de cromo aumenta consideravemente a temperabilidade destes aços. O teor de carbono determina quase inteiramente a dureza da martensita (ver Figura 2) (DAVIS, 1994).



Figura 2 Valores de dureza de aços totalmente endurecidos em função dos teores de carbono. Fonte: Adaptado de DAVIS, 1994.

O tratamento térmico de têmpera se torna viável através de um balanço do teor de cromo, de forma a garantir o mínimo necessário para a liga ser inoxidável e, ao mesmo tempo, possase alcançar a austenitização completa no aquecimento dentro da lupa austenítica (área do diagrama onde a microestrutura do material é austenítica).

A lupa austenítica do sistema Fe-Cr é expandida pelo carbono e nitrogênio (ver Figura 3), porque estes são de fato elementos estabilizadores da Austenita. Assim, maiores teores de carbono e nitrogênio tornam possível mais altas concentrações de cromo (ver Figura 4) nos aços inoxidáveis martensíticos (KWIETNIEWSKI, 2014).



Figura 3 Gráfico ilustrando a lupa austenítica. Fonte: (Adaptado de KRAUSS, 1990).



Figura 4 Modificações do campo de estabilidade da austenita em função dos elementos carbono e nitrogênio.

Fonte: Adaptado de (ASM Handbook Stainless Steels 1999)

Desde modo, para descrever o equilíbrio de fases dos aços inoxidáveis martensíticos, o digrama ternário Fe-Cr-C é o mais apropriado. A Figura 5 apresenta uma seção pseudobinária do sistema ternário com uma porcentagem fixa de 13% de cromo, onde se pode observar com mais precisão as transformações que ocorrem durante o aquecimento e resfriamento desses aços sob condições de equilíbrio.



Figura 5 Diagrama pseudobinário Fe-C-13Cr. Adaptado de (ASM Handbook Stainless Steels 1999).

Pode-se observar que a adição de carbono no sistema Fe-Cr, além de aumentar o campo de estabilidade da austenita, também promove a formação de carbonetos de liga complexos dos tipos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 (identificados, respectivamente, como C1 e C2), onde o M representa elementos como Fe, Cr, W ou Mo. (LIPPOLD e DAMIAN, K.J 2005). É importante observar que o carboneto M_7C_3 , na temperatura de austenitização, forma-se apenas para aços que possuem teor de carbono superior a 0,3%.

2.1.2 Propriedades do Aço Inoxidável Martensítico DIN EN 1.4034

A Tabela 3 apresenta as normas equivalentes ao aço DIN EN 1.4034 (X46Cr13).

Tabela 3Normas equivalentes ao aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034(X46Cr13).

União Europeia		US	US ISO		SO	China		Japão	
Padrão	Nome (Núm. Material)	Padrão	Grau (UNS)	Padrão	Grau (ISO)	Padrão	Grau (UNS)	Padrão	Grau
EN 10088-2 EN 10088-3	X46Cf13 (1.4034)	AISI; ASTM A240/ A240M; ASTM A276/ A276M; ASTM A959	420 (UNS S42000)	ISO 15510	X46Cr 13 (4034 - 420-00- I)	GB/T 1220 GB/T 3280	3Cr13 30Cr13 (\$42030)	JIS D4303; JIS D4304; JIS G4305	SUS420 (SUS420J2)

Fonte: The World Material (2021).

2.1.2.1 Aplicações

O aço inoxidável martensítico DIN EM 1.4034 é empregado em cutelaria, instrumentos cirúrgicos, eixos de bombas, válvulas, peças de motores a jato, mancais de esferas entre outras aplicações, devido a sua alta dureza e razoável tenacidade que adquirem após o tratamento térmico. (CHIAVERINI, 2003).

2.1.2.2 Composição Química

A Tabela 4 apresenta a composição química padrão do aço DIN EN 1.4034 (X46Cr13), conforme as normas EN 10088-2 e EN 10088-3.

Tabela 4Composição química do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034 (% emmassa).

С	Si	Mn	Р	S	Cr
0,43 - 0,50	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,015	12,5 - 14,5

Fonte: The World Material (2021).

2.1.2.3 Propriedades Mecânicas

As informações técnicas acerca das propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034 são apresentadas na Tabela 5.

Condição	Tensão de escoamento R _e (MPa)	Tensão máxima de resistência R _m (MPa)	Deformação relativa ε (%)	Módulo de Elasticidade E (GPa)	Dureza
Recozido	-	≤ 700	-	-	Máximo 94,3 HRB
Temperado e Revenido	≤1572	≤1951	2,20	217	55 HRC

Tabela 5Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034.

Fonte: adaptado de Sandvik 12C27M (2020) e Manfrin (2020).

2.1.3 <u>Tratamentos Térmicos dos Aços Inoxidáveis Martensíticos</u>

Os tratamentos térmicos aplicados nos aços inoxidáveis martensíticos são similares aos utilizados nos aços ao carbono martensíticos convencionais, sendo estes endurecidos por têmpera, sendo então revenidos para a otimização das propriedades mecânicas. O processo de têmpera consiste no aquecimento da liga até o campo austenítico seguido de um resfriamento rápido (velocidade acima da velocidade crítica) até a temperatura ambiente, de modo a possibilitar a transformação martensítica. Devido a grande quantidade de cromo presente nestes aços, o que reduz a temperatura de transformação martensítica e produz elevadíssima temperabilidade, estes podem ser resfriados em óleo ou até mesmo ao ar (KRAUSS 1990).

O ganho de resistência mecânica pelo tratamento de têmpera é diretamente dependente da quantidade de carbono presente na liga. Aumentando o teor de carbono, aumenta-se também a resistência mecânica do material. Porém, observa-se uma queda mais acentuada da ductilidade e da tenacidade. Como visto anteriormente, para o caso do aço DIN EN 1.4034, o tratamento térmico de têmpera também se faz necessário para dissolver parte dos carbonetos presentes na microestrutura do material. Com esta dissolução parcial, tem-se um maior teor de cromo e carbono em solução sólida, proporcionando assim um aumento da resistência mecânica e da resistência à corrosão do material (ASM Handbook Stainless Steels 1999).

Desse modo, a temperatura de austenitização deve ser selecionada de maneira que não seja tão baixa, pois não promoveria a completa dissolução dos carbonetos, mas também não tão alta, a fim de evitar a formação de ferrita delta e o crescimento acentuado dos grãos austeníticos. Em especial para o aço inoxidáveis martensíticos DIN EN 1.4034, essa faixa de temperatura fica entre 980 e 1080 ⁰C (ASM Handbook Stainless Steels 1999).

Após a realização do tratamento de têmpera, as tensões residuais presentes no material são tão altas e a ductilidade e a tenacidade tão baixas que inviabilizam o seu uso na maioria das aplicações. Em função disso, é realizado o tratamento térmico de revenimento, tratamento o qual se deseja um balanço de dureza (resistência) e tenacidade (KRAUSS 1990).

O efeito que a temperatura de revenimento exerce sobre as propriedades mecânicas destes aços pode ser vista na Figura 6.



Figura 6 Influência da temperatura de revenimento na dureza de um aço inoxidável martensítico AISI 420 (0,22%C). Adaptado de (WINSTON 2011).

Pode-se notar ainda que ao se aplicar o revenido próximo a 400 0 C ocorre um leve aumento da tensão de escoamento. Esse fenômeno, conhecido como endurecimento secundário, é apontado como sendo devido à precipitação de finos carbonetos de liga do tipo M₂₃C₆ na matriz martensítica. Conforme se continua a aumentar a temperatura de revenimento, a resistência mecânica desses aços volta a diminuir devido ao processo de coalescimento destes mesmos carbonetos (LIM, LAI e MA 1993).

Ainda com relação à Figura 6, observa-se que, quando o aço da classe AISI 420 sofre revenimento na faixa de temperatura de 450 a 560 °C, ocorre uma certa redução de tenacidade

como consequência do fenômeno de fragilização conhecido como fragilização da martensita revenida (ASM Handbook Stainless Steels 1999).

Os elementos de liga têm grande importância para o tratamento térmico, não só retardam o amolecimento, mas também formam finos carbonetos de liga que produzem um aumento de dureza a altas temperaturas (endurecimento secundário).

2.1.3.1 Austenita Retida

O tratamento térmico de têmpera e o posterior revenimento dos Aços Inoxidáveis Martensíticos tem como objetivo a melhor combinação entre resistência mecânica, resistência à corrosão, ductilidade e tenacidade do material. No entanto, a presença de austenita retida na microestrutura do material pode alterar significativamente as propriedades mecânicas dos aços (NAKAGAWA; MIYAZAKI, 1999). A austenita retida pode ter importante efeito na resistência à fadiga. Durante o emprego destas peças, a austenita retida pode sofrer transformação martensítica induzida por deformação e causar distorção ou trincas (COLPAERT, 2008).

À medida que se aumenta o teor de carbono dos aços, as temperaturas M_I e M_F diminuem, aumentando assim a quantidade de austenita retida, conforme mostra a Figura 7 (COLPAERT, 2008). A temperatura final de transformação (Mf) é também uma função da quantidade de carbono. Esta temperatura cai abaixo da T ambiente em ligas contendo mais do que aproximadamente 0,3%C, o que produz quantidade apreciáveis de austenita retida com o aumento da % de C (KWIETNIEWSKI, 2014).



Figura 7 Gráfico apresentando o efeito da % de carbono para o aumento da porcentagem de austenita retida. Fonte: (KRAUSS, 1990).

À temperatura ambiente, após a têmpera, pode-se ter uma certa quantidade de austenita retida, pois não foi alcançada a temperatura M_F (final de formação da martensita). A transformação da austenita retida em martensita é realizada, entre outros procedimentos, através do tratamento subzero, isto é, o resfriamento para temperaturas abaixo de 0°C.

Entre os fenômenos conhecidos os quais podem explicar a presença da austenita retida no material, sabe-se que a adição de elementos de liga gamagênios, principalmente o carbono, estabilizam a austenita, aumentando a energia necessária para o cisaishamento e formação da martensita. Tal fato provoca uma diminuição no valor da M_I e, consequentemente, da M_F, conforme apresentado na Figura 8.



Figura 8 Gráfico apresentando o efeito da % de carbono para a diminuição das temperaturas Mi e Mf. Fonte: (KRAUSS, 1990).

A temperatura de austenitização ao qual o material é submetido também tem influência, de modo que quanto maior esta temperatura, maior a probabilidade de ocorrer o aumento do tamanho do grão e maior a dissolução de carbono e elementos de liga na rede, reduzindo a M_I. Outros elementos de liga que promovem a estabilização da austenita são Co, Cu, Mn, Ni e N (KRAUSS, 1990).

Além da sua metaestabilidade, a austenita retida possui menor dureza quando comparada à martensita, interferindo diretamente na aplicação da peça e prejudicando o seu desempenho.

2.1.3.2 Tratamento Subzero

O tratamento subzero é um dos métodos mais empregados para a transformação da austenita retida (HUANG, 2003). Este tratamento minimiza o teor de austenita retida através do resfriamento da peça em direção à M_F , promovendo assim um aumento de dureza do material como consequência da elevação do percentual de martensita na estrutura (JUSTE, ALMEIDA, ANTÔNIO DE PAULA, 1986).

Segundo Kamody (1998), não apenas a austenita retida é transformada em martensita, mas ocorre também a alteração da morfologia da martensita de tetragonal para octaédrica. Ao revenir esta martensita, ocorrerá a precipitação de finos carbonetos ($0,1 - 5,0 \mu m$), com distribuição homogênea, produzindo maior resistência e tenacidade na matriz, elevando desta forma a resistência ao desgaste (YUN, XIAOPING, HONGSHEN, 1998).

A resistência ao desgaste aumenta muito após o tratamento subzero, como pode ser visto na Figura 9. Dependendo do aço, consegue-se um incremento de 2 a 5 vezes da sua resistência ao desgaste.



Figura 9 Resistência ao desgaste em materiais com e sem o tratamento subzero.

2.1.3.3 Processo de Revenimento

A microestrutura martensítica tem, em geral, um nível de tensões residuais excessivo e ductilidade e tenacidade muito baixas para permitir seu emprego diretamente (COLPAERT, 2008). É necessária a realização do revenimento, o qual produz alterações microestruturais que reduzem a dureza e resistência mecânica, garantindo um mínimo de tenacidade ao material para uma aplicação segura.

O tratamento térmico de revenimento consiste em um aquecimento do material em temperaturas inferiores à temperatura crítica (tratamento subcrítico), aumentando assim a sua ductilidade e a tenacidade, através da conversão da martensita numa estrutura de finos carbonetos precipitados em uma matriz ferrítica (KRAUSS, 1990). Após o aquecimento do material, este deve permanecer na temperatura estabelecida por um determinado período de tempo, sendo após resfriado ao ar.

A martensita é um constituinte metaestável. O aquecimento, mesmo abaixo da zona crítica, favorece a transformação em fases mais próximas do equilíbrio. A Figura 10 apresenta as alterações de propriedades mecânicas que ocorrem no revenimento de aços. O comportamento geral é a redução da dureza e da resistência mecânica e aumento da ductilidade.



Figura 10 Efeito do revenimento sobre as propriedades mecânicas do aço AISI 4340. Fonte: Adaptado de Colpaert (2008).

2.1.3.4 Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação

Os elementos de liga C, Mo, Mn, Cr, Si e Ni têm efeito acentuado sobre a temperabilidade dos aços, como se vê na Figura 11, em que ΔD é o aumento do diâmetro temperável. O carbono é um dos elementos químicos que tem o maior poder de aumentar a temperabilidade dos aços, sendo também o mais econômico. Infelizmente, o aumento do teor de carbono causa uma diminuição acentuada de tenacidade. Aços de mais alto teor de carbono temperados são muito duros, mas também muito frágeis. O elemento de liga mais efetivo para aumentar a temperabilidade dos aços é o Mo, sendo, contudo, muito caro.



Figura 11 Efeito da temperabilidade do aço em função da porcentagem do elemento químico.

Aumentar a temperabilidade de um aço equivale a deslocar a curva TTT para a direita, permitindo que sejam resfriados com menores velocidades, diminuindo a distorção e propensão ao trincamento durante a têmpera. Os diagramas TTT, ou diagramas Tempo-Temperatura-Transformação, são formados por curvas as quais apresentam o início e término de transformações microestruturais dos aços e ferros fundidos, originadas a partir de tratamentos térmicos.

Na Figura 12, pode-se observar o diagrama TTT para o aço inoxidável martensítico AISI 420, similar ao aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034, material tratado no presente trabalho.



Figura 12 Diagrama TTT para o aço inoxidável martensítico AISI 420. Fonte: Adaptado de Boniardi, Casaroli (2014).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental consistiu na realização dos tratamentos térmicos de têmpera em forno contínuo e em banho de sais, bem como tratamento subzero e revenimento. Posteriormente, foram realizados alguns ensaios para a caracterização mecânico-metalúrgica do material, tais como análise de composição química e microestrutural e ensaios de dureza e tração.

3.1 <u>Material</u>

O material utilizado neste trabalho foi o Aço Inoxidável Martensítico correspondente à norma DIN EN 1.4034, doado por uma empresa do setor de Cutelaria do município de Gravataí/RS – Brasil.

Os corpos de prova (CP) utilizados nos experimentos foram produzidos a partir de amostras fornecidas em tiras, provenientes de uma bobina do material, conforme mostra a Figura 13.



Figura 13 (A) Chapas em bobina de aço DIN EN 1.4034 (largura 200 mm e espessura 2,20 mm); (B) Corte de tiras do aço (largura de 200 mm e comprimento de 500 mm), utilizadas na preparação dos CPs.

3.1.1 Análise de Composição Química

A análise da composição química do material foi realizada por espectrometria de emissão óptica no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da UFRGS. Os resultados são obtidos em percentual (%) em massa para cada elemento químico.

3.2 Tratamentos Térmicos

O material (CPs) foi submetido aos tratamentos térmicos de têmpera em forno contínuo e em banho de sais, sendo em seguida realizados os tratamentos subzero e revenimento. Foram utilizados os mesmos parâmetros de têmpera para todos os CPs. Os tratamentos térmicos foram realizados em uma empresa do setor de Cutelaria do município de Gravataí/RS – Brasil

3.2.1 Têmpera em Banho de Sais

Os CPs foram pré-aquecidos em forno resistivo, sendo posteriormente aquecidos à temperatura de austenitização em forno de banho de sais, resfriados para a têmpera também em forno de banho de sais e, posteriormente, ao ar, conforme as orientações do fornecedor do material. A Figura 14 mostra os equipamentos utilizados, enquanto a Tabela 6 apresenta o procedimento realizado, o qual foi aplicado em todos os CPs (exceto os CPs na condição de recebimento – CR).



Figura 14 (A) Forno resistivo para o pré-aquecimento à esquerda e banho de sais para aquecimento/austenitização à direita; (B) Banho de sais para o resfriamento.

Tabela 6Procedimento realizado para a Têmpera em banho de Sais do material.

Etapa	Temperatura	Tempo	Meio
Pré-Aquecimento	400°C	30 minutos	Forno Resistivo
Aquecimento (austenitização)	1.080°C	10 minutos	Banho de Sais
Resfriamento 1	160°C	5 minutos	Banho de Sais
Resfriamento 2	~ 25°C (temperatura ambiente)	~15 minutos	Ao ar

3.2.2 Têmpera em Forno Contínuo

Os CPs foram pré-aquecidos, austenitizados e resfriados em forno de esteiras contínuo em atmosfera controlada ($H_2 + N_2$) até a temperatura de austenitização 1090°C, sendo posteriormente resfriados ao ar, conforme as orientações do fornecedor do material. Este tratamento foi aplicado em todos os CPs (exceto os CPs na condição de recebimento – CR). A Figura 15 apresenta o equipamento utilizado.



Figura 15 Equipamento utilizado para o tratamento térmico em forno contínuo.

3.2.3 Tratamento Subzero

O Tratamento subzero foi realizado após a têmpera, quando os CPs atingiram a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A temperatura escolhida foi de -160°C por 50 minutos, utilizando-se uma câmara de resfriamento com alimentação de Nitrogênio Líquido sob pressão. O equipamento é apresentado na Figura 16.



Figura 16 (A) Câmara de resfriamento subzero; (B) Detalhe do sistema de controle da válvula reguladora de pressão.

3.2.4 <u>Revenimento</u>

O tratamento térmico de revenimento foi realizado na temperatura de 300°C por 2 horas em tanque de banho de sal (ver Figura 17), após o tratamento subzero, quando os CPs atingiram a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Os parâmetros de temperatura e tempo foram definidos de acordo com as orientações do fornecedor do material, sendo aplicados em todos os CPs. Já o resfriamento da temperatura de revenimento foi realizado ao ar.



Figura 17 Tanque de banho de sal para a realização do tratamento térmico de Revenimento.

3.3 Análise Microestrutural

A microestrutura do material, na condição de como recebido e nas diferentes condições de tratamento térmico, foi avaliada por um microscópio ótico (MO) marca Leica, modelo DM2700 M, com as micrografias obtidas através de câmera digital acoplada ao microscópio.

A preparação metalográfica das amostras seguiu os procedimentos de corte, embutimento, lixamento e polimento baseado na norma ABNT NBR 13284 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR NM ISO 6506-10 2010). Após, as amostras foram atacadas quimicamente com o reagente Villela (5ml de HCl, 1g de ácido pícrico e 100ml de água) para a revelação da microestrutura.

3.3.1 <u>Difração de raios X</u>

O bom desempenho mecânico do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034 depende fortemente da fração volumétrica de austenita retida. A fim de se obter a microestrutura necessária de martensita revenida e austenita retida, o tratamento térmico desse aço consiste, basicamente, na austenitização seguida de resfriamento até a temperatura ambiente para a formação de martensita, seguido de revenimento. Dentre alguns métodos experimentais para a quantificação de austenita retida, destaca-se a difração de raios X.

As avaliações da fração volumétrica de austenita retida por difração de raios X foram realizadas em um aparelho GE Seifert Charon XRD M – Research Edition, Ahrensburg, utilizando um software GE Rayflex Analyze, Versão 2.503, modulo Austenite/Nitrate, Ahrensburg. A difração de raios X seguiu os procedimentos baseado na norma ASTM E975 (Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation).

3.3.1.1 Parâmetros para Medição

Os fatores são determinados para tamanho de cristal de 0,2866 nm para ferrita e 0,360 nm para austenita à temperatura de 20°C.

Os parâmetros para a medição são:

- Elemento do ânodo do tubo de raios X: Cr
- Comprimento de onda k-: 2.2897 Å
- Comprimento de onda k-: 2.2936 Å
- Filtro k-Vanádio
- Tensão e corrente do ânodo do tubo de raios X: 30 kV / 30 mA
- Detector: Position Sensitive Detector (PSD) linear Meteor1D com 20 acumulações
- Tempo de escaneamento por passo: 20s
- Passo: 0,02°
- Tempo de ensaio: uma medição: ~1 hora.
- Variação do ângulo de difração 2θ: 55°-166°
- Colimador de feixes: Ø2 mm
- Raio do goniômetro: 150 mm
- Planos de difração utilizados de Fe-a (110), (200), e (211);
- Planos de difração utilizados de Fe-g (111), (200), e (220);

3.4 Determinação das Propriedades Mecânicas

Para a avaliação do comportamento mecânico das amostras estudas aqui, foram realizados ensaios de dureza e de tração.

3.4.1 <u>Dureza</u>

As medições de dureza dos CPs foram realizadas no LAMEF, seguindo-se a norma "Materiais metálicos – Ensaio de dureza Rockwell" ABNT NBR-ISO 6508-1/2019. Este ensaio foi realizado na escala Brinell (HB), na amostra CR, com carga de 187,5 Kgf, e em Rockwell C (HRC) para as amostras tratadas termicamente, seguindo-se o procedimento interno GAF PE 006, utilizando-se um durômetro digital marca EMCO-TEST, modelo Duravision 30.

3.4.2 Ensaio de Tração

Ensaios de tração foram realizados para se obter as principais propriedades mecânicas das diferentes amostras. Com estes ensaios, obtém-se a resistência ao escoamento (R_e), tensão máxima ou resistência à tração (R_m), alongamento (ϵ) e módulo de elasticidade (E).

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da UFRGS na temperatura ambiente, de forma que para a realização destes foi empregada uma máquina servo-hidráulica da marca MTS, modelo 810, com capacidade de 10 kN, com uma velocidade de deslocamento do pistão de 0,75 mm/min e uma base de medida de comprimento inicial (1₀) de 50 mm para a determinação do valor do alongamento do corpo de prova. A Figura 23 apresenta o equipamento utilizado.

Os CPs foram confeccionados conforme apresentado na Figura 18, seguindo-se as diretrizes para a realização do ensaio conforme a norma técnica ABNT NBR ISO 6892-1/2013-versão corrigida 2018 (ASTM E8/E8M-09).



Figura 18 Máquina servo-hidráulica de ensaios mecânicos MTS 810.



Figura 19 Dimensões para CPs dos ensaios de tração.

Os CPs foram retirados mediante eletroerosão à fio paralelamente ao sentido de laminação (ver Figura 20).



Figura 20 CP confeccionado para ensaio de tração.

A coleta dos dados levou em consideração cinco ensaios válidos para cada condição estabelecida (CR, FC-R, BS-R), utilizando para cada ensaio um CP.

Foi considerado um comprimento útil inicial (l_0) de medição do alongamento de 50 mm. Para mensurar o alongamento (δ) , um extensômetro foi fixado no CP na marcação de l_0 , conforme apresentado na Figura 21.



Figura 21 Extensômetro utilizado para a medição do alongamento (δ).

Os corpos de prova foram deformados sob a ação de uma força de tração uniaxial, obtendo-se assim os valores das principais tensões que caracterizam os materiais ($R_e \ e \ R_m$) e o módulo de elasticidade (E), os dados obtidos nos ensaios de tração foram utilizados para a geração das curvas de engenharia ($\sigma x \varepsilon$).

A tensão de engenharia (σ) para cada condição foi definida ao se dividir a força aplicada (*F*) pela área da seção transversais inicial (A_0) do CP. A deformação de engenharia (ε) foi calculada através da relação do alongamento sofrido pelo CP em relação ao seu comprimento inicial ($\Delta l/l_0$).

3.5 Análise Fractográfica em Lupa de Baixo Aumento e MEV

As análises das superfícies de fratura dos corpos-de-prova foram realizadas após os ensaios de tração. Antes da análise fractográfica, os corpos de prova ensaiados foram submetidos à limpeza com um banho de acetona com agitação ultrassônica para a remoção de qualquer partícula ou precipitado oriundos do corte. Imagens das fraturas em baixo aumento foram obtidas por uma lupa da marca Olympus (ver Figura 22).



Figura 22 Lupa da marca Olympus.

Foram realizadas análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Shimadzu SSX-550 (ver Figura 23), com o objetivo de estudar os micromecanismos envolvidos na fratura do material nas diferentes condições de tratamento térmico.



Figura 23 Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Shimadzu SSX-550.

4.1 Análise de Composição Química

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos a partir da análise de composição química realizada na amostra CR (como recebida), bem como a especificação para o aço DIN EN 1.4034.

Item	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Мо	Ti	V
Material utilizado	0,457	0,590	0,510	0,026	0,013	12,65	0,139	0,123	< 0,003	0,02
Especificação DIN EN 1.4034	0,43 0,50	≤ 1,00	≤ 1,00	≤0,40	≤ 0,015	12,5 14,5	-	-	-	-

Tabela 7Composição química do material (% em massa).

4.2 Análise Microestrutural

A análise microestrutural foi realizada no sentido transversal da região central do material, nas condições de como recebido (CR), temperado em banho de sais (BS-T), temperado em banho de sais e subzero pós-tempera (BS-S), temperado em banho de sais, tratada em subzero e revenido (BS-R), temperado em forno continuo (FC-T), temperado em forno continuo e subzero pós-tempera (FC-S) e temperado em forno contínuo, tratada em subzero e revenida (FC-R).

As amostras foram atacadas quimicamente com o reagente Villela (5ml de HCl, 1g de ácido pícrico e 100ml de água) para a revelação da microestrutura. A Figura 24 apresenta a microestrutura do material em sua condição de recebimento (CR), com os aumentos de 500 e 1000x. Pode-se observar que o material está na condição de recozido (esferoidizado), com microestrutura composta por ferrita e carbonetos ricos em cromo precipitados na matriz.



Figura 24 Microestrutura do material na condição de CR composta por carbonetos esferoidizados numa matriz ferrítica (esferoidita).

Nas Figuras 25 a 30, são apresentadas as microestruturas das condições temperadas em banho de sais e em forno continuo.

Através destas micrografias, é possível observar que as microestruturas após tratamento térmico são compostas por martensita e carbonetos até o tratamento subzero e posteriormente de martensita revenida e carbonetos secundários após o revenimento – estes são observados com maior evidência nas imagens em maior aumento (1.000x).



Figura 25 Microestrutura do material na condição BS-T composta por martensita e carbonetos.



Figura 26 Microestrutura do material na condição BS-S composta por martensita e carbonetos.



Figura 27 Microestrutura do material na condição BS-R composta por martensita revenida e carbonetos.



Figura 28 Microestrutura do material na condição FC-T composta por martensita e carbonetos.



Figura 29 Microestrutura do material na condição FC-S composta por martensita e carbonetos.



Figura 30 Microestrutura do material na condição FC-R composta por martensita revenida e carbonetos.

Para efeito de comparação da quantidade e tamanho de carbonetos dispersos na matriz, foram efetuadas duas micrografias em MEV, das amostras BS-R e FC-R, o reagente utilizado foi o mesmo Villela, estas micrografias são apresentadas na Figura 31.



Figura 31 Micrografias em MEV dos materiais nas condição BS-R e FC-R, para comparação da quantidade e tamanho de carbonetos.

4.2.1 <u>Difração de raios X</u>

Conforme indicado no procedimento experimental, a fração volumétrica de austenita retida foi determinada pela técnica de difração de raios X. As Figuras 32 e 33 mostram os difractograma obtidos, com a identificação das fases ferrita (α) (picos em azul) e austenita (γ) para os grupos de amostras temperadas e revenidas, isto é, BS-R e FC-R, respectivamente. Frações volumétricas de austenita retida de aproximadamente 9,2% e 6,1% foram calculadas para estes dois grupos.



Figura 32 Difractograma das amostras temperadas e revenidas do grupo BS-R, identificando as fases alfa e gama.



Figura 33 Difractograma das amostras temperadas e revenidas do grupo FC-R, identificando as fases alfa e gama.

4.3 <u>Propriedades Mecânicas</u>

4.3.1 <u>Dureza</u>

Para avaliar a dureza em cada etapa de cada tratamento térmico, foram realizadas cinco (05) indentações em cada amostra, sendo então calculadas as médias e os desvios padrão. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Condição	Ensaios					Mádia	Desvio
Conuição	1	2	3	4	5	- Micula	Padrão
CP	149	147	146	147	148	147,4	1 14
CK	HB	HB	HB	HB	HB	HB	1,14
рст	60,0	59,0	58,0	60,0	58,0	59,0	1
D 5-1	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	1
DCC	61,0	61,0	62,0	61,0	62,0	61,4	0.55
ВЭ-Э	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	0,55
RS D	56,0	56,0	55,0	56,0	57,0	56,0	0.71
D 5- K	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	0,71
ЕС Т	59,0	58,0	59,0	60,0	59,0	59,2	0.71
FC-1	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	0,71
EC S	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	0.00
FC-5	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	0,00
FC D	54,0	53,0	54,0	56,0	54,0	54,2	1.09
ГU-К	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	HRC	1,07

Tabela 8Resultados dos ensaios de dureza realizados.

A Figura 34 mostra um comparativo de valores médios de dureza para as diferentes condições de tratamento térmico impostas às amostras estudadas aqui.



Figura 34 Valores médios de dureza média para as diferentes condições de tratamento térmico.

As amostras temperadas, tratadas em subzero e revenidas tiveram um decréscimo no valor de dureza devido entre outros fatores o alivio de tensões e a uma melhor distribuição da estrutura cristalina. A amostra tratada em banho de sais teve uma dureza de 1,8 HRC a mais que a amostra tratada na mesma condição em forno continuo, esta amostra obteve uma maior dissolução dos carbonetos, devido a permanecer por mais tempo no banho em temperatura efetiva, proporcionando assim mais carbono e cromo em sua matriz o que deixou a dureza superior à da amostra em forno continuo.

4.3.2 Ensaios de tração

Para a obtenção das curvas tensão versus deformação de engenharia, foram utilizadas cinco amostras das condições de CR e dos grupos com revenimento, isto é, BS-R e FC-R.

A Tabela 11 apresenta os valores médios de tensão de escoamento, alongamento e resistência à tração.

Amostra	Tensão de Escoamento (R _e) [MPa]	Resistência à Tração [MPa]	Alongamento %
CR	380	643	-
BS-R	1214	1468	5
FC-R	1392	1722	8

Tabela 9Valores médios de tensão de escoamento, resistência à tração e alongamentopara as condições CR, BS-R e FC-R.

4.4 Análise Fractográfica

Para a análise da superfície de fratura, foram realizadas macrografias em lupa de baixo aumento. Como os corpos de prova dos ensaios de tração são retangulares e a espessura é muito pequena, conforme aumenta a razão da largura pela espessura a zona fibrosa da fratura apresentara uma forma elíptica, conforme mostra a Figura 35 (KRAUSS,1990). Já as Figuras 36 e 37 apresentam as macrografias da região da fratura das amostras tratadas em banho de sais e em forno contínuo, respectivamente.



Figura 35 Seção da fratura Retangular



Figura 36 Macrografia em lupa mostrando a fratura da amostra tratada termicamente em banho de sais.





Em seguida, foi realizada uma análise das superfícies de fratura em MEV com o objetivo de se estudar os micromecanismos envolvidos na fratura do material nas diferentes condições de tratamento térmico.

As amostras que foram tratadas em banho de sais apresentaram um tamanho de grão austenítico entre 7,5 e 8,5 segundo a norma ASTM E 112, e apresentou um micromecanismo de fratura misto, composto por regiões de facetas de quase clivagem e intergranulares ligadas por áreas de deformação plástica (coalescimento de microcavidades), como apresentado na Figura 38.



Figura 38 Imagem em MEV de uma superfície de fratura típica de amostras tratadas em banho de sais.

As amostras tratadas em forno contínuo apresentaram um tamanho de grão austenítico entre 6,0 e 7,0 segundo a norma ASTM E 112, e também apresentou um micromecanismo misto

de fratura, muito similar às amostras do grupo tratado em banho de sais, mas é nítido uma maior presença de fratura intergranular e também a diminuição expressiva de coalescimento de microcavidades, indicando um micromecanismo mais frágil, como indicado na Figura 39.



Figura 39 Imagem em MEV de uma superfície de fratura típica das amostras tratadas em forno contínuo.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os ensaios foram realizados para efeito de comparação da influência dos tratamentos térmicos em forno contínuo e banho de sais sobre as propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034.

A análise microestrutural apresentou microestrutura condizente a de aços inoxidáveis martensíticos. Na condição de recebimento (CR), a microestrutura consiste de ferrita e carbonetos ricos em cromo (esferoidita). Já as amostras submetidas aos tratamentos térmicos de tempera, subzero e revenimento apresentaram microestrutura composta por martensita revenida e carbonetos dispersos.

De fato, quando a martensita é aquecida durante o revenido até uma dada temperatura, os átomos de carbono adquirem mobilidade suficiente deixando os sítios octaédricos da martensita para formarem carbonetos, diminuindo assim a sua tetragonalidade, formando então a martensita revenida que nada mais é do que uma mistura de ferrita e cementita (a exata mistura de fases depende obviamente dos parâmetros de revenimento empregados).

A martensita revenida pode ser quase tão dura e resistente quanto à martensita "como temperada", mas ainda com superior ductilidade e tenacidade, segundo Callister (2012).

A técnica de difração de raios X mostrou que as amostras do grupo BS-R possuem 9,2% de austenita retida e a amostra FC-R possui 6,1% de austenita retida, portanto a amostra BS-R possui 50,8% a mais de austenita retida do que aquelas do grupo FC-R. Este efeito pode estar relacionado a uma eventual mais intensa dissolução de carbonetos durante a têmpera, o que coloca então uma maior quantidade de carbono e cromo em solução sólida que reduz a temperatura de transformação da martensita.

Quanto ao ensaio de dureza realizado na condição de recebimento (CR), observou-se um valor médio de 147,4 HB. Com a têmpera, ocorreu um aumento considerável de dureza, sendo que não se observou uma grande diferença de dureza entre o grupo de amostras tratadas em banho de sais ou forno contínuo.

O tratamento subzero foi muito eficiente em transformar parte da austenita retida em martensita, sendo que esta transformação foi mais intensa nas amostras temperadas em banho de sais, o revenimento promoveu uma redução substancial de dureza das amostras, partindo de valores similares de dureza para as amostras dos dois grupos após a têmpera, observou-se um maior ganho de dureza para aquelas amostras temperadas em banho de sais, conforme Juste, Almeida e Antônio de Paula (1986).

A condição BS-R apresentou alongamento de 5%, Tensão de Escoamento (R_e) de 1214 Mpa e Tensão Máxima de Resistência (R_m) de 1468 MPa.

A condição FC-R apresentou alongamento de 8%, Tensão de Escoamento (R_e) de 1412 Mpa e Tensão Máxima de Resistência (R_m) de 1722 MPa.

As amostras tratadas em banho de sais apresentaram em média menores valores de Tensão de Escoamento (R_e) e Tensão Máxima de Resistência (R_m) do que aquelas processadas em forno contínuo, sendo que ambos os grupos de amostras estão dentro da especificação, conforme Manfrin (2020).

Isto pode ser explicado devido a amostra tratada em banho de sal possuir menos quantidade de carbonetos em sua matriz e mais dispersos, tendo em vista que quanto maior quantidade de carbonetos maior será a quantidade de barreiras contra a movimentação de discordâncias durante o processo de deformação plástica.

Em relação às análises realizadas nas superfícies de fraturas das amostras rompidas nos ensaios de tração, pode-se dizer que ambos os tratamentos térmicos indicaram micromecanismos de fratura frágil, porém o tratamento térmico em banho de sais produziu fraturas mais dúcteis do que aquelas observadas em amostras tratadas em forno contínuo.

A amostra tratada em banho de sal teve um tamanho de grão austenítico médio entre 7,5 e 8,5 e o tamanho de grão da amostra tratada em forno continuo apresentou um tamanho de grão entre 6,0 e 7,0, portanto a amostra tratada em banho de sal possui um grão mais refinado que é mais tenaz que a tratada em forno continuo que apresentou um grão mais grosseiro.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como proposta estudar a influência do processo de tratamento térmico em forno contínuo e em banho de sais nas propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço inoxidável martensítico DIN EN 1.4034.

A partir dos resultados das análises e ensaios realizados, foi possível concluir que ambos os processos de tratamento térmico transformam a microestrutura em martensita revenida com finos carbonetos primários dispersos. Apesar da mesma dureza no estado como temperado, a maior dureza alcançada com o tratamento subzero para as amostras tratadas em banho de sais indica uma maior quantidade de austenita retida. Com o revenimento, a dureza final alcançada se mantém superior para as amostras tratadas em banho de sais.

Como a exigência cuteleira é por um ótimo fio, excelente maleabilidade e ótima resistência ao desgaste, além de resistência à corrosão, pode-se concluir que ambas as amostras tiveram ganhos significativos de propriedades mecânicas, embora aquelas tratadas em banho de sais apresentem a melhor combinação de resistência e tenacidade.

- Realizar ensaio de resistência à flexão nas diferentes condições de tratamento;
- Realizar ensaio de resistência ao desgaste do fio de corte nas diferentes condições de tratamento;
- > Realizar análise do material para a determinação do dimensional dos carbonetos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM METALS HANDBOOK, Handbook Stainless Steels, ASM International, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13284:** Preparação de corpos-de-prova para análise metalográfica – Procedimento. 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR-ISO 6508-1:** Materiais metálicos — Ensaio de dureza Rockwell Parte 1: Método de ensaio. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 6892-1/2013versão corrigida 2018 (ASTM E8/E8M-09):** Materiais metálicos — Ensaio de Tração Parte 1: Método de ensaio à temperatura ambiente. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E112**: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E975**: Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation.

BONIARDI, M. e CASAROLI, A. **Stainless steels**. Dipartimento Di Meccanica. Politecnico Di Milano, Brescia-Italy, p. 28, 2014.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 8. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2012.

CANALE, LAURALICE retirado de apostila baixada da internet <<u>https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5024161/mod_resource/content/1/revenido.pdf></u>, 2021. Visto em 18/08/2023.

CHIAVERINI, V. Tratamento térmico das ligas metálicas. 1. ed. São Paulo: ABM, 2003.

COLPAERT, H. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. 4. edição. São Paulo: Blücher, 2008.

DAVIS, J.R. ASM Specialty Handbook: Stainless Steels, ASM international, 1994.

DIN EN 1.4034 Stainless Steel X46Cr13 Material Datasheet Equivalent Properties Composition. The World Material.

<https://www.theworldmaterial.com/din-en-1-4034-stainless-steel-x46cr13-material/> Acesso em 11 Fev. 2021.

HUANG, J. Y., ZHU, Y. T., LIAO, X. Z., BEYERLEIN, I. J., BOURKE, M. A., MITCHELL, T. E. **Microstructure of cryogenic treatem M2 tool steel**. Materials Science and Engineering, v. 339, p. 241-244, 2003.

JUSTE, P. S., ALMEIDA, J. N., ANTÔNIO DE PAULA, A. Tratamento Sub-Zero em cilindros para laminação a frio. Anais do 41º Congresso sobre Laminação, Vitória, ES, p. 115-128, 1986.

KAMODY, D. J. **Using deep cryogenics to advantage**. Advance Materials & Processes, v. 10, p. 215-218, 1998.

KRAUSS, G. Steels - Heat treatment and Processing Principles. American Society for Metals, Metals Park, Ohio 1990.

LIM, L. C, M. O LAI, e J MA. "Tempering of AISI 403 stainless steel." Mater. Sci. Eng. A

171, 1993: 13–19.2014.

MANFRIN, M. C. Estudo dos processos de fabricação de lâminas de facas em aço inoxidável martensítico comparando dois materiais alternativos. Dissertação de Mestrado. PPGEM:UFRGS, 2020.

NAKAGAWA, H.; MIYAZAKI, T. Effect of retained austenite on the microestructure and mechanical properties of martensitic precipitations hardening stainless steel. Journal of Materials Science. v. 34, p. 3901–3908, 1999.

Sandvik 12C27M – Ficha técnica do aço DIN 1.4034. Sandvik.

<https://www.materials.sandvik/pt-br/centro-de-materiais/datasheets-do-material/strip-steel/sandvik-12c27m/>.

Acesso em 01 Abr 2021.

SILVA, A. LUIZ V. DA C. E; MEI, P. R. Aços e Ligas ESpeciais. 3a ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2010.

WINSTON REVIE, R. Uhlig's Corrosion Handbook. ECS, 2011.

9 APÊNDICES

9.1 <u>Apêndice A – Custos para a elaboração do trabalho</u>

Para a realização deste trabalho de diplomação foram utilizadas as infraestruturas do laboratório acadêmico do LAMEF (sede centro e sede campus do vale) e de uma empresa, bem como se fez necessário o consumo de matéria-prima e insumos. A Tabela 9.1 apresenta uma estimativa dos custos, para a realização dos ensaios/análises.

Tabela 9.1 Estimativa de custos para a realização do trabalho de diplomação.

Item	Descrição	Custo
Matéria-prima	Aço DIN EN 1.4034	R\$ 583.86
Preparação dos CPs	Corte, Usinagem	R\$ 513.08
Tratamentos Térmicos	Têmpera, Subzero, Revenimento	R\$ 1.087.95
Ensaios – Laboratórios Acadêmicos	Ensaios de tração	R\$ 6.630.00
Ensaios – Laboratório Empresa	Preparação de amostras (metalografias), ensaios de dureza e análise química	R\$ 6.615.00
	Custo Total:	R\$ 15.196.05