

ALGUMAS OBSERVAÇÕES SOBRE O DESCOBRIMENTO E O DESENVOLVIMENTO DOS
AÇOS INOXIDÁVEIS (1)

Angelo Fernando Padilha (2)

RESUMO

Numerosas publicações internacionais comemoraram em 1987/88 os 75 anos de existência dos aços inoxidáveis. Este trabalho procura inicialmente situar este importante descobrimento dentro de uma perspectiva histórica, abordando não só o descobrimento propriamente dito, mas também o século que o precedeu e o nível de conhecimento científico disponível na época. Posteriormente descreve-se de forma resumida os principais aperfeiçoamentos que os aços inoxidáveis sofreram ao longo dos últimos 75 anos.

ABSTRACT

The 75 years of stainless steel discovery have already been celebrated in 1987/88 through several international publications. In this paper an historical approach discussing this important technological innovation on the light of knowledge accumulated during the preceding century is presented. The most relevant technical improvements of this material during the last 75 years are briefly reviewed.

-
- (1) Trabalho submetido ao I Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis.
 - (2) Professor Livre-Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP.

1 - O DESCOBRIMENTO DO CROMO (1-4)

A grande barreira para a utilização dos metais e ligas é que quase todos os metais ocorrem na natureza combinados com elementos químicos indesejáveis, ou seja, na forma termodinamicamente mais estável. No século XVIII, a química, ao contrário da física, experimentou grandes progressos e os sucessores dos alquimistas conseguiram isolar (extrair), purificar e identificar inúmeros elementos químicos novos. Estes descobrimentos parecem ter sido motivados muito mais pela curiosidade científica do que pelas exigências de mercado. Por outro lado, eles seriam a base em termos de materiais, para a revolução industrial. Os metais que formam óxidos mais estáveis, tais como o alumínio e o titânio, puderam ser extraídos industrialmente somente bem mais tarde.

Para ilustrar esse fato basta lembrar que o primeiro ferro feito pelo homem data de 2800 AC, enquanto a extração industrial do alumínio (processo Hall-Heroult) completou 100 anos em 1986 e o processo Kroll (extração de titânio) é de 1940.

O cromo foi primeiramente isolado a partir da crocoíta ($PbCrO_4$), conhecida na época como chumbo vermelho da Sibéria. Muito se especulou até que em 1797, o francês L.N.Vauquelin mostrou que a crocoíta continha um elemento químico até então desconhecido. Vauquelin produziu ácido crômico a partir da crocoíta reagindo-a com carbonato de potássio para remover o chumbo. Posteriormente ele reduziu o ácido crômico aquecendo-o com carbono em cadinho de grafita. Os compostos formados durante a obtenção do cromo eram coloridos. Seguindo uma sugestão do cristalógrafo R. J.Haüy, Vauquelin denominou o novo metal "chrome", derivação da palavra grega para cor. Em 1798, o químico alemão T.Lowitz isolou o cromo de um minério de ferro proveniente dos Urais, a cromita ($FeCr_2O_4$), que é hoje a principal fonte de cromo.

2 - O SÉCULO QUE PRECEDEU O DESCOBRIMENTO DOS INOXIDÁVEIS (1-4)

Para infelicidade dos profetas, o desenvolvimento científico e o processo civilizatório não são totalmente contínuos e a humanidade é frequentemente surpreendida por descobrimentos "acidentais". Alguns exemplos de descobrimentos "acidentais" são: os raios X por W.C. Roentgen em 1895, a radioatividade por

H.Bequerel em 1896, as ligas de alumínio endurecíveis por precipitação por A.Wilm em 1906, a penicilina por Fleming em 1928, o polietileno por M.W.Perrin e J.C.Swallow em 1935, o politetrafluoretileno (Teflon[®]) por R.J.Plunket em 1938, a fissão nuclear por O.Hahn e F.Strassman em 1939 e o processo AOD para produção de inoxidáveis por W.A.Krivsky em 1954. Por outro lado estes descobrimentos "acidentais" raramente aparecem historicamente isolados. Este determinismo histórico dos descobrimentos científicos fica mais uma vez evidente se analisarmos o século que precedeu o descobrimento dos inoxidáveis.

Em 1821 o francês P.Berthier constatou que quando se adicionava cromo (1 a 1,5%) ao ferro este tornava-se mais resistente ao ataque de ácidos e que esta resistência aumentava com o aumento do teor de cromo. Berthier foi também o primeiro pesquisador a produzir ferrocromo e utilizá-lo na elaboração de aço. Seus ferrocromos continham de 17 a 60% de cromo e alto teor de carbono. Em 1891 H.Goldschmidt patenteou na Alemanha o processo de produção por aluminotermia de ferrocromo e cromo metálico com baixos teores de carbono. R.A.Hadfield em 1892 pesquisou aços contendo até 17,64% de cromo. Infelizmente ele concentrou seus esforços nas ligas contendo de 1,18 a 9,18% de cromo, isto é, exatamente na faixa não inoxidável. Além disto ele supôs que a solução contendo 50% de H₂SO₄ utilizada nos testes de corrosão era representativa para caracterizar a resistência à corrosão. Ele acabou concluindo que o cromo diminui a resistência à corrosão dos aços. Através deste trabalho infeliz, Hadfield, que tinha (e tem) considerável importância científica, acabou atrapalhando o desenvolvimento dos aços inoxidáveis. Em 1906 L.Guillet publica um estudo na Revue de Métallurgie sobre a constituição e propriedades dos "aços ternários" ao cromo e ao níquel. O francês A.M.Portevin publica em 1909 na Inglaterra um estudo sobre aços martensíticos e ferríticos, sendo que um deles continha 17,4% de cromo e 0,12% de carbono, ou seja, o atual aço AISI 430. Ainda em 1909 o alemão W.Giesen publica também na Inglaterra um longo e interessante trabalho sobre aços austeníticos ao cromo e ao níquel. Em 1911 P.Monnartz publica seu trabalho clássico "Estudo das ligas ferro-cromo, com ênfase na sua resistência ao ataque por ácidos". Este trabalho mostrou com clareza que a partir de aproximadamente 12% de cromo, os aços se tornam resistentes à corrosão em ácido nítrico e em uma série de outros

meios corrosivos. Monnartz explicou seus resultados com base na teoria de passivação, reconheceu o papel deletério do carbono, estudou a estabilização pela adição de elementos formadores de carbonetos mais estáveis que os de cromo e reconheceu o efeito positivo do molibdênio. Pode-se dizer que Monnartz, Guillet, Portevin e Giesen estabeleceram o embasamento científico para o descobrimento e utilização dos aços inoxidáveis.

3 - O DESCOBRIMENTO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS (1-5)

Apesar do esforço dos metalurgistas, um problema permaneceu sem solução até o início do século XX: os objetos de aço não eram suficientemente resistentes à corrosão. No início deste século este problema começava a ser solucionado em vários países simultaneamente. Na Inglaterra, Harry Brearley, em dois trabalhos não publicados datados de fevereiro e de outubro de 1912, descrevia suas experiências com ligas resistentes à corrosão, contendo 12,8% de cromo e 0,24% de carbono.

"When microscopic observations of these steels were being made, one of the first things noticeable was that reagents would not etch, or etched very slowly, those steels containing low carbon and high chromium". (H. Brearley, Daily Independent, 2.2. - 1924). Estavam descobertos os aços inoxidáveis martensíticos. (A patente de Brearley cobria de 9 a 16% de cromo e menos de 0,7% de carbono). A genialidade parece andar frequentemente acompanhada da modéstia, como mostra a declaração de Brearley ao "Daily Independent" de Sheffield em 2.2.1924: "The reader will observe that my early work on high chromium steels was not inspired by any intention or hope on my part of discovering a stainless steel". O feito de Brearley parece não ter sido entendido de imediato em toda sua extensão: "Nobody was impressed with my suggestion, perhaps the idea of producing on a commercial scale a steel which should not corrode sounded ridiculous, at least my directors failed to grasp the significance of it". Nos Estados Unidos da América, em setembro de 1911, Christian Dantsizen iniciava suas experiências com ligas contendo 14 a 16% de cromo e com baixo teor de carbono (de 0,007 a 0,015%), preparadas utilizando-se cromo e ferrocromo obtidos por aluminotermia. Estavam descobertos os aços inoxidáveis ferríticos. Já em 1915, ele sugeriu a utilização destas ligas na cons

trução de turbinas; um procedimento utilizado até hoje pelos engenheiros projetistas. Em 1896, o setor de física do laboratório de físico-química da firma Krupp, em Essen, na Alemanha, passou a ser chefiado pelo Dr. Brenno Strauss. Em 1906 o primeiro metalurgista, Dr. Eduard Maurer, começou a trabalhar neste setor. Maurer tinha desenvolvido um trabalho experimental em Paris, sob a supervisão - de H. Le Chatelier, na área de tratamentos térmicos de aços e defendido-o como tese de doutorado em 1903 em Aachen. Entre 1908 e 1910, Strauss e Maurer trabalharam com aços ao cromo e ao níquel-cromo, e, já em 1910, introduziram os aços contendo 35% de níquel e 13 a 14% de cromo (Nichrotherm 4). Em 17 de outubro de 1912, a firma Fried. Krupp deu entrada no setor de patentes do império alemão - ("Reichspatentamt"), em Berlim, ao pedido de patente DRP 304126: - "Herstellung von Gegenständen, die hohe Widerstandskraft gegen Korrosion erfordern....." (Fabricação de objetos que exigem alta resistência à corrosão.....). Do trabalho inicial de Strauss e Maurer duas classes de aços inoxidáveis foram desenvolvidas: os martensíticos VM* (com 0,15% de carbono, 14% de cromo e 1,8% de níquel) e os austeníticos VA (com 0,25% de carbono, 20% de cromo e 7% de níquel). Produtos confeccionados com estas duas classes de aço foram exibidos na feira de Malmö de 1914.

A comparação do diagrama de fases do sistema ferro-cromo (vide figura 1), disponível no início deste século, publicado por Treitschke e Tamman em 1907, em outro trabalho pioneiro, com o diagrama atual, publicado por Houdremont em 1956, dá uma idéia da dose de criatividade que foi necessária aos metalurgistas do início deste século, para descobrir, aperfeiçoar e produzir aços inoxidáveis. As técnicas experimentais que eles dispunham como ferramenta de pesquisa estavam também muito aquém do verdadeiro arsenal que o metalurgista atual dispõe.

A firma Krupp foi a primeira a comercializar aços inoxidáveis. Até o fim do primeiro semestre de 1914, ela já havia fornecido à fábrica de anilina e soda da BASF (Badisch Anilin-und Sodafabrik) em Ludwigshafen, 18 toneladas de aço V2A (austenítico). A firma Thomas Firth & Sons Ltd., de Sheffield produziu cerca de

*V de Versuch que em alemão significa experiência, tentativa.

50 toneladas de aço martensítico em 1914. A produção comercial de inoxidáveis nos EUA começou na usina de Firth-Sterling perto de Pittsburg em 1915. A produção comercial e a utilização de aços inoxidáveis ferríticos iniciou-se um pouco mais tarde, provavelmente em junho de 1920, quando a empresa Brown Bayley's Steel Works Ltd. de Sheffield fez uma corrida de 5 ou 6 toneladas com 11,7% de cromo e 0,07% de carbono.

Com o descobrimento dos aços inoxidáveis a indústria química e as aplicações em altas temperaturas tinham então à sua disposição uma nova classe de materiais, mais adequada para suas instalações em meios agressivos. Os números de produção deixam muito claro o impacto que estes materiais representaram. Em 1934 produziram-se 56.000 toneladas e em 1953 a produção mundial ultrapassou um milhão de toneladas. Em 1985 o consumo de inoxidáveis no mundo ocidental foi de 5,13Mt. Cerca de 2/3 desta produção eram de aços inoxidáveis austeníticos.

4 - O DESENVOLVIMENTO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

O descobrimento dos aços inoxidáveis significou um grande avanço no desenvolvimento de materiais resistentes a corrosão e à oxidação. Os aços austeníticos eram todavia susceptíveis à chamada corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento em carbono das regiões adjacentes aos contornos de grãos devido à precipitação nestes locais de carbonetos $M_{23}C_6$, na época conhecido como Cr_4C . (Em 1933, Westgren mostrou que a fórmula correta era $Cr_{23}C_6$ e não Cr_4C). Duas abordagens foram tentadas, por volta de 1930, para solucionar este problema: redução do teor de carbono e adição de elementos com maior afinidade pelo carbono do que o cromo, principalmente nióbio e titânio.

A ampla utilização dos aços inoxidáveis deve-se a uma combinação favorável de propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. Não é somente a matriz austenítica que determina as propriedades destes materiais. Numerosas fases, tais como ferrita δ , martensitas induzidas por deformação, fases intermetálicas, carbonetos, boretos, sulfetos e nitretos podem estar presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos (vide tabela 1). A quantidade, tamanho, distribuição e morfologia destas fases têm

influência marcante nas propriedades do material. A precipitação de fases intermetálicas nestes aços tem preocupado sobremaneira os metalurgistas e levado ao desenvolvimento de matrizes "completamente austeníticas". Três tipos de fases intermetálicas ocorrem mais frequentemente nos aços inoxidáveis: fase σ , fase χ e fases de Laves. A presença das fases σ e χ é negativa por duas razões: - fragilizam o material e empobrecem a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V. A fase de Laves, embora também acarrete perda de utilidade e empobrecimento da matriz em Mo, Nb e Ti pode causar considerável endurecimento por precipitação⁽⁶⁾. Embora os diagramas de equilíbrio Fe-Cr-Ni-X (X = Mo, Nb, Ti e V) não sejam completamente conhecidos, algumas considerações podem ser feitas. Para a previsão de fase σ (e χ) em aços inoxidáveis, foi desenvolvida⁽⁷⁾ a fórmula - transcrita abaixo após a análise de 450 corridas.

$$\begin{aligned} \text{Cr equivalente (\% em peso)} = & (\% \text{Cr}) + 0,31(\% \text{Mn}) + 1,71(\% \text{Mo}) + 0,97(\% \text{W}) + \\ & 2,02(\% \text{V}) + 1,58(\% \text{Si}) + 2,44(\% \text{Ti}) + \\ & 1,70(\% \text{Nb}) + 1,22(\% \text{Ta}) - 0,226(\% \text{Ni}) - \\ & 0,177(\% \text{Co}). \end{aligned}$$

Para valores de equivalente em cromo obtidos pela fórmula citada superiores a 17,8 é esperada⁽⁸⁾ a precipitação de fase σ e se o aço contiver molibdênio acima de 2% também pode ocorrer a precipitação de fase χ . Avaliações utilizando a fórmula acima em conjunto com resultados experimentais mostram que os aços AISI 304, 316, 321 e 347 são susceptíveis à precipitação de σ e/ou χ . Como a fase χ (e também as fases de Laves), que ao contrário de σ , pode(m) dissolver carbono, é esperado que em aços com teores de carbono (e de molibdênio) mais altos, sua precipitação seja favorecida com relação a σ . A competição mais crítica em termos de previsão é entre as fases de Laves e a fase σ . A concorrência entre σ e Laves nos sistemas a base de ferro pode ser ilustrada⁽⁶⁾ pelo esquema da figura 2. O aspecto determinante na ocorrência de fases intermetálicas é, principalmente no caso das fases σ e χ , o balanceamento adequado da matriz. Este ponto de vista levou ao desenvolvimento de aços pouco susceptíveis ou isentos de fases intermetálicas contendo 16%Cr-13%Ni (X8CrNiNb 16 13 e - X8CrNiMoVNb 16 13), 16%Cr-16%Ni (X8CrNiMoNb 16 16 e - X8CrNiWNB 16 16) e 15%Cr - 15%Ni (X10CrNiMoTiB 15 15).

Apesar de terem excelente resistência à corrosão e à oxidação, os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos tradicionais apresentam, em comparação com outros aços, resistência mecânica à temperatura ambiente apenas moderada. Para se ter uma idéia mais concreta deste fato, basta lembrar que os seus valores de resistência mecânica são comparáveis aos de barra laminada a quente de um aço carbono extra doce, por exemplo do tipo AISI 1008, e que o limite de escoamento de um aço de alta resistência do tipo "Maraging" pode ultrapassar 3000N/mm². Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação foram desenvolvidos nos anos 40 primeiramente pela United States Steel Corporation (Stainless W) para suprir esta deficiência. Três classes foram desenvolvidas: austeníticos (com limite de escoamento na faixa de 650 a 700 MPa. Exemplos: A 286, 17-10 P), Martensíticos (com limite de escoamento na faixa de 1200 a 1600 MPa. Exemplos: 17-4 PH, 15-5 PH, Cus - tom 450, Stainless W, PH 13-8 Mo, Custom 455) e semi-austeníticos (com limite de escoamento entre 1200 e 1800 MPa. Exemplos 17-7 PH, PH 15-7 Mo, PH 14-8 Mo, AM-350 e AM-355).

Os inoxidáveis ferríticos-austeníticos desenvolvidos mais recentemente⁽⁹⁾ apresentam uma combinação interessante de propriedades: limite de escoamento cerca de o dobro do limite de escoamento dos inoxidáveis austeníticos e ferríticos mais comuns, maior plasticidade que a dos inoxidáveis martensíticos e que a dos inoxidáveis endurecíveis por precipitação, excelente resistência à corrosão intergranular, resistência à corrosão localizada (pitting corrosion) e resistência à corrosão sob tensão. A tabela 2 apresenta algumas composições típicas e os respectivos fabricantes desse grupo de aços.

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis não parou aí. Hoje, as normas de cada país apresentam dezenas de composições diferentes desenvolvidas para aplicações e exigências específicas, conforme ilustra a figura 3 para os aços de norma americana AISI.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Carlos Petoilho da Elebra S.A. pelas discussões sempre proveitosas, particularmente aquelas realizadas durante a preparação deste trabalho. Ao Dr. Reginaldo Muccillo

do IPEN que revisou o manuscrito e corrigiu os erros mais grosseiros.

REFERÊNCIAS

- [1] THUM, E.E. (ed.). The Book of Stainless Steels. Second Edition, ASM, 1935.
- [2] ZAPFFE, C.A. Stainless Steels. ASM, 1949.
- [3] KRAINER, H. 50 Jahre nichtrostender Stahl. Techn. Mitt. Krupp. Werksberichte, Band 20, pág.165-179, 1962.
- [4] STREICHER, M.A. Stainless Steels: Past, Present and Future. in Stainless Steel'77. BARR, R.Q1. (ed.)., Climax Molybdenum Company, pág.1-34, 1977.
- [5] PADILHA, A.F. Aço Inoxidável: Uma Homenagem aos Pioneiros. Nickel, Ano II, nº 6, pág.6-7, 1988.
- [6] PADILHA, A.F. Influência do Nióbio na Microestrutura e nas Propriedades da Austenita Inoxidável Fe-Cr-Ni. Tese de Livre Docência, EPUSP, São Paulo, 1989.
- [7] HULL, F.C. Effects of composition on embrittlement of austenitic stainless steels. Welding Journal (Welding Research Supplement), vol.52, pág.104s-113s, 1973.
- [8] LEITNAKER, J.A. & BENTLEY, J. Precipitate phases in type 321 stainless steel after aging 17 years at - 600°C. Metallurgical Transactions A, Vol.8, pág.1605-1613, 1977.
- [9] POHL, M. & PADILHA, A.F. Aços Inoxidáveis Ferríticos-Austeníticos com Microestrutura Duplex. Nickel, Ano III, nº 8, pág.7, 1988.
- [10] SEDRIKS, J. Corrosion of Stainless Steels. John Wiley & Sons, New York, 1979.

FASE	ESTRUTURA CRISTALINA	COMPOSIÇÃO	OCORRÊNCIA	EFEITOS NAS PROPRIEDADES
γ	CFC	solução sólida Fe-Cr-Ni	matriz	excelente resistência à corrosão e oxidação, boa plasticidade, boa resistência mecânica a quente.
δ	CCC	solução sólida Fe-Cr-Ni	estado bruto de fundição, Z.F. de componentes soldados	diminui a resistência à corrosão e a resistência mecânica. Desejável em componentes soldados.
α'	CCC	mesma da matriz	fase martensítica induzida por de - formação em bai - nas temperaturas.	magnética, diminui a plasticidade, ge - ralmente indesejável.
ϵ	HC	mesma da matriz	fase martensítica induzida por de - formação em bai - nas temperaturas.	não magnética, diminui a plasticidade, geralmente indesejável.
σ	TCC	Fe-Cr; Fe-Mo Fe-Cr-Mo	tempos longos de exposição na faixa de 600 a 870°C.	empobrece e fragiliza a matriz.
χ	CCC	$Fe_{30}Cr_{12}Mo_{10}$ $Fe_{35}Cr_{13}Ni_3Ti_7$	tempos longos de exposição na faixa de 600 a 870°C.	empobrece e fragiliza a matriz.
Laves	HC	Fe_2Mo ; Fe_2Ti ; Fe_2Nb $Fe_2 (Mo, Ti, Nb)$	tempos longos de exposição na faixa de 600 a 870°C.	empobrece e fragiliza a matriz, causa endurecimento por precipitação.
M_7C_3	HC	$(Cr, Fe)_7C_3$	não ocorre p/al - tas relações C/Cr	empobrece a matriz em cromo.
$M_{23}C_6$	CFC	$(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$	exposições na faixa de 600 a 870°C	causa corrosão intergranular
M_6C	CFC	$(Cr, Fe, Mo)_6C$	exposição na faixa de 650 a 900°C	empobrece a matriz em Mo e Cr.
MC	CFC	TiC, NbC, VC ZrC	exposições na faixa de 650 a 950°C	evita corrosão intergranular, aumenta resistência mecânica.
M_2B	Ortorrômbico	$(Cr, Fe)_2B$	exposições longas na faixa de 650 a 1000°C.	retira o boro da solução (negativo) tem efeito negativo sob irradiação.
$M_4C_2S_2$	HC	$Ti_4C_2S_2$; $Ir_4C_2S_2$	solidificação de aços estabilizados	retira o enxofre da solução (positivo)
MN	CFC	TiN, ZrN	solidificação de aços estabilizados	efeito pequeno nas propriedades.

Tabela 1: Principais fases presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos

Liga	Fabricante/ País	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
W.-Nr.1.4462	Krupp, RFA	0,020	1,74	0,55	0,022	0,002	22,05	5,95	2,97	-	0,136
Uranus 35N	Cresout-Loire Industrie França	0,020	1,64	0,52	0,027	0,001	22,05	4,20	-	-	0,12
Uranus 50	Cresout-Loire Industrie França	0,020	1,84	0,54	0,023	0,004	20,09	6,58	2,33	1,40	-
SAF 2304	Sandvik Suécia	0,023	1,22	0,52	0,022	0,003	22,96	4,80	0,21	-	0,090
Ferralium alloy 255	Bonar Langley Alloys Inglaterra	0,03	0,52	0,24	0,023	0,002	25,93	5,60	3,15	1,71	0,180

Tabela 2: Composições típicas (em % em peso) de alguns tipos de aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos

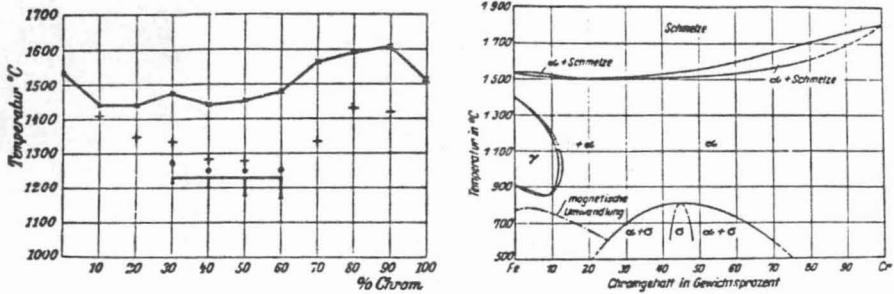


Figura 1: Diagrama Fe-Cr em 1907 e em 1956.

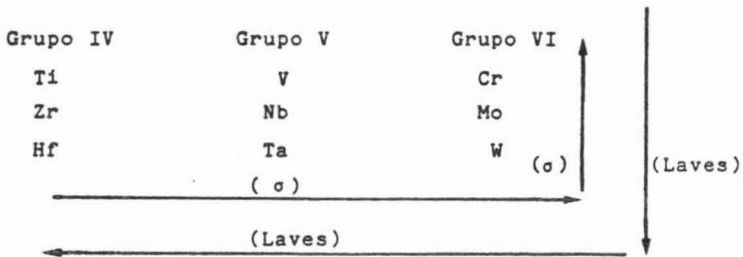


Figura 2: Diagrama esquemático mostrando as tendências de formação de fase σ e de fases de Laves nos aços inoxidáveis pelos diferentes elementos de liga.

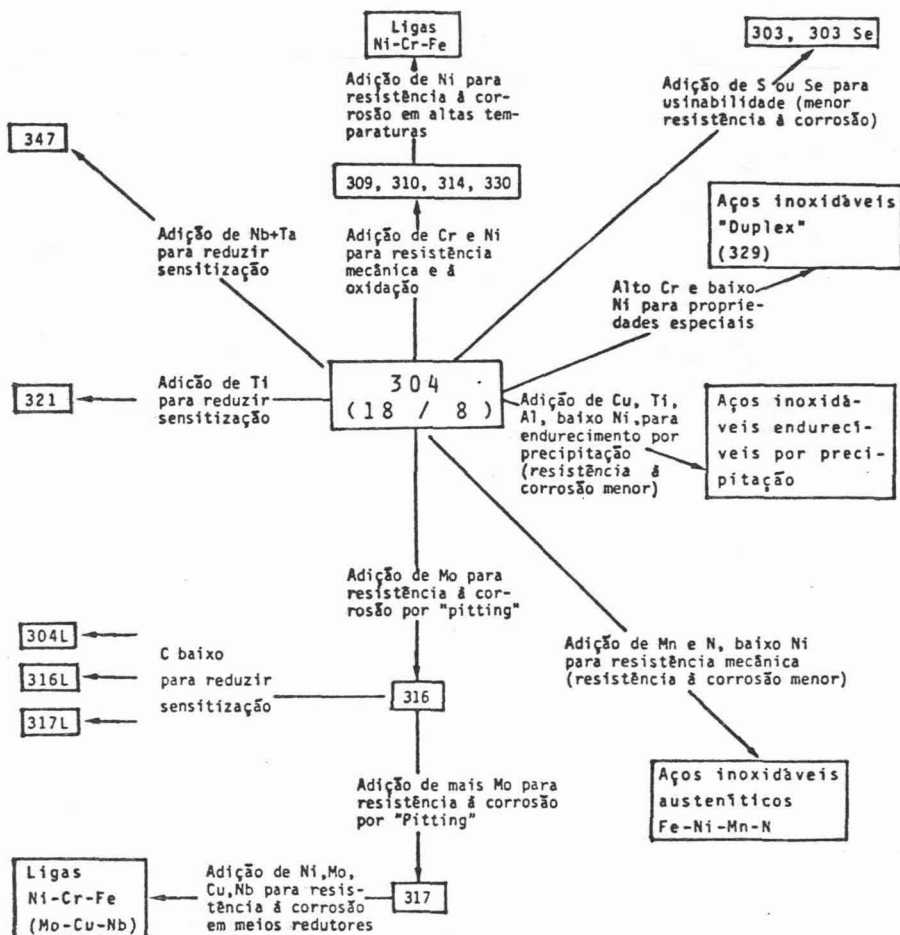


Figura 3: Modificações de Composição a partir do aço Inoxidável austenítico AISI 304, visando propriedades especiais. (10)

