

CARACTERIZAÇÃO DA SEQÜÊNCIA DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 430¹

Alexandre Bellegard Farina²
Tarcísio Reis de Oliveira³
Hélio Goldenstein⁴

Resumo

Neste trabalho foi determinada experimentalmente a seqüência de precipitação e de transformações de fases do aço AISI 430 utilizando as técnicas de difração de raios-X, extração de precipitados, DTA, microscopia ótica e eletrônica de varredura e termodinâmica computacional. Foram avaliadas ao todo nove condições do aço AISI 430, sendo três condições industriais e seis condições tratadas termicamente nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1.000°C e 1.100°C todas por 5h. A caracterização microestrutural das matrizes das amostras foi feita com microscopia ótica e eletrônica de varredura. Os resultados da caracterização microestrutural, difração de raios-X (dos precipitados extraídos e das matrizes) e dos ciclos de DTA foram comparados com a modelagem termodinâmica, possibilitando a determinação das transformações de fases ao longo do resfriamento do aço, bem como a previsão das temperaturas das transformações de fases em função da taxa de aquecimento/resfriamento. Os resultados experimentais mostraram-se em pleno acordo com a modelagem termodinâmica.

Palavras-chave: AISI430; Extração de precipitados; Termodinâmica computacional.

CHARACTERIZATION OF THE PHASE TRANSFORMATIONS SEQUENCE OF THE AISI430 STAINLESS STEEL

Abstract

In this work it was experimentally determined the precipitation and phase transformation sequence of the AISI430 stainless steel using the techniques of X-Ray diffraction, precipitation extraction, DTA, optical and scanning electron microscopy and computational thermodynamics. It was studied, in total, nine conditions of the AISI 430 stainless steel, 3 industrial conditions and six conditions thermally treated at 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1.000°C and 1.100°C all them for 5h. The microstructural characterization of the specimen's matrix was done using optical and scanning electron microscopy. The results of microstructural characterization, X-Ray diffraction (extracted precipitates and matrix) and DTA cycles were confronted with computational thermodynamics results and this was able to determine the phase transformations during the cooling, as well as the phase transformations temperatures as a function of the heating/cooling rate. The experimental results showed in full accord with the thermodynamic modeling.

Key words: AISI430; Precipitation extraction; Computational thermodynamics.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Membro da ABM, Mestrando, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.*

³ *Membro da ABM, Pesquisador Dr. da ArcelorMittal Inox Brasil.*

⁴ *Membro da ABM, Prof. Dr. Titular da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.*

1 INTRODUÇÃO

A caracterização da seqüência de precipitação é uma importante ferramenta para a previsão e avaliação da seqüência de tratamentos termomecânicos a que os aços são submetidos. A presença de determinados tipos de carbonetos, nitretos ou fases intermetálicas podem interferir nas propriedades mecânicas após a laminação.

São encontradas diversas referências na literatura⁽¹⁻⁷⁾ relacionadas com a determinação das fases presentes a altas temperaturas nestes aços, no entanto, a seqüência de transformações de fases destes aços em temperaturas entre 600°C e 1.100°C foi pouco estudada. Neste sentido, este trabalho visa caracterizar a seqüência de transformações de fases, em especial da precipitação de carbonetos e carbonitretos, em um aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430. Como meio de caracterizar a seqüência de precipitação serão utilizadas duas abordagens: sendo uma teórica (termodinâmica computacional) e outra experimental (tratamentos térmicos, extração de precipitados, difração de raios-X e caracterização microestrutural empregando-se microscopia ótica e eletrônica de varredura).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram calculados diagramas de equilíbrio de fases para a composição química específica do aço, tabela 1, utilizando-se o programa ThermoCalc v.R⁽³⁾ aliado ao banco de dados termodinâmicos TCFE2⁽⁸⁾

Tabela 1: Composição química do aço AISI430 (% em massa). Balanço: Ferro.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
C	0,0458	N	0,0497	S	0,0026
Cr	16,007	Nb	0,0196	Si	0,3139
Mn	0,367	Ni	0,165	Ti	0,013
Fe	balanço	P	0,0249		

A escolha das fases à serem consideradas nos cálculos em equilíbrio foi feita de acordo com dados da literatura,⁽¹⁻⁷⁾ sendo consideradas as fases: austenita, ferrita (alfa e delta), líquido, MnS e (Fe,Mn)S, carbonitretos dos tipos M(C,N) e M₂(C,N), carbonetos dos tipos M₂₃C₆, e M₇C₃, fase sigma, nitreto do tipo Fe₄N e fase de Laves. Neste trabalho, também foram calculadas as propriedades eletroquímicas do reagente de Berzelius, utilizado no processo de extração de precipitados para a dissolução da matriz. A modelagem do efeito do Berzelius no aço AISI 430 foi realizada também com o programa ThermoCalc v.R, utilizando-se o módulo Pourbaix com os bancos de dados TCFE⁽⁸⁾ e AQ.⁽⁹⁾

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno tubular da marca Grion (220 V, 3 kW). Neste forno foi acoplada uma retorta de Inconel munida de flange com conexões para bomba de vácuo e para entrada de gás de argônio. Foi utilizada uma bomba de vácuo da marca Edwards modelo E2M18 (380 V, 0,75 kW) que permite vazão de 5L/min. Esta bomba acoplada à retorta do forno permite a obtenção de pressões da ordem de 10⁻³ atm, o que evita a oxidação das amostras. Como meio de garantir que não houvesse descarbonetação e/ou oxidação durante os tratamentos térmicos, foram também adicionados cavacos de titânio no porta-amostras. Os tratamentos térmicos foram feitos todos à vácuo e por 5 h nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1.000°C e 1.100°C seguidos por têmpera em água com agitação das amostras para assegurar o resfriamento rápido e a manutenção das fases de alta temperatura.

O corte das amostras para preparação metalográfica foi realizado em uma cortadeira da marca Struers, modelo Secotom 10, seguido por embutimento em baquelite. A preparação metalográfica das amostras foi realizada com o auxílio da politriz automática da marca Bühler, modelo AutoMet 2000. A preparação metalográfica consistiu no lixamento em lixas de papel com partículas de SiC de granas 100#, 180#, 220#, 320#, 400#, 600# e 1.200# seqüencialmente. Após o lixamento as amostras foram polidas com solução de partículas de diamante de 9 μm , 3 μm , 1 μm e solução da Al_2O_3 de 0,5 μm . O ataque metalográfico, quando realizado, foi feito com o reagente Vilella⁽¹⁰⁾ (1 g ácido pícrico, 5 mL HCl, 100 mL etanol). As amostras foram caracterizadas por microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV).

O procedimento experimental da técnica de extração de precipitados consiste de sete etapas: i) corte das amostras; ii) limpeza das amostras; iii) preparação da solução; iv) dissolução das amostras; v) filtração a vácuo; vi) secagem do filtrado; vii) análise do filtrado em MO e DR-X. As amostras foram cortadas, em pequenos pedaços de dimensões da ordem de 5 mm x 5 mm x (4 mm ou 0,7 mm). A limpeza das amostras consistiu na lavagem das mesmas em banho de álcool etílico (96,8°) por 30 min sob ultra-som. A dissolução das amostras foi feita com uso do reagente de Berzelius (160 g de CuCl_2 , 140 g de KCl, 10 g de ácido tartárico, 925 mL de água destilada e 75 mL de HCl) sendo utilizado 1 L de solução e cerca de 20 g de amostra. Após a dissolução das amostras, as soluções foram filtradas a vácuo utilizando sistema de filtração da Millipore e membrana de teflon de 0,2 μm . Após a filtração, os precipitados foram lavados em água e álcool ainda dentro do funil do tipo Millipore e em seguida foram secos ao ar por 24 h. Os filtrados secos foram analisados por difração de raios-X.

Foram feitos ensaios de difração de raios-X para as matrizes e para os precipitados extraídos. Os ensaios foram feitos em um difratômetro da marca Phillips modelo X'Pert PRO com tubo de Cu e filtro de Ni. A análise dos difratogramas foi realizada com o programa MATCH! com a base de dados ICCD-PDF2 (2006).

Os ensaios de análise térmica diferencial (DTA) foram realizados no IPT para a amostra na condição BQB como recebida (laminada a quente, recozida em caixa e decapada). Os ensaios consistiram de três ciclos térmicos seguidos com taxa de aquecimento de 30°C/min até 1.550°C e com resfriamento até 700°C com taxas de resfriamento decrescentes (10°C/min, 6°C/min e 2°C/min).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 e na Tabela 2 são apresentados os resultados da modelagem termodinâmica para a composição do aço apresentada na Tabela 1.

Aliando-se os diagramas da Figura 1 aos dados da Tabela 2, observa-se que, em equilíbrio, a solidificação do aço AISI 430 procede da seguinte maneira:

- (i) Este é um aço hipoperitético, apresentando a ferrita δ como fase primária;
- (ii) No campo líquido através de uma reação eutética ocorre a precipitação de células de $(\text{M}(\text{C},\text{N}) + \delta)$, em torno de 1484°C, sendo o carbonitreto majoritariamente constituído pelo nitreto $(\text{Nb},\text{Ti})\text{N}$;
- (iii) Observa-se que o aço AISI 430 apresenta um domínio de equilíbrio bifásico $(\alpha + \gamma)$ entre as temperaturas de 840°C e 1267°C;
- (iv) A precipitação do carboneto do tipo M_{23}C_6 , majoritariamente constituído por $(\text{Cr},\text{Fe})_{23}\text{C}_6$, ocorre antes da precipitação do carbonitreto do tipo $\text{M}_2(\text{C},\text{N})$, a 877°C, iniciando-se no domínio bifásico (α/γ) ;

- (v) A precipitação do carbonitreto do tipo $M_2(C,N)$, majoritariamente constituído pelo nitreto $(Cr,V,Nb)_2N$ ocorre a 866°C , iniciando-se no final do domínio bifásico (α/γ) ; e
- (vi) A precipitação da fase sigma ocorre em temperaturas inferiores a 535°C .

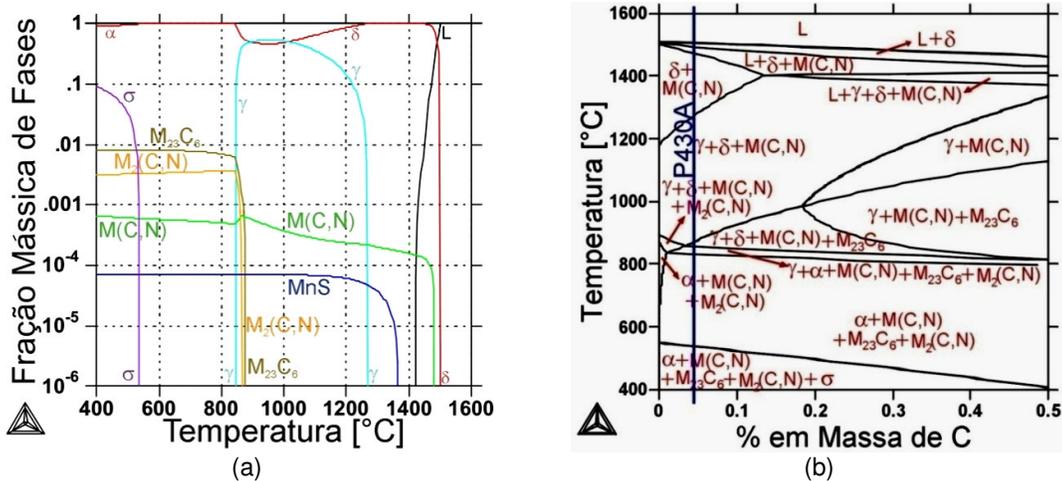


Figura 1: (a) Diagrama de equilíbrio de fases do aço P430 calculados com o programa ThermoCalc aliado ao banco de dados TCFE2. (b) Isopleta do aço P430 para o carbono calculada com o programa ThermoCalc aliado ao banco de dados TCFE2.

Tabela 2: Seqüência de solidificação em equilíbrio do aço AISI430.

Transformações de Fases	T [°C]
$L \rightarrow L' + \delta$	1499,41
$L' + \delta \rightarrow L'' + \delta + M(C,N)$	1484,33
$L'' + \delta + M(C,N) \rightarrow \delta + M(C,N)$	1419,18
$\delta + M(C,N) \rightarrow \delta + M(C,N) + MnS$	1368,45
$\delta + M(C,N) + MnS \rightarrow \alpha + M(C,N) + MnS + \gamma$	1267,31
$\alpha + M(C,N) + MnS + \gamma \rightarrow \delta + M(C,N) + MnS + \gamma + M_{23}C_6$	877,32
$\delta + M(C,N) + MnS + \gamma + M_{23}C_6 \rightarrow \delta + M(C,N) + MnS + \gamma + M_{23}C_6 + M_2(C,N)$	866,76
$\delta + M(C,N) + MnS + \gamma + M_{23}C_6 + M_2(C,N) \rightarrow \alpha + M(C,N) + MnS + M_{23}C_6 + M_2(C,N)$	840,38
$\alpha + M(C,N) + MnS + M_{23}C_6 + M_2(C,N) \rightarrow \alpha + M(C,N) + MnS + M_{23}C_6 + M_2(C,N) + \sigma$	535,97

As fases ferrita α e ferrita δ são iguais para o programa utilizado, sendo diferenciadas pelo campo α/γ .

Na Figura 2 apresentam-se micrografias em MO e MEV com ataque por reagente Villela das amostras do aço AISI 430 nas três condições industriais (BQP, BQB e BFB).

A condição BQP é o aço AISI 430 após laminação a quente, bobinamento e resfriamento ao ar até temperatura ambiente. Observa-se na micrografia da figura 2(a) que os grãos estão com forma achatada e alongada (panqueca). A condição BQB refere-se ao aço AISI 430 na condição BQP que foi recozido em caixa e decapado (Figura 2b). A condição BFB refere-se ao aço AISI430 na condição BQB que foi laminado a frio, recozido e decapado. Nas micrografias das Figuras 2(a) e 2(b) observa-se que durante o recozimento do aço na condição BQP, para a condição BQB, houve recristalização e precipitação de carbonetos nos contornos de grão e alguns carbonetos intra-granulares. Ao se laminar e recozer o aço AISI430 da condição BQB para a condição BFB foi observado um refinamento da microestrutura e um aumento na fração volumétrica e na dispersão dos carbonetos na microestrutura.

As condições tratadas termicamente deste trabalho partiram da condição BQB visto que esta condição apresentaria menor influência dos processos de recristalização e de recuperação. Foram realizados seis tratamentos térmicos nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1.000°C e 1.100°C, todos por 5h sob vácuo. Na Figura 3 apresentam-se micrografias em MO das amostras tratadas termicamente.

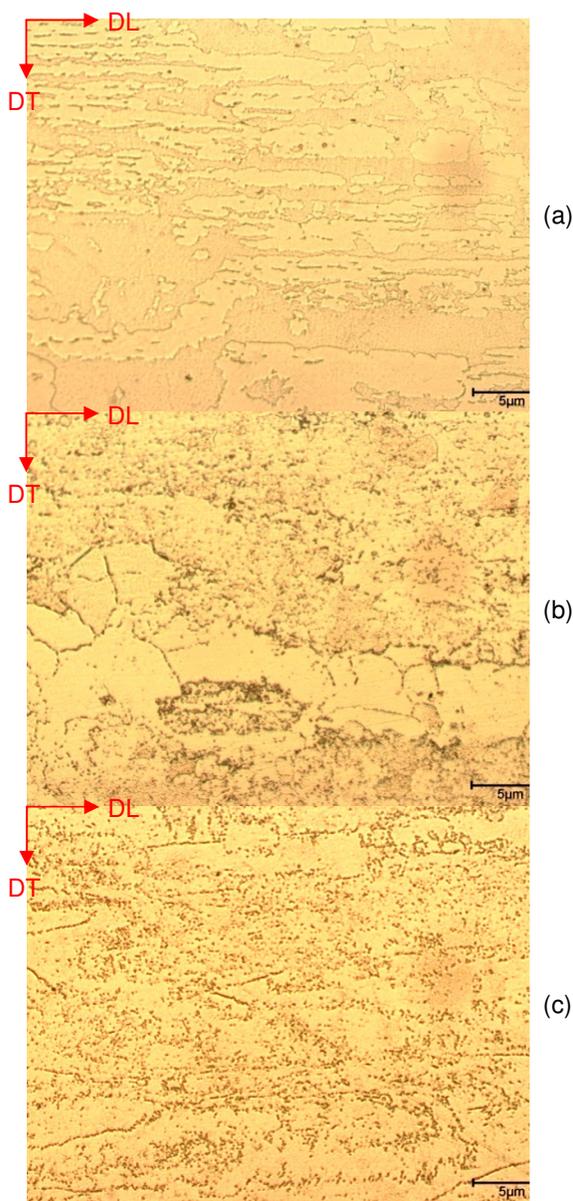


Figura 2: Micrografias em MO do aço AISI430 nas três condições industriais com ataque por reagente Villela. (a) BQP, (b) BQB e (c) BFB.

As amostras tratadas a 600°C e 700°C apresentaram microestruturas similares à condição inicial do tratamento térmico (BQB). Observou-se na amostra tratada a 700°C o início da recristalização da matriz, com uma pequena redução da fração volumétrica dos precipitados. Na amostra tratada a 800°C observa-se um maior crescimento de grão em relação à amostra tratada a 700°C, aliado a uma

maior taxa de recristalização dos grãos e a presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ decorando os contornos de grão. A amostra tratada a 900°C apresentou pouquíssimos precipitados e uma matriz aparentemente dúplex. As amostras tratadas a 1.000°C e 1.100°C apresentaram matriz dúplex com presença da fase martensita após a têmpera. A presença da fase martensita após a têmpera indica que em alta temperatura esta amostra estava no campo bifásico austenita/ferrita. As amostras tratadas a 1.000°C e 1.100°C não apresentaram a presença de precipitados visíveis por MO.

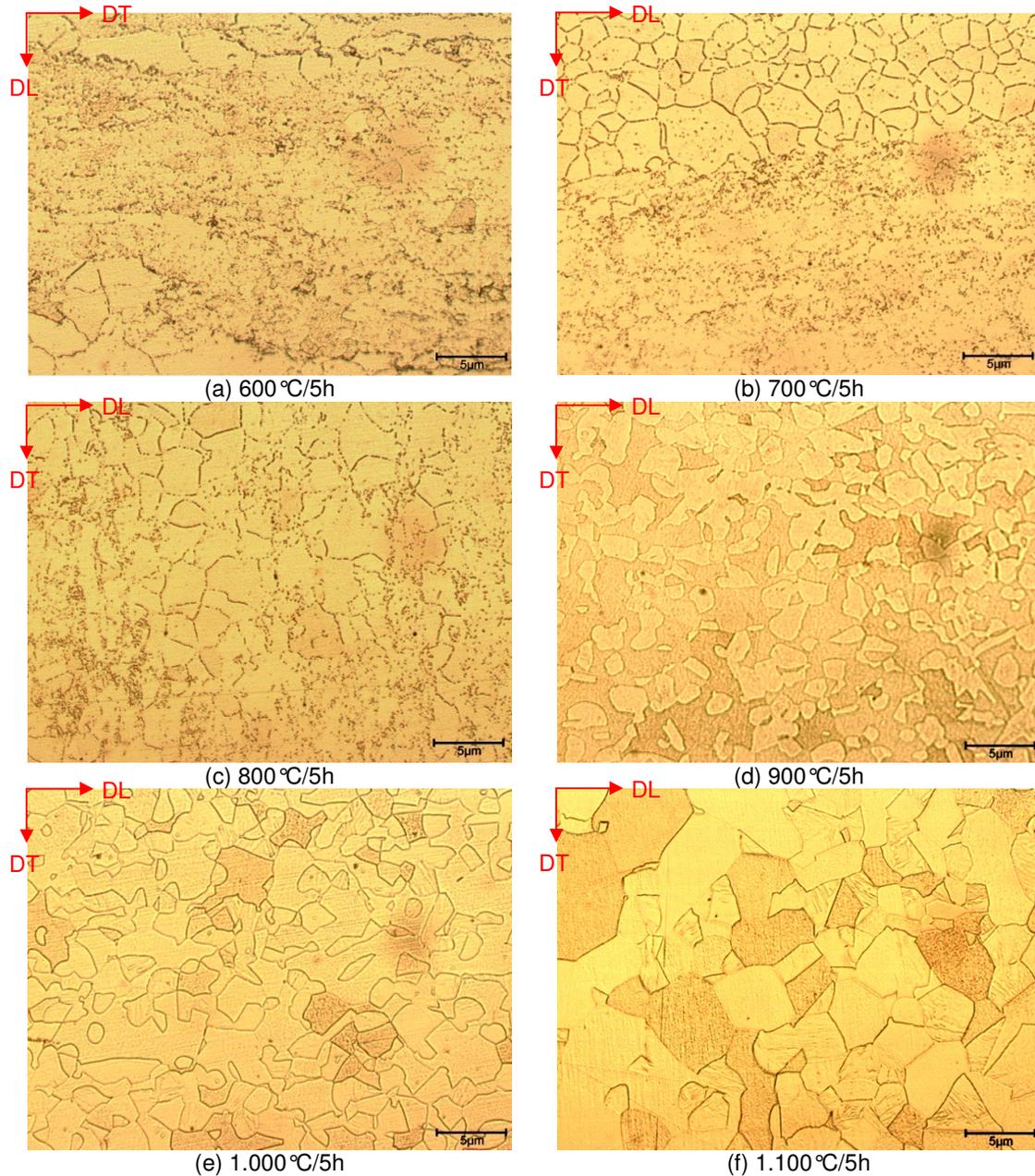


Figura 3: Micrografias em MO com ataque por reagente Villela das amostras tratadas termicamente do aço AISI430.

Os resultados das análises de DR-X são apresentados na Tabela 3 para a matriz e para os precipitados extraídos. Na Figura 4 é apresentado um difratograma típico dos precipitados extraídos, para a condição tratada a $700^{\circ}\text{C}/5\text{h}$. Neste

difratograma observa-se a presença de muitos óxidos, cujas presenças serão explicadas adiante.

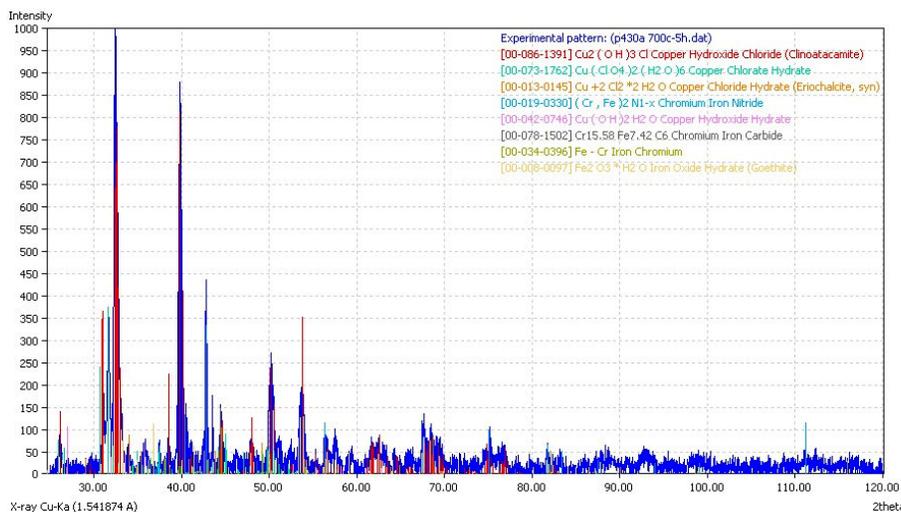


Figura 4: Difratograma dos precipitados extraídos da condição tratado a 700 °C/5h, típico difratograma obtido para as amostras de precipitados extraídos.

Em acordo com os resultados da caracterização microestrutural das três condições industriais analisadas do aço AISI430, os resultados da difração de raios-X da matriz e dos precipitados extraídos apresentados na Tabela 3, mostram que a matriz do aço AISI430 nas três condições industriais é ferrítica e que apresenta nitretos do tipo $(Cr,Fe)_2N$. A presença de carbonetos do tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$ foi verificada somente nas condições BQB e BFB. Em acordo com a caracterização metalográfica, verifica-se da Tabela 3 que o aço AISI430 apresenta matriz 100% ferrítica até 800 °C, onde foram observados traços das fases martensita e austenita coexistindo com a matriz ferrítica, indicando que o campo bifásico austenita/ferrita deve iniciar entre 800 °C e 900 °C. Verificou-se que após os tratamentos térmicos por 5 h a 900 °C, 1.000 °C e a 1.100 °C seguido de têmpera, o aço AISI430 apresentou estrutura bifásica ferrita/martensita com frações volumétricas de martensita crescentes com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

Na Tabela 3 observa-se que em temperaturas inferiores a 800 °C, o aço P430A apresenta uma microestrutura composta por carbonetos do tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$ e nitretos do tipo Cr_2N . Em temperaturas superiores a 900 °C a fração volumétrica do carboneto $(Cr,Fe)_{23}C_6$ é reduzida enquanto que o seu teor de Cr aumenta até praticamente não existir mais ferro neste carboneto ($Cr_{22,23}Fe_{0,77}C_6$). Isto indica que o início da dissolução do carboneto do tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ocorre entre 800 °C e 900 °C. Avalia-se que a presença de traços de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nas amostras tratadas a 900 °C, 1.000 °C e 1.100 °C é fruto da cinética lenta de decomposição destes carbonetos.

Tabela 3: Resultados dos ensaios de difração de raios-X para a matriz e para os precipitados extraídos do aço AISI430

Matriz do aço						
Condição	Fases					
	Ferrita	Martensita	Austenita	(Cr,Fe) ₂ N	(Cr,Fe) ₂₃ C ₆	
BQP	Presente	---	---	Traços	---	
BQB	Presente	---	---	Traços	---	
BFB	Presente	---	---	Traços	---	
BQB + 600°C/5h	Presente	---	---	---	Traços ⁽¹⁾	
BQB + 700°C/5h	Presente	---	---	Traços	---	
BQB + 800°C/5h	Presente	Traços	Traços	---	---	
BQB + 900°C/5h	Presente	Traços	---	---	---	
BQB + 1000°C/5h	Presente	---	Traços	---	Traços ⁽³⁾	
BQB + 1100°C/5h	Presente	---	---	Traços	---	
Precipitados Extraídos						
Condição	Fases					
	Ferrita	Martensita	Austenita	(Cr,Fe) ₂ N	Ti(C,N)	(Cr,Fe) ₂₃ C ₆
BQP	---	---	---	Presente	Traços	---
BQB	---	---	---	Presente	Traços	Presente ⁽¹⁾
BFB	Presente	---	---	Presente	---	Presente ⁽¹⁾
BQB + 600°C/5h	Presente	---	---	Presente	---	Presente ⁽¹⁾
BQB + 700°C/5h	Traços	---	---	Presente	---	Presente ⁽¹⁾
BQB + 800°C/5h	---	Traços	Traços	Presente	---	Presente ⁽¹⁾
BQB + 900°C/5h	---	Traços	Traços	Presente	---	Traços ⁽²⁾
BQB + 1000°C/5h	---	---	Presente	Traços	---	Traços ⁽³⁾
BQB + 1100°C/5h	---	---	---	Traços	---	Traços ⁽⁴⁾

As marcações (1) a (4) referem-se à composição dos carbonetos do tipo M₂₃C₆ identificados por DR-X, isto é: (1) Cr_{15,58}Fe_{7,42}C₆, (2) Cr_{18,93}Fe_{4,07}C₆, (3) Cr_{21,34}Fe_{1,66}C₆ e (4) Cr_{22,23}Fe_{0,77}C₆. A designação de "Traços" foi atribuída às fases que apresentaram todos os picos no difratograma, porém de baixa e intensidade, e próximos da radiação de fundo.

A presença dos nitretos do tipo (Cr,Fe)₂N observados na DR-X dos precipitados extraídos não foi verificada por MO. A verificação da presença destes carbonitretos somente foi possível através de MEV com EDS. Na Figura 5 apresentam-se micrografias em MEV das amostras tratada a 700°C/5h e BFB.

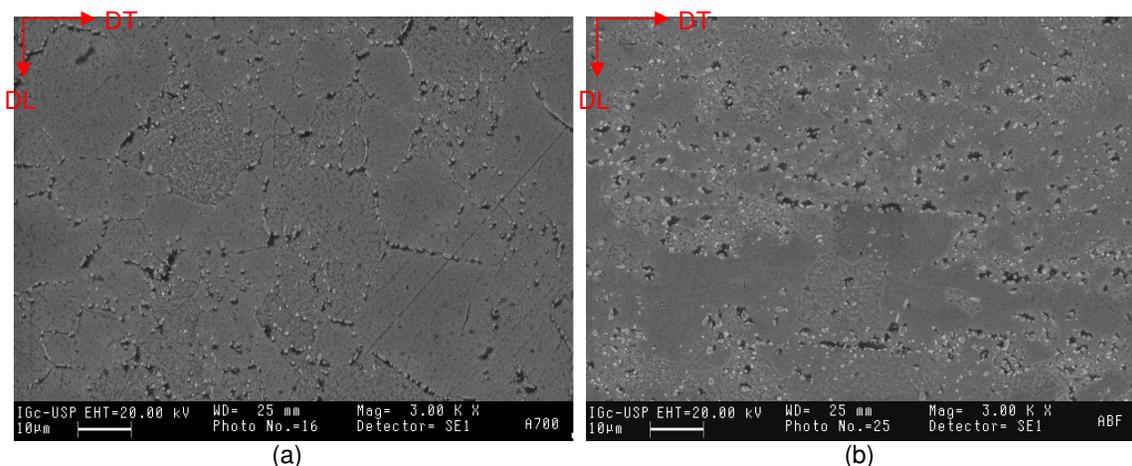


Figura 5: Micrografias em MO com ataque por reagente Villela das amostras tratadas termicamente do aço AISI430 a (a) 700°C/5h e (b) BFB. Precipitados escuros são Cr₂N e precipitados claros são (Cr,Fe)₂₃C₆.

Foi observada por DR-X dos precipitados extraídos a presença de traços do

carbonitreto do tipo Ti(C,N) nas amostras do aço AISI430 nas condições BQB e BQP. A presença deste carbonitreto foi prevista pelos cálculos termodinâmicos e como estes não foram verificados por MO ou MEV avalia-se que estes carbonitretos são muito finos e, portanto, somente poderiam ser avaliados por microscopia eletrônica de transmissão.

Assim como mostrado no difratograma da Figura 4 houve geração de grande quantidade de óxidos durante a dissolução das amostras em reagente Berzelius. Na Tabela 4 são apresentados os óxidos encontrados em cada uma das amostras.

Tabela 4: Produtos do processo de extração de precipitados identificados por difração de raios-X do aço AISI430

Condição	Produtos da Extração
BQP	FeO.Cr ₂ O ₃ , CuCl ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CrO ₃
BQB	CrO ₃
BFB	CrO ₃
BQB + 600 °C/5h	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , KCl, FeO.Cr ₂ O ₃
BQB + 700 °C/5h	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O, Cu(OH) ₂ .H ₂ O, Cu ₂ Cl(OH) ₃ , CrO ₃
BQB + 800 °C/5h	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O, CrO(OH), Cu ₂ Cl(OH) ₃
BQB + 900 °C/5h	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ .H ₂ O, Cu ₂ Cl(OH) ₃ , KCl
BQB + 1000 °C/5h	KCl, FeO(OH), Cr ₂ O ₃ , Cu, Cu ₂ Cl(OH) ₃
BQB + 1100 °C/5h	Cu ₂ Cl(OH) ₃ , CuCl ₂ , Fe ₂ O ₃ , CrO ₃ , Fe ₂ O ₃ .H ₂ O, Fe ₂ O ₃ .2Cr ₂ O ₃ .H ₂ O

Da Tabela 4 observa-se que a menor diversidade de produtos da dissolução foi encontrada nas amostras BQB e BFB. Estas amostras foram decapadas quimicamente antes de serem submetidas à dissolução da matriz, enquanto que as demais amostras foram dissolvidas sem a remoção da camada de óxidos formada durante o tratamento térmico e/ou durante a têmpera em água das amostras.

A partir da composição química do reagente Berzelius, foram determinados, utilizando-se o programa ThermoCalc aliado a base de dados AQ,⁽⁹⁾ o potencial em relação ao eletrodo de hidrogênio ($E_H=+1.40V$) e o pH da solução (pH=-0.53). Com base nestes dados calculados e utilizando-se diagramas de Pourbaix⁽¹¹⁾ para o cromo e para o ferro, foi observado que:

- (i) O aço encontra-se no campo de oxidação do ferro ($Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$);
- (ii) O aço encontra-se no campo de oxidação do cromo ($Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$).

Com o consumo dos íons H⁺ da solução, devido à dissolução da matriz, a tendência é de que o ponto de equilíbrio se desloque horizontalmente nos diagramas, isto é, mantendo-se o potencial e elevando-se o pH da solução. Assim o estado final da solução indica a provável produção de hidróxido de ferro (Fe(OH)₃) ou de óxido de ferro III (Fe₂O₃). Do mesmo modo, para o cromo, o estado final da solução indica a produção de espécies hexavalentes de cromo (H₂CrO₄; Cr₂O₇⁻²; HCrO₄⁻; CrO₄⁻²) ou dependendo da composição do aço de óxido (Cr₂O₃) ou hidróxido de cromo (Cr(OH)₃).

Nas análises por DR-X, foi verificada a presença de óxido de cromo hexavalente (CrO₃). A presença deste óxido, de elevada toxicidade, na solução exige cuidados especiais para a segurança durante a operação e também para o descarte da solução na qual foi feita a dissolução do aço. No entanto a presença deste óxido hexavalente também revela que a modelagem termodinâmica realizada na solução está correta e que foi eficaz na descrição do comportamento eletroquímico da solução.

Segundo o diagrama de Pourbaix do cromo (Figura 6a), para que haja a formação de íons hexavalentes de cromo o potencial da solução deve ser superior a $E_H=+1,2V$. Como a solução utilizada apresenta potencial $E_H=+1,4V$, então a

formação destas espécies hexavalentes é termodinamicamente possível. No entanto deve ser considerado outro fator para que haja a precipitação do óxido CrO_3 : a solução deve apresentar íons de cloro, segundo Pourbaix. A presença de íons de cloro (Cl^-) na solução faz com que haja a redução do limite de solubilidade dos íons de cromo na solução, como se apresenta na Figura 6(b) para o hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)⁽¹¹⁾ o qual foi verificado em combinação com o ferro ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{OH})$) e puro ($\text{CrO}(\text{OH})$) em algumas amostras.

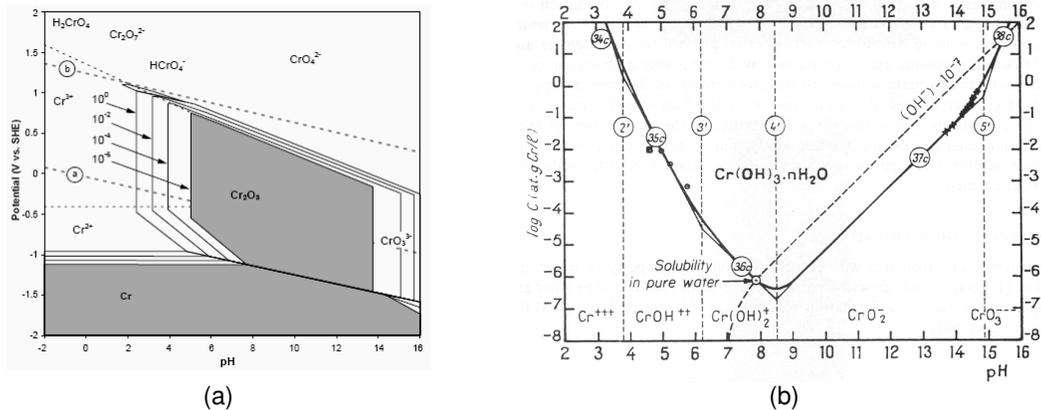


Figura 6: (a) Diagrama de Pourbaix do Cromo em meio aquoso a 25 °C considerando as formas óxidas 25 °C⁽¹¹⁾. (b) Influência da variação do pH na solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em soluções contendo íons Cl^- .

A redução do limite de solubilidade, combinada com a precipitação das espécies hexavalentes, proporcionou a precipitação do óxido de cromo hexavalente CrO_3 . Utilizando-se os dados tabelados por Pourbaix⁽¹¹⁾ para as energias livres de formação das espécies hexavalentes verifica-se que existe uma reação possível (reação (b)) para a produção de CrO_3 , a partir das espécies formadas durante a dissolução do Cr da matriz do aço, com energia livre muito pequena e que é espontânea, assim como apresentado na tabela 5.

Tabela 5: Energias envolvidas na formação do CrO_3 para as espécies de cromo hexavalente formadas na dissolução.

Reação	Equação	Energia Livre de Gibbs
(a)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G = +138,72 \text{ kcal/mol}$
(b)	$\text{HCrO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G = -0,58 \text{ kcal/mol}$
(c)	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G = +8,22 \text{ kcal/mol}$
(d)	$\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\Delta G = +9,82 \text{ kcal/mol}$

Considerando os dados da Tabela 2 e os resultados de DR-X da Tabela 3, que foram verificados por MO e MEV nas amostras do aço AISI430 tratadas termicamente e condições industriais, podem ser correlacionados os pontos das inflexões dos três ciclos térmicos do ensaio de DTA com os respectivos equilíbrios. As temperaturas das transformações em estado sólido foram estimadas por DTA e são apresentadas no gráfico da Figura 7. Como o DTA não é o ensaio de maior precisão para estimar as temperaturas das transformações de fases em estado sólido, as temperaturas das transformações de fases em equilíbrio que foram obtidas das inflexões do DTA foram comparadas com as temperaturas obtidas com o programa ThermoCalc de modo a possibilitar possíveis interpretações dos pontos de inflexão encontrados.

A variação das temperaturas das transformações de fases em estado sólido como função da taxa de aquecimento/resfriamento, sugeridas no gráfico da Figura 7, são embasadas pelas observações:

- (i) Como verificado na caracterização microestrutural, as amostras tratadas a 1.000 °C/5h e 1.100 °C/5h apresentaram as maiores frações volumétricas de martensita, indicando que antes da têmpera havia equilíbrio ferrita/austenita. Na amostra tratada a 900 °C/5h foi verificada a presença de traços da fase martensita. Com base nestes dados, podem ser atribuídas as inflexões entre as temperaturas de 900 °C a 1.250 °C a transformação ($\alpha \leftrightarrow \gamma$);
- (ii) As amostras tratadas a 900 °C/5h, 1.000 °C/5h e 1100 °C/5h apresentaram traços do carboneto do tipo $M_{23}C_6$, enquanto que as amostras tratadas 700 °C/5h e 800 °C/5h apresentaram maiores quantidades deste carboneto, indicando que a decomposição deste carboneto provavelmente deve ocorrer entre 800 °C e 900 °C. Como a decomposição do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ ocorre em estado sólido, os dados do DTA são pouco confiáveis, no entanto, correlacionando as inflexões encontradas com a temperatura da transformação proveniente da termodinâmica computacional, pode ser estimada a variação da temperatura de decomposição do carboneto $M_{23}C_6$ com a taxa de resfriamento/aquecimento (linha tracejada);
- (iii) Utilizando-se do mesmo princípio aplicado ao carboneto $M_{23}C_6$, pode ser estimada a variação da temperatura de término da decomposição da fase austenita em função da taxa de resfriamento/aquecimento (linha tracejada), visto que a amostra tratada a 900 °C/5h apresentou traços da fase martensita e as amostras tratadas a 700 °C e 800 °C não apresentaram esta fase, indicando, portanto que esta transformação deve ocorrer entre 800 °C e 900 °C, porém em temperatura inferior a decomposição do carboneto do tipo $M_{23}C_6$.

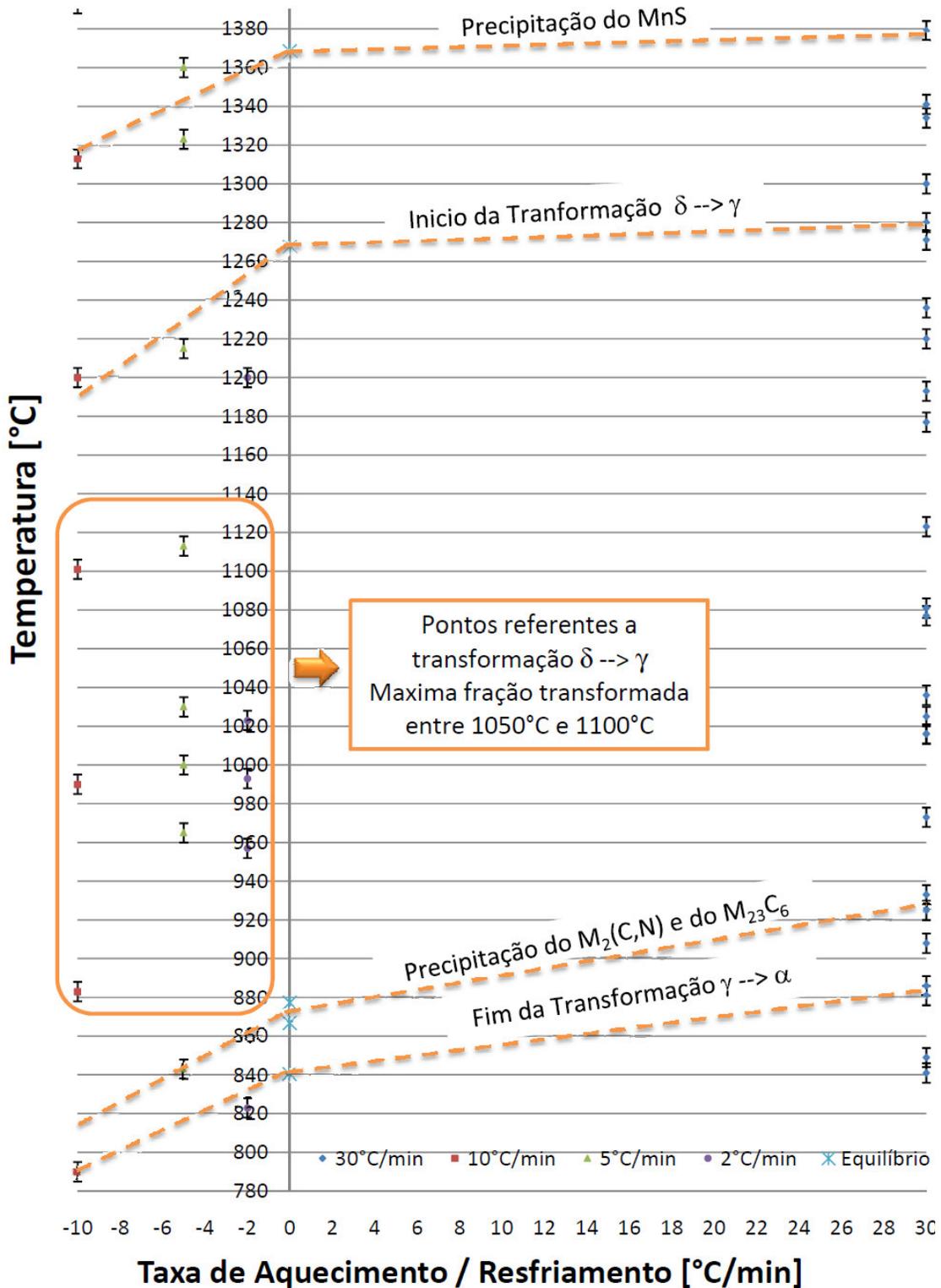


Figura 7: Diagrama correlacionando os pontos de inflexão do ensaio de DTA do aço AISI430 com as temperaturas e as transformações de fases em equilíbrio calculadas com o programa ThermoCalc. As linhas tracejadas têm efeito somente para a indicação da reação, sendo que estas não foram comprovadas com significância pelo ensaio de DTA.

4 SUMÁRIO

A seqüência de transformações de fases do aço do tipo AISI430 foi determinada utilizando-se as técnicas de microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, extração de precipitados, análise térmica diferencial (DTA) e modelagem termodinâmica.

O processo de extração de precipitados mostrou-se eficiente para a separação dos carbonitretos dos tipos M(C,N) e $M_2(C,N)$ e dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ da matriz ferrítica e ferrítica/martensítica.

Foram observadas quantidades significativas de resíduos do processo de extração de precipitados cujas presenças foram explicadas pela termodinâmica clássica/computacional.

Agradecimentos

À ArcelorMittal Inox Brasil pela concessão de bolsa de estágio a um dos autores (ABF) e pelo financiamento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 **Yaso, M, et al.** Microstructure of martensite in Fe-C-Cr steel. *Materials Science and Engineering A*. 2008, Vols. 481-482, pp. 770-773.
- 2 **Laigo, J, et al.** SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys. *Materials Characterization*. 2008, Vol. 59, pp. 1580-1586.
- 3 **MacDonald, W. D, Carpenter, G. J. C e Saimoto, S.** Using strain rate sensitivity measurements to determine phase relations in A430 stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 1995, Vol. 190, pp. 33-42.
- 4 **Sung, J. H, et al.** Phase Changes of the AISI430 ferritic stainless steels after high-temperature gas nitriding and tempering heat treatment. *Materials Science and Engineering A*. 2008, Vol. 489, pp. 38-43.
- 5 **Askoy, M, Kuzucu, V e Korkut, M. H.** The influence of strong carbide-forming elements and homogenization on the wear resistance of ferritic stainless steel. *Wear*. 1997, Vol. 211, pp. 265-270.
- 6 **Liu, X, et al.** Structure changes of 430 stainless steel in heating process. *Journal of University Science and Tech. Beijing*. 2008, Vol. 15, 1, pp. 34-37.
- 7 **Sinclair, C. W, et al.** Recrystallization of stabilised ferritic steel sheet. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005, Vol. 36, pp. 3205-3215.
- 8 **TCFE2, Banco de dados termodinâmicos.** s.l. : ThermoCalc, 2000.
- 9 **Banco de dados AQ.** Estocolmo, Suécia : ThermoCalc, 1994.
- 10 **ASM Handbook.** 1992. pp. 2-43, 2-49, 2-109, 2-102, 2-155. Vols. III - Phase Diagrams.
- 11 **Pourbaix, M.** *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. s.l. : CEBELCOR.