



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

FRANCISCO EVARISTO UCHÔA REIS

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA À
CORROSÃO EM LIGAS MODELO DE AÇO INOXIDÁVEL 25Cr 6Mo 5Ni COM E
SEM ADIÇÃO DE BORO

FORTALEZA – CE

2015

FRANCISCO EVARISTO UCHÔA REIS

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA A
CORROSÃO EM LIGAS MODELO DE AÇO INOXIDÁVEL 25Cr 6Mo 5Ni COM E
SEM ADIÇÃO DE BORO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

Coorientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- R31a Reis, Francisco Evaristo Uchôa.
Avaliação das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em ligas modelo de aço inoxidável 25Cr 6Mo 5Ni com e sem adição de Boro / Francisco Evaristo Uchôa Reis. – 2015.
135 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2015.
- Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.
Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.
Coorientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
1. Ciência dos materiais. 2. Corrosão por pite. 3. Ensaios eletroquímicos. I. Título.

FRANCISCO EVARISTO UCHÔA REIS

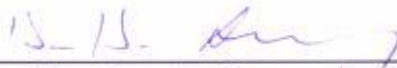
Avaliação das Propriedades Mecânicas e de Resistência a Corrosão em Ligas
Modelo de Aço Inoxidável 25Cr 6Mo 5Ni com e sem Adição de Boro

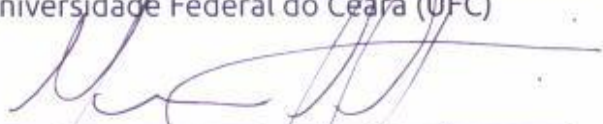
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

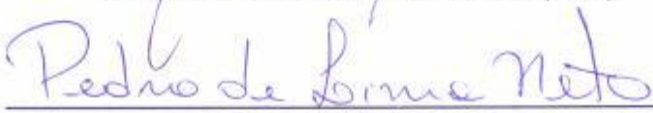
Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovado em: 04/12/ 2015.

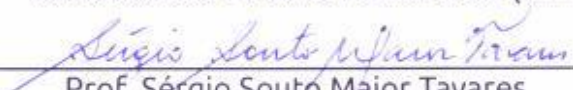
BANCA EXAMINADORA


Prof. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof. Marcelo José Gomes da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof. Pedro de Lima Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof. Juan Manuel Pardal
Universidade Federal Fluminense (UFF)


Prof. Sérgio Souto Maior Tavares
Universidade Federal Fluminense (UFF)

A Deus

Aos meus pais, irmãos e família,

A minha esposa Lidiana, e ao nosso futuro
filho (a),

Ao meu filho Evel,

Aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pai e criador de tudo.

Aos meus pais e minha família pela minha educação.

A minha amada esposa, Lidiana Alves Viana Reis, e ao nosso futuro filho (a), pelo apoio em todos os momentos e compreensão por várias horas dispensadas nesta pesquisa.

Ao meu filho Evel, por ser compreensivo nas minhas ausências durante este trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela excelente orientação, dedicação, amizade e incentivo ao longo dos anos de minha vida acadêmica.

Ao Prof. Dr. Pedro Lima Neto pela coorientação e esclarecimentos na parte eletroquímica realizada neste trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), em nome do Prof. Dr. Walney Silva Araújo e do doutorando Archimedes, pela ajuda e disponibilização dos equipamentos eletroquímicos.

Ao Laboratório de Engenharia de Soldagem (ENGESOLDA), pela disponibilização dos equipamentos utilizados.

Ao Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (IPDI) pela disponibilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) operado pelo bolsista Thiago.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares (UFF-Niterói), Prof. Dr. Juan Manuel Pardo - (UFF-Niterói) e Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Instituto Federal do Ceará – IFCE de Fortaleza, pela disponibilização dos equipamentos e ajuda através dos professores Evaldo, Valdenor e Lorena.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais pelos ensinamentos durante as disciplinas.

A aluna de graduação em engenharia mecânica Mirela Castro, pelo apoio na preparação de amostras e realização de ensaios.

A todos do Laboratório de Caracterização de Materiais, os professores (Marcelo José e Flavio Herculano), colegas de doutorado e mestrado (Jean, Waydson, Venceslau, Neuman, Lorena, Mohammad, Luis, João, Jorge, Oliveira,) e todos os bolsistas do LACAM.

A todos os colegas do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC).

A Universidade Federal Rural do Semi Árido (UFERSA) e aos professores do curso de Engenharia Mecânica, pela compreensão e liberação para conclusão do doutorado.

A Fundação de Aço Inox (FAI) pelo material fundido que foi fornecido.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – FUNCAP, pelo suporte financeiro.

A todos não citados que, de forma direta ou indireta, contribuíram para este trabalho.

“O segredo do sucesso não é prever o futuro. É preparar-se para um futuro que não pode ser previsto.” (Michel Hammer)

RESUMO

Os aços inoxidáveis superferríticos são amplamente utilizados em trocadores de calor e em plantas petroquímicas, devido a suas excelentes propriedades mecânicas associadas à resistência à corrosão em ambientes ricos em cloreto. Nesta pesquisa foram produzidas novas ligas superferríticas com elevados teores de Cr, Mo e Ni para aplicação em plantas petrolíferas. Portanto, foram desenvolvidas duas ligas modelo de aço inoxidável superferrítico, uma com 0,07% de B e outra sem adição deste elemento de liga. Os diagramas de fases para os materiais foram construídos a partir do programa computacional Thermo-Calc. A caracterização microestrutural foi realizada usando as técnicas; microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X. As propriedades mecânicas foram avaliadas por medidas de dureza, ensaios de impacto Charpy e ensaios de tração. A resistência à corrosão das ligas modelo, em solução aquosa de 0,6M NaCl, foi avaliada por monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Além de determinar a temperatura crítica de pite. Os resultados obtidos demonstram que, a liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro apresentou melhores propriedades mecânicas, comparada com duas ligas de aço inoxidável superferrítico comerciais. A resistência à corrosão dessa liga foi similar a um aço inoxidável superaustenítico e a um aço inoxidável superduplex, em solução aquosa de 0,6M de NaCl. Entretanto, para a liga modelo com boro, ocorreu a formação de um constituinte eutetóide lamelar semelhante à perlita. Este constituinte eutetóide é deletério para as propriedades mecânicas, assim como, na resistência à corrosão do material desenvolvido e estudado nesta tese.

Palavras-chave: Superferríticos, Testes Mecânicos, Ensaio Eletroquímico e Corrosão por Pite.

ABSTRACT

Superferritic stainless steels are widely used in heat exchangers and in petrochemical power plant because of their excellent mechanical properties coupled to corrosion resistance in chloride rich environments. In this research new superferritic alloys with high Cr, Mo, and Ni contents were produced for oil industry applications. Therefore, two superferritic stainless steels model alloys were developed, one with 0.07% B addition and another one without this alloying element. The phase diagrams for both materials were carried out by Thermo-Calc computacional program. Microstructure characterization was performed using the following techniques: optical and scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction. The mechanical properties were assessed by hardness measurements, Charpy impacts and tensile tests. Corrosion resistance of the model alloys in aqueous solution 0.6 M NaCl was investigated by open circuit potential, potentiodynamic cyclic anodic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy. Furthermore, critical pitting temperature was determined. The results showed that the superferritic stainless steel model alloy without B addition achieved better mechanical properties than the one of the two commercial superferritic stainless steels alloys. The corrosion resistance of this alloy was similar to the one of the superaustenitic stainless steels, and superduplex in aqueous solution 0.6 M NaCl. However, there was the formation of eutectoid lamellar constituent like perlite for the superferritic stainless steel model alloy with B addition. This eutectoid constituent was deleterious to mechanical properties, as well as to corrosion resistance for the material developed and studied in this thesis.

Keywords: Superferritic, Mechanical Tests, Electrochemical Tests and Piting Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Taxa de corrosão naftênica para diversos aços inoxidáveis.....	22
Figura 2 - Diagrama de Fases Ferro-Cromo.....	25
Figura 3 - Características de encruamento dos aços inoxidáveis ferríticos com 17%Cr (430) e 26Cr-1Mn (26-1) comparados com o aço inoxidável austenítico AISI 304	29
Figura 4 - Influência do carbono e nitrogênio na tenacidade de ligas Fe-Cr. • - Ligas com baixa resistência ao impacto; Δ - Ligas com alta resistência ao impacto	30
Figura 5 - Curvas de temperatura de transição para duas ligas Fe-Cr com vários tamanhos de grão	31
Figura 6 - Influência da adição de níquel na curva de transição dúctil-frágil do aço inoxidável superferrítico 29%Cr-4%Mo-0,5%Nb, obtida por meio de ensaio de impacto, utilizando corpos de prova de 2 mm de espessura.....	33
Figura 7 - Quantidade de fase α' em função do tempo e da temperatura de envelhecimento ..	34
Figura 8 - Efeito do teor de molibdênio no potencial de pite da liga Fe-15%Cr-13Ni em solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C	36
Figura 9 - Efeito do teor de cromo no potencial de pite da liga Fe-Cr em solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C	37
Figura 10 - Efeito do teor de níquel no potencial de pite da liga Fe-15%Cr em solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C	37
Figura 11 - Representação esquemática da influência dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica.....	39
Figura 12 - Curvas de polarização potenciodinâmica	42
Figura 13 - Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloretos.	43
Figura 14 - Representação esquemática do diagrama de Nyquist.....	45
Figura 15 - Lingote fundido da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro (LSB)	47
Figura 16 – Placas cortadas com 19 mm de espessura; a) duas placas da liga sem boro (LSB) e b) duas placas da liga com boro (LCB)	49
Figura 17 - Foto do processo de solubilização; a) placa sendo colocada no forno para o aquecimento e b) placa sendo retirada para resfriamento rápido em água.....	50
Figura 18 - Foto das placas após laminação a quente; a) Placa laminada a quente da liga	

sem boro e b) Placa laminada a quente da liga com boro.....	51
Figura 19 - Foto do; a) Forno tipo mufla para tratamentos térmicos e b) Termopar MT-450	51
Figura 20 - Foto das placas laminada a quente e solubilizada; a) Após o corte para a confecção de corpos de prova e b) Corpos de prova de tração e impacto Charpy já usinados.....	52
Figura 21 - Microscópio ótico Ziess® modelo AX10	53
Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura de marca Philips modelo XL 30 acoplado com um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS) de marca EDAX	54
Figura 23 - Difrátômetro de raios-X modelo XPert Pro Philips®.....	55
Figura 24 - Durômetro para medidas de dureza Brinell e Vickers	56
Figura 25 - Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de tração.....	57
Figura 26 - Máquina universal para ensaios de tração INSTRON modelo 8802.....	58
Figura 27 - Foto; a) Marcando linhas a cada 2,5mm nos corpos de prova com o traçador de altura e b) Medindo o comprimento final dos corpos de prova com um projetor de perfil	58
Figura 28 - Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de impacto Charpy - V.....	59
Figura 29 - Equipamento para ensaio de impacto Charpy.....	60
Figura 30 - Teste de polarização potenciodinâmica cíclica realizado no LPC	63
Figura 31 - Teste eletroquímico de CPT realizado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão.....	64
Figura 32 – Fluxograma das etapas e técnicas utilizadas neste trabalho.....	66
Figura 33 - Diagrama de fases da nova liga em função do cromo	67
Figura 34 - Gráficos do percentual das fases para diferentes percentuais de níquel (2%, 3%, 4%, 5% e 6%); a) Sigma, b) Chi e c) Austenita	68
Figura 35 - Gráficos da fração em massa das ligas modelo com 25Cr 6Mo 5,5Ni; a) LSB e b) LCB	70
Figura 36 - Microestrutura do material sem boro na condição de como recebido da fundição.	72
Figura 37 - Microestrutura do material sem boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos.	73
Figura 38 - Microestrutura do material com boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos.	74

Figura 39 - Microestrutura do material sem boro após laminação a quente e solubilizado a 1250°C por 15 minutos.	75
Figura 40 - Microestrutura do material com boro após laminação a quente e solubilizado a 1250°C por 15 minutos. Aumento: 500x.....	76
Figura 41 - MEV do material sem boro na condição de cromo recebido da fundição observados com; a) Aumento de 500x e b) Aumento de 1000x	77
Figura 42 - MEV do material sem boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos observados com; a) Aumento de 500x e b) Aumento de 1000x	78
Figura 43 - MEV do material com boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos observados com; a) Aumento de 500x e b) Aumento de 1000x	79
Figura 44 - MEV do material com boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos observados com; a) Aumento de 2000x e b) Aumento de 5000x	80
Figura 45 - MEV do material sem boro após laminação a quente e solubilizada a 1250°C por 15 minutos observados com; a) Aumento de 500x e b) Aumento de 1000x...	81
Figura 46 - MEV do material com boro após laminação a quente e solubilizada a 1250°C por 15 minutos observados com; a) Aumento de 1000x e b) Aumento de 2000x	82
Figura 47 - Análise de EDS e microestrutura do material sem boro solubilizado a 1250°C por 20 minutos.	83
Figura 48 - Análise de EDS e microestrutura do material sem boro após laminação a quente e solubilizado a 1250°C por 15 minutos.	84
Figura 49 - Análise de EDS e microestrutura do material com boro solubilizado a 1250°C por 20 minutos. Aumento:	85
Figura 50 - Análise de EDS e microestrutura do material com boro após laminação a quente e solubilizado a 1250°C por 15 minutos.	86
Figura 51 - Difratoograma de raios-X para o material laminado a quente e solubilizado sem Boro.....	87
Figura 52 - Difratoograma de raios-X para o material laminado a quente e solubilizado com Boro	88
Figura 53 - Representação dos valores de dureza das ligas na condição de como recebido e na condição solubilizado das ligas modelo.....	89
Figura 54 - Foto dos; a) Corpos de prova LSB e LCB antes do ensaio de tração, b) Corpos de prova LSB após o ensaio de tração e c) Corpos de prova LCB após o ensaio de tração.....	90

Figura 55 - Curva tensão-deformação das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico.....	92
Figura 56 - Fractografia em MEV da LSB após ensaios de tração observados com; a) aumento de 28x e b) aumento de 1000x	93
Figura 57 - Fractografia em MEV da LCB após ensaios de tração observados com; a) aumento de 25x e b) aumento de 1000x	94
Figura 58 - Corpos de prova; a) Antes do ensaio de impacto Charpy, b) LSB após o ensaio de impacto Charpy e c) LCB após o ensaio de impacto Charpy	95
Figura 59 - Fractografia em MEV da LSB após ensaio de impacto Charpy	97
Figura 60 - Fractografia em MEV da LCB após ensaio de impacto Charpy.....	98
Figura 61 - Gráficos dos ensaios de OCP para as quatro ligas de aço inoxidáveis estudadas em solução 0,6M de NaCl a temperatura ambiente	99
Figura 62 - Curva de polarização cíclica das ligas de aço inoxidáveis em solução de 0,6M NaCl. As setas indicam o sentido de polarização	101
Figura 63 - Curva de polarização cíclica da liga LSA em solução 0,6M NaCl.....	103
Figura 64 - Curva de polarização cíclica da liga LSD em solução 0,6M NaCl.....	104
Figura 65 - Curva de polarização cíclica da liga LSB em solução 0,6M NaCl.....	105
Figura 66 - Curva de polarização cíclica da liga LCB em solução 0,6M NaCl	106
Figura 67 - MEV da liga LSB após ensaios de polarização cíclica na temperatura de; a) 25°C, b) 40°C e c) 60°C (Aumento 1000X).....	107
Figura 68 - MEV da liga LSB após ensaios de polarização cíclica na temperatura de 60°C; a) Aumento 2000X, b) Aumento 3000X.....	108
Figura 69 - MEV da liga LCB após ensaios de polarização cíclica na temperatura de; a) 25°C, b) 40°C e c) 60°C (Aumento 1000X).....	109
Figura 70 - Curva para determinação da temperatura crítica de pite (CPT) para a liga; a) LSA e b) LSD	110
Figura 71 - Curva para determinação da temperatura crítica de pite (CPT) para a liga; a) LSB e b) LCB	111
Figura 72 - MEV das ligas de aço inoxidáveis após ensaios de CPT; a) LSA, b) LSD, c) LSB e d) LCB (Aumento 1000X).....	112
Figura 73 - MEV das ligas LCB após ensaio de CPT; (Aumento 2000X).....	113
Figura 74 - Diagramas de Nyquist e de Bode obtidos após os ensaios de EIE (E =0,3 V vs Ag/AgCl) para a liga; a) LSA, b) LSD, c) LSB e d) LCB.....	114
Figura 75 - Diagramas de Nyquist e de Bode obtidos após os ensaios de EIE (E =0,9 V vs Ag/AgCl) para a liga; a) LSA, b) LSD, c) LSB e d) LCB.....	117

Figura 76 - Diagramas de Nyquist e de Bode obtidos após os ensaios de EIE ($E = 1,0V$)
para a liga; a) LSA, b) LSD, c) LSB e d) LCB..... 119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos nas condições de recozidos com seus respectivos limites de resistência, limites de escoamento e Alongamento (valores mínimos)	28
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis comerciais (valores mínimos de acordo com a ASTM).....	28
Tabela 3 – Efeito dos elementos de liga na resistência a corrosão nos aços inoxidáveis	35
Tabela 4 - Composição química de aços inoxidáveis superferríticos comerciais.....	40
Tabela 5 - CPT, CCT e PREN dos aços inoxidáveis superferríticos	41
Tabela 6 - Composição química das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico (% em massa)	48
Tabela 7 - Composição química e PREN dos aços inoxidáveis superaustenítico e superduplex para comparação.....	61
Tabela 8 – Medidas de EDS em área das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico	87
Tabela 9 - Propriedades mecânicas das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico	91
Tabela 10 - Valores de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy-V	96
Tabela 11 - Potenciais de corrosão para as ligas de aço inoxidáveis analisadas em solução aquosa de 0,6M NaCl a temperatura de 25°C.....	100
Tabela 12 - Potenciais de pite e de proteção para as ligas de aço inoxidáveis analisadas em solução aquosa de 0,6M NaCl a temperatura de 25°C.....	102
Tabela 13 – Valores medidos da resistência à transferência de carga e capacitância em baixa frequência nos três potenciais avaliados para as quatro ligas analisadas...	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
AOD	<i>Argon-Oxygen Descarburization</i> - Descarbonetação argônio-oxigênio
BSE e SE	<i>Backscattering Eléctron e Secondary Eléctron</i>
CALPHAD	<i>Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCC e CFC	Cúbica de Corpo Centrado e Cúbica de Face Centrada
CCT	Critical Crevice Temperature - Temperatura de Corrosão em Frestas
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CPT	<i>Critical Piting Temperature</i> - Temperatura Crítica de Pite
DIN	<i>Deutsches Institut fur Normung (German Institute for standardisation)</i>
DRX	Difração de Raios-X
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ENGESOLDA	Laboratório de Engenharia de Soldagem
FAI	Fundição de Aço Inox
FUNCAP	Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico
HB e HV	Dureza Brinell e Dureza Vickers
IPDI	Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
LACAM	Laboratório de Caracterização dos Materiais
LAMETRO	Laboratório de Metrologia Mecânica da UFC
LCB	Liga modelo de aço inoxidável superferrítico com Boro
LEM	Laboratório de Ensaio Mecânicos
LSA	Liga de aço inoxidável superaustenico
LSB	Liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem Boro
LSD	Liga de aço inoxidável superduplex
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LQeS	Laminada a Quente e Solubilizada

MEV e MO	Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia óptica
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> - Potencial de Circuito Aberto
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i> – Numero de Resistência à corrosão por pites
PRONEM	Programa de Apoio a Núcleos Emergentes
VOD	<i>Vacuum Oxygen Descarburization</i> - Descarbonetação vácuo-oxigênio
TTDF	Temperaturas de transição dúctil-frágil
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi Árido
UNS	<i>Unified Numbering System</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{corr}	Potencial de corrosão
E_p ou E_{pite}	Potencial de pite
E_{prot1}	Potencial de proteção
i_{corr}	Corrente de corrosão
i_{crit}	Densidade de corrente crítica
i_{pass}	Densidade de corrente de passivação
i_{rev}	Densidade de corrente de reversão
R_{Ω}	Resistência ôhmica do eletrólito
R_p ou R_{ct}	Resistência à polarização
γ	Austenita (Geral)
γ_1	Austenita Primária
γ_2	Austenita Secundária
α	Ferrita
σ	Fase sigma
χ	Fase chi
μ	Fase Mu
®	Marca Registrada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVO GERAL E METAS	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	O Sistema Ferro-Cromo	25
3.2	Aços Inoxidáveis Superferríticos	26
3.3	Propriedades Mecânicas	28
3.4	Resistência à Corrosão	34
3.4.1	<i>Influência dos Elementos de Liga</i>	35
3.4.2	<i>Corrosão por Pite</i>	39
3.5	Técnicas Eletroquímicas	41
4	MATERIAIS & MÉTODOS	47
4.1	Materiais	47
4.2	Simulação Termodinâmica	48
4.3	Laminação a Quente e Solubilização	49
4.4	Caracterização Microestrutural	52
4.4.1	<i>Microscopia Ótica</i>	52
4.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	54
4.4.3	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X</i>	55
4.4.4	<i>Difração de Raios-X</i>	55
4.5	Testes Mecânicos	56
4.5.1	<i>Medidas de Dureza</i>	56
4.5.2	<i>Ensaio de Tração</i>	57
4.5.3	<i>Ensaio de Impacto Charpy</i>	59
4.6	Ensaio Eletroquímico de Corrosão	61
4.6.1	<i>Potencial de Circuito Aberto</i>	62
4.6.2	<i>Polarização Cíclica</i>	62
4.6.3	<i>Temperatura Crítica de Pite</i>	63
4.6.4	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	Análise Termodinâmica do Sistema Fe-Cr-Mo-Ni	67
5.2	Caracterização Microestrutural	71

5.2.1	<i>Microscopia Ótica</i>	72
5.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	77
5.2.3	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X</i>	83
5.2.4	<i>Difração de Raios-X</i>	87
5.3	Resultados dos Testes Mecânicos	88
5.3.1	<i>Medidas de Dureza</i>	89
5.3.2	<i>Ensaio de Tração</i>	90
5.3.3	<i>Ensaio de Impacto Charpy</i>	94
5.4	Resultados Eletroquímicos	98
5.4.1	<i>Potencial de Circuito Aberto</i>	99
5.4.2	<i>Polarização Cíclica</i>	101
5.4.3	<i>Temperatura Crítica de Pite</i>	110
5.4.4	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	114
6	CONCLUSÕES	122
	REFERÊNCIAS	124

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são baseados nos sistemas ferro-cromo, ferro-cromo-carbono e ferro-cromo-níquel, com teor acima de 11,5% de cromo e baixo teor de carbono. Eles podem conter outros elementos de liga tais como: molibdênio, manganês, silício, alumínio, cobre, titânio, nióbio, vanádio e nitrogênio, que alteram as suas microestruturas e propriedades físicas e químicas. A classificação dos aços inoxidáveis está associada à sua microestrutura e podem ser classificados como: austeníticos, ferríticos, duplex (ferríticos-austeníticos), martensíticos e aços endurecíveis por precipitação (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

Os aços inoxidáveis são materiais empregados nos diversos ramos de produção industrial, por exemplo: química, petroquímica, geração de energia, bombas, implantes e instrumentos cirúrgicos além de uma infinidade de outros produtos de uso doméstico e comercial. Os aços inoxidáveis ferríticos são muito utilizados por possuírem boas propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão (BUSBY *et al.*, 2011).

A adição do Mo nos aços inoxidáveis ferríticos provoca a precipitação de fases intermetálicas tais como: fase sigma (σ), fase chi (χ), fase Mu (μ), fase Laves, nitretos como o $\text{Fe}_5\text{Mo}_{13}\text{N}_4$, carbonetos do tipo $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_{23}\text{C}_{36}$ ou carbonitretos de Nb e Ti como o Nb(CN) e Ti(CN). A presença destas fases nestes aços pode causar problemas tais como; a fragilização com perda de resistência à corrosão em temperaturas elevadas e a redução da tenacidade (ANDRADE *et al.*, 2008; GUIMARÃES, 2011; MOURA *et al.*, 2012; PARK *et al.*, 2006).

Para melhorar a eficiência dos aços inoxidáveis ferríticos, teores acima de 25% de cromo e adições de molibdênio melhoram a resistência à corrosão por pite e por frestas em vários meios. A adição nestes aços de pequenos teores de níquel melhoram a tenacidade e também a adição de elementos estabilizadores como o Nb e Ti, dificulta a formação de carbonetos e nitretos e atuam no refino de grão (ANDRADE *et al.*, 2008; DOWLING *et al.*, 1999; HE *et al.*, 2015). Estes aços com esses elementos em determinadas quantidades, são conhecidos como aços inoxidáveis superferríticos, ou aços inoxidáveis ferríticos de alto desempenho.

Estes aços inoxidáveis superferríticos são aplicados em ambientes contendo cloretos, baixo pH ou elevada atividade microbiológica. A adição de Cr, Mo e N nesses aços, promovem um aumento na resistência à corrosão por pites na presença de cloretos (JANIKOWSKI *et al.*, 2008; NEGREIROS *et al.*, 2008). A adição de Ni possui pequena influência na resistência à corrosão por pites nestas ligas (KWON e JANG, 1993).

Por outro lado, é destaque na indústria petroquímica, a extração de petróleo com elevado índice de acidez, o que exige dos diversos tipos de equipamentos, uma elevada resistência à corrosão, em especial a corrosão causada pela ação dos ácidos naftênicos (corrosão naftênica). Este problema é agravado pelo fato da maioria das unidades existentes terem sido projetadas para processar petróleos com baixo índice de acidez naftênica, mais abundantes há alguns anos atrás, não sendo resistente à corrosão para os óleos com altos teores de enxofre presente nos petróleos crus mais pesados (PÉREZ, 2005).

O petróleo possui característica corrosiva com um alto grau de corrosividade, devido a sua composição química e à presença de várias impurezas, tais como: enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais pesados, água, sais minerais e areia. Este fator faz com que grande parte dos materiais utilizados na fabricação de equipamentos empregados nas unidades de destilação e de processamento do petróleo deva possuir, dentre outras características, uma elevada resistência à corrosão (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

As novas jazidas de petróleo que foram descobertas mais recentemente apresentam índices de acidez cada vez mais elevados e o processamento de petróleos de alta acidez é economicamente viável, o que torna necessário a procura por novos materiais para fabricar componentes que suportem estes elevados índices de acidez na extração e processamento do petróleo.

O método para selecionar o material mais adequado depende de muitos fatores, tais como: economia, velocidade, turbulência, temperatura e a concentração de ácidos, entre outros. De uma forma geral e em ordem crescente de resistência a corrosão naftênica, os materiais mais utilizados são (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994):

- Aço carbono para baixa severidade;
- Aço ao Cr-Mo, aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos sem adição de Mo para média severidade;
- Aços inoxidáveis austeníticos e duplex com adição de Mo para grande severidade.

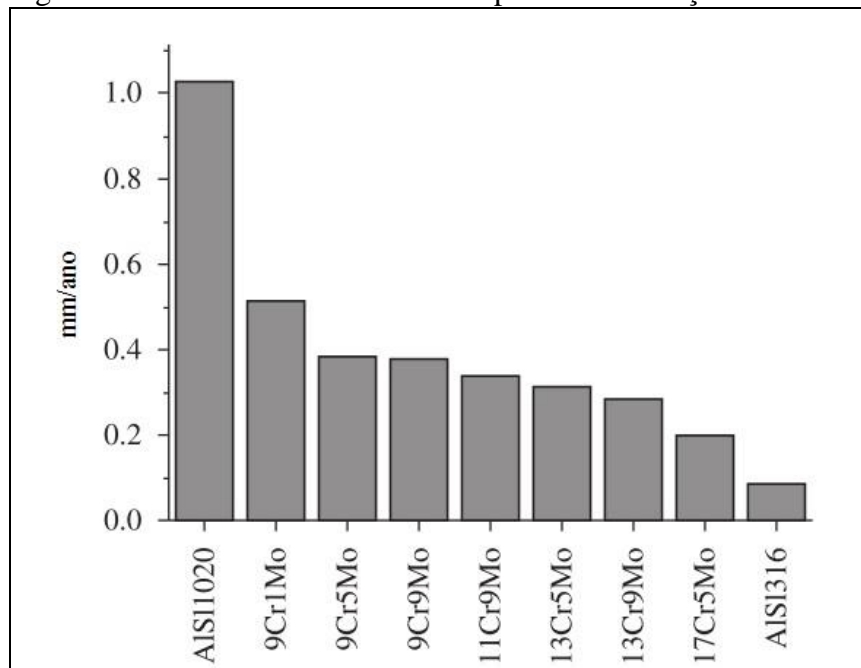
A partir destes materiais é que são fabricados geralmente todos os equipamentos de processo para as refinarias de petróleo aplicados na presença de corrosão naftênica. Entretanto, existem componentes específicos que operam em condições extremamente agressivas e sofrem ataques pela corrosão naftênica como, por exemplo; os tubos de fornos de destilação de petróleo que se caracteriza pela ausência de produto de corrosão, porém pode aparecer associado a pites nos cordões de solda destes tubos, onde estes pites perfuram as paredes do tubo danificando os equipamentos.

Uma alternativa para solucionar estes problemas seria uma possível utilização de ligas Fe-Cr-Mo-Ni com maiores teores de molibdênio e níquel em diversos componentes empregados pelas indústrias de petróleo e gás natural para evitar a formação de pites. Entretanto, o desenvolvimento de novas ligas Fe-Cr-Mo-Ni com variações nos teores de cromo, molibdênio e níquel deve passar por uma avaliação criteriosa nas suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

Nesta tese é apresentado e discutido o estudo para adaptar a composição de aços superferríticos comerciais para utilização em plantas petrolíferas que refinam petróleos ricos em compostos de enxofre através do aumento do teor de Mo e Ni na liga.

Neste contexto, a partir de demandas provenientes da indústria do petróleo, o Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará está estudando novas ligas de Fe-Cr-Mo-Ni com maiores teores de Cr, Mo e Ni. Sabe-se que o aumento do percentual de Cr e Mo nestes aços melhora significativamente a resistência à corrosão naftênica, como pode ser observado na figura 1, e o aumento do teor de Ni melhora a tenacidade (MOURA *et al.*, 2012).

Figura 1 - Taxa de corrosão naftênica para diversos aços inoxidáveis



Fonte: Adaptado de (MOURA *et al.*, 2012)

Este trabalho faz parte do Programa de Apoio a Núcleos Emergentes PRONEM/FUNCAP/CNPq – Edital FUNCAP 09/2010, no qual o título do projeto é “desenvolvimento de ligas metálicas de elevada resistência à corrosão para enfrentar os novos

desafios da indústria do petróleo e gás”, que está em desenvolvimento no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC.

O material de estudo deste trabalho são duas ligas modelo de Fe-Cr-Mo-Ni com baixo teor de carbono, alto cromo e molibdênio mais alto que as ligas comerciais de aço inoxidável superferrítico encontradas no mercado. Foram fundidos na empresa FAI (Fundição de Aço Inox) dois lingotes de aço inoxidável superferrítico de seção quadrada com dimensões de 100 x 100 x 400mm, confeccionados em fornos de indução elétricos. Na tentativa de melhorar as propriedades desta liga modelo desenvolvida neste trabalho, foi adicionado em um dos lingotes um percentual de 0,07% de Boro para avaliar seu efeito tanto nas propriedades mecânicas quanto na resistência à corrosão por pites.

Para prever as possíveis fases precipitadas na liga modelo foi realizado um estudo termodinâmico através do programa computacional Thermo-Calc. A identificação e quantificação das fases intermetálicas precipitadas foi realizada através de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX). As propriedades mecânicas foram avaliadas com medidas de dureza, ensaios de tração e ensaios de impacto Charpy. Para avaliar a resistência a corrosão do material foram realizados testes de polarização cíclica, medidas de potencial de circuito aberto (OCP), testes para determinação da temperatura crítica de pite (CPT) e testes de impedância, todos em meios aquosos de cloretos (solução artificial de água do mar).

Devido aos íons cloretos serem bastante agressivos e para se ter um parâmetro de avaliação em um determinado meio, foi escolhido a solução artificial de água do mar (0,6M de NaCl) para avaliar a resistência à corrosão por pite nas ligas modelo desenvolvidas nesta tese, porém não foi avaliado a resistência à corrosão naftênica por não fazer parte dos objetivos deste trabalho.

2 OBJETIVO GERAL E METAS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico fabricados com alto teor de cromo, molibdênio e níquel, visando à utilização destes materiais na indústria petrolífera.

Especificamente, os objetivos deste trabalho são:

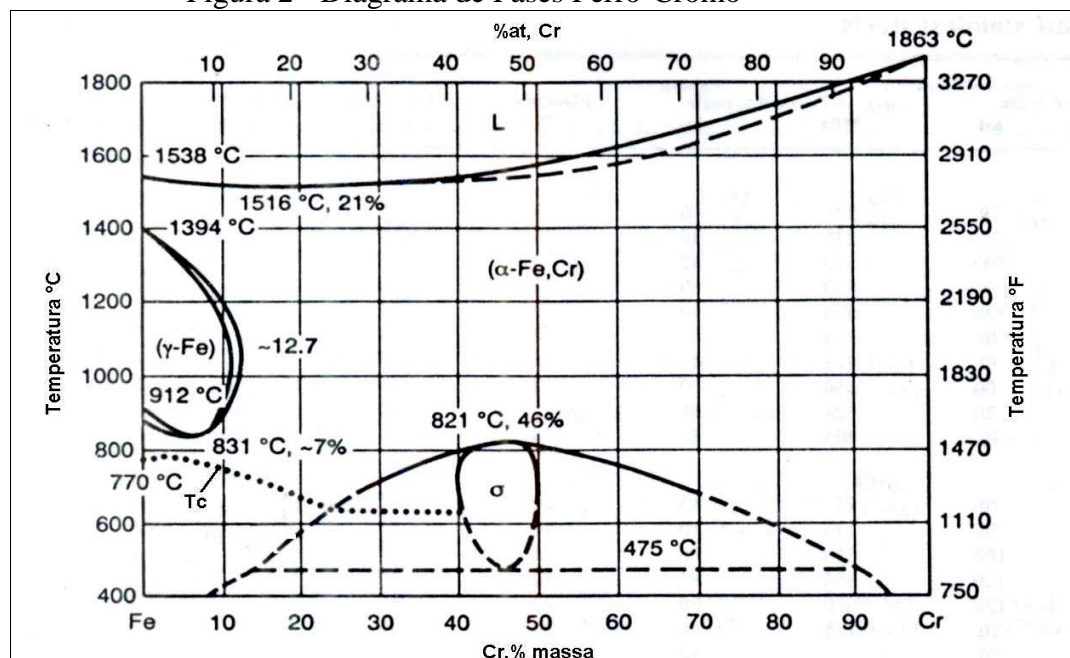
1. Simular o comportamento termodinâmico das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico, por meio de um programa computacional (Thermo-Calc) para previsão das fases presentes;
2. Caracterizar as fases após tratamento térmico, por meio das técnicas de: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX);
3. Determinar as principais propriedades mecânicas por meio da curva tensão *versus* deformação (ensaios de tração), medir a dureza e a tenacidade por meio de ensaios de impacto Charpy;
4. Avaliar a resistência à corrosão dos materiais estudados usando as técnicas de: polarização potenciodinâmica cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução aquosa de NaCl;
5. Monitorar o potencial de circuito aberto (OCP) e determinar a temperatura crítica de pite (CPT) em solução aquosa de NaCl;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Sistema Ferro-Cromo

No diagrama de equilíbrio Fe-Cr (figura 2) pode-se verificar que, para os aços inoxidáveis ferríticos (11,5 – 27%Cr) a estrutura presente é constituída apenas de ferrita α , para quase todas as temperaturas, ou seja, o aço inoxidável ferrítico não experimenta nenhuma transformação de fase no estado sólido (a não ser algumas reações indesejáveis de precipitação) (CHIAVERINI, 1986; SILVA e MEI, 2008).

Figura 2 - Diagrama de Fases Ferro-Cromo



Fonte: (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Por causa desta grande estabilidade da solução sólida nos aços inoxidáveis ferríticos, não é possível aplicar nenhum tratamento térmico para endurecer e/ou para produzir o refinamento do grão. Existe um possível tratamento termomecânico para refinamento de grão que consiste na laminação a frio e subsequente tratamento térmico de recristalização (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

A classe dos aços inoxidáveis ferríticos é basicamente liga ferro-cromo, contendo de 11,5 a 27 % de cromo, com pequenas adições de elementos de liga como Mn, Si, Ni, Al, Mo e Ti suficientes para estabilizar a estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) da ferrita em todas as temperaturas e para garantir propriedades específicas (CHIAVERINI, 1986; SILVA e MEI, 2008).

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam algumas vantagens em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos. Uma destas vantagens é que os ferríticos são de menor custo, pois não possuem elementos de liga caros em sua composição. Entretanto estes aços apresentam alguns problemas metalúrgicos como, por exemplo, a fragilização a 475°C e precipitação de fase sigma. O carbono, o nitrogênio, o hidrogênio e o oxigênio favorecem o fenômeno de fragilidade a 475°C, principalmente o oxigênio pela formação de óxido de cromo (CHIAVERINI, 1982; SILVA e MEI, 2008).

Os teores de carbono e nitrogênio (elementos intersticiais) nestes aços geralmente são muito baixos (<0,015%). Estes elementos estão presentes principalmente na forma de precipitados tais como os carbonetos e nitretos de cromo, que diminuem a tenacidade e a resistência à corrosão destes aços. Para minimizar este problema, são adicionados elementos estabilizantes tais como titânio e nióbio (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

3.2 Aços Inoxidáveis Superferríticos

Os aços inoxidáveis superferríticos possuem uma estrutura ferrítica com alto teor de cromo e molibdênio. Estes aços foram desenvolvidos por volta de 1970 como alternativas de baixo custo para as ligas de titânio e superligas de níquel – molibdênio para aplicação em ambiente de águas salobras. Além disso, eles possuem maior resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis austeníticos ou dúplex, e aproximadamente a mesma resistência que o titânio não ligado. Portanto eles geralmente são aplicáveis em quase todas as condições envolvendo água (STEIGERWALD *et al.*, 1978).

Estes aços são conhecidos comercialmente também como aços inoxidáveis de alto desempenho. Surgiram com a chegada do aço fundido com tecnologias de refino que torna viável economicamente produzir ligas com teor de carbono muito baixo e com o controle da composição dos elementos. Entre as novas tecnologias estão a fundição a vácuo, a refusão por indução à vácuo, refusão por escória eletrocondutora e especialmente, a descarbonetação vácuo-oxigênio (VOD – *Vacuum- Oxygen Descarburization*) e a descarbonetação argônio-oxigênio (AOD – *Argon-Oxygen Descarburization*) (KOVAK, 2011).

Os aços inoxidáveis superferríticos são caracterizados por terem boa soldabilidade, em função de sua composição com elementos intersticiais muito baixos (inferiores a 0,04%), da estabilização por meio da adição de titânio e nióbio, e da adição de molibdênio que melhora a resistência à corrosão em meios contendo íons de cloro (KOTECKI e LIPPOLD, 2005).

Os aços inoxidáveis superferríticos no início foram desenvolvidos para serem utilizados em meios contendo íons de cloro, especificamente tubos condensadores resfriados pela água do mar. Ligas de aços inoxidáveis superferríticos contendo baixo teor de níquel e estabilizados com titânio, mostram uma resistência excepcional à corrosão sob tensão em ambientes ricos em cloretos. Em trocadores de calor para indústria química, a resistência geral à corrosão é tão importante quanto à resistência à corrosão em água do mar, desde que o metal seja exposto a ambos ambientes corrosivos para sua avaliação. Estes aços têm mostrado excelente resistência à corrosão em diversos meios químicos e petroquímicos (ANDRADE, 2006; TOTTEN e HOWES, 1997).

Nestes aços, o alto teor de cromo com adição de molibdênio e baixo teor de carbono é possível à adição de níquel, sem que ocorra a desestabilização da ferrita. A principal função do níquel é o de melhorar a tenacidade, embora ele também influencie no aumento da resistência à corrosão em condições redutoras e melhore a resistência à corrosão por frestas e por pites (BAVAY, 1993; PECKNER e BERNSTEIN, 1977).

Com a evolução na tecnologia de fusão tornou-se possível à produção dos aços inoxidáveis superferríticos ricos em cromo e molibdênio, com quantidades mais baixas de nitrogênio e carbono. As tecnologias aplicadas tornaram possíveis dois níveis de elementos intersticiais distintos, dependendo da técnica a ser utilizada. Na técnica de refinamento por vácuo pode-se produzir aços com quantidades de carbono e nitrogênio menores que 250 ppm, enquanto que o processo AOD (*Argon-Oxygen Decarburization*) leva a valores mais altos, geralmente menores que 700 ppm (0,07%). Devido à diminuição da resistência à corrosão e da resistência ao impacto por causa do efeito prejudicial da precipitação de nitretos e carbonetos de cromo, estes aços produzidos pelo processo AOD são estabilizados pela adição de titânio e nióbio, que fixam o carbono e nitrogênio na forma de carbonetos e nitretos respectivamente (STEIGERWALD *et al.*, 1978).

Os aços inoxidáveis ferríticos, especialmente os superferríticos, são indicados para várias aplicações principalmente devido a sua resistência à corrosão. Eles possuem excelente resistência à corrosão generalizada, à corrosão por pite, à corrosão em frestas (*crevice corrosion*) e à corrosão sob tensão em meios contendo íons cloreto. Geralmente suas aplicações ocorrem nas indústrias químicas, petroquímica, papel e celulose e em instalações de dessalinização (PADILHA *et al.*, 2001).

Os aços inoxidáveis superferríticos comerciais existentes possuem em sua composição química em torno de 17 a 30% de cromo, até 4,5% de níquel e no máximo 4,5% de molibdênio. Como o molibdênio melhora a resistência à corrosão e o níquel melhora a

tenacidade destas ligas, foi desenvolvido uma liga modelo de aço inoxidável superferrítico com alto teor de molibdênio e de níquel com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

3.3 Propriedades Mecânicas

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam os valores mais baixos dos limites de resistência à tração como podem ser observados na tabela 1, porém os limites de escoamento semelhantes ou superiores, quando comparado com os aços austeníticos.

Tabela 1 - Tabela de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos nas condições de recozidos com seus respectivos limites de resistência, limites de escoamento e Alongamento (valores mínimos)

Material (AISI)	Limite de Resist. (MPa)	Limite de Esc. (MPa)	Alongamento (%)	
Ferrítico	430	415	205	20
	444	415	275	20
Austenítico	304	515	205	40
	316	515	205	35

Fonte: (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994)

Na tabela 2 pode-se observar que algumas características dos aços inoxidáveis superferríticos comerciais (S44660 e S44735) são superiores quando comparados com uma liga de Ti (R50400) e um aço inoxidável superaustenítico (S31254); Tem-se que a tensão limite de escoamento, tensão limite de resistência à tração e dureza, são maiores do que para as ligas de titânio (RICHAUD-MINIER *et al.*, 2009).

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis comerciais (valores mínimos de acordo com a ASTM)

UNS	Tensão limite de escoamento 0,2% (MPa)	Tensão limite de resistência à tração (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (GPa)	Dureza (HV)
S44660	450	585	20	217	253
S44735	415	515	18	200	253
S31254	310	675	35	200	220
R50400	275	345	20	107	189

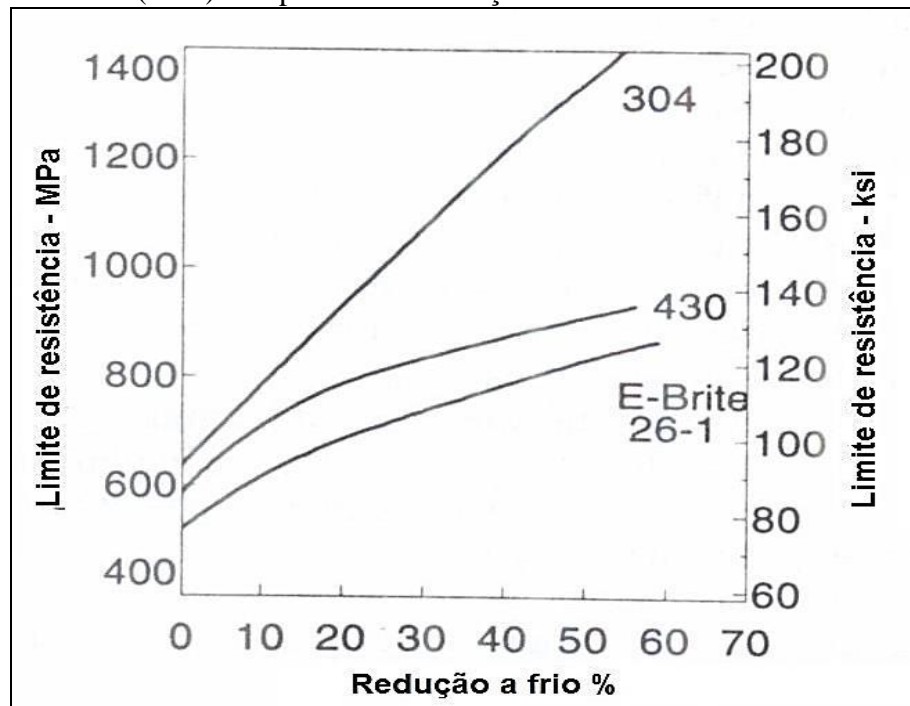
Fonte: (RICHAUD-MINIER *et al.*, 2009)

O aço inoxidável superferrítico (S44660) possui alto módulo elástico (maior que 200 GPa) o que permite aos tubos uma excelente resistência à carga vibracional e torna possível paredes mais finas. O seu coeficiente de expansão térmica é menor que os aços

inoxidáveis austeníticos ($11,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para o AISI 430 e $17,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para o AISI 316 a 400°C , por exemplo). Além do mais, a susceptibilidade dos aços inoxidáveis austeníticos à corrosão localizada limita sua utilização em meios contendo íons cloreto. Por exemplo, em água do mar os aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis à corrosão por fresta, porém a resistência para ambos os tipos de corrosões, por pite e por fresta, é aumentada pelo aumento da quantidade de cromo e molibdênio (STEIGERWALD *et al.*, 1978).

As propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos não podem ser melhoradas por meio de tratamentos térmicos, entretanto pode-se conseguir um pequeno aumento do limite de resistência por meio do trabalho a frio, embora, como pode-se observar na figura 3, os aços inoxidáveis ferríticos apresentem menores taxas de encruamento em relação aos aços inoxidáveis austeníticos (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1994).

Figura 3 - Características de encruamento dos aços inoxidáveis ferríticos com 17%Cr (430) e 26Cr-1Mn (26-1) comparados com o aço inoxidável austenítico AISI 304



Fonte: Adaptado de (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994)

A tenacidade é uma das propriedades mais importantes a serem avaliadas em um aço inoxidável ferrítico, e uma forma de avaliar esta propriedade é realizar testes de resistência ao impacto, ou seja, medir o quanto o material absorve de energia até a ruptura. Como os aços inoxidáveis ferríticos apresentam uma estrutura CCC, existe uma temperatura de transição dúctil-frágil, ou seja, temperatura abaixo da qual o material se encontra com características frágeis (CHIAVERINI, 1982; SILVA e MEI, 2008).

A avaliação da tenacidade dos aços é realizada, qualitativamente, através de ensaios de impacto, Izod ou Charpy, a várias temperaturas. Através destes ensaios, obtém-se um parâmetro conhecido como temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF), abaixo da qual, o material apresenta uma baixa resistência ao impacto. Esta temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF) aumenta com o aumento dos teores de cromo nas ligas ferríticas (SEDRIKS, 1996).

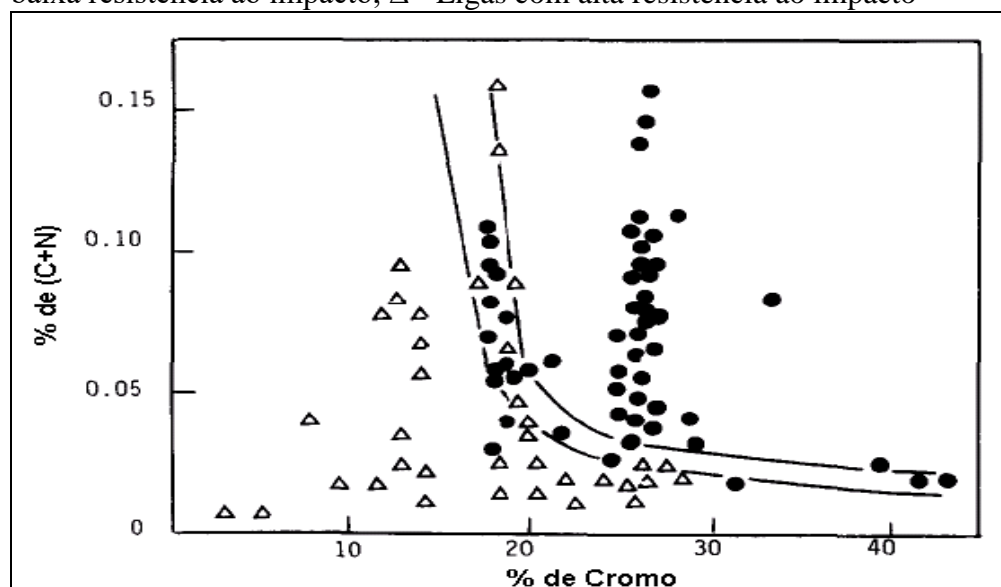
Muitos fatores podem afetar essa temperatura, como o tamanho de grão, a espessura do material e a presença e quantidade de certos elementos de liga. A tenacidade dos aços inoxidáveis superferríticos é limitada e pode ser afetada pelo tamanho do grão e pela precipitação de fases secundárias (SEDRIKS, 1996).

A temperatura de transição do material e a tenacidade podem ser influenciadas por vários fatores, tais como:

1. A quantidade de carbono e nitrogênio (C+N)
2. Tamanho de grão
3. Presença de elemento estabilizante

Como se pode observar na figura 4, tem-se que a diminuição da tenacidade nas ligas Fe-Cr não é devido à presença de Cr, mas sim devido à presença de elementos intersticiais como o carbono e o nitrogênio, ou seja, a tenacidade pode ser aumentada reduzindo os níveis de (C+N) nestas ligas (VAN ZWIETEN e BULLOCH, 1993).

Figura 4 - Influencia do carbono e nitrogênio na tenacidade de ligas Fe-Cr. • - Ligas com baixa resistência ao impacto; Δ - Ligas com alta resistência ao impacto

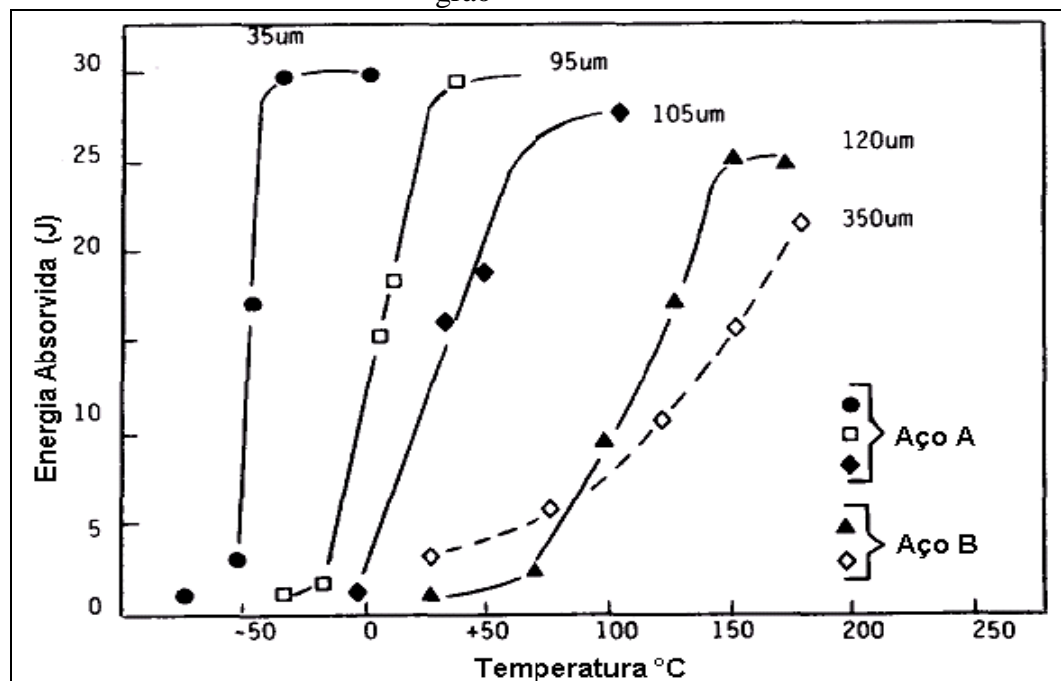


Fonte: (VAN ZWIETEN & BULLOCH, 1993).

Pesquisas verificaram que a quantidade de carbono e nitrogênio nos aços inoxidáveis ferríticos pode determinar onde se encontrará a temperatura de transição do material. Por exemplo, para ter um material com temperatura de transição abaixo da temperatura ambiente, que se apresente dúctil e tenaz na temperatura ambiente, precisa-se que mantenha a quantidade de $(C+N) < 0,015\%$. Ou seja, para percentuais acima de $0,015\%$, a temperatura de transição estará acima da temperatura ambiente (LESLIE, 1981).

O tamanho de grão influencia bastante na tenacidade desses aços inoxidáveis ferríticos. Pesquisas mostraram que existe uma forte relação do tamanho de grão com a temperatura de transição nas ligas Fe-Cr. Como pode-se ver na figura 5, foi observado que a temperatura de transição aumenta com o aumento do tamanho de grão (SEMCHYSHEN *et al.*, 1972).

Figura 5 - Curvas de temperatura de transição para duas ligas Fe-Cr com vários tamanhos de grão



Fonte: (VAN ZWIETEN & BULLOCH, 1993).

Outros autores também mencionam que o tamanho de grão é muito importante na determinação da temperatura de transição dúctil-frágil, com grãos de tamanho menor favorecendo a valores mais baixos dessa temperatura, isto é, o aço aumenta a sua ductilidade. Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam uma TTDF bem definida, mais elevada que a temperatura dos aços carbono, associada, principalmente, ao efeito do cromo dissolvido na matriz (DIETER, 1981; PICKERING, 1976). Além do mais, é possível reduzir o tamanho de

grão dos aços inoxidáveis ferríticos por meio de laminação a frio e recozimento de recristalização (SEDRIKS, 1996).

Através da adição de elementos estabilizantes, tais como, o nióbio e o titânio, pode ser controlado o efeito fragilizante das ligas Fe-Cr. Estes elementos tem maior tendência à formação de carbonetos e nitretos e estes são mais estáveis que os carbonetos e nitretos de cromo. Com a adição destes elementos estabilizadores provoca-se um refinamento de grão, resultando numa melhora na tenacidade das ligas Fe-Cr (STREICHER, 1974).

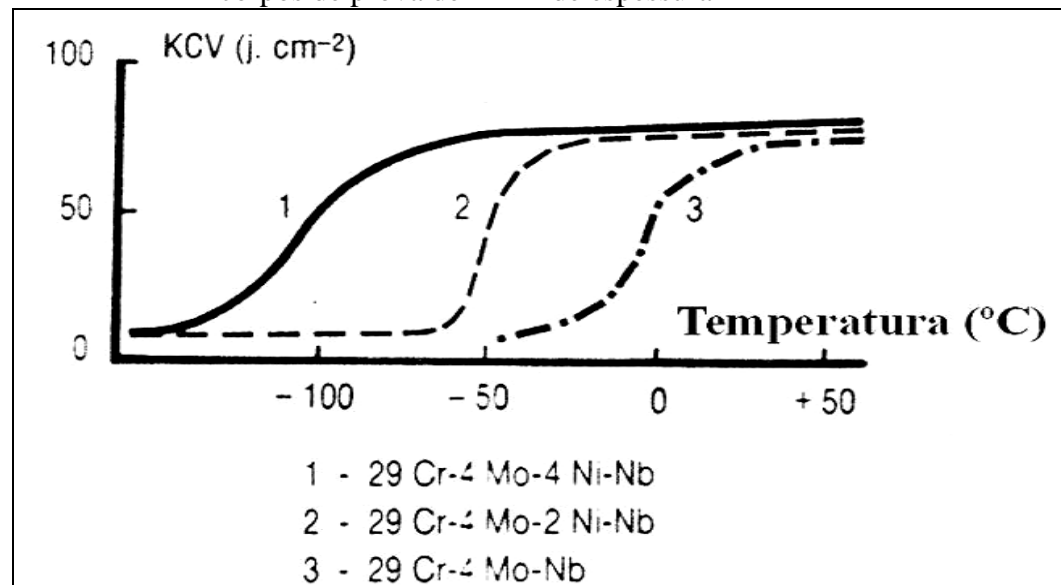
A adição de boro nos teores de 10 a 80 ppm tem como efeito a melhora da resposta em fluência e em trabalhos a quente. Entretanto, valores superiores aos deste intervalo provocam redução do ponto de fusão do eutético, no qual irá causar fragilização à quente durante deformação a quente e soldagem (PADILHA e RIOS, 2002). O boro segrega nos contornos de grão preenchendo as vacâncias, o que limita o mecanismo de deslizamento nos contornos de grão e seu limite de concentrações usuais em torno de 0,005% (50ppm) (TANCRET *et al.*, 2003).

Pesquisadores avaliaram em ligas com baixo teor de elementos intersticiais, o efeito da adição de elementos estabilizantes na tenacidade do material. Eles comprovaram que carbonitretos de titânio e de nióbio são menos prejudiciais à tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos do que os carbonitretos de cromo. Além disso, o titânio e o nióbio se mostraram efetivos em retardar o aumento da temperatura de transição, com o titânio se mostrando mais efetivo ainda do que o nióbio (SEMCHYSHEN *et al.*, 1972).

As baixas temperaturas de transição dúctil-frágil (TTDF) de alguns dos aços inoxidáveis superferríticos em seções mais finas têm sido a principal vantagem para o aumento de sua utilização. O cobre e o níquel abaixam a TTDF para uma dada espessura. A adição de níquel, além de diminuir a TTDF aumenta a resistência à corrosão de aços superferríticos em meios ácidos redutores, entretanto ele também possibilita o aparecimento de corrosão sob tensão em cloreto de magnésio e promove a formação de fase Sigma (σ), Chi (X) e Laves (SEDRIKS, 1996).

Adição de níquel no aço inoxidável superferrítico em quantidades menores que a necessária para estabilizar a austenita resulta em um aumento no limite de escoamento e tenacidade do aço pela diminuição da temperatura de transição frágil dúctil, como pode ser visto na figura 6. O níquel e o molibdênio agem simultaneamente na diminuição da taxa de corrosão, sendo que a adição de níquel é menos efetiva na ausência do molibdênio (BAVAY, 1993; MA *et al.*, 2014).

Figura 6 - Influência da adição de níquel na curva de transição dúctil-frágil do aço inoxidável superferrítico 29%Cr-4%Mo-0,5%Nb, obtida por meio de ensaio de impacto, utilizando corpos de prova de 2 mm de espessura



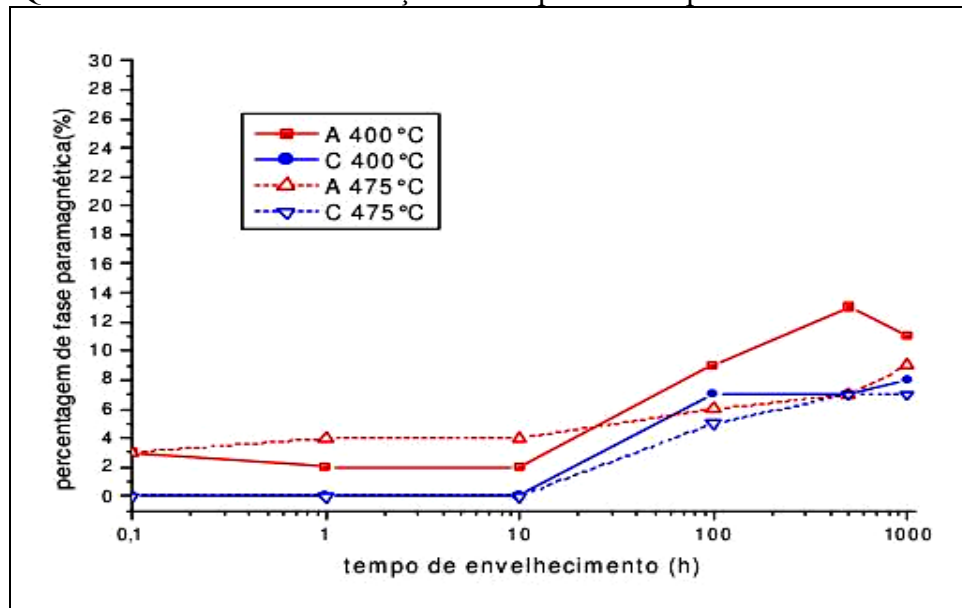
Fonte: (BAVAY, J.C., 1993).

A composição química dos aços inoxidáveis superferríticos com alto teor de cromo com a adição de molibdênio e baixo teor de carbono é possível adicionar níquel sem que ocorra a desestabilização da ferrita. Entretanto, o principal efeito do níquel é o de melhorar a tenacidade, embora ele aumente a resistência à corrosão em condições redutoras bem como a corrosão em frestas e por pite (BAVAY, 1993; PECKNER e BERNSTEIN, 1977).

Em estudos anteriores realizados no LACAM modificou-se a composição química de um aço AISI 444 com a adição de Cr e Mo, e foram estudados aspectos como resistência à corrosão, propriedades mecânicas e formação da fase α' . Foi comprovada a precipitação de fase α' , paramagnética, em ligas de aço inoxidáveis ferríticos experimentais com alto teor de Mo (7%) e identificada através de espectroscopia *Mössbauer* em amostras envelhecidas a temperaturas de 400°C e 475°C variando-se o tempo de 1 hora a 1000 horas. Além disso, foi comprovada uma redução da resistência à corrosão com o surgimento da fase α' (REIS, 2007; VASCONCELOS *et al.*, 2009).

Na figura 7, pode-se observar a quantidade de fase paramagnética em função do tempo e da temperatura de envelhecimento. A amostra “A” (18,3% Cr e 7,7% Mo) apresentou maior formação de fase paramagnética devido ao alto teor de cromo, enquanto que, a amostra “C” (13,0% Cr e 6,2% Mo) com menor teor de cromo, apresentou uma menor tendência à formação de fase paramagnética (REIS, 2007).

Figura 7 - Quantidade de fase α' em função do tempo e da temperatura de envelhecimento



Fonte: (REIS, 2007)

Pesquisas também realizada no LACAM, mostraram o efeito do aumento do teor de Cr e Mo na microestrutura e soldabilidade de aços inoxidáveis ferríticos experimentais variando teores de cromo e de molibdênio. Foi verificado que ocorreu uma melhora significativa na resistência à corrosão naftênica, porém houve uma diminuição da tenacidade nestes aços inoxidáveis ferríticos (MOURA *et al.*, 2012).

Em outras pesquisas realizadas com o aço inoxidável ferrítico AISI 444 comparando com um aço inoxidável austenítico AISI 316L, foi constatado uma redução da tenacidade, aumento da dureza, e redução da resistência à corrosão para as amostras tratadas a 475°C, devido ao aumento da precipitação de fase α' . Após tratamento térmico de regeneração a 570°C por 1 hora e a 675°C por 20 minutos, ocorreu uma diminuição na dureza e aumento na tenacidade do aço AISI 444 que foi envelhecido a 475°C (SOUZA *et al.*, 2005).

Outros trabalhos comprovaram que a precipitação de fases intermetálicas tais como Chi, Sigma, Mu e Laves, são prejudiciais às propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos (ANDRADE *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2006).

3.4 Resistência à Corrosão

Nesta seção será destacada a influência dos elementos de liga na resistência a corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos e o principal problema de corrosão em meios contendo íons de cloro nestas ligas que é a corrosão por pite.

3.4.1 Influência dos Elementos de Liga

Como pode-se ver na tabela 3, são mostrados os principais elementos de liga e sua influência na resistência à corrosão, onde estes desempenham um papel importante na resistência à corrosão das ligas Fe-Cr (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Tabela 3 – Efeito dos elementos de liga na resistência a corrosão nos aços inoxidáveis

Elemento	Efeito
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Essencial na formação do filme de passivação.
Ni	<ul style="list-style-type: none"> • Efetivo em promover a repassivação, especialmente em ambientes redutores. • Melhora a resistência à corrosão em ácidos minerais. • Na quantidade de 8 a 10% diminui a resistência a CST, acima desta faixa recupera a resistência a CST. • Aumenta a resistência à iniciação e propagação da corrosão por pites e, por frestas (<i>crevice corrosion</i>).
Mn	<ul style="list-style-type: none"> • Pode interagir com enxofre e formar sulfeto de manganês. A morfologia e composição desses sulfetos podem ter efeito substancial na resistência a corrosão, principalmente corrosão por pites.
Mo	<ul style="list-style-type: none"> • Combinado com o cromo é muito efetivo na estabilização do filme de passivação na presença de cloretos. • Aumenta a resistência à iniciação e propagação da corrosão por pites e, por frestas (<i>crevice corrosion</i>). • Melhora a resistência a corrosão naftênica.
C	<ul style="list-style-type: none"> • Provoca sensitização.

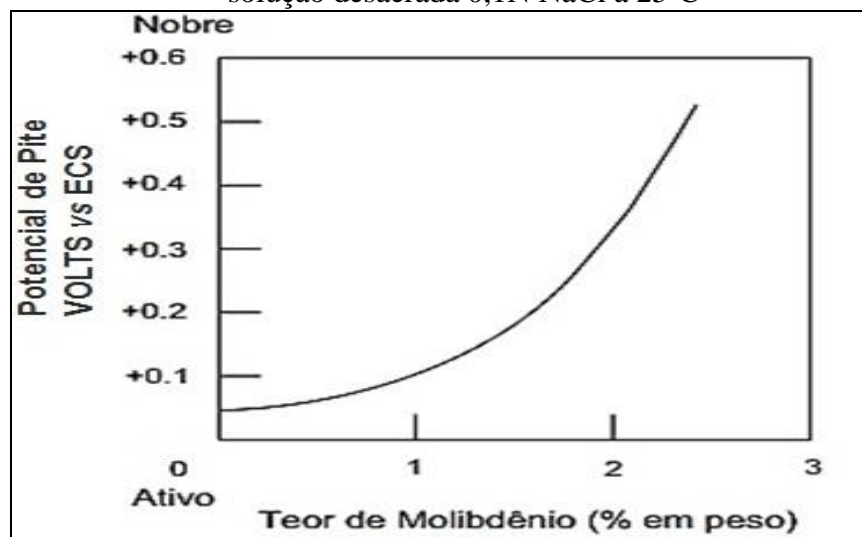
Fonte: (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

A composição química baseada nos altos teores de Cr e Mo, impõe aumento na resistência à corrosão por pite. A resistência à corrosão destas ligas está associada ao fenômeno de passivação, ou seja, a formação de uma camada de óxidos mistos (de ferro, de cromo e de outros elementos de liga) e dissolução desta camada no meio corrosivo. A formação ou não desta camada, sua impermeabilidade e sua taxa de dissolução no meio corrosivo, controlarão a resistência à corrosão (SEDRIKS, 1996).

O aumento de teores de cromo e molibdênio nos aços inoxidáveis ferríticos em uma solução de ácido acético diminui a taxa de corrosão (SEKINE *et al.*, 1991).

O molibdênio é um dos mais importantes elementos nos aços inoxidáveis ferríticos, principalmente no aumento da resistência à corrosão por pite e por frestas, sem efeitos danosos às propriedades mecânicas em certos teores. É aceito que o molibdênio acelera a formação do filme ou película passiva e aumenta sua estabilidade, elevando a resistência à corrosão do aço. O molibdênio também tem uma importante parcela na resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis como pode ser observado na figura 8. O aumento na concentração de molibdênio nestes aços também eleva a tolerância por elementos intersticiais (C e N) (SEDRIKS, 1996).

Figura 8 - Efeito do teor de molibdênio no potencial de pite da liga Fe-15%Cr-13Ni em solução desaeurada 0,1N NaCl a 25°C

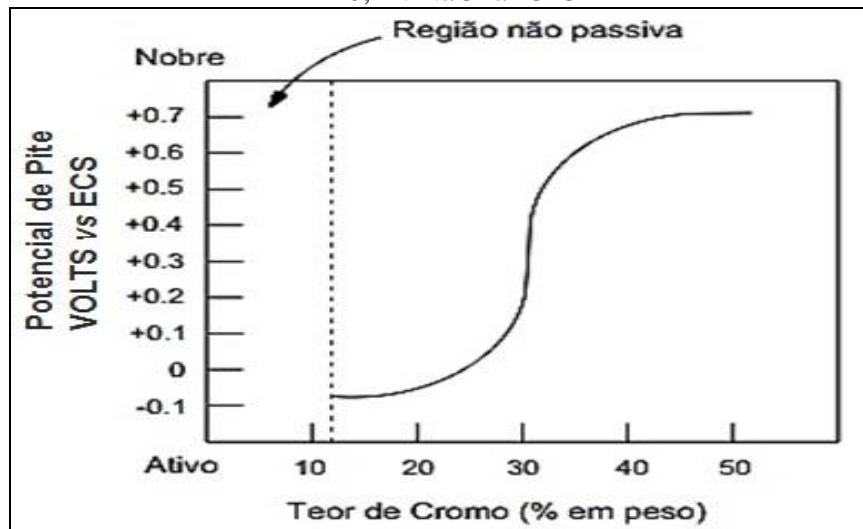


Fonte: Adaptado de (SEDRIKS, 1996)

O carbono promove a corrosão intergranular e deve ser encontrado em quantidades mínimas, entretanto sua principal atuação é na precipitação de carbonetos, devido à reação com outros elementos de liga presentes. Estes carbonetos podem ter efeito benéfico ou não, de acordo com o tipo e a morfologia do mesmo (HANDBOOK, 1994).

O cromo é essencial na formação do filme de passivação, sendo que teores a partir de 10,5% esta camada passiva se fortalece e fica mais homogênea. Entre 25 a 30% de cromo a resistência à corrosão se torna extremamente alta e a máxima resistência à oxidação em alta temperatura é obtida (HANDBOOK, 1994; SEDRIKS, 1996). Na figura 9 pode-se ver que o aumento do teor de cromo implica no aumento da resistência à corrosão por pite com o aumento do valor do potencial de pite.

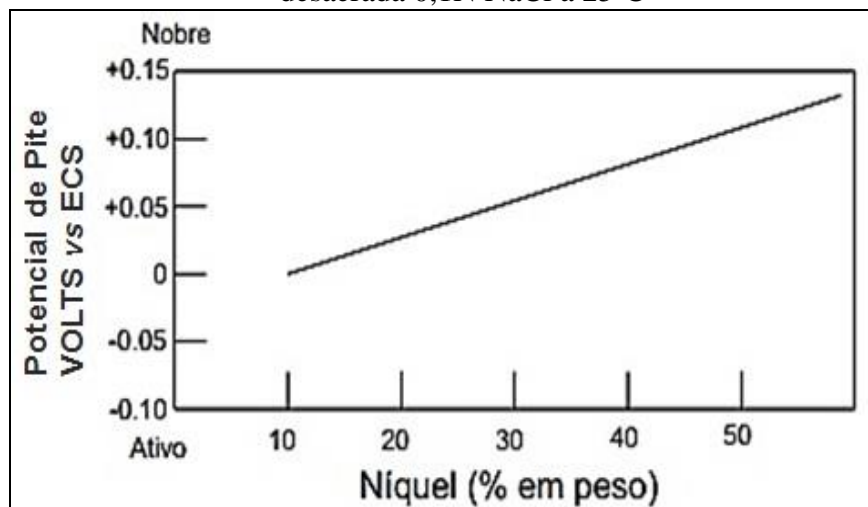
Figura 9 - Efeito do teor de cromo no potencial de pite da liga Fe-Cr em solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C



Fonte: Adaptado de (SEDRIKS, 1996)

O níquel é outro elemento eficiente em proporcionar a repassivação, especialmente em meios redutores, além disso, auxilia na resistência à corrosão sob tensão em soluções contendo $MgCl_2$, porém para teores entre 8 a 10 % ocorre uma redução. Ele diminui consideravelmente a corrente de passivação assim como o cromo (SEDRIKS, 1996). A figura 10 demonstra a influência do teor de níquel na resistência à corrosão por pite. Comparando com a figura 9 pode-se concluir que o cromo influencia bem mais do que o níquel na resistência à corrosão por pite.

Figura 10 - Efeito do teor de níquel no potencial de pite da liga Fe-15%Cr em solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C



Fonte: Adaptado de (SEDRIKS, 1996)

A principal função do manganês é anular o efeito de impurezas nos aço, como por exemplo, o oxigênio e o enxofre. Vale salientar que pequenas quantidades deste elemento, associadas à presença de níquel, melhoram substancialmente a resistência mecânica (BRIANT *et al.*, 1982). Já o silício melhora a resistência à oxidação a altas temperaturas, além de aumentar a dureza dos aços e a resistência de aços de baixo teor de liga. O nitrogênio aumenta consideravelmente a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis, também é um elemento de baixa solubilidade na fase ferrita e atua contra a formação de fases indesejadas. (CHIAVERINI, 1982).

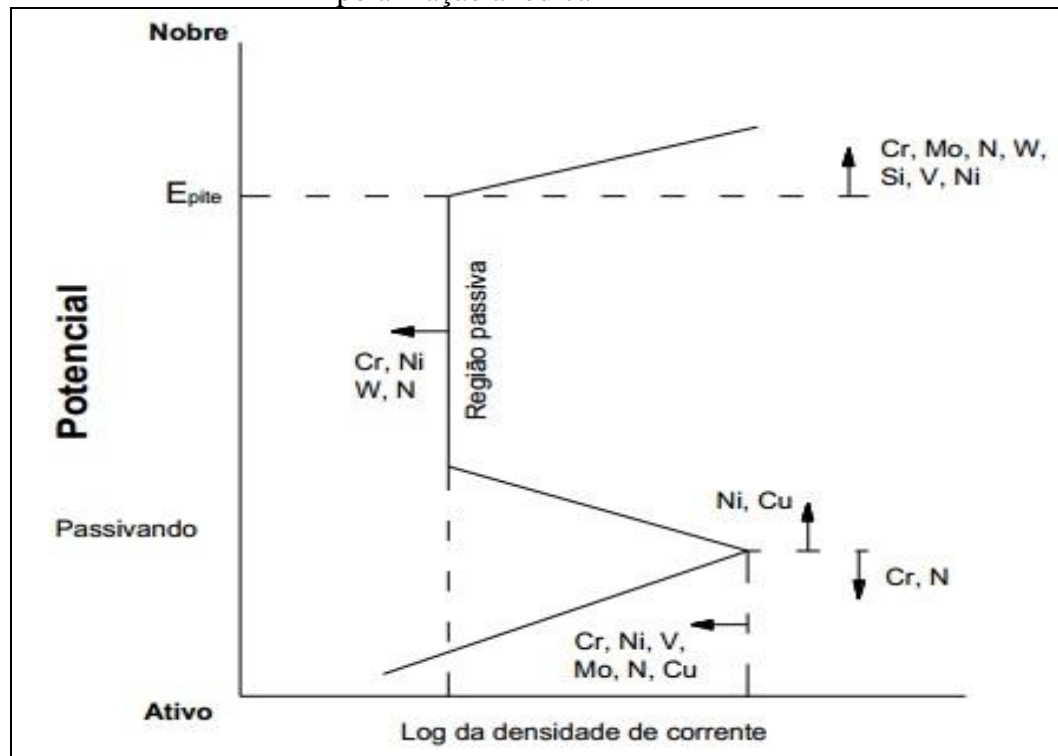
O titânio e o nióbio evitam a combinação do carbono com o cromo, evitando assim perda de resistência à corrosão através da formação de carbonetos de titânio e de nióbio. Além do mais, pelo mesmo motivo, a soldabilidade é favorecida com a adição desses elementos (FOLKHARD, 1988; SEDRIKS, 1996).

O alumínio em ligas de aço inoxidável ferrítica, promove um aumento na resistência à tração, além de provocar a precipitação de Al_2O_3 em temperaturas elevadas. A resistência à corrosão por pite é melhorada, entretanto em maiores teores aumenta a dimensão das inclusões de Al_2O_3 influenciando de forma negativa na resistência a corrosão por pite (ZHANG *et al.*, 2015).

A adição de boro em ligas de aço inoxidável martensíticos produzidos em SF (*Spray Forming*) promove a formação de boretos (M_2B , onde $M=Fe, Cr, Ni, Mo$) na microestrutura, com melhoria na resistência ao desgaste na ordem de dez vezes mais do que o comercial sem boro, entretanto a formação destes boretos ricos em cromo provoca a redução do teor de cromo na matriz reduzindo a resistência à corrosão nestes aços (ZEPON *et al.*, 2013; ZEPON *et al.*, 2015).

Em resumo, a composição química dos aços inoxidáveis exerce influência significativa na resistência à corrosão das ligas metálicas. Na figura 11 pode-se ver um esquema enfatizando o efeito dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica (ROBERGE, 2012).

Figura 11 - Representação esquemática da influência dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica



Fonte: (ROBERGE, 2012)

3.4.2 Corrosão por Pite

Os aços inoxidáveis ferríticos são susceptíveis à corrosão por pite em meios contendo cloretos. A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada onde ocorre dissolução de uma camada de proteção e é muito presente em metais que sofrem a passivação. Este tipo de corrosão ocorre devido ao rompimento local do filme protetor e, portanto, a exposição de uma pequena superfície cercada por uma extensa área protegida, constituindo um acoplamento galvânico do tipo pequeno anodo e grande catodo, com isso a perda de massa é muito mais intensa nesta região (FONTANA, 1986; SEDRIKS, 1996).

A resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis, depende de sua composição química e para melhorar esta resistência é necessário adição de certos elementos de liga. Para melhorar a resistência à corrosão por pite deve ser adicionado no aço, em proporções adequadas, elementos de liga tais como; cromo, níquel, molibdênio, tântalo, titânio, nióbio, nitrogênio, alumínio e tungstênio. A adição principalmente de molibdênio e níquel, assim como a redução da quantidade de inclusões e precipitados, reduz a probabilidade de corrosão por pites nestes aços (DO NASCIMENTO *et al.*, 2008; MORETTI *et al.*, 1993; ROBERGE, 2012; SEDRIKS, 1996).

A equação 01, desenvolvida por Rockel em 1978 e testada pela ASTM G 48-11, determina o valor do PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number* – Numero de resistência à corrosão por pites) que classifica a resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis, calculados a partir da composição química da liga (JANIKOWSKI *et al.*, 2008).

$$\text{PREN (N}^\circ\text{)} = \% \text{ Cr} + 3.3 (\% \text{ Mo}) + 16 (\% \text{ N}) \quad \text{Equação 01 (MALIK } et al., 1995)$$

Quanto maior for o valor do PREN calculada pela equação 01, a partir da composição dos principais elementos da liga, maior será a resistência à corrosão por pites (SEDRIKS, 1996). Entretanto, teores mais altos de nitrogênio diminuem a ductilidade dos aços inoxidáveis ferríticos pela precipitação de nitretos.

Os aços inoxidáveis ferríticos com valores de PREN maior ou igual a 40 são considerados aços inoxidáveis superferríticos. Na tabela 4 tem-se a composição química de alguns aços inoxidáveis superferríticos comerciais e seus respectivos valores de PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number* – Numero de resistência à corrosão por pite), calculados a partir da equação 01 (KOVAK, 2011; TVERBERG e BLESSMAN, 2002).

Tabela 4 - Composição química de aços inoxidáveis superferríticos comerciais

Aço	UNS	C	N	Cr	Ni	Mo	Outro	PREN
444	S44400	0,025	0,035	17,5-19,5	1	1,75-2,5	Ti, Nb	23
26-1S	S44626	0,06	0,04	25-27	0,5	0,75-1,5	Ti	27
E-BRITE 26-1	S44627	0,02	0,015	25-27	0,5	0,75-1,5	Nb	27
MONIT	S44635	0,025	0,035	24,5-26	3,5-4,5	3,5-4,5	Ti, Nb	36
SEA-CURE	S44660	0,03	0,04	25-28	1-3,5	3-4	Ti, Nb	35
AL 29-4C	S44735	0,03	0,045	28-30	1	3,5-4,2	Ti, Nb	40
AL 29-4-2	S44800	0,01	0,02	28-30	2-2,5	3,5-4,2	-	40
DIN 1.4575*	-	0,01	0,011	27,5-28,5	3,5-4,5	1,5-2,5	Nb	36

Fonte: (KOVAK, 2011; VILLANUEVA et al., 2006)*

As ligas de aço inoxidáveis superferríticos foram desenvolvidas como uma alternativa de baixo custo para as ligas de titânio e austeníticas de alto níquel, para uso em água do mar (RICHAUD-MINIER *et al.*, 2009). O aço inoxidável superferrítico E-Brite 26-1 foi lançado na indústria em 1970 pela empresa *Allied Vacuum Metals*. Seu sucesso promoveu o desenvolvimento de novas ligas, como a liga 29Cr-4Mo (S44700) da *DuPont*. Quatro anos depois (1974), a *Climax Molybdenum* começou a produzir e comercializar a liga 18Cr-2Mo e meses depois a *Deutsche Edelstahlwerke* apresentou a liga 28Cr-2Mo. O aço inoxidável superferrítico conhecido como Monit (S44635), foi desenvolvido pela *Nyby-Uddeholm*, na

suécia. Nos Estados Unidos em 1977, foi desenvolvida a liga SEA-CURE (S44660 - *Plymouth Tube*) e a liga 29-4C (S44735 - *Allegheny Ludlum*) (JANIKOWSKI *et al.*, 2008).

Na tabela 5 são apresentados os valores de alguns aços inoxidáveis para a temperatura crítica de pite (CPT – *Critical Piting Temperature*) calculada pela equação 02, para a temperatura de corrosão em frestas (CCT – *Critical Crevice Temperature*) calculada pela equação 03 e para o numero de resistência à corrosão por pites (PREN) calculada pela equação 01 (RICHAUD-MINIER *et al.*, 2009).

Tabela 5 - CPT, CCT e PREN dos aços inoxidáveis superferríticos

-	CPT (°C)			CCT (°C)			PREN (N°)		
	Média	Min.	Max.	Média	Min.	Max.	Média	Min.	Max.
UNS									
S31254	63,4	59,1	67,6	32,8	28,9	36,6	44,1	42,2	46,0
S44735	61,1	56,4	65,9	41,4	36,0	46,9	42,2	39,9	44,6
S44660	51,9	44,3	59,4	30,4	21,8	39,0	38,4	34,9	41,8

Fonte: (RICHAUD-MINIER *et al.*, 2009)

$$\text{CPT (°C)} = (2,5.\%Cr) + (7,6.\%Mo) + (31,9.\%N) - 41 \quad \text{Equação 02 (ASTM, 2009)}$$

$$\text{CCT (°C)} = (3,2.\%Cr) + (7,6.\%Mo) + (10,5.\%N) - 81 \quad \text{Equação 03 (ASTM, 2009)}$$

3.5 Técnicas Eletroquímicas

Para avaliação quantitativa e qualitativa da capacidade de um determinado material em resistir à corrosão quando exposto a determinado meio, os testes eletroquímicos de corrosão são métodos extensivamente utilizados. A resistência do material à passagem de corrente obtida pela curva após a varredura de potencial, fornece o comportamento do material naquele meio. Quanto maior for o valor do potencial referente ao aparecimento de uma corrente elétrica, melhor será o desempenho do material naquele meio (BARD e FAULKNER, 2001; WOLYNEC, 2003).

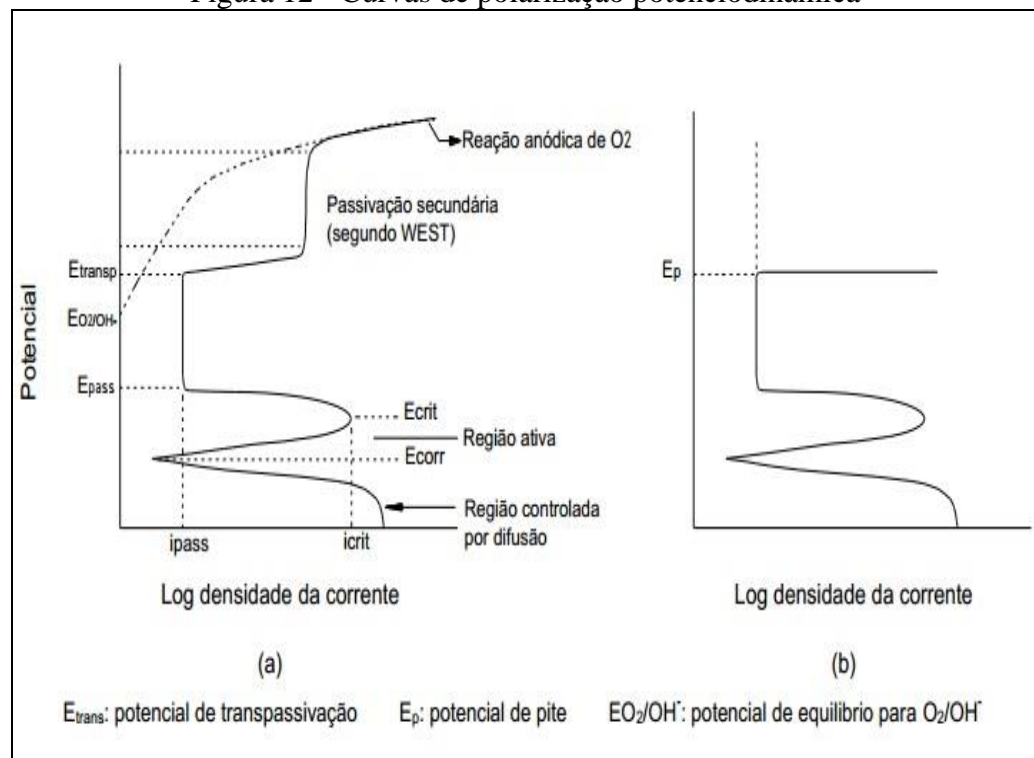
Este método eletroquímico foi desenvolvido para medir a velocidade de corrosão através do levantamento da curva de polarização com o uso de um equipamento chamado potenciostato. Este equipamento pode ser utilizado potenciodinamicamente onde o potencial é aumentado continuamente e as correntes são registradas, ou potenciostaticamente, quando a corrente é medida após certo tempo para um dado potencial. Esta variação da corrente em

função do potencial aplicado é denominada de curva de polarização, potenciodinâmica ou potencioestática (KELLY *et al.*, 2002).

Para analisar as ligas de aços inoxidáveis, foi utilizado a curva de polarização com base na região de comportamento catódico e anódico. Na região anódica, podemos destacar a região ativa, passiva e transpassiva. A transição do estado ativo para o passivo de um material ocorre a uma densidade de corrente crítica (i_{crit}) e corresponde a corrente máxima necessária para que ocorra a passivação. O valor do potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde ao valor de potencial no qual as velocidades das reações catódicas e anódicas são iguais. O parâmetro que permite avaliar a velocidade de corrosão de um dado material é a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) (WOLYNEC, 2003). Na figura 12(a) tem-se a representação de uma típica curva de polarização anódica potenciodinâmica.

Na região passiva ocorre à formação de uma película protetora sobre a superfície do aço, proveniente do produto de corrosão, gerando um equilíbrio dinâmico entre a superfície do aço e os íons na solução. A densidade de corrente nesta região é geralmente independente do potencial. Já na região transpassiva ocorre à dissolução da película passiva de proteção, logo se inicia a corrosão do metal abaixo da camada protetora (WOLYNEC, 2003).

Figura 12 - Curvas de polarização potenciodinâmica



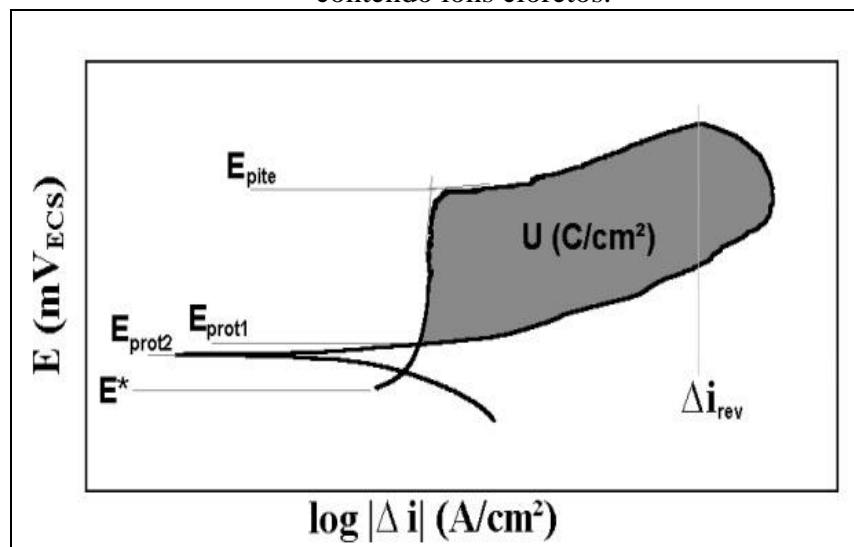
Fonte: (WOLYNEC, 2003)

O potencial de pite é uma função da composição do meio, da concentração do íon agressivo, da composição da liga, da temperatura e do acabamento superficial. Em soluções de alta concentração de cloreto, o pite é caracterizado por um potencial mínimo, chamado potencial de pite (E_p). Abaixo desse potencial, o metal continua passivo e, acima dele, o pite é observado, sendo este um critério utilizado para sua detecção, entretanto um exame detalhado da região passiva mostra que a medida da corrente de passivação é mais ruidosa em soluções de cloreto, do que em soluções em que este íon esteja ausente (LOPES, 2005).

Em meios de cloreto, brometo, entre outros, ocorre a ruptura localizada da camada passiva, dando início a corrosão por pites. O valor do potencial quando ocorre a nucleação e crescimento de um pite é denominado de potencial de pite (E_p). Quando a corrente aumenta rapidamente a partir da corrente passiva, neste momento este ponto é determinado como potencial de pite. Como podemos observar a representação do ponto E_p na figura 12(b) (WOLYNEC, 2003).

Quanto mais elevado é o potencial de pite, maior é a resistência do material à formação de pites de corrosão. O estudo mais aprofundado da corrosão localizada pode ser realizado através da análise de curvas de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloretos, apresentada na figura 13 (MAGNABOSCO, 2001).

Figura 13 - Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloretos.



Fonte: (MAGNABOSCO, 2001)

Quando há formação de pites, a densidade de corrente sofre um brusco aumento causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva. A

varredura de potencial é revertida no momento em que se atinge a densidade de corrente de reversão (i_{rev}) previamente determinada. No momento em que a curva descendente cruza com a curva original, tem-se o chamado potencial de proteção (E_{prot1}), caracterizado por ser o patamar máximo de possibilidade de corrosão, ou seja, abaixo deste valor não existe quebra da película passiva ou sua não regeneração. No entanto, pode-se considerar como potencial de proteção o potencial de reversão de corrente para valores catódicos (E_{prot2}) (MAGNABOSCO, 2001).

Entre a reversão de varredura de potencial e E_{prot1} ocorre a repassivação dos pites formados, logo a área destacada na figura 13 (representada pela letra “U”), conhecido como laço de histerese da curva de polarização cíclica, corresponde à dificuldade em repassar os pites formados, ou seja, quanto menor for a diferença entre o potencial de pite e o potencial de proteção, a liga se torna mais resistente à corrosão por pite (POTGIETER, 1992).

A temperatura é outro fator importante na corrosão localizada de aços inoxidáveis. O aumento da temperatura geralmente causa um significativo aumento na susceptibilidade à corrosão por pites. O motivo deste fato é que a corrosão é um processo termicamente ativado e o aumento da temperatura acarreta na desestabilização da camada de óxido protetora (UHLIG e UHLIG’S, 2000).

O parâmetro usado que representa a dependência da corrosão localizada por pites com a temperatura é a temperatura crítica de pite (CPT – do inglês, “*Critical Pitting Temperature*”). De acordo com a norma ASTM G150, a CPT é definida como a temperatura na qual a corrente de um corpo de prova lixado com lixa 400 e polarizado a 700 mV_{ECS} ultrapassa o valor de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esse parâmetro é obtido através do teste eletroquímico de CPT que será descrito no capítulo de materiais e métodos (ASTM, 2010).

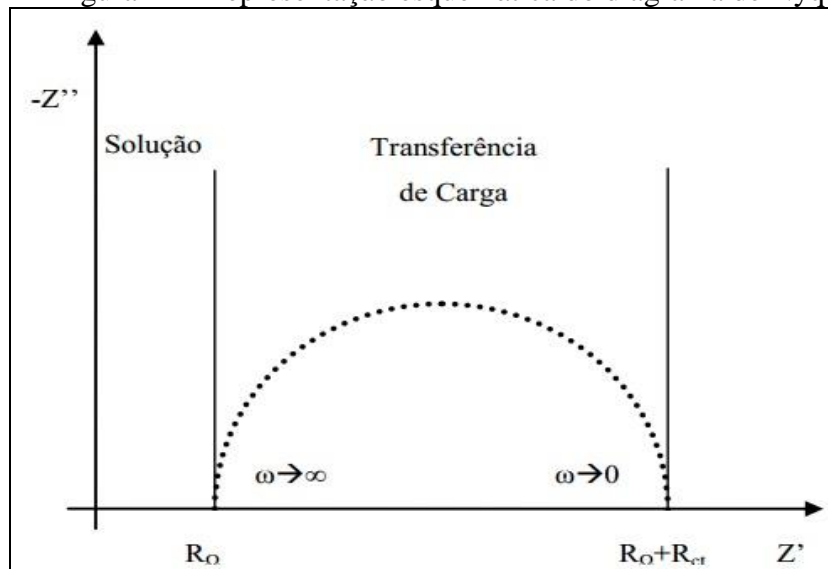
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma poderosa técnica de ensaio empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos. Esta técnica eletroquímica envolve medições e análise de materiais em que a condução iônica predomina intensamente. Exemplos de tais materiais que podem ser analisados são; eletrólitos sólidos e líquidos, sais fundidos, vidros e polímeros ionicamente condutores. A espectroscopia de impedância eletroquímica é importante também no estudo de células combustíveis, baterias recarregáveis e corrosão (MACDONALD, 1992). Com esta técnica não estacionária, é possível analisar a resposta da interface metal/solução a uma perturbação ao redor de um do potencial, através da variação da corrente com o tempo. Esta variação se dá em função dos diferentes processos que ocorrem na interface no meio reacional (solução) e ao metal analisado (WALTER, 1986).

Nos ensaios de EIE os valores obtidos são representados na forma de diagramas de Nyquist e de Bode. Estas representações gráficas das funções amplitude e fase da resposta em frequência, em escala logarítmica, denominam-se por diagrama de Bode de amplitude e fase (BARD e FAULKNER, 1980; MATTOS, 1982).

Com esta técnica é possível estudar as reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade, pois ela utiliza-se de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades superficiais do eletrodo. Ela também permite determinar o parâmetro de resistência de polarização (R_p), cujo valor é inversamente proporcional à velocidade de corrosão do material (WOLYNEC, 2003).

Na figura 14 tem-se a representação gráfica esquemática dos resultados pela curva de Nyquist, que permite a melhor visualização e análise dos resultados. Neste gráfico são plotados para cada excitação os valores das componentes real e imaginária da impedância.

Figura 14 - Representação esquemática do diagrama de Nyquist



Fonte: (PRINCETON e AMETEK, 2008)

Os ensaios de EIE fornecem informações tais como; a reação interfacial de transferência de carga, a capacitância (relacionada com a natureza da superfície metálica, especialmente a natureza protetora dos filmes anódicos), a resistência de polarização (R_p - relacionada à densidade de corrente de corrosão), entre outras (GAO *et al.*, 2009).

Representados pelo diagrama de Nyquist os espectros de impedância eletroquímica em um sistema ideal de interface sólido/líquido, consistem da interseção de alta frequência com o eixo de abscissa que está relacionada à resistência ôhmica do eletrólito ($R_Ω$). Um arco principal é formado em frequências mais baixas, devido à interface

metal/eletrólito. A interseção deste arco com o eixo real está relacionada à resistência à transferência de carga (R_{ct}), também denominada de resistência à polarização (R_p) e é uma medida adequada para medir a estabilidade do filme passivo (KOCIJAN *et al.*, 2011; PRINCETON e AMETEK, 2008).

O espectro de impedância ideal é representado na forma de um semicírculo de raio $0,5 R_{ct}$ e centro $R_{\Omega}+0,5R_{ct}$, onde R_{Ω} e R_{ct} correspondem respectivamente a resistência do eletrodo e a resistência à transferência de carga. Os pontos que mostram os menores valores de frequência angular (ω) estão à direita da curva e o ponto para $\omega=0$ está sobre a curva Z' (componente real) e corresponde a $R_{\Omega}+R_{ct}$. Conforme os valores de ω aumentem, os pontos vão em direção contrária atingindo valor máximo para ω ($\omega_{m\acute{a}x}$), e quando $\omega \rightarrow \infty$ aproxima-se de Z' (componente real) no valor indicado por R_{Ω} (BARD e FAULKNER, 2001; WALTER, 1986).

Entretanto, para ligas de aço inoxidável, a literatura defende que as camadas passivas são compostas essencialmente de uma região interna de óxido de cromo em contato com o substrato metálico e uma região exterior de óxido de ferro desenvolvido na interface filme/eletrólito (DA CUNHA BELO *et al.*, 1998; HAKIKI *et al.*, 1998; MONTEMOR *et al.*, 2000). Portanto teremos a existência de dois arcos sobrepostos, onde o primeiro para altas frequências representa a camada mais externa entre o eletrólito e a camada, e para o segundo arco em baixas frequências representa a camada mais interna da dupla. Logo teremos dois valores de resistência e capacitância para cada componente, sendo R_1 e CP_1 representando os valores para a camada mais externa em altas frequências e R_2 e CP_2 representando os valores para a camada interna do filme passivo em baixas frequências (WALTER, 1986).

Na próxima seção, descrevemos os materiais e métodos utilizados neste trabalho para avaliar tanto as propriedades mecânicas como a resistência à corrosão, das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico desenvolvidas.

4 MATERIAIS & MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, métodos e procedimentos experimentais que foram utilizados para atingir os objetivos deste trabalho.

4.1 Materiais

Os materiais de estudo deste trabalho são duas ligas modelo Fe-Cr-Mo-Ni com baixo teor de carbono, alto cromo (em torno de 25%), molibdênio e níquel mais altos que as ligas comerciais de aço inoxidável superferrítico encontradas no mercado.

As duas ligas foram fundidas na empresa FAI (Fundição de Aço Inox) e foram obtidos dois lingotes de aços inoxidáveis superferríticos de seção quadrada com dimensões de 100 x 100 x 400 mm, confeccionados em fornos de indução elétricos. Amostras desses lingotes foram previamente analisadas por espectroscopia de emissão óptica, na própria FAI e depois confirmadas com a análise química no espectrômetro de emissão óptica SUIMADZU PDA7000 disponível no LACAM (Laboratório de Caracterização dos Materiais).

Os lingotes fundidos de aço inoxidável superferrítico foram identificados sendo que um deles, durante a fundição, foi adicionado Boro e o outro não, ou seja, tem-se um lingote da liga sem boro (LSB) e o outro lingote da liga com boro (LCB). Na figura 15 pode-se observar o lingote sem boro da liga modelo de aço inoxidável superferrítico, na condição como recebido (CR), para ser cortado na mesa da serra de fita horizontal disponível no laboratório de engenharia de soldagem da UFC (ENGESOLDA).

Figura 15 - Lingote fundido da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro (LSB)



Fonte: Autor

Na tabela 6 apresentamos a composição química e a denominação das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico analisadas neste trabalho. A composição química foi determinada pela técnica de queima, obtida pelo espectrômetro de emissão óptica SUIIMADZU PDA7000 disponível no LACAM. A composição de boro foi fornecida pela empresa FAI.

Tabela 6 - Composição química das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico (% em massa)

Liga	Cr	Mo	Ni	C	N	Nb	Mn	P	Si	B	Fe
LSB	25,1	5,9	5,6	0,007	0,03	0,09	0,58	0,03	1,2	0,00	Equil.
LCB	25,3	6,1	5,5	0,012	0,03	0,07	0,61	0,02	1,4	0,07	Equil.

Fonte: Autor

4.2 Simulação Termodinâmica

A análise termodinâmica inicial, com a utilização do programa computacional Thermo-Calc, foi muito útil para estimar as fases presentes nas ligas modelo que foram estudadas neste trabalho. O cálculo termodinâmico é uma importante ferramenta que permite determinar o estado de equilíbrio de sistemas, beneficiando particularmente o desenvolvimento de novos aços (AGRE, 2008).

A composição química das ligas foi utilizada para realizar simulações empregando o programa comercial TCW4 Thermo-Calc (banco de dados TCFE6) construído conforme o protocolo CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*), que permite cálculos de equilíbrio termodinâmico com a elaboração de diagramas de fases e avaliação dos dados termodinâmicos.

Estes diagramas de equilíbrio calculados pelo programa Thermo-Calc indicam as fases mais estáveis do sistema em função da composição química e da temperatura. Os pontos são obtidos determinando a variação da energia livre de Gibbs (G) em função da composição e da temperatura a partir de um ponto de referência. A partir daí constrói-se um gráfico fazendo a projeção das linhas de intersecção das superfícies de variação das energias livres das fases, no plano formado pelos eixos relativo à composição e à temperatura, considerando tudo a pressão constante (DOS SANTOS, 2006; UMANTSEV, 2012).

Foram construídos os diagramas de fases a partir da composição dos lingotes fundidos em função da variação do percentual de Cr e também os diagramas da fração em massa de cada fase em função da temperatura variando o percentual de níquel. Com o auxílio desses diagramas as possíveis fases precipitadas em equilíbrio foram determinadas, além da determinação da temperatura de solubilização teórica da liga.

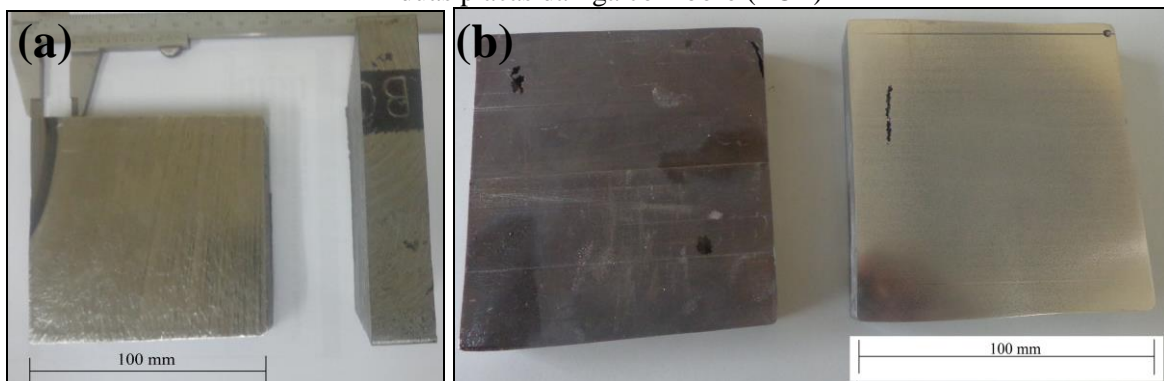
Construído os diagramas de fases das ligas Fe-Cr-Mo-Ni, foi selecionado a melhor condição para a realização dos tratamentos de solubilização a partir dos dados teóricos calculados pelo Thermo-Calc. O tratamento de solubilização foi realizado para eliminar as quaisquer fases deletérias precipitadas presentes nas ligas após a fundição do lingote.

4.3 Laminação a Quente e Solubilização

Inicialmente, foram cortadas duas placas de cada lingote na condição como recebido da fundição nas dimensões de 100 x 100 x 19 mm, para serem laminadas a quente na temperatura acima de 1200°C a fim de obter uma espessura final de 6 mm. Após o corte, com uma das placas, de cada liga modelo, foi realizada a medida do valor de dureza Vickers devido à dificuldade de cortar o material na serra de fita, constatando uma dureza elevada do material como recebido da fundição.

Na figura 16(a) podemos observar as duas placas da liga sem boro (LSB) após o corte em serra de fita horizontal, já na figura 16(b) podem observar as duas placas da liga com boro (LCB) após o corte pelo processo de eletroerosão a fio, já que não foi possível cortar com serra de fita horizontal devido a sua elevada dureza da liga com boro.

Figura 16 – Placas cortadas com 19 mm de espessura; a) duas placas da liga sem boro (LSB) e b) duas placas da liga com boro (LCB)

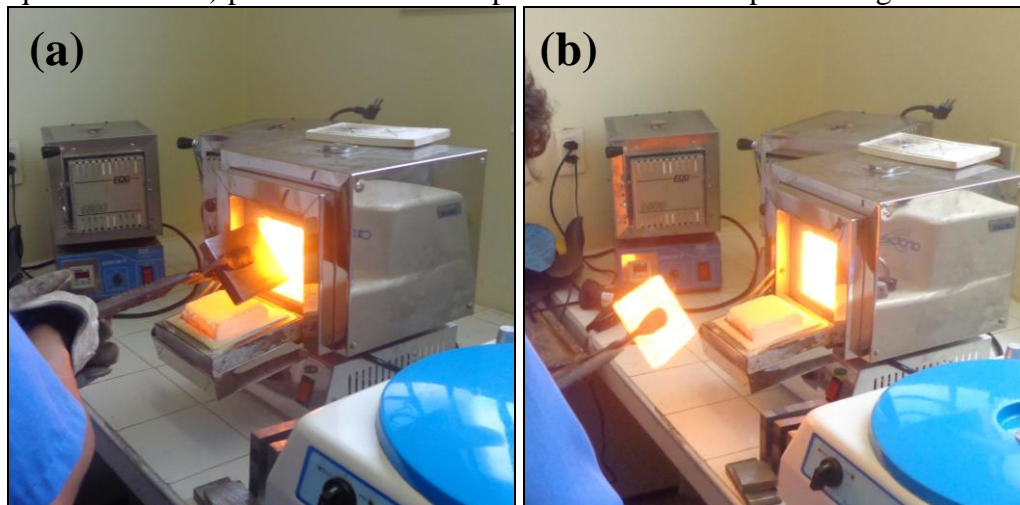


Fonte: Autor

Após o corte, as placas foram solubilizadas na temperatura de 1250°C por 20 minutos, seguido de resfriamento rápido em água, para eliminar possíveis precipitados oriundos do resfriamento lento após o processo de fundição e conseqüentemente diminuir sua dureza. O tempo de apenas 20 minutos foi escolhido para evitar um elevado crescimento do grão do material.

O tratamento de solubilização consistiu no aquecimento, em forno tipo mufla, das ligas na temperatura de 1250°C, onde só existe a fase ferrítica, mantida nesta temperatura por um período de 20 minutos seguido de resfriamento rápido em água até a temperatura ambiente. Após este tratamento térmico de solubilização foram realizadas novas medidas de dureza para verificar se a solubilização teve efeito. Na figura 17(a) é apresentada a foto onde cada placa estava sendo colocada no forno para o aquecimento e na figura 17(b) é apresentada a foto onde cada placa estava sendo retirada para resfriamento rápido em água.

Figura 17 - Foto do processo de solubilização; a) placa sendo colocada no forno para o aquecimento e b) placa sendo retirada para resfriamento rápido em água

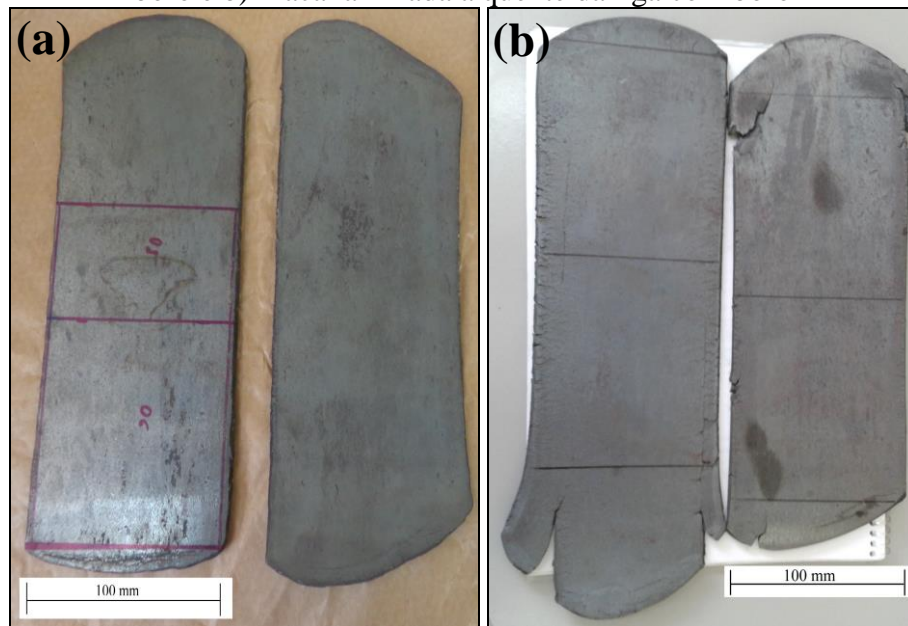


Fonte: Autor

A laminação a quente foi realizada pela empresa Saturno Aços e Ferramentas Ltda. Ela recebeu duas placas com 19 mm de espessura de cada lingote, quatro no total, e realizou a laminação a quente com temperatura acima de 1200°C até formarem chapas com espessura final de 6 mm aproximadamente.

Na figura 18 são apresentadas as fotos das chapas laminadas a quente das ligas sem boro e das ligas com boro recebidas após laminação a quente com temperatura acima de 1200°C.

Figura 18 - Foto das placas após laminação a quente; a) Placa laminada a quente da liga sem boro e b) Placa laminada a quente da liga com boro



Fonte: Autor

Após a laminação a quente as chapas com 6 mm de espessura foram cortadas com 110 x 100 mm e solubilizadas a 1250°C por 15 minutos. Após esta solubilização foram cortadas amostras para preparação de corpos de prova. Na figura 19(a) podemos observar a foto do forno utilizado para realizar os tratamentos térmicos de solubilização, disponível no LACAM. Foi utilizado um termopar modelo MT-450 para calibrar a temperatura do forno utilizado como podemos ver na foto da figura 19(b).

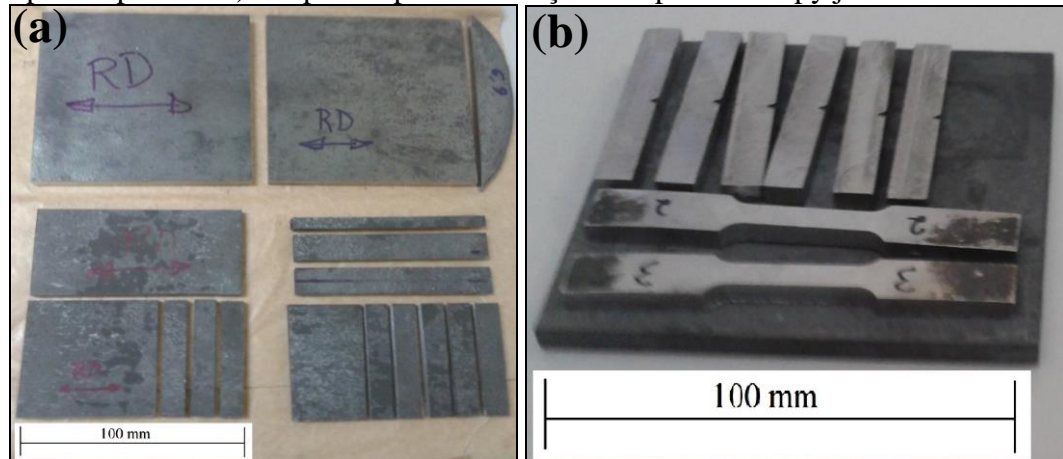
Figura 19 - Foto do; a) Forno tipo mufla para tratamentos térmicos e b) Termopar MT-450



Fonte: Autor

Na figura 20(a) tem-se as chapas laminadas a quente e solubilizadas (LQeS) mostrando o sentido de corte em relação à direção de laminação (RD – *Rolling Direction*) para retirada dos corpos de prova que foram usinados e na figura 20(b) tem-se alguns corpos de prova já usinados e prontos para os testes de tração e impacto Charpy - V.

Figura 20 - Foto das placas laminada a quente e solubilizada; a) Após o corte para a confecção de corpos de prova e b) Corpos de prova de tração e impacto Charpy já usinados



Fonte: Autor

Outras amostras foram cortadas com 15 x 15 mm a partir destas chapas na condição de laminada a quente e solubilizada (LQeS), para a confecção dos corpos de prova dos testes eletroquímicos e para a caracterização microestrutural.

4.4 Caracterização Microestrutural

Foram cortadas de ambas as ligas (LSB e LCB), amostras dos lingotes fundidos como recebido (CR), das placas solubilizadas (CRoS) e das chapas laminadas a quente e solubilizadas (LQeS), para a caracterização por meio de exames metalográficos, por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX).

4.4.1 Microscopia Ótica

A preparação das amostras foi feita utilizando o procedimento metalográfico segundo a norma ASTM E 3-01, passando por todo o processo de lixamento e polimento em alumina, seguindo para o ataque químico descrito a seguir (STANDARD, 2001). As amostras

foram cortadas com 15 x 15 mm e embutidas usando baquelite como material de embutimento. Após embutidas às amostras foram lixadas até a lixa 1200 e polidas com alumina até 0,3 μm .

Após várias tentativas de encontrar o reagente que melhor revelasse as fases presentes em ambas às ligas, foi utilizada para todas as condições do material uma sequência de ataque. Foi realizado um ataque químico com o reagente Behara aquecido a 60°C, seguido de um ataque eletrolítico com o reagente HNO₃.

O reagente Behara foi preparado pela dissolução de 0,35g de metabissulfito de potássio (K₂S₂O₅) em uma solução de 2,8 M HCl, no qual foi realizado por meio da imersão da amostra em temperatura de 60°C durante aproximadamente 50 segundos. Em seguida, para melhorar o contraste entre as fases, foi utilizado ataque eletrolítico com solução aquosa a 40% de HNO₃. Neste ataque o corpo de prova foi ligado ao pólo positivo de uma fonte utilizando corrente contínua e um contra eletrodo de platina imerso juntamente com a amostra, ligado ao pólo negativo. Foi utilizada uma tensão em torno de 2,0 V e uma corrente de aproximadamente 0,04 A, durante um tempo de 5 segundos por amostra (BARROS, 2014).

A análise microestrutural foi realizada utilizando um microscópio ótico Ziess® modelo AX10 acoplado a um computador para equalização das imagens usando o programa AxioCam, disponível no LACAM como mostrado na figura 21.

Figura 21 - Microscópio ótico Ziess® modelo AX10



Fonte: Autor

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural também foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Philips, modelo XL-30, equipado com detectores de elétrons secundários (SE - *secondary electron*) e retro-espalhado (BSE - *backscattering electron*), e de um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS) de marca EDAX.

No MEV, o modo de observação SE produz contraste em relação ao relevo da superfície da amostra, enquanto que o modo BSE se dá pela diferença de concentração de elementos químicos de número atômico elevado entre as fases. Com o modo BSE, as fases deletérias σ e χ por possuírem um maior teor de elementos como o Cr e o Mo, geram uma diferença de intensidade de brilho tendo assim um maior contraste das outras fases.

O MEV foi utilizado com o objetivo de registrar as fases do material após solubilização e a formação de pites após os testes eletroquímicos. Este equipamento está disponível no LACAM como podemos observar na foto da figura 22.

Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura de marca Philips modelo XL 30 acoplado com um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS) de marca EDAX



Fonte: Autor

Algumas análises de MEV e EDS foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura modelo Vega XMU (Tecsan USA, Inc.), disponível no Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (IPDI) da UFC.

4.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Para analisar as composições químicas das fases e precipitados presentes no material foi utilizado espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Esta análise serve para identificar o teor de elementos de liga nas fases e identificar os tipos de precipitados que podem surgir no material.

O equipamento para EDS acoplado ao MEV permitiu a análise de toda a superfície da amostra que é percorrida pelo feixe, além de ser possível parar a varredura e analisar um ponto (*spot*), linha ou área selecionada na imagem. O equipamento para EDS acoplado ao MEV pode ser observado na foto da figura 22.

4.4.4 Difração de Raios-X

Para identificar as fases presentes e possíveis fases intermetálicas na microestrutura do material foram realizadas medidas de difração de raios-X (DRX). A superfície das amostras analisadas foram lixadas com lixa de granulometria 400. As medidas de difração foram feitas num difratômetro XPert Pro Philips® e aquisição dos dados feitas pelo pacote de programas pertencentes ao equipamento (XPert Data Collector, XPert Graphs and Identify e XPert Organizer).

Os parâmetros para as medidas foram: tubo de cobre ($\lambda = 0.1540$ nm) com monocromador, com tensão de 40 kV e corrente de 55 mA, intervalo de varredura entre os ângulos 30 a 100°, passo de 0,02°, tempo por passo 2,5 s e velocidade de varredura de 0,008 °/s. A figura 23 apresenta o difratômetro utilizado para as medições disponível no LACAM.

Figura 23 - Difratômetro de raios-X modelo XPert Pro Philips®



Fonte: Autor

4.5 Testes Mecânicos

Para avaliar as propriedades mecânicas das ligas modelos de aço inoxidável superferrítico foram realizadas medidas de dureza, ensaios de tração e ensaios de impacto Charpy na condição do material laminado a quente e solubilizado (LQeS). A seguir são descritos os tipos de testes mecânicos que foram realizados neste trabalho.

4.5.1 Medidas de Dureza

As medidas de dureza, baseadas na norma ASTM E92-12c, foram feitas nas condições das ligas como recebido (CR), das placas solubilizadas (CReS) e das chapas laminadas a quente e solubilizadas (LQeS). Os valores de dureza Vickers foram obtidos com carga de 10kgf por 14 segundos e dez impressões distribuídas por amostra (ASTM, 2012b).

A dureza das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico foram medidas antes e após o tratamento térmico de solubilização, para avaliarmos o grau de redução de dureza devido a este tratamento térmico que dissolve as fases e precipitados indesejados nestes materiais oriundos do processo de fundição. Na foto da figura 24 podemos ver o durômetro, disponível no Laboratório de Ensaio de Materiais da UFC (LEM), utilizado para realizar as medidas de dureza.

Figura 24 - Durômetro para medidas de dureza Brinell e Vickers

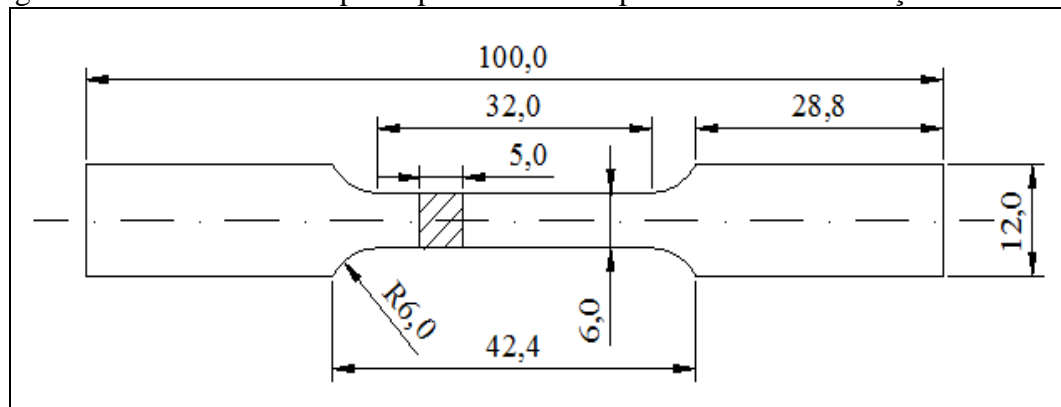


Fonte: Autor

4.5.2 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados nas chapas laminadas a quente e solubilizadas (LQeS). Foram retirados corpos de provas, três amostras de cada liga (LCB e LSB), na direção de laminação das placas. Os corpos de prova de seção retangular foram usinados na direção de laminação para realização de ensaios de tração a temperatura ambiente, de acordo com a norma NBR 6152 e ASTM E8/E8M – 13a, com geometria e dimensões reduzidas com 5 x 12x 100 mm, conforme apresentada no desenho da figura 25 (ASTM, 2013).

Figura 25 - Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de tração



Fonte: Autor

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais da UFC (LEM). Foi utilizada uma máquina servo-hidráulica *INSTRON* modelo 8802, com sistema de controle e aquisição de dados *Blue Hill*, conforme pode ser observada na figura 26. Os ensaios foram realizados a uma velocidade (deslocamento do travessão) de 1mm/minuto a uma temperatura média de 25°C.

Nos ensaios de tração, mede-se a variação do comprimento em função da carga aplicada e como resultando obtém se um gráfico relacionando a carga em função do alongamento resultante. A uniformidade da deformação permite obter informações mais precisas da variação de comprimento em função da tensão aplicada e é representada graficamente por meio da curva tensão versus deformação.

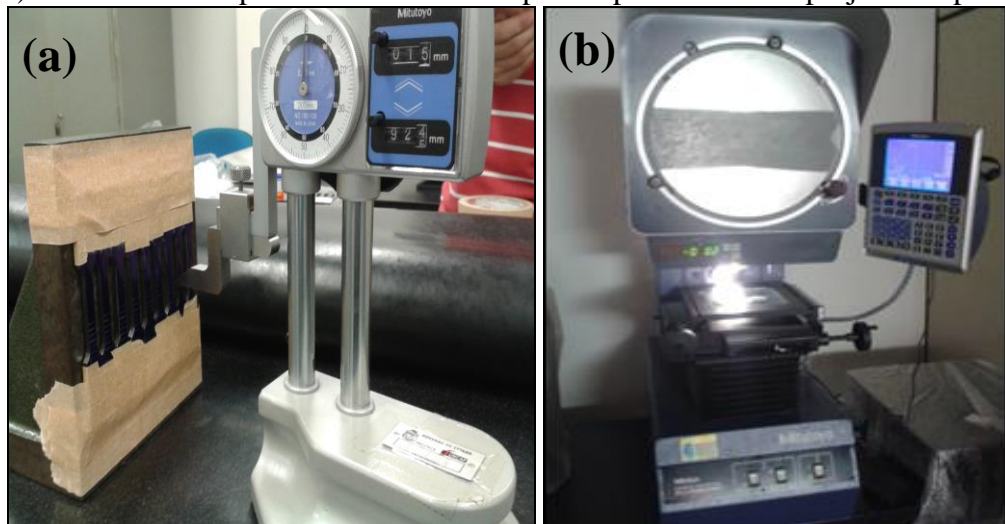
Figura 26 - Máquina universal para ensaios de tração INSTRON modelo 8802



Fonte: Autor

Antes da realização dos ensaios de tração, os corpos de prova foram pintados e traçados utilizando um traçador de altura, disponibilizado pelo laboratório de metrologia mecânica da UFC (LAMETRO), com linhas a cada 2,5mm na região de ruptura do corpo de prova, como pode ser visto na foto da figura 27(a).

Figura 27 - Foto; a) Marcando linhas a cada 2,5mm nos corpos de prova com o traçador de altura e b) Medindo o comprimento final dos corpos de prova com um projetor de perfil



Fonte: Autor

Logo após os ensaios de tração, os corpos de prova foram levados ao MEV para análise fractográfica e depois a um medidor de perfil da Mitutoyo modelo PJ-A3000 com

espelho refletor oblíquo de 20x disponível no LAMETRO, como pode ser visto na figura 27(b), para medir o comprimento final e calcularmos a deformação após os ensaios de tração.

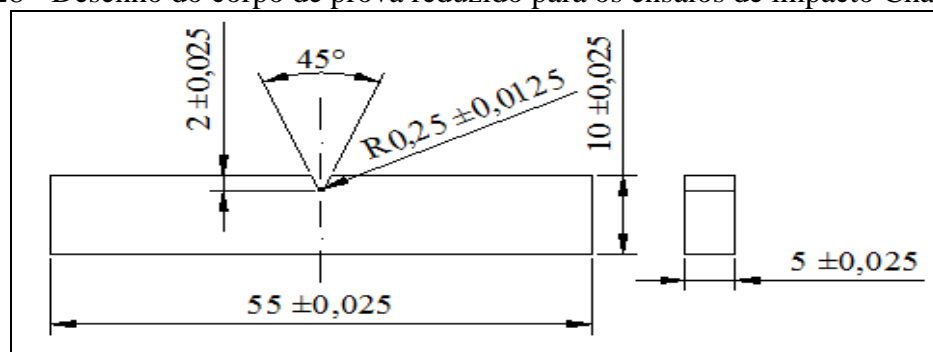
As superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tração foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de caracterizar o modo de fratura de ambas as ligas modelo de aço inoxidável superferrítico.

Foram determinadas as principais propriedades mecânicas das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico, através da construção da curva tensão versus deformação obtida pelo ensaio de tração. Além da curva de engenharia, foram determinados os valores da tensão limite de escoamento, da tensão limite de resistência e o alongamento percentual (deformação) dos corpos de prova. Os valores da tensão limite de escoamento e da tensão limite de resistência foram obtidos a partir da curva tensão versus deformação e o alongamento percentual medindo o comprimento final através da marcação dos corpos de prova.

4.5.3 Ensaio de Impacto Charpy

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados nas chapas laminadas a quente e solubilizadas (LQeS). Foram retirados corpos de provas, três amostras de cada liga (LCB e LSB), na direção transversal de laminação das placas. Os corpos de prova de seção retangular foram retificados para realização dos ensaios de impacto Charpy – V à temperatura ambiente (25°C), de acordo com a norma NBR 6157 e ASTM E 23 - 12c, com geometria e dimensões reduzidas com 5 x 10 x 55 mm, conforme apresentada no desenho da figura 28 (ASTM, 2012a).

Figura 28 - Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de impacto Charpy - V



Fonte: Autor

O entalhe dos corpos de prova de impacto Charpy foi confeccionado em brochadeira automática disponível no laboratório de engenharia de soldagem da UFC (ENGESOLDA). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais (LEM) da UFC. Como pode ser observado na figura 29, que mostra o equipamento utilizado nos ensaios de impacto Charpy com o martelo de 150 J.

Figura 29 - Equipamento para ensaio de impacto Charpy



Fonte: Autor

Preliminar à realização dos ensaios foi verificado o nivelamento do equipamento de ensaio Charpy - V, o alinhamento do pêndulo, bem como as perdas por atrito no deslocamento. Após a realização dos ensaios, as superfícies fraturadas dos corpos de provas rompidos foram submetidas à análise fractográfica utilizando o MEV. Os valores registrados de tenacidade foram tabulados para associação com outras informações colhidas para as amostras.

4.6 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

Os corpos de prova para os testes eletroquímicos foram preparados da seguinte forma: após cortadas com dimensões de 15 x 15 x 6 mm, foram embutidos em uma resina epóxi e prensados em um fio de cobre para promover o contato elétrico entre o corpo de prova e o plug conectado ao potenciostato. Eles foram lixados com lixas de carvão de silício granulometria 400, lavados em água corrente, depois borrifados com álcool etílico e secos com um jato de ar quente. As bordas dos corpos de prova foram cobertas com esmalte para evitar frestas, com área exposta média em torno de 60 mm², para o cálculo da densidade de corrente.

Os testes foram conduzidos utilizando uma solução artificial de água do mar, sendo ela a solução 3,5% em massa de cloreto de sódio (0,6M NaCl). A cada teste a solução utilizada foi descartada e utilizada uma nova.

Todos os testes eletroquímicos foram realizados em triplicata, com a finalidade de garantir a reprodutibilidade e conduzidos no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC.

Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos composta por eletrodo de prata/cloreto de prata ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{saturado})}$) como eletrodo de referência, pelo eletrodo de platina em forma de placa com 150 mm² de área aproximadamente como contra eletrodo e pelo corpo de prova do aço inoxidável a ser analisado como eletrodo de trabalho.

Foram utilizados, para efeito de comparação, dois aços inoxidáveis comerciais com PREN superiores a 40, em todos os testes eletroquímicos. Uma liga de aço inoxidável superduplex (UNS S32750) e uma liga de aço inoxidável superaustenítico (AL-6XN^{PLUS}). Na tabela 7 é apresentada a composição química destas ligas comerciais com seus respectivos valores de PREN (GÖRANSSON *et al.*, 2007; GRUBB e FRITZ, 2003). O PREN das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico desenvolvidas neste trabalho são; 45 para a LSB e 46 para a LCB.

Tabela 7 - Composição química e PREN dos aços inoxidáveis superaustenítico e superduplex para comparação

Aço	C	Si	Mn	N	Cr	Ni	Mo	PREN
UNS S32750	0,015	0,32	0,46	0,28	25,6	6,5	3,9	43
AL-6XN ^{PLUS}	0,031	0,32	0,35	0,24	21,8	25,2	6,7	51

Fonte: GÖRANSSON *et al.*, 2007, GRUBB e FRITZ, 2003

Após o preparo dos corpos de prova as mesmas foram submetidas aos testes de medida de potencial de circuito aberto (OCP), de polarização potenciodinâmica cíclica, de determinação da temperatura crítica para corrosão por pite (CPT) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), descritos a seguir.

4.6.1 Potencial de Circuito Aberto

As medidas de potencial de circuito aberto (OCP) foram obtidas utilizando um potenciostato/galvanostato IviumStat da *Ivium Technologies*, auxiliado pelo programa IviumSoft.

Estas medidas foram realizadas pela exposição de $1,0 \text{ cm}^2$ do corpo de prova em solução $0,6\text{M NaCl}$ na temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) por 24 horas. As medidas de OCP foram realizadas utilizando um sistema de dois eletrodos: o eletrodo de trabalho (corpo de prova) e o eletrodo de referência $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{saturado})}$ em meio naturalmente aerado, com os eletrodos de trabalho estacionários.

As medidas de OCP foram realizadas em todas as quatro ligas de aço inoxidável e o potencial de corrosão foi determinado ao final dos testes de medida de potencial de circuito aberto, feitos em triplicata para todas as ligas.

4.6.2 Polarização Cíclica

Para realizarmos os testes de polarização potenciodinâmica cíclica, foi utilizado um potenciostato AutoLab/PGSTAT 30, conectado a um microcomputador controlado pelo programa NOVA[®] que realizou o controle do teste e coletou os resultados.

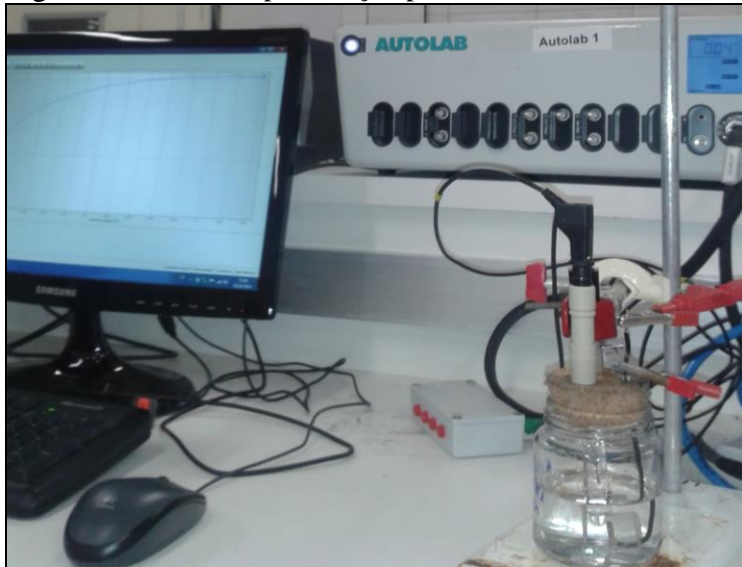
Os corpos de prova logo depois de preparados foram lavadas com água destilada e em seguida, foram imersas na solução do teste, iniciando assim a polarização partindo de -200 mV do potencial de circuito aberto (ou de corrosão) após um tempo de estabilização de 20 minutos (1200s), realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de 1 mV/s . O sentido de varredura foi revertido quando a densidade de corrente anódica atingiu 10^{-3} A/cm^2 , sendo finalizado quando ocorria o cruzamento das linhas de polarização. Todos os potenciais se referem ao eletrodo de referência $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(\text{saturado})}$.

Este teste foi realizado em três temperaturas diferentes para cada tipo de aço inoxidável. As temperaturas foram 25, 40 e 60°C, para avaliarmos o efeito da temperatura em condições de trabalho do material, uma vez que este material poderá ser utilizado em trocadores de calor.

Para realizarmos os testes nas temperaturas de 40 e 60°C foi utilizado o equipamento (Banho Ultratermostático SL 152/10) para o aquecimento da célula no banho maria. No final do teste de polarização, todos os corpos de prova foram lavados e secos para posterior análise micrográfica no MEV.

A foto da figura 30 mostra um teste de polarização potenciodinâmica cíclica na temperatura ambiente (~25°C) sendo realizado no equipamento disponível no LPC.

Figura 30 - Teste de polarização potenciodinâmica cíclica realizado no LPC



Fonte: Autor

4.6.3 Temperatura Crítica de Pite

Os testes eletroquímicos de CPT (Critical Piting Temperature), foram feitos utilizando um potenciostato AutoLab/PGSTAT 30, conectado a um microcomputador controlado pelo programa NOVA[®] que realizou o controle do teste e coletou os resultados. Foi utilizado também o equipamento (Banho Ultratermostático SL 152/10) para o aquecimento da célula no banho maria.

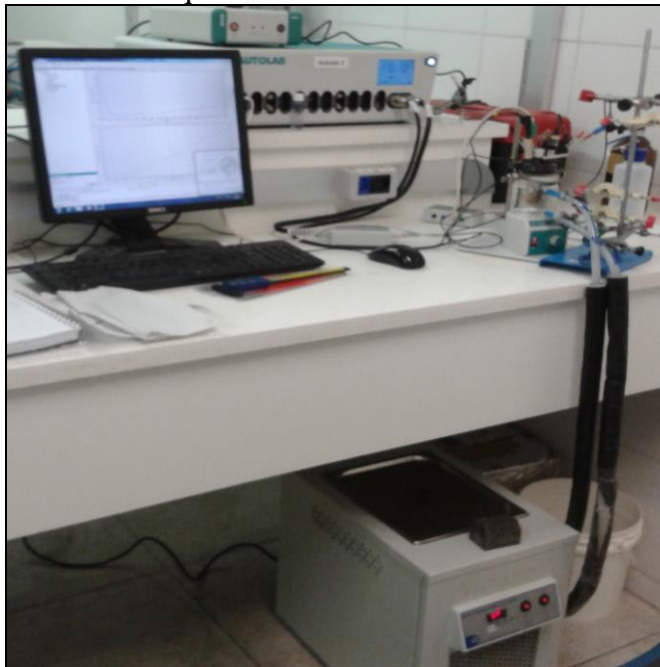
O teste eletroquímico de CPT (Critical Piting Temperature) consistiu em encontrar a temperatura crítica de pite do material em solução padrão (1M NaCl). Ele determina a

temperatura em que o material se torna susceptível ao processo de corrosão localizada. Os testes eletroquímicos de CPT foram realizados de acordo com a norma ASTM G150-13 (ASTM, 2010) nas ligas modelo de aço inoxidável superferrítico, no aço inoxidável superaustenítico e no aço inoxidável superduplex, como o objetivo de comparar e determinar suas temperaturas.

O potencial aplicado foi de $700\text{m V}_{\text{SCE}}$ a partir da estabilização da temperatura com início do teste começando a partir de 25°C . A temperatura foi controlada manualmente utilizando o banho termostático com uma taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O teste se encerra quando a densidade de corrente se torna maior que $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, e assim se mantém constante por mais de 60 s. A CPT é a temperatura para qual esta densidade de corrente é superada.

Na figura 31 é apresentada uma foto do teste eletroquímico de CPT realizado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da UFC. Como pode ser observado foi utilizado um equipamento para o aquecimento da célula no banho maria com controlador eletrônico de temperatura.

Figura 31 - Teste eletroquímico de CPT realizado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão



Fonte: Autor

Após os ensaios de CPT as amostras foram analisadas por MEV para a identificação dos pites.

4.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

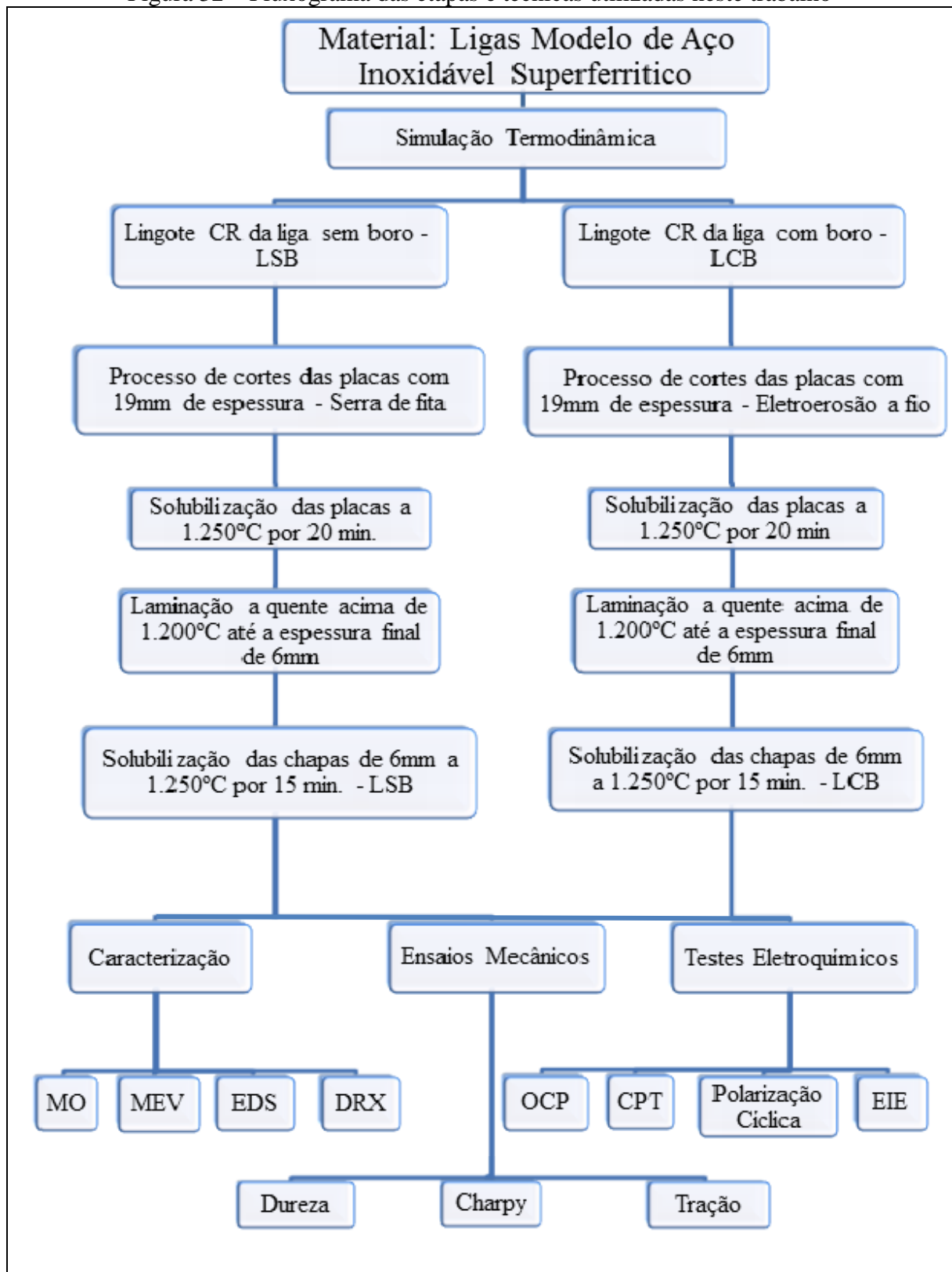
A partir das curvas de polarização, foram selecionados potenciais para testes de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar o comportamento da camada de passivação para as quatro ligas de aço inoxidáveis.

Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados após estabilização do potencial aplicado por duas horas depois de imerso na solução. A perturbação senoidal no potencial de corrosão foi de 10 mV em torno dos potenciais de 0,3 V, 0,9 V e 1,0 V a temperatura ambiente (~25°C). A faixa de frequência empregada foi de 10 mHz a 10kHz e a taxa de leituras de 10 pontos por década de frequência. Os resultados de impedância foram tratados utilizando o programa NOVA[®].

Foram obtidos diagramas de Nyquist e de Bode por meio de uma varredura de frequências com um total de 49 pontos. Com a preocupação de se evitar perturbações externas que poderiam interferir no sistema, utilizou-se a gaiola de Faraday nesses testes. Uma vez obtidos os respectivos diagramas de Nyquist, extrapolaram-se as semicircunferências correspondentes, por meio do programa NOVA[®], para obtenção da resistência do eletrólito, da resistência de polarização e a capacitância da camada de passivação.

Um resumo esquemático da seção de materiais e métodos, com as etapas e técnicas utilizadas neste trabalho estão representadas no fluxograma da figura 32.

Figura 32 – Fluxograma das etapas e técnicas utilizadas neste trabalho



Fonte: Autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

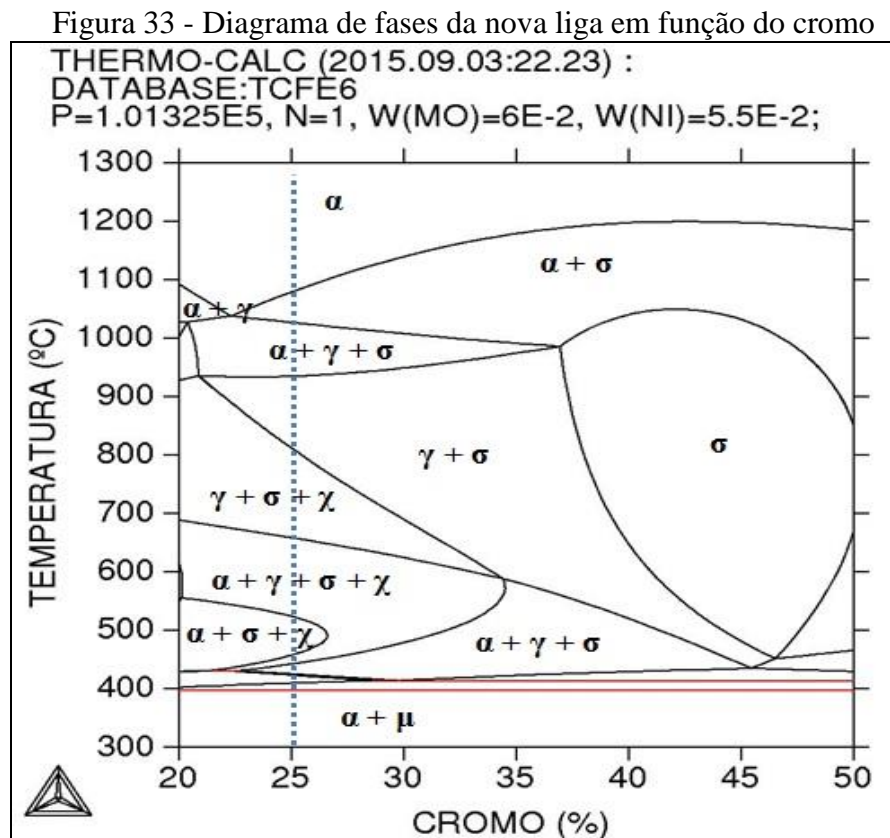
Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados dos procedimentos experimentais que foram utilizados para atingir os objetivos deste trabalho.

Lembrando que para facilitar a discussão sobre as ligas modelo de aço inoxidável superferrítico desenvolvidas neste trabalho, foi adotada a notação de LSB para a liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro e LCB para a liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro, já mencionado em materiais e métodos.

5.1 Análise Termodinâmica do Sistema Fe-Cr-Mo-Ni

A partir da composição química das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico desenvolvidas, foram realizados utilizando o programa Thermo-Calc os diagramas de fases apresentados a seguir.

A figura 33 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases pseudobinário para a nova liga desenvolvida com 25% de cromo, 6% de molibdênio e 5,5% de níquel.



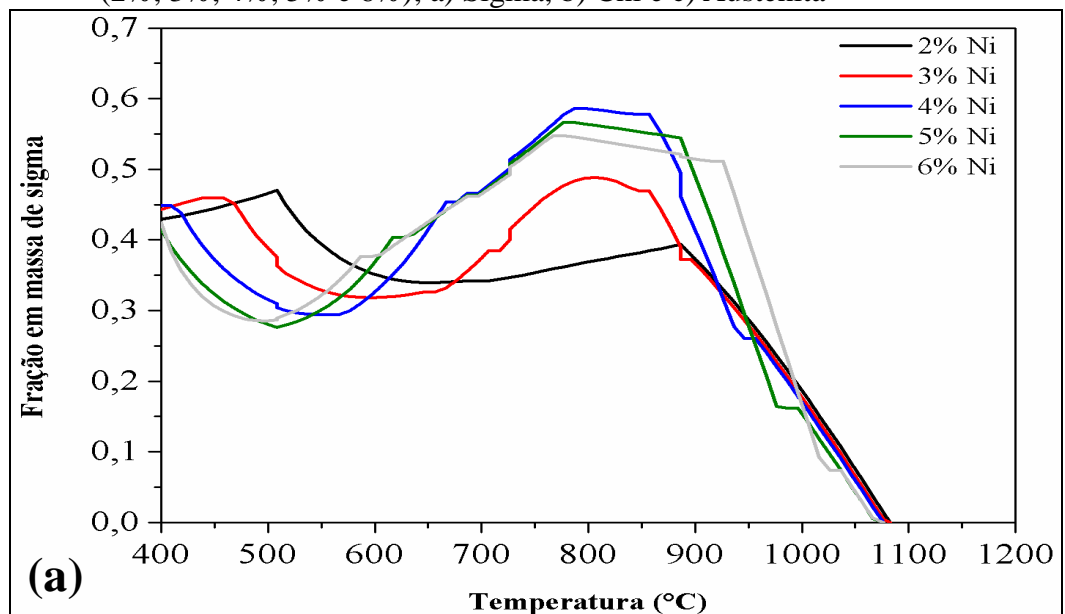
Fonte: Autor

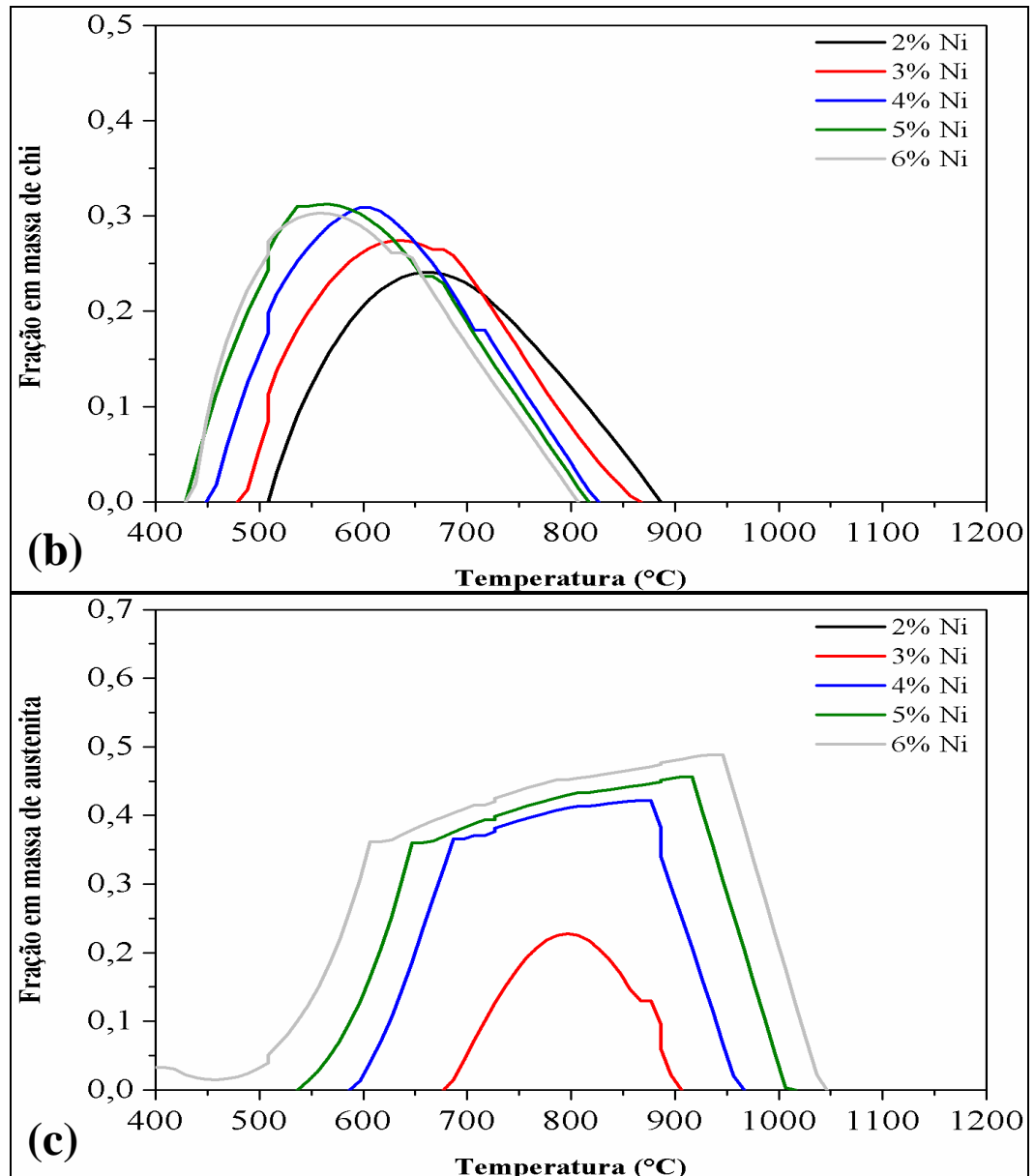
Podemos observar a presença de fases indesejáveis com a diminuição da temperatura tais como: austenita (γ), fase sigma (σ), chi (χ) e mi (μ). A linha pontilhada em azul na vertical destaca a concentração de cromo (25%) da nova liga, onde se tem além da fase ferrítica (α) a possibilidade da presença de austenita, fase sigma, chi e mi. Para evitar estas fases deve-se utilizar uma temperatura de solubilização superior a 1100°C, de acordo com o diagrama do sistema Fe-Cr-Mo-Ni. Esta temperatura de solubilização é influenciada pelo alto teor de molibdênio contido nestas ligas. Moura e coautores demonstraram que a temperatura de solubilização aumenta com o teor de molibdênio, entretanto não é influenciada pelo teor de níquel (MOURA *et al.*, 2013).

Com o objetivo de avaliar o efeito da adição de níquel neste tipo de aço, foram construídos gráficos com a mesma porcentagem de cromo e molibdênio, variando-se apenas o percentual de níquel.

Na figura 34 podemos observar as mudanças nas quantidades das fases sigma, chi e austenita, para percentuais de níquel com 2%, 3%, 4%, 5% e 6% em massa, com as mesmas concentrações de cromo e molibdênio de 25% e 6% respectivamente.

Figura 34 - Gráficos do percentual das fases para diferentes percentuais de níquel (2%, 3%, 4%, 5% e 6%); a) Sigma, b) Chi e c) Austenita





Fonte: Autor

Na figura 34(a) observa-se que a fase sigma pode alcançar um percentual de até 60% em massa com temperaturas entre 800°C à 900°C, para teores de Ni em trono de 4 a 5%. Para temperaturas acima de 1080°C, não ocorre à formação de fase sigma e observa-se apenas a formação da fase ferrítica. Podemos observar na figura 34(b), que ocorre a probabilidade de haver a formação da fase chi na ordem de até 30% em massa, entre as temperaturas de 400°C à 900°C.

Na figura 34(c) podemos observar um aumento no percentual de austenita, para um aumento no percentual de níquel, isto se deve ao fato de que o níquel é um elemento austenitizante promovendo a formação da fase austenita à medida que aumentamos o seu teor. Observa-se que com percentuais de até 2% de níquel, não ocorre à formação de austenita

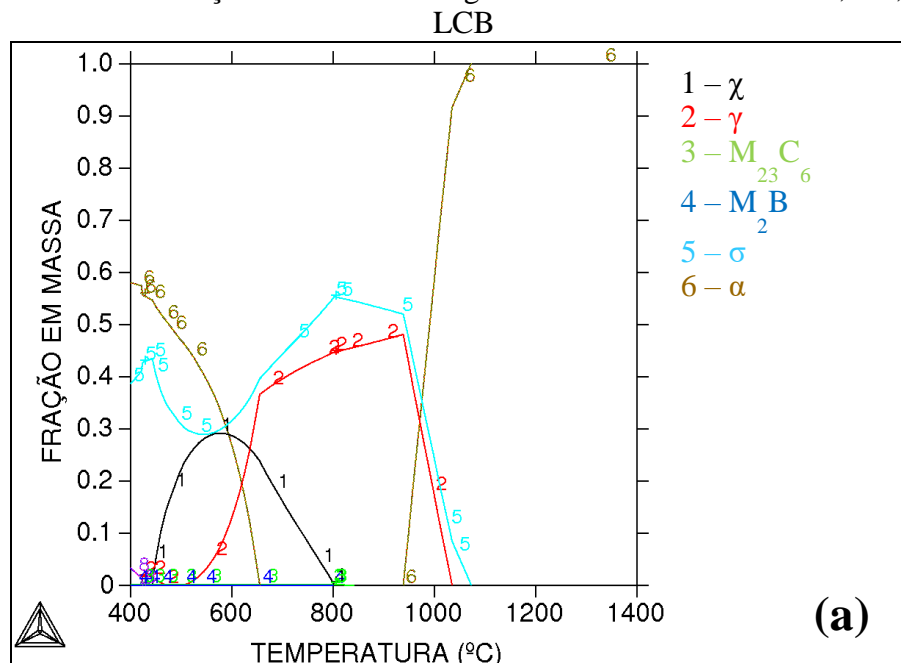
nestes aços, entretanto a partir de 3% de níquel tem-se a formação de 20% de fração em massa de austenita entre 700°C a 900°C.

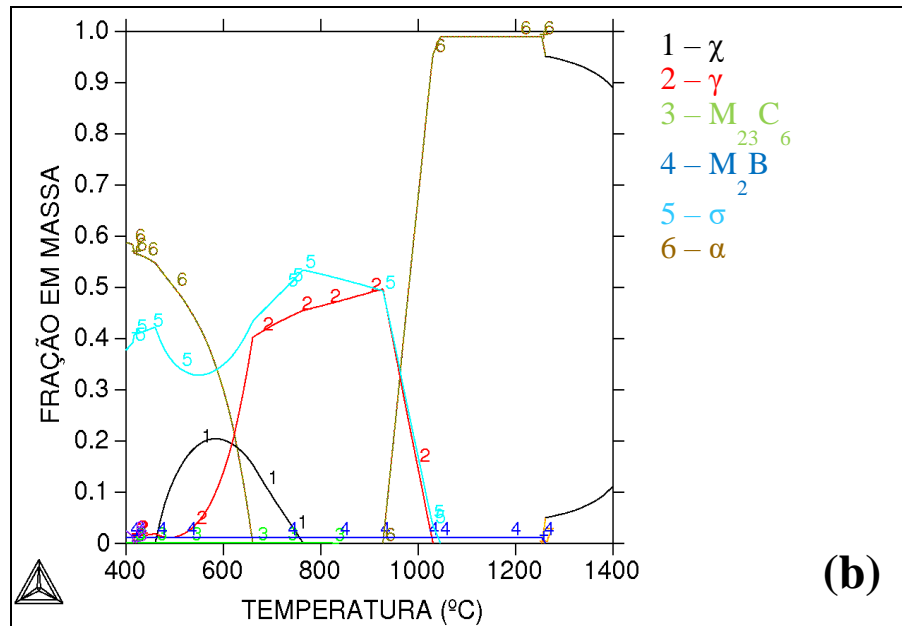
Percentuais de até 6%Ni podem formar entre 40 a 50% de fração em massa de fase austenítica, nas temperaturas entre 500°C a 1050°C. A temperatura de operação deve manter-se abaixo de 500°C, para evitar a precipitação de austenita (MOURA *et al.*, 2013).

Estes resultados obtidos a partir do programa Thermo-Calc, auxiliam na previsão das possíveis fases, entretanto possui limitações, pois a condição de equilíbrio depende de determinado tempo para que ocorra a transformação de fase. As fases previstas no diagrama, em algumas temperaturas, podem necessitar de um tempo muito longo para atingir a condição de equilíbrio, podendo aparecer ou não na liga após certos tratamentos térmicos (ANDERSSON *et al.*, 2002; KODENTSOV *et al.*, 2001).

A figura 35 apresenta o gráfico da fração em massa das fases presentes na liga modelo de aço inoxidável superferrítico desenvolvida em função da temperatura: em a) liga sem boro e b) liga com boro

Figura 35 - Gráficos da fração em massa das ligas modelo com 25Cr 6Mo 5,5Ni; a) LSB e b)





Como podemos observar na figura 35, os gráficos para as ligas modelo são semelhantes, porém foi observado uma pequena redução no percentual da fase chi de 30% para 20% com a adição de boro. Além disso, apresenta o surgimento de uma pequena quantidade de boretos (M_2B) para a liga modelo com boro até a temperatura de 1240°C (linha azul) e de carbonetos ($M_{23}C_6$) para ambas as ligas modelo até a temperatura de 840°C (linha verde). Provavelmente a redução do percentual de chi é devido à formação de boretos ricos em molibdênio.

A partir destes gráficos e diagramas calculados pelo programa Thermo-Calc, foi escolhida uma temperatura de solubilização de 1250°C por ser superior à temperatura teórica, na tentativa de eliminar as possíveis fases deletérias precipitadas nas ligas modelo de aço inoxidável superferrítico após a fundição.

Para verificar o tratamento térmico de solubilização foi realizada a caracterização microestrutural apresentada a seguir, nas ligas modelo de aço inoxidável superferrítico desenvolvidas neste trabalho.

5.2 Caracterização Microestrutural

A microestrutura das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico foi caracterizada por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV),

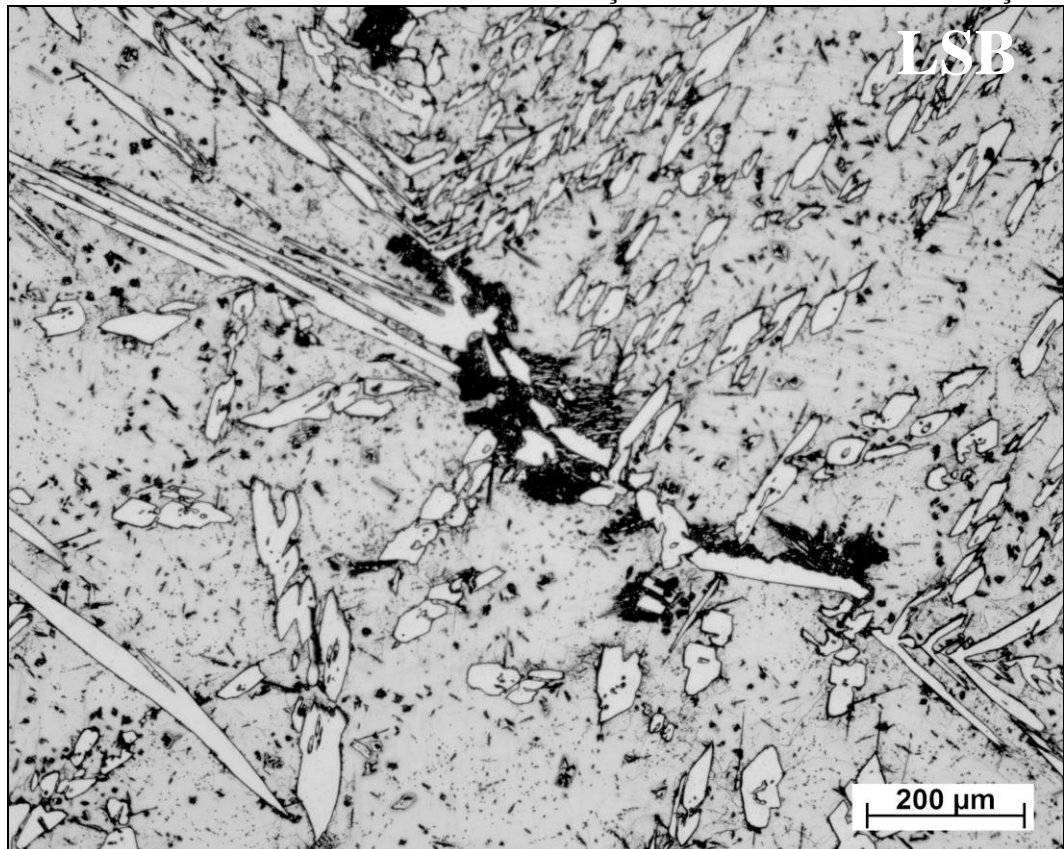
espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX) apresentados a seguir.

5.2.1 Microscopia Ótica

Após a preparação metalográfica com ataques químico e eletroquímico já descrito em materiais e métodos, podemos observar as microestruturas representadas nas micrografias das figuras 36 a 40.

Na figura 36, podemos observar a microestrutura da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro, na condição de cromo recebido da fundição. Constatamos a presença de austenita (fase clara) nucleada na matriz ferrítica (fase cinza), além da fase sigma (fase escura) nucleada nos contornos de grão entre a ferrita e austenita. Isso já era esperado, pois foi previsto a presença destas fases nestes aços, pela análise termodinâmica por meio do diagrama de fases apresentado na figura 33.

Figura 36 - Microestrutura do material sem boro na condição de como recebido da fundição.

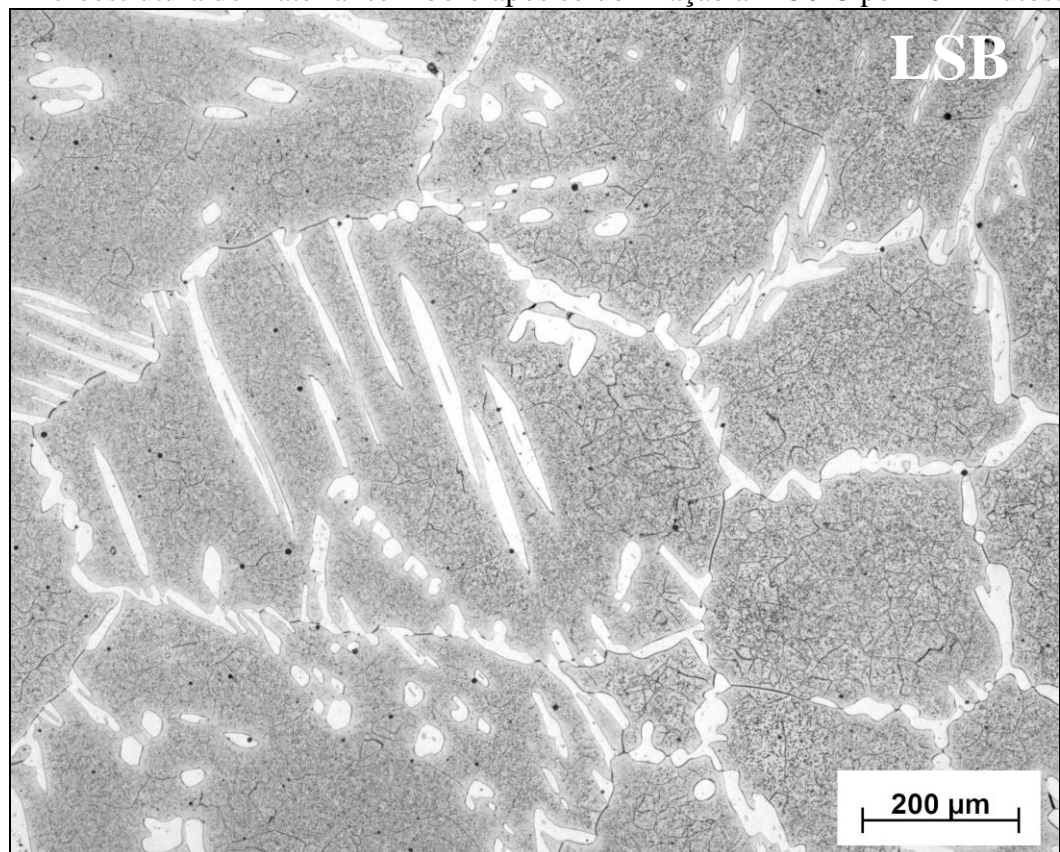


Fonte: Autor

Logo, foi necessário realizarmos o tratamento térmico de solubilização para dissolução destas fases indesejadas e conseqüentemente redução de dureza, pois a presença destas fases indesejadas eleva a dureza do material. Os valores elevados de dureza foram confirmados pelas medidas de dureza Vickers realizadas em ambas as ligas modelo de aço inoxidável superferrítico na condição de como recebido, que serão apresentados na seção 5.3.1 (Medidas de Dureza).

Na figura 37, observar-se a microestrutura da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro na condição solubilizada. Foi constatada a presença de uma matriz ferrítica (fase cinza) com um tamanho de grão médio de $652 \pm 98 \mu\text{m}$, porém ocorreu a formação de austenita (fase clara), nucleada nos contornos de grão crescendo para o interior do grão ferrítico e dentro do interior do grão ferrítico, entretanto não ocorreu a precipitação da fase sigma (fase escura).

Figura 37 - Microestrutura do material sem boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos.



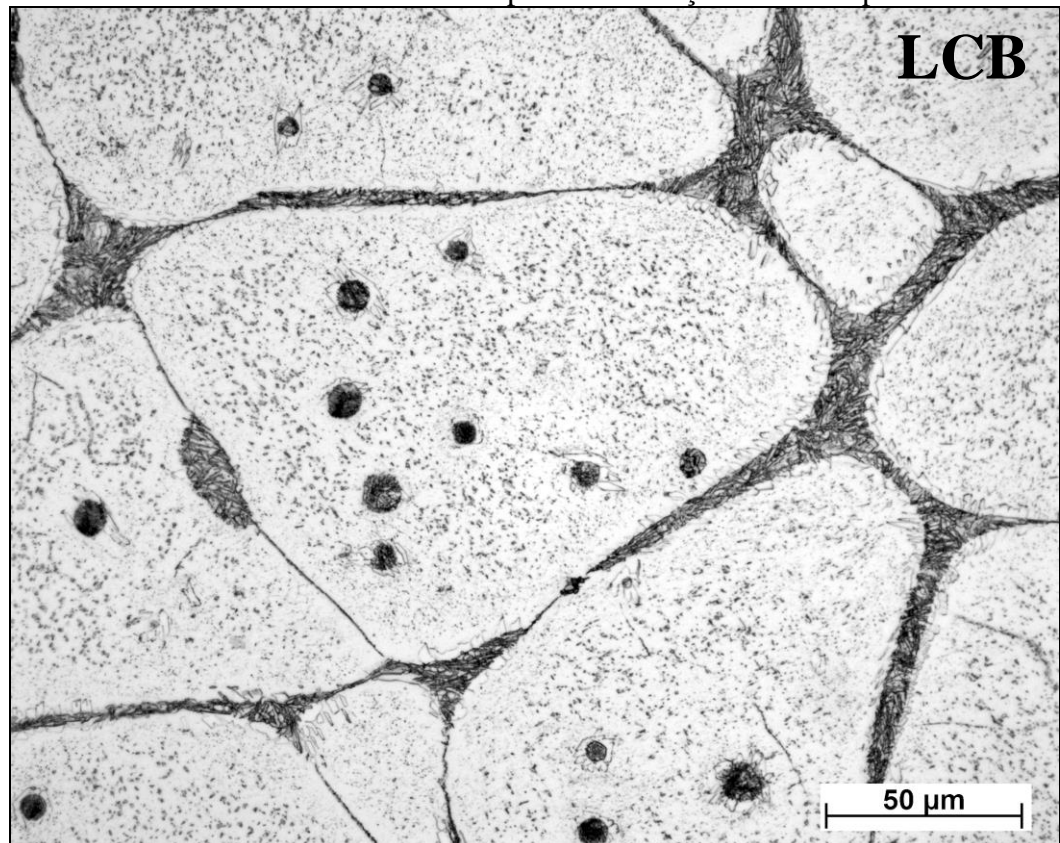
Fonte: Autor

A presença de austenita não era esperada, pois foi previsto pela análise termodinâmica por meio do diagrama de fases, que a 1100°C apenas a fase ferrítica aparece na condição de equilíbrio. A solubilização ocorreu a 1250°C por 20min e resfriada rapidamente em água, entretanto pode-se justificar o surgimento da austenita pelo fato de o tempo de solubilização (20 min) não ter sido o suficiente para dissolver toda a austenita, devido à elevada espessura do material (19 mm). Por meio do programa de processamento de imagens *ImageJ*, quantificamos um percentual de austenita de $12\pm 2\%$ na liga LSB solubilizada.

Esta quantidade de austenita foi detectada por difração de raios-X, que será apresentado na seção 5.2.4, onde apresenta a presença de picos de fase CFC característicos da austenita.

Na figura 38, observar-se a microestrutura da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro na condição solubilizada. Foi constatado a presença de uma matriz ferrítica (fase clara) com um tamanho de grão médio de $132\pm 55\ \mu\text{m}$, porém ocorreu a formação de um constituinte eutetóide (fase escura) com morfologia lamelar nucleada nos contornos de grão e também nucleado em morfologia esférica no interior dos grãos.

Figura 38 - Microestrutura do material com boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos.

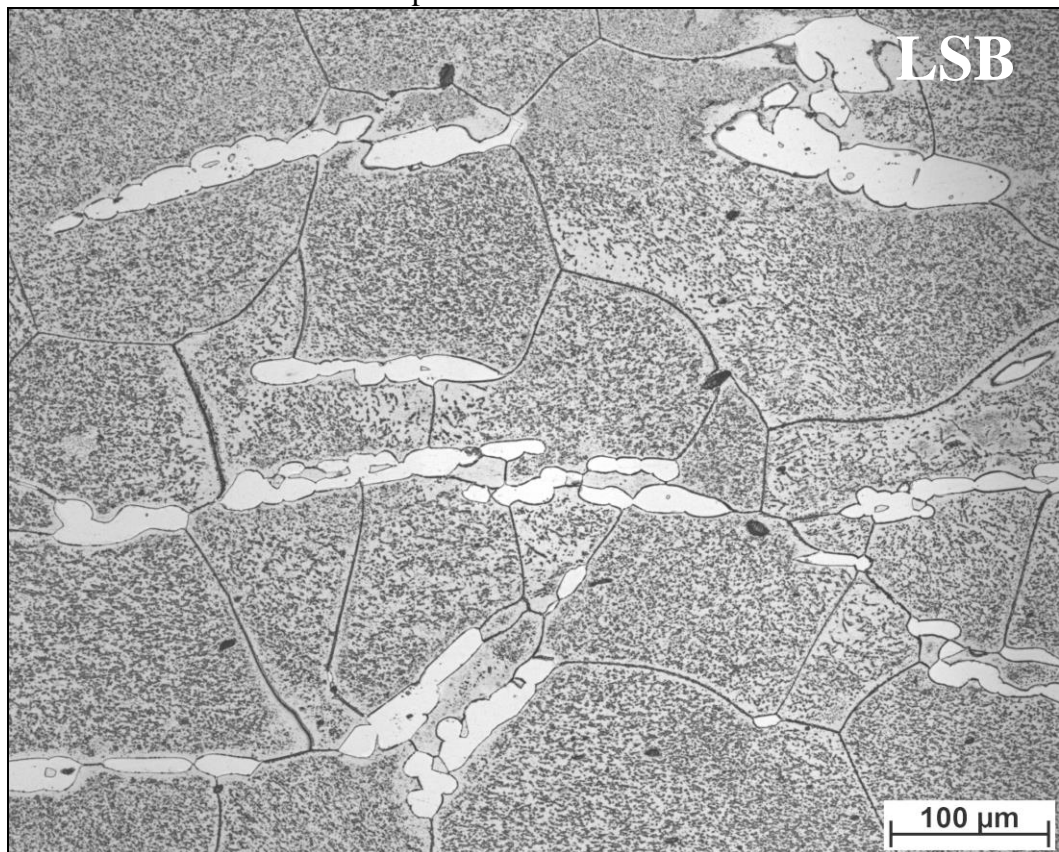


Fonte: Autor

Esta liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro apresentou tamanho de grão em média aproximadamente cinco vezes menor do que a liga modelo sem boro provavelmente devido à formação de boretos nucleados nos contornos de grão da matriz ferrítica (ZEPON *et al.*, 2015).

Na figura 39, podemos observar a microestrutura da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro na condição de laminada a quente e solubilizada. Foi constatada novamente a presença de uma matriz ferrítica (fase cinza) com um tamanho de grão médio de $227\pm 76\ \mu\text{m}$, porém ocorreu a formação de austenita (fase clara) nucleada nos contornos de grão e dentro do interior do grão ferrítico. Por meio do programa de processamento de imagens *ImageJ*, quantificamos um percentual de austenita de $8\pm 2\%$ na liga LSB laminada a quente e solubilizada.

Figura 39 - Microestrutura do material sem boro após laminação a quente e solubilizado a 1250°C por 15 minutos.



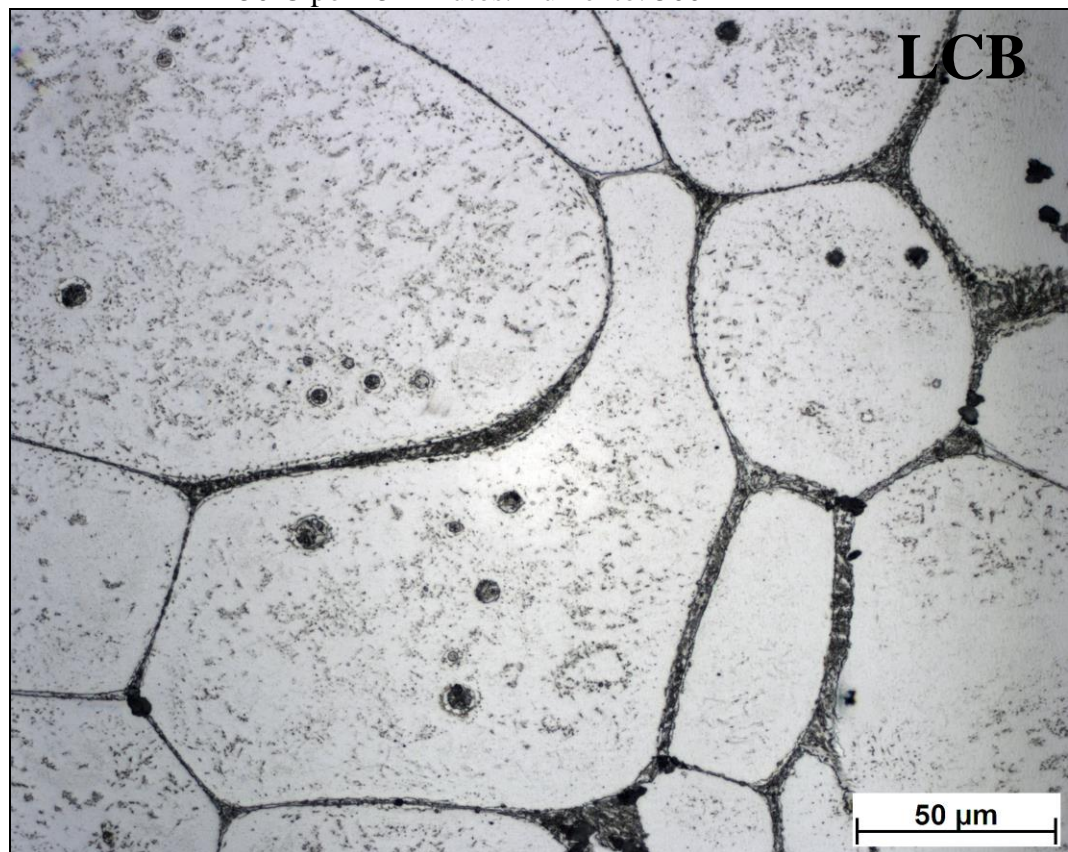
Fonte: Autor

Observou-se uma redução na quantidade de fase austenítica formada no material comparando com a figura 37. Apesar de ter sido utilizado um tempo de solubilização menor de 15 minutos, pois o material laminado tinha menor espessura (6mm) comparado com a

placa antes da laminação (19mm), foi constatado uma redução na quantidade de austenita formada de $12\pm 2\%$ para $8\pm 2\%$. Com isso, foi observado que provavelmente o tempo de solubilização utilizado não foi o suficiente para dissolver toda a austenita presente na liga LSB. Alguns autores observaram a formação de pequena quantidade de austenita nos aços superferríticos (KOUTSOUKIS *et al.*, 2011; NG *et al.*, 2006).

A figura 40 apresenta a microestrutura da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro na condição de laminada a quente e solubilizada. Foi constatada novamente a presença de uma matriz ferrítica (fase clara) com um tamanho de grão médio de $89\pm 35\ \mu\text{m}$ e a formação de um constituinte eutetóide (fase escura) nucleado nos contornos de grão e em modo esférico dentro do grão.

Figura 40 - Microestrutura do material com boro após laminação a quente e solubilizado a 1250°C por 15 minutos. Aumento: 500x



Fonte: Autor

Observou-se uma semelhança na morfologia do constituinte eutetóide formada na liga comparando com a figura 38, pois ela possui um formato de lamela semelhante à perlita dos aços carbonos, nucleadas no interior e no contorno de grão. Imagens mais detalhadas

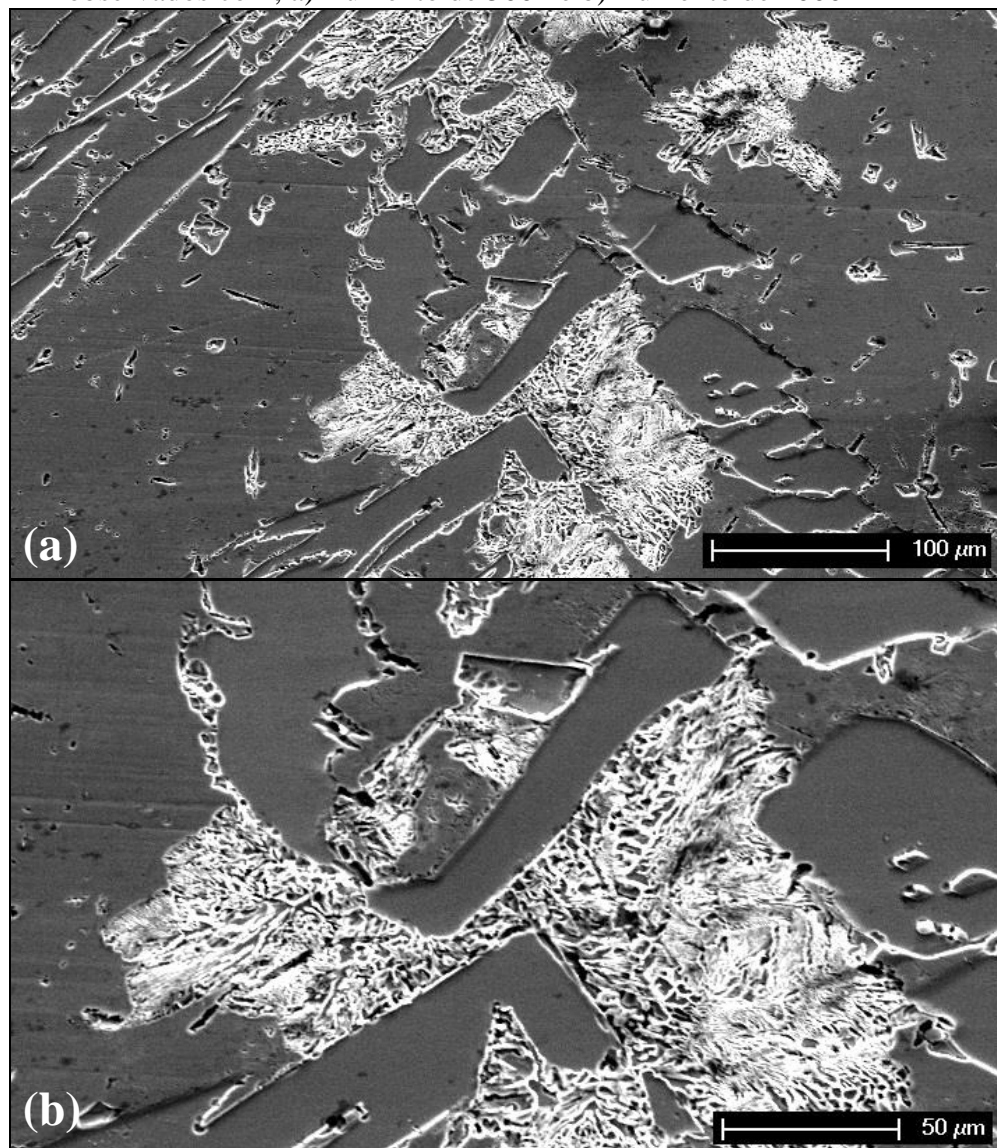
destas fases das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico foram obtidas por MEV, como será apresentado a seguir.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico foram realizadas em MEV no modo SE, para a análise microestrutural de todas as amostras após a preparação metalográfica e ataque.

Na figura 41, podemos observar a microestrutura obtida por MEV da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro, na condição de como recebida da fundição.

Figura 41 - MEV do material sem boro na condição de cromo recebido da fundição observados com; a) Aumento de 500x e b) Aumento de 1000x

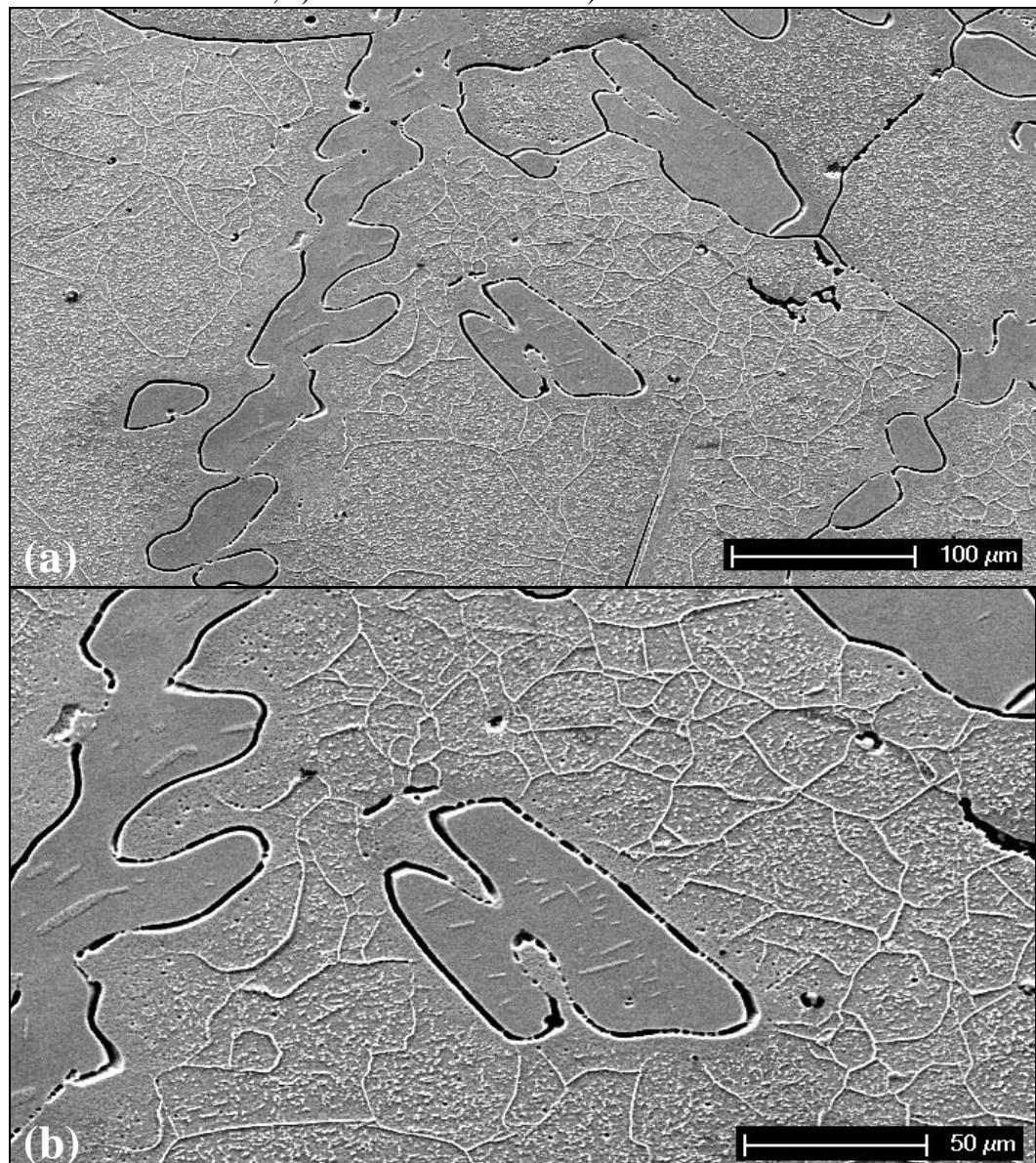


Fonte: Autor

Foi observado a presença de austenita nucleada na matriz ferrítica, além da fase sigma nucleada nos contornos de grão entre a ferrita e austenita. Estas fases já foram observadas em microscopia óptica e confirmadas por MEV, pois foi previsto a presença destas fases nestes aços, pela análise termodinâmica por meio do diagrama de fases.

Na figura 42, observa-se a microestrutura obtida por MEV da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro na condição solubilizada. Observa-se a presença de uma matriz ferrítica, porém ocorreu a formação de austenita nucleada dentro do grão e nos contornos de grão crescendo para o interior do grão ferrítico, entretanto não ocorreu a precipitação da fase sigma.

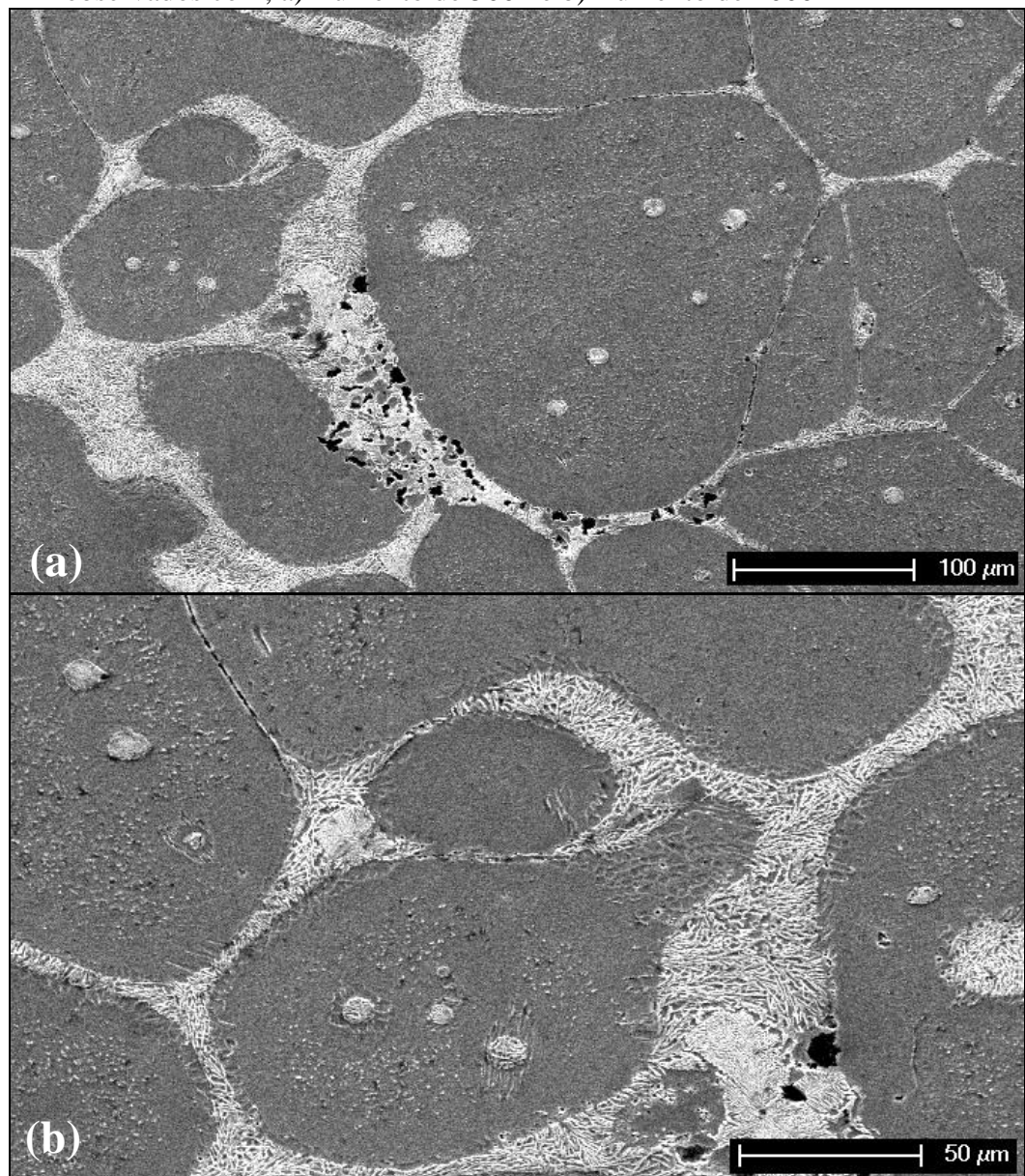
Figura 42 - MEV do material sem boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos observados com; a) Aumento de 500x e b) Aumento de 1000x



Fonte: Autor

Na figura 43 observa-se a microestrutura obtida por MEV da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro na condição solubilizada. Foi observada a presença de uma matriz ferrítica (fase cinza), porém ocorreu a formação de uma constituinte eutetóide lamelar (fase clara) nucleada nos contornos de grão e também nucleada em modo esférico dentro do grão, do mesmo modo observado por MO.

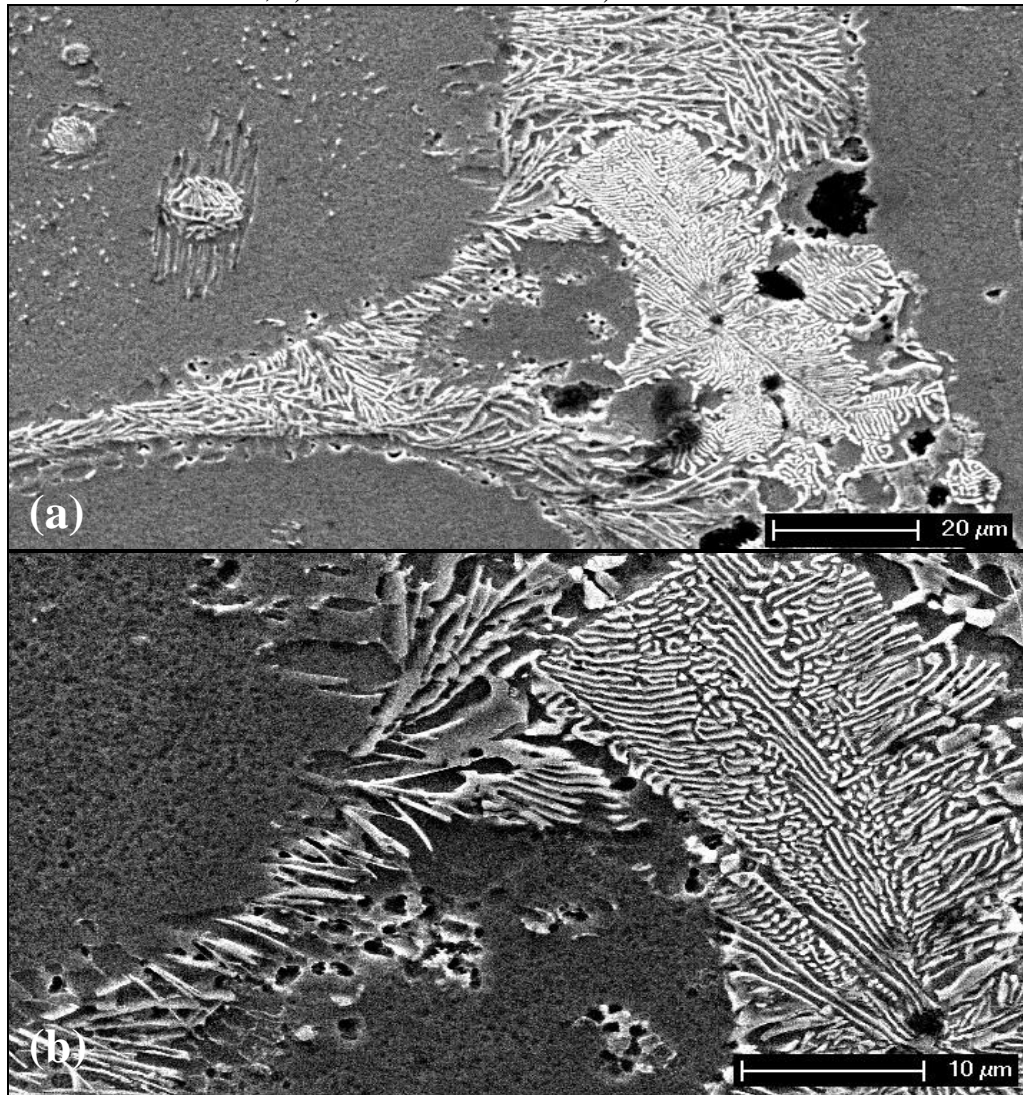
Figura 43 - MEV do material com boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos observados com; a) Aumento de 500x e b) Aumento de 1000x



Fonte: Autor

Como na liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro apresentou tamanho de grão cinco vezes menor que a liga modelo sem boro, foram feitas micrografias com aumentos maiores para melhor visualização do constituinte eutetóide, como apresentado na figura 44.

Figura 44 - MEV do material com boro após solubilização a 1250°C por 20 minutos observados com; a) Aumento de 2000x e b) Aumento de 5000x



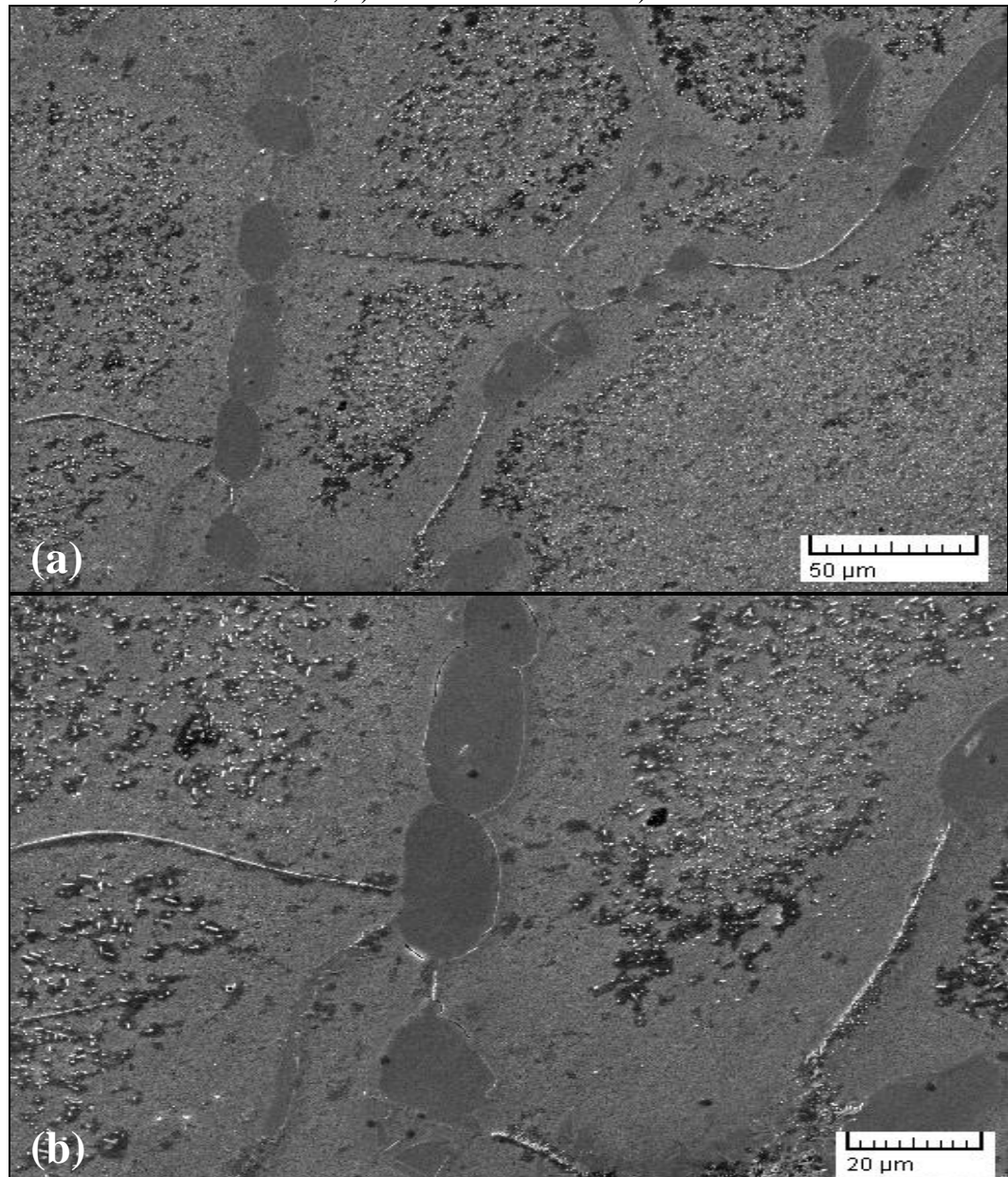
Fonte: Autor

Outros pesquisadores já reportaram esta estrutura lamelar semelhante com perlita no interior e no contorno de grão em amostras de aço inoxidável ferrítico 0,04C-16Cr com adição de boro (26ppm). Eles concluíram que adição de boro na microestrutura destes aços desloca o ponto eutetóide para a esquerda do diagrama de fases, fazendo com que durante o processo de resfriamento precipite uma estrutura perlítica (GUO, ZHANG, HAN, *et al.*, 2012; GUO, ZHANG, HUI, *et al.*, 2012).

O boro segrega principalmente nos contornos de grão durante o resfriamento a partir de altas temperaturas (KARLSSON *et al.*, 1988). Isto indica que o boro é mais provável ser absorvido no contorno de grão do que o carbono, então a precipitação de carbonetos de cromo é reduzida nesta interface, portanto o boro contribui para a alteração da estrutura lamelar semelhante à perlita (GUO, ZHANG, HAN, *et al.*, 2012; GUO, ZHANG, HUI, *et al.*, 2012).

Na figura 45, podemos observar a microestrutura obtida por MEV da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro na condição de laminada a quente e solubilizada.

Figura 45 - MEV do material sem boro após laminação a quente e solubilizada a 1250°C por 15 minutos observados com; a) Aumento de 500x e b) Aumento de 1000x

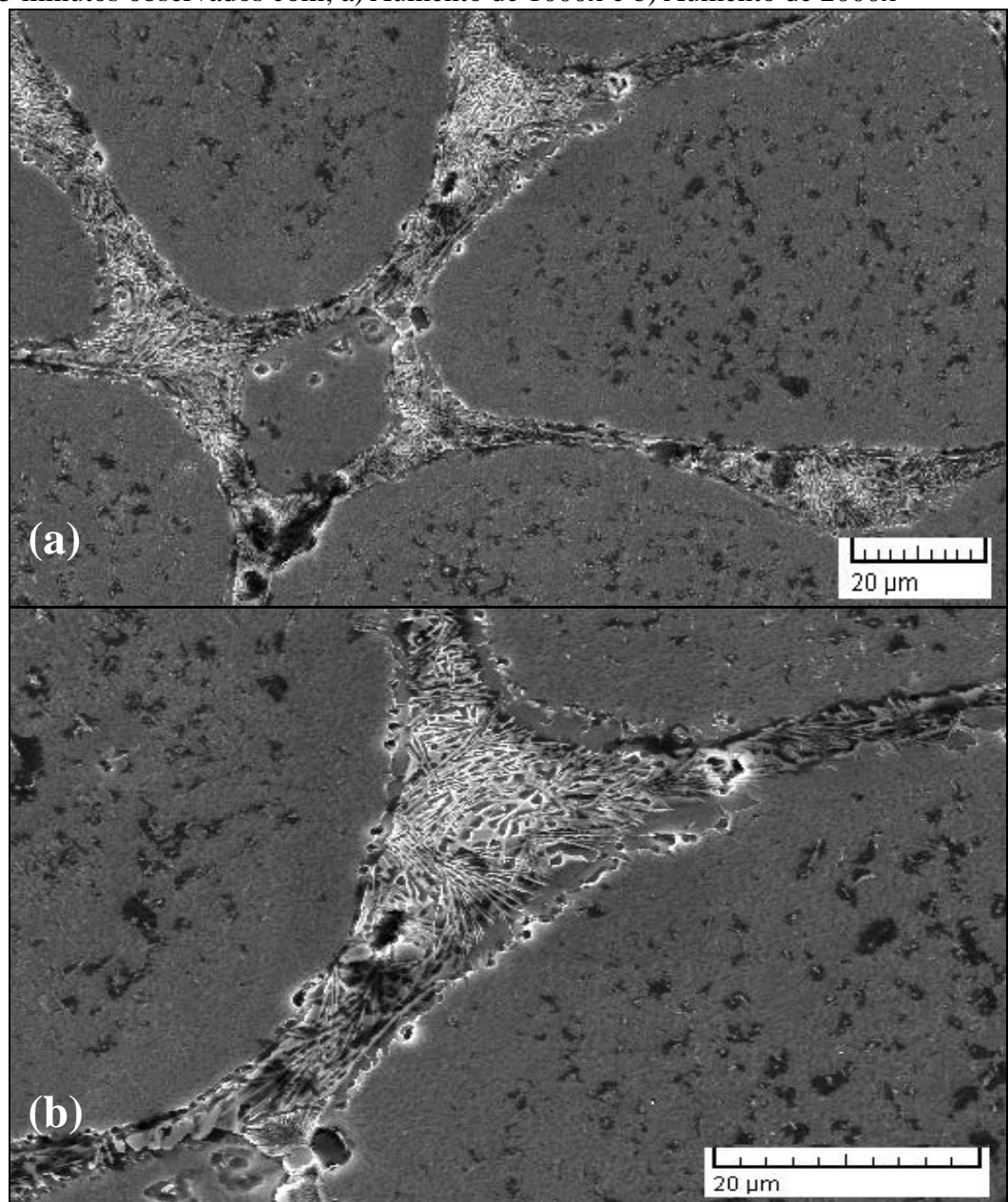


Fonte: Autor

Observa-se novamente a presença de uma matriz ferrítica e a formação de uma pequena quantidade de austenita nucleada nos contornos de grão ferrítico, já observado na condição solubilizada (ver figura 42). Autores reportam que aços inoxidáveis superferríticos tem estrutura basicamente ferrítica (CCC), entretanto é possível a presença de pequenas quantidades de fase austenítica nestes aços (KOUTSOUKIS *et al.*, 2011; NG *et al.*, 2006).

Na figura 46, podemos observar a microestrutura obtida por MEV da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro na condição de laminada a quente e solubilizada.

Figura 46 - MEV do material com boro após laminação a quente e solubilizada a 1250°C por 15 minutos observados com; a) Aumento de 1000x e b) Aumento de 2000x



Fonte: Autor

Foi observado novamente a presença de uma matriz ferrítica e a formação de um constituinte eutetóide. Este constituinte com formato lamelar (fase clara) semelhante à perlita nucleia nos contornos de grão e também nucleia em modo esférico dentro do grão, já observado por MO.

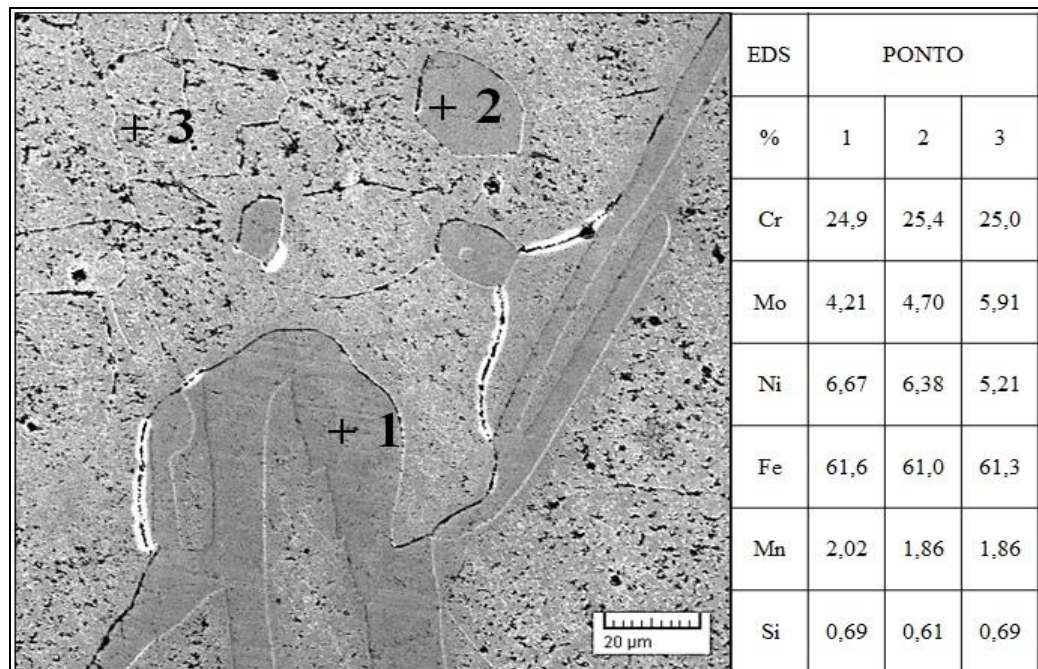
Análises da composição química destas fases nas ligas modelo de aço inoxidável superferrítico foram examinadas por EDS e são apresentadas a seguir.

5.2.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X

As análises das composições químicas das fases presentes no material foram realizadas utilizando à técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X ou EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) nas ligas desenvolvidas. Apresentaremos primeiro a análise da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro (LSB) e depois a análise da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro (LCB).

A figura 47 apresenta a micrografia obtida por MEV da LSB na condição de solubilizada com as medidas realizadas de EDS apresentadas ao lado.

Figura 47 - Análise de EDS e microestrutura do material sem boro solubilizado a 1250°C por 20 minutos.

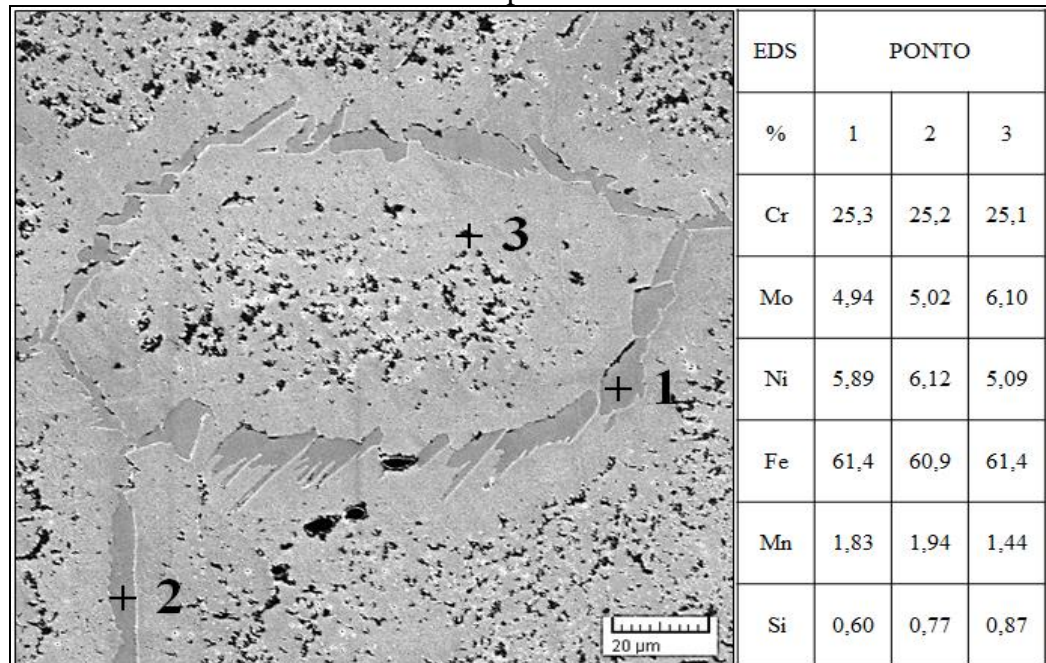


Fonte: Autor

Observa-se que nos pontos 1 e 2 tem-se a composição química característica de uma fase austenítica, pois apresenta alto teor de níquel e um teor de molibdênio mais baixo. Já no ponto 3 tem-se a composição química da fase matriz ferrítica da liga modelo de aço inoxidável superferrítico desenvolvida. Vale salientar que foram feitos EDS nos pontos pretos observados nas imagens de MEV e foi constatado que são buracos (pites de ataque) oriundos do ataque químico e eletroquímico realizado nas amostras.

A figura 48 apresenta a micrografia obtida por MEV da LSB na condição de laminada a quente e solubilizada com as medidas realizadas de EDS apresentadas ao lado.

Figura 48 - Análise de EDS e microestrutura do material sem boro após laminação a quente e solubilizado a 1250°C por 15 minutos.



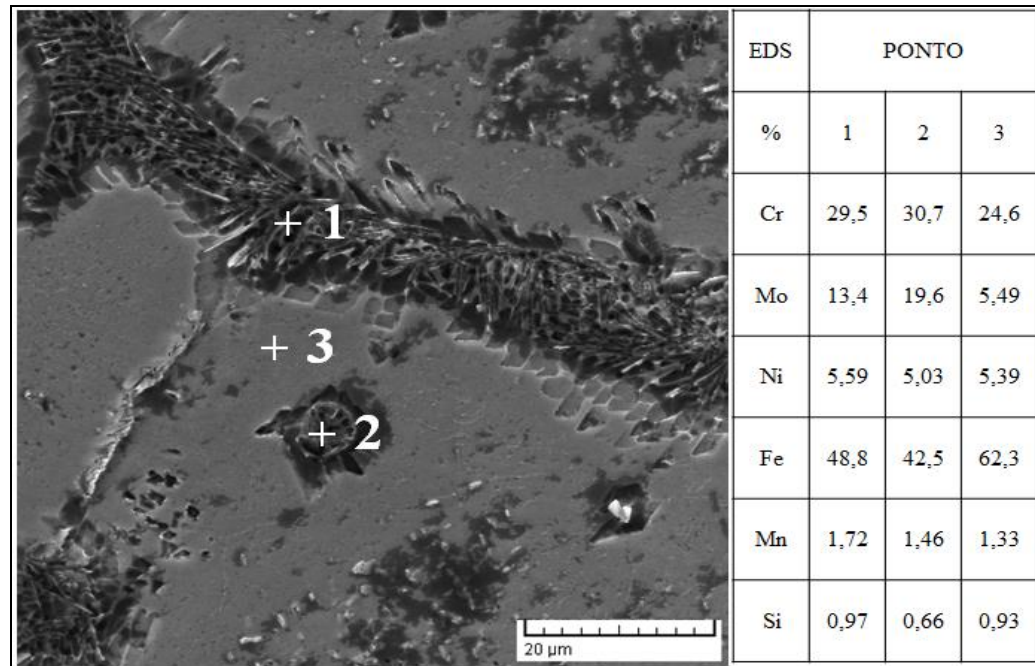
Fonte: Autor

Observa-se que nos pontos 1 e 2 a composição química característica de uma fase austenítica, pois apresenta alto teor de níquel e um teor de molibdênio mais baixo. Já no ponto 3 tem-se a composição química da fase matriz ferrítica da liga modelo de aço inoxidável superferrítico.

Com as análises de EDS para quantificar a composição química das fases presentes na liga modelo de aço inoxidável superferrítico, foi possível identificar as fases e suas composições para podermos confirmar o que já tinha sido observado por outras técnicas.

A figura 49 apresenta a micrografia obtida por MEV da LCB na condição de solubilizada com as medidas realizadas de EDS apresentadas ao lado.

Figura 49 - Análise de EDS e microestrutura do material com boro solubilizado a 1250°C por 20 minutos. Aumento:



Fonte: Autor

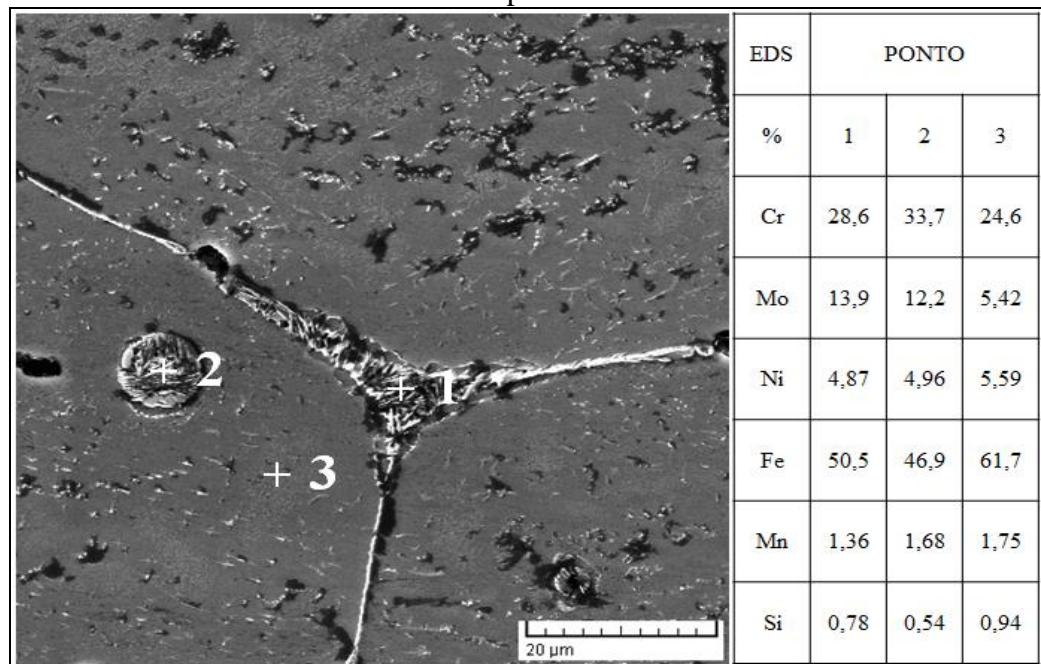
Observa-se que nos pontos 1 e 2 a composição química de um constituinte eutetóide, pois apresenta alto teor de cromo e molibdênio. Já no ponto 3, pode ser visto a composição química da fase matriz ferrítica da liga modelo de aço inoxidável superferrítico. Este constituinte eutetóide em formato lamelar nucleada nos contornos de grão e nucleada em morfologia esférica no interior do grão, por possuir alto teor de cromo e molibdênio, possui elevada dureza e pode fragilizar o material. Apesar deste constituinte eutetóide apresentar composição química parecida com a da fase sigma, foi observado por difração de raios-X que os picos de fase sigma não foram detectados para a liga LCB (figura 52), isto indica que não existe fase sigma.

O alto teor de cromo e molibdênio nesta estrutura eutetóide pode ser atribuído à formação de boretos de cromo e molibdênio (SELECKA *et al.*, 2003). Resultados similares relatam a formação de boretos de molibdênio em regiões intergranulares, com uma morfologia tipicamente eutetóide em ligas de Fe-1,5Mo contendo 0,2, 0,4 e 0,6% de adição de boro (MOLINARI *et al.*, 2000). Em ligas de aço inoxidável martensíticos produzidos em SF (*Spray Forming*) foi identificado a formação de boretos nos contornos de grão, além disso, foi apresentado composição química similar com alto teor de cromo e molibdênio no constituinte eutetóide (ZEPON *et al.*, 2015).

Não foi possível a medição do teor de boro por EDS devido ao boro ser muito leve e ter uma quantidade muito baixa na liga LCB (0,07%), não sendo possível ser medido por esta técnica.

A figura 50 apresenta a micrografia obtida por MEV da LCB na condição de laminada a quente e solubilizada com as medidas realizadas de EDS apresentadas ao lado.

Figura 50 - Análise de EDS e microestrutura do material com boro após laminação a quente e solubilizado a 1250°C por 15 minutos.



Fonte: Autor

Observa-se que nos pontos 1 e 2 tem-se a composição química de um constituinte eutetóide, pois apresenta alto teor de cromo e molibdênio. Já no ponto 3 observou-se a composição química da fase matriz ferrítica da liga modelo de aço inoxidável superferrítico.

Foram realizadas cinco medidas de EDS em área com aumento de 100x em amostras diferentes para comparar a composição química das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico obtidas pelo espectrômetro de emissão ótica. Na tabela 8 apresenta a média destas medidas de EDS para as ligas LSB e LCB.

Pode-se notar uma semelhança na composição química para ambas as ligas modelo de aço inoxidável superferrítico medidas por EDS, logo confirmamos que as ligas possuem a mesma composição química, porém uma contém boro e a outra não. Além disso, os valores percentuais dos elementos de liga foram similares aos obtidos pelo espectrômetro (ver Tabela 6).

Tabela 8 – Medidas de EDS em área das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico

LIGA	Cr	Mo	Ni	Mn	Si
LSB	25,3±0,3	5,9±0,1	5,4±0,4	1,8±0,1	0,8±0,1
LCB	25,0±0,2	6,0±0,3	5,4±0,1	2,1±0,3	0,9±0,1

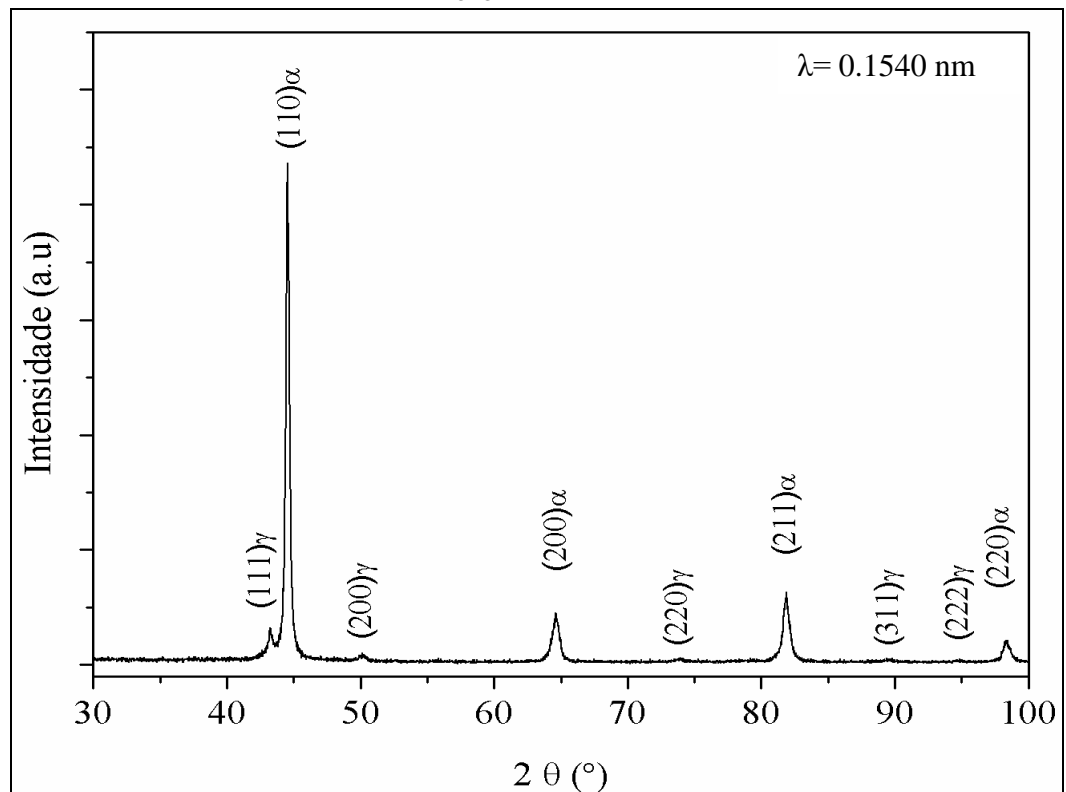
Fonte: Autor

5.2.4 Difração de raios-X

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas em ambas as ligas modelo na condição de laminadas a quente e solubilizadas (LQeS).

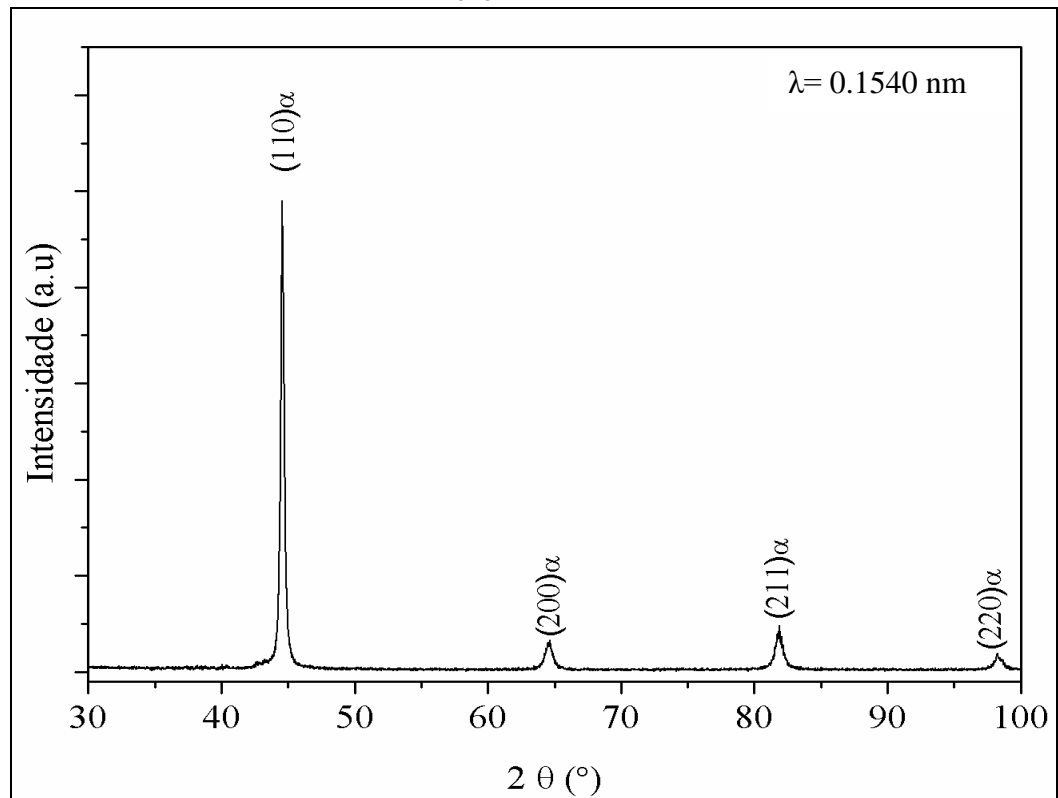
Nas análises de difração de Raios-X, em ambas as ligas foram identificados picos característicos de um material com matriz ferrítica, porém para o material sem Boro, foram identificados os picos característicos de um material com fase ferrítica CCC e picos de pequena intensidade característicos de uma fase com estrutura CFC, que foram caracterizados como picos de austenita, como se pode observar na figura 51. Já para o material com Boro foi identificado apenas os picos característicos de um material com apenas fase ferrítica CCC, como pode ser observado na figura 52.

Figura 51 - Difratoograma de raios-X para o material laminado a quente e solubilizado sem Boro



Fonte: Autor

Figura 52 - Difratoograma de raios-X para o material laminado a quente e solubilizado com Boro



Fonte: Autor

Para a liga sem boro, foi quantificada uma pequena quantidade em torno de $8\pm 2\%$ de fase austenítica (CFC) na condição laminada a quente e solubilizada. Isso indica que o tratamento térmico de solubilização provavelmente não teve tempo suficiente (15 min) para dissolver completamente toda a austenita na liga LSB.

Com relação à liga com boro, a difração de Raios-X não apresentou picos relacionados ao constituinte eutetóide presente no contorno e no interior do grão, sendo assim, provavelmente neste constituinte ocorre a formação de ferrita mais boretos.

5.3 Resultados dos Testes Mecânicos

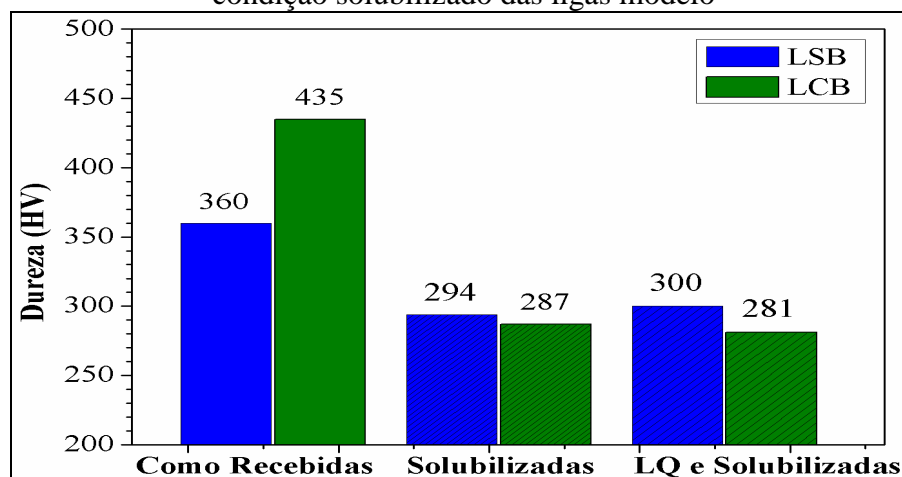
Os testes mecânicos foram realizados em ambas as ligas na condição de laminada a quente e solubilizada (LQeS) por meio de medidas de dureza Vickers, ensaios de tração a temperatura ambiente e ensaios de impacto Charpy que serão apresentados a seguir.

5.3.1 Medidas de Dureza

Após o corte, uma das placas de cada lingote foi medida o valor de dureza Vickers do material devido à dificuldade de cortar na serra de fita, constatando uma dureza elevada do material como recebido no valor de $359,81 \pm 19\text{HV}$ para a placa do lingote sem boro e de $436 \pm 25\text{HV}$ para a placa do lingote com boro. Esta elevada dureza do material como recebido pode ser explicado devido à presença de fases e precipitados indesejados oriundos do processo de fundição do lingote.

Na figura 53 apresenta uma representação dos valores de dureza das ligas na condição de como recebido e na condição solubilizado a 1250°C por 20 minutos resfriado em água.

Figura 53 - Representação dos valores de dureza das ligas na condição de como recebido e na condição solubilizado das ligas modelo



Fonte: Autor

Após a solubilização das placas cortadas o valor de dureza obtido devido ao tratamento térmico de solubilização foi de, $294 \pm 20\text{HV}$ para a placa do lingote sem boro e de $287 \pm 19\text{HV}$ para a placa do lingote com boro. Esta redução foi devido à solubilização que promoveu a dissolução das fases e precipitados indesejados, tais com sigma, chi e Laves, gerados durante o resfriamento após o processo de fundição das ligas modelo. As fases sigma e chi podem surgir nos aços inoxidáveis superferríticos após a exposição por um longo tempo na faixa de temperatura entre 600 a 900°C (KOUTSOUKIS *et al.*, 2011; NANA e CORTIE, 1996; VILLANUEVA *et al.*, 2006). Entretanto a fase Laves nucleia no contorno de grão por volta de 850°C em um curto período de tempo (ANDRADE *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2015). A formação destes componentes intermetálicos pode ser atribuída à presença de altos teores de

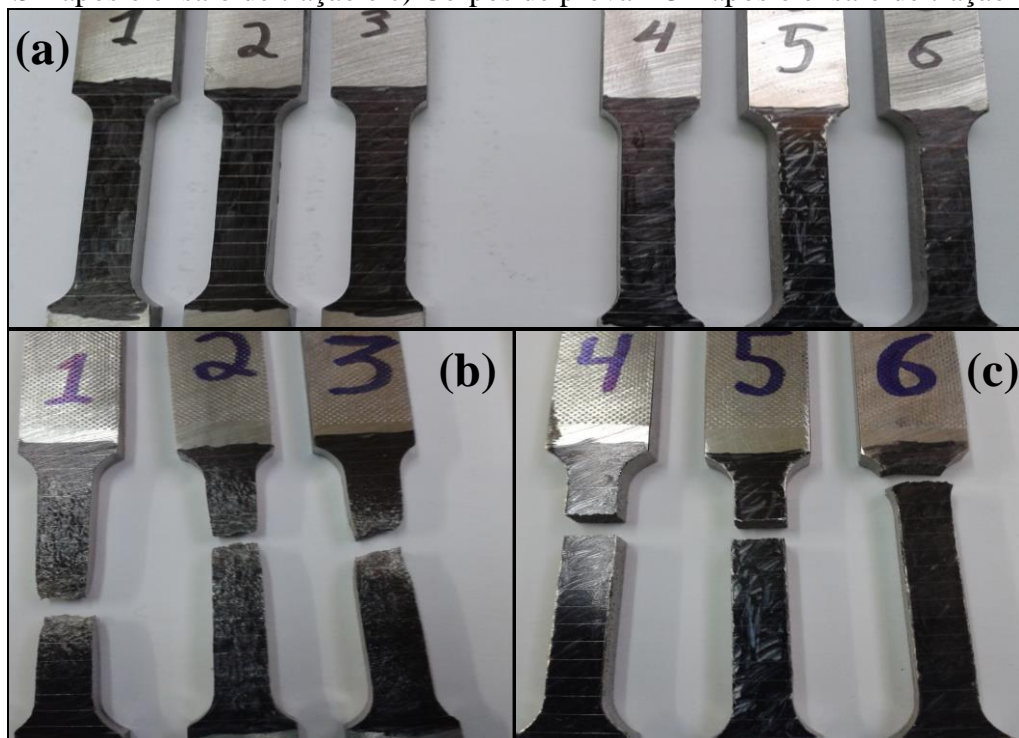
romo e molibdênio nos aços inoxidáveis superferríticos (ANDRADE *et al.*, 2008; MOURA *et al.*, 2012). Outros pesquisadores, em estudos termodinâmicos computacionais, concluíram que a dissolução das fases chi e sigma nestes tipos de aços, ocorrem entre 1000 a 1100°C (MOURA *et al.*, 2013). Por esses motivos, a redução da dureza das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico, ocorreu provavelmente devido a dissolução dessas fases intermetálicas durante o tratamento térmico de solubilização realizado.

Na condição de laminado a quente e solubilizado foram encontrados valores similares aos já apresentados na figura 53 em torno de $290 \pm 19\text{HV}$ para ambas as ligas. Estes valores são superiores as ligas comerciais de aço inoxidável superferrítico (S44660 e S44735) já apresentadas na tabela 1, que apresentam valores de dureza em torno de 253HV.

5.3.2 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) com três corpos de prova retangulares, com tamanho reduzido, para cada liga modelo de aço inoxidável superferrítico (LSB e LCB). A figura 54 apresenta as fotografias dos corpos de provas antes e após o ensaio de ambas as ligas.

Figura 54 - Foto dos; a) Corpos de prova LSB e LCB antes do ensaio de tração, b) Corpos de prova LSB após o ensaio de tração e c) Corpos de prova LCB após o ensaio de tração



Fonte: Autor

Na figura 54(a) observam-se os corpos de prova de tração das ligas modelo antes dos ensaios marcados com traços a distancia de 2,5mm e numerados de 1 a 6. Os corpos de prova numerados como 1, 2 e 3, são das liga sem boro (LSB) e os numerados com 4, 5 e 6, são das ligas com boro (LCB). Na figura 54(b) apresenta os corpos de prova das ligas sem boro após os ensaios de tração, apresentando fratura característica de material com comportamento dúctil. Entretanto, na figura 54(c) apresenta os corpos de prova das ligas com boro após os ensaios de tração, apresentando fratura característica de material com comportamento frágil. Além disso, o corpo de prova numero 6, rompeu na zona de concordância sendo descartado os valores do ensaio deste corpo de prova.

A tabela 8 apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidas pelos ensaios de tração das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico desenvolvidas. Os valores de deformação apresentados nesta tabela foram calculados juntando os corpos de prova rompidos e medindo o comprimento final utilizando um projetor de perfil com espelho refletor oblíquo de 20x de aumento.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico

Material	Corpo de prova	Tensão limite de escoamento 0,2% (MPa)	Tensão limite de resistência à tração (MPa)	Deformação (%)
LSB	01	770	896	22,2
	02	730	869	22,4
	03	760	897	19,6
	MÉDIA	753±21	887±16	21,4±1,6
LCB	04	850	908	1,68
	05	840	882	1,56
	06	X	X	X
	MÉDIA	845±07	895±18	1,62±0,8

Fonte: Autor

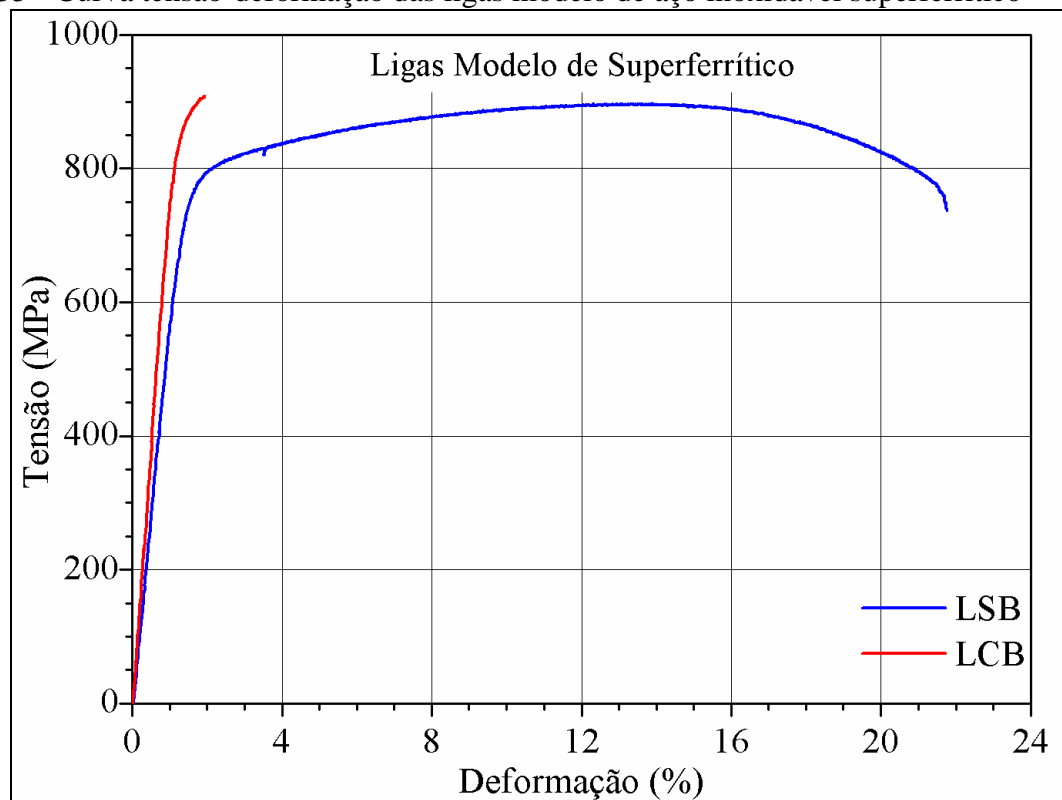
Comparando os resultados apresentados na tabela 8 com os valores da tabela 2 pode-se concluir que; Os valores de tensão limite de escoamento, de tensão limite de resistência à tração e de deformação para as ligas modelo de aço inoxidável superferrítico estudadas, apresentam valores superiores comparados aos das ligas de aço inoxidável superferríticos comerciais (S44660 e S44735), portanto apresentam vantagem por possuírem maior resistência mecânica. A razão para este comportamento se deve ao fato de as ligas modelo de aço inoxidável superferrítico possuírem maiores teores de molibdênio comparado

aos superferríticos comerciais, pois a adição de molibdênio favorece ao aumento da resistência mecânica das ligas de aço (KONG *et al.*, 2004).

Os valores médios da tensão limite de resistência à tração são próximos para ambas às ligas modelo, entretanto a liga de aço inoxidável superferrítico com boro apresenta valor médio da tensão limite de escoamento superior ao da liga de aço inoxidável superferrítico sem boro.

Como as curvas tensão-deformação apresentaram comportamento semelhante para cada liga modelo, então na figura 55 estão apresentadas as curvas tensão *versus* deformação que melhor representa cada liga modelo de aço inoxidável superferrítico, obtidas pelos ensaios de tração.

Figura 55 - Curva tensão-deformação das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico



Fonte: Autor

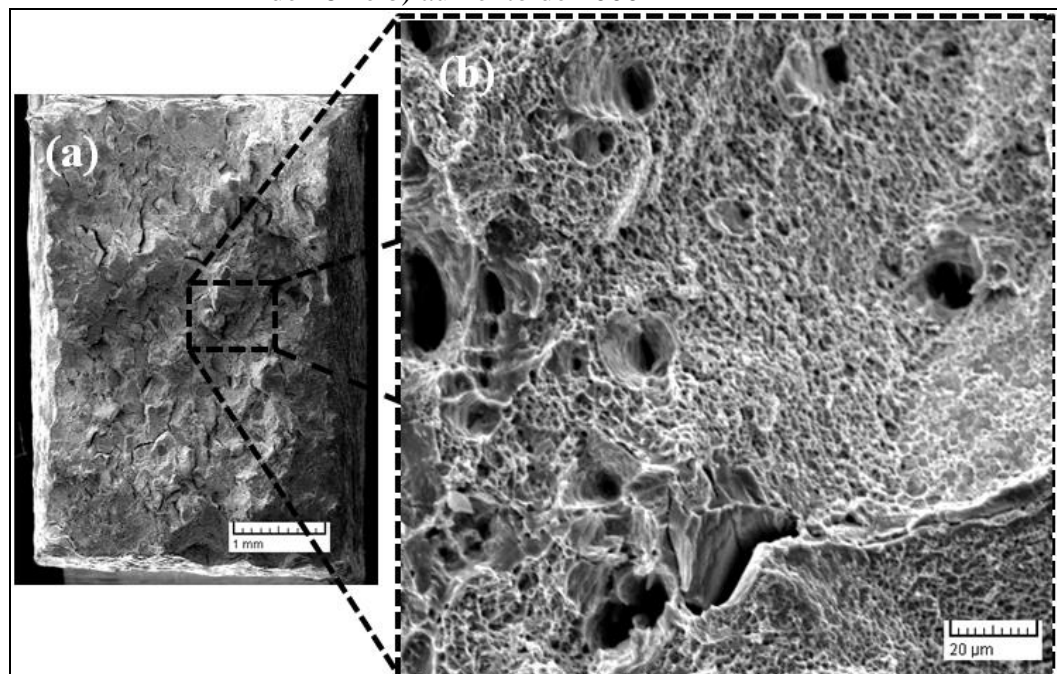
Observa-se que a liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro apresenta uma curva característica de um material com comportamento dúctil, já para a liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro apresenta uma curva característica de um material com comportamento frágil. Além disso, foi observado que a liga com boro (LCB), possui uma rigidez maior devido à inclinação da curva na região elástica ser menor comparada à

inclinação da curva na região elástica para a liga sem boro (LSB). Além do mais, pode-se observar que a LCB rompeu no início do regime plástico, ou seja, no início do escoamento.

Os corpos de prova de tração após os ensaios foram examinados por MEV e suas fractografias das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico foram caracterizadas quanto ao mecanismo de fratura ocorrida pelo formato da superfície fraturada de cada corpo de prova das ligas modelo. Foi selecionado a fractografia que mais representa cada liga modelo.

As fractografias da superfície fraturada que representa os corpos de prova de tração da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro são apresentadas na figura 56.

Figura 56 - Fractografia em MEV da LSB após ensaios de tração observados com; a) aumento de 28x e b) aumento de 1000x

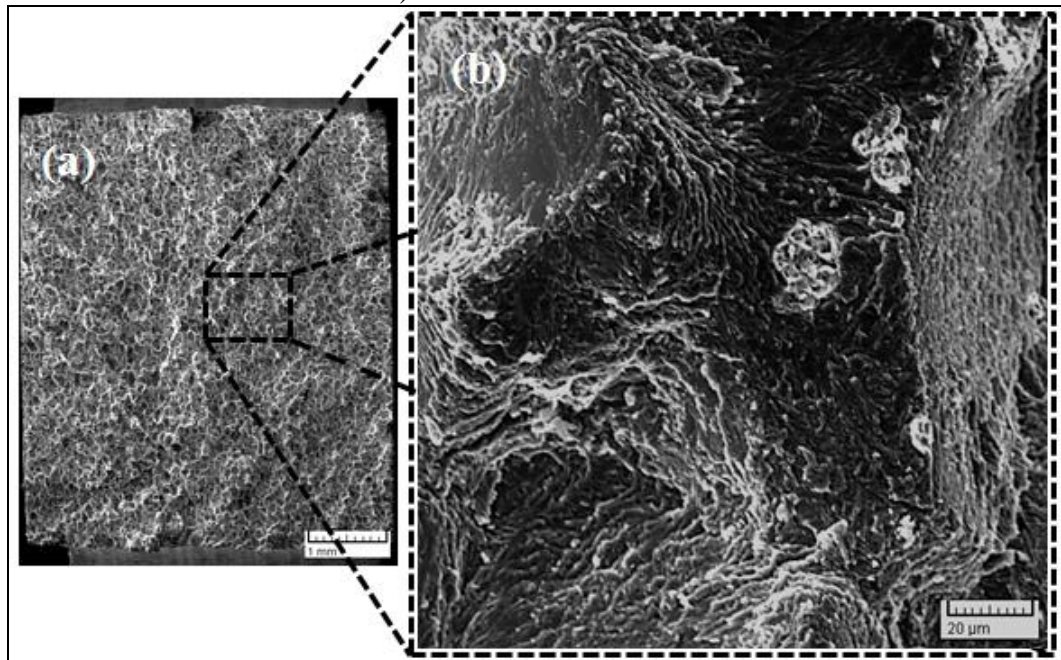


Fonte: Autor

Examinado a superfície após os ensaios de tração nas fractografias em MEV da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro, verificou-se um comportamento típico de fratura dúctil, como mostrado na figura 56(a). Além do mais, mecanismo de fratura dúctil apresentando alvéolos (*dimples*), foi observado na figura 56(b). Esta característica se deve ao comportamento dúctil do material e algum escorregamento localizado da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro, confirmado pela curva tensão-deformação na figura 55.

As fractografias da superfície fraturada que representa os corpos de prova de tração da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro são apresentadas na figura 57.

Figura 57 - Fractografia em MEV da LCB após ensaios de tração observados com; a) aumento de 25x e b) aumento de 1000x



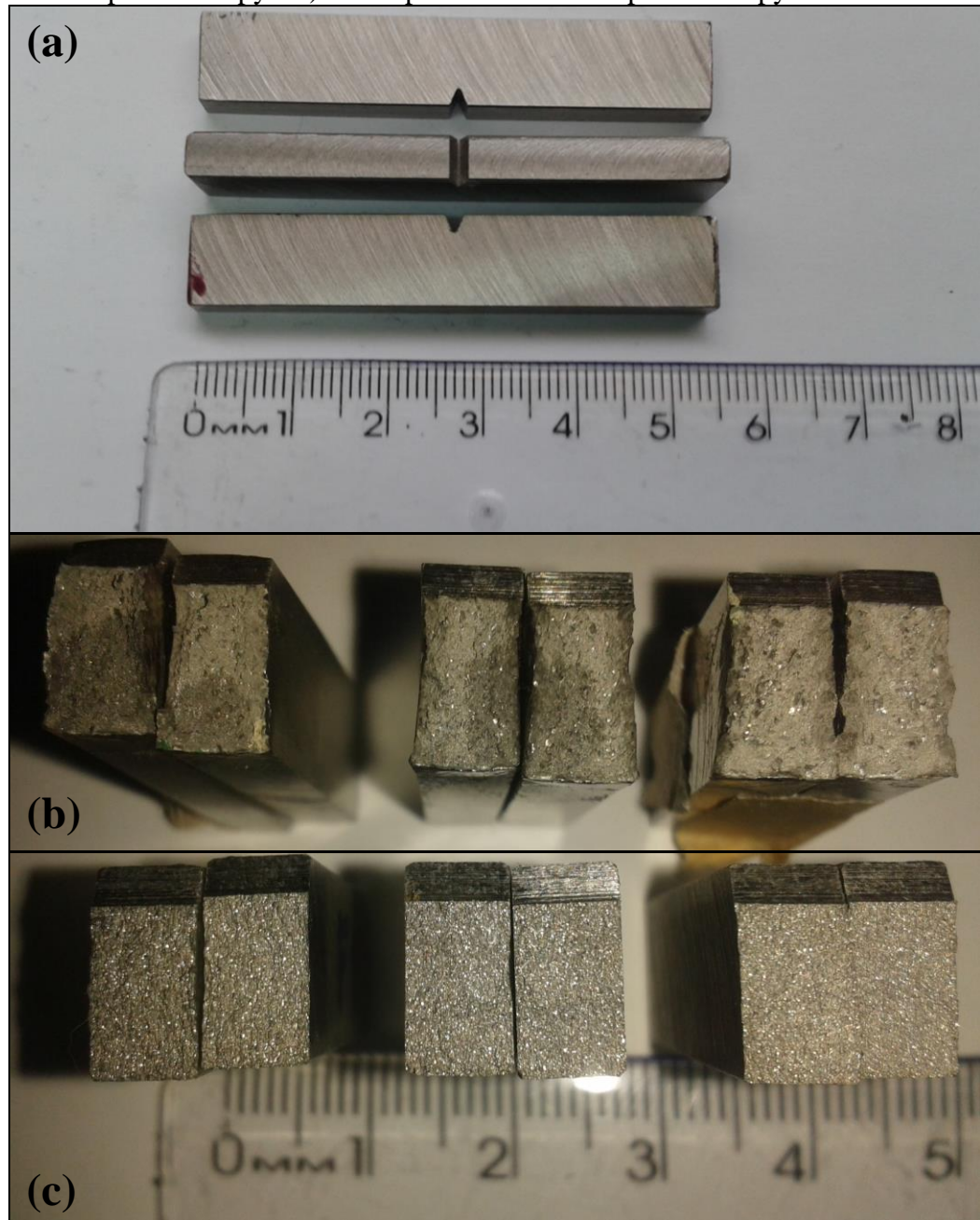
Fonte: Autor

Examinado a superfície após os ensaios de tração nas fractografias em MEV da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro, verifica-se um comportamento típico de fratura frágil, como mostrado na figura 57(a). Além do mais, foi observado mecanismo de fratura frágil apresentando planos de clivagens como pode ser visto na figura 57(b). Esta característica se deve ao comportamento mecânico frágil da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro, confirmado pela curva tensão *versus* deformação na figura 55.

5.3.3 Ensaios de Impacto Charpy

Os ensaios de impacto Charpy-V foram realizados a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) com três corpos de prova retangulares, com tamanho 5 mm x 10 mm e entalhe “V”, para cada liga modelo de aço inoxidável superferrítico (LSB e LCB). A figura 58 apresenta as fotografias dos corpos de provas antes e após o ensaio de ambas as ligas.

Figura 58 - Corpos de prova; a) Antes do ensaio de impacto Charpy, b) LSB após o ensaio de impacto Charpy e c) LCB após o ensaio de impacto Charpy



Fonte: Autor

A figura 58(b) apresenta os corpos de prova de impacto das LSB apresentando um comportamento dúctil, pois a superfície da fratura apresentou aspecto fosco e fibroso, e também pela deformação lateral na região de impacto do martelo. Já para os corpos de prova de impacto das LCB, na figura 58(c), apresentam um comportamento frágil, pois a superfície da fratura apresentou aspecto brilhoso e por não apresentar deformação lateral na região de impacto do martelo.

Na tabela 9 são apresentados os resultados dos valores da energia absorvida obtidos através da realização dos ensaios de impacto Charpy-V, realizados à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) nos corpos de prova obtidos a partir das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico.

Tabela 10 - Valores de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy-V

Material	Energia Absorvida (J)			
	Corpo de Prova			Média
	01	02	03	
LSB	17	21	22	20
LCB	1,5	1,9	2,0	1,8

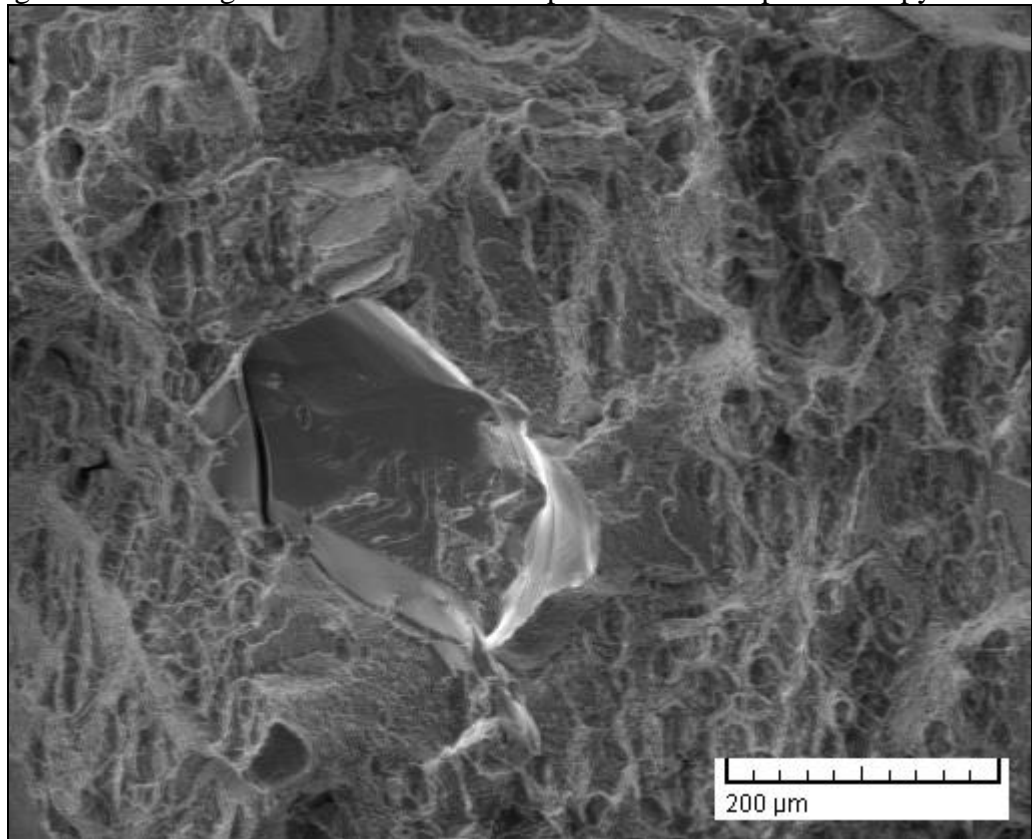
Fonte: Autor

Os valores médios de energia absorvida por área nos ensaios de impacto Charpy a temperatura ambiente foi de $39,2 \pm 5,2 \text{ J/cm}^2$ para a LSB e de $3,60 \pm 0,57 \text{ J/cm}^2$ para a LCB, ou seja, tem-se para a LSB um valor de energia absorvida característico de um material dúctil e para a LCB um valor de energia absorvida muito baixa característico de um material frágil, confirmando o que já foi observado nas figuras 58 (b) e 58 (c). Podemos relacionar as ligas dizendo que, a LCB absorve energia aproximadamente dez vezes menos do que a LSB.

Os corpos de prova de impacto Charpy após os ensaios foram examinados por MEV e suas fractografias das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico foram caracterizadas quanto ao mecanismo de fratura ocorrida pelo formato da superfície fraturada de cada corpo de prova das ligas modelo. Foi selecionado a fractografia que mais representa cada liga modelo.

As fractografias da superfície fraturada que representa os corpos de prova de impacto Charpy da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro são apresentadas na figura 59.

Figura 59 - Fractografia em MEV da LSB após ensaio de impacto Charpy

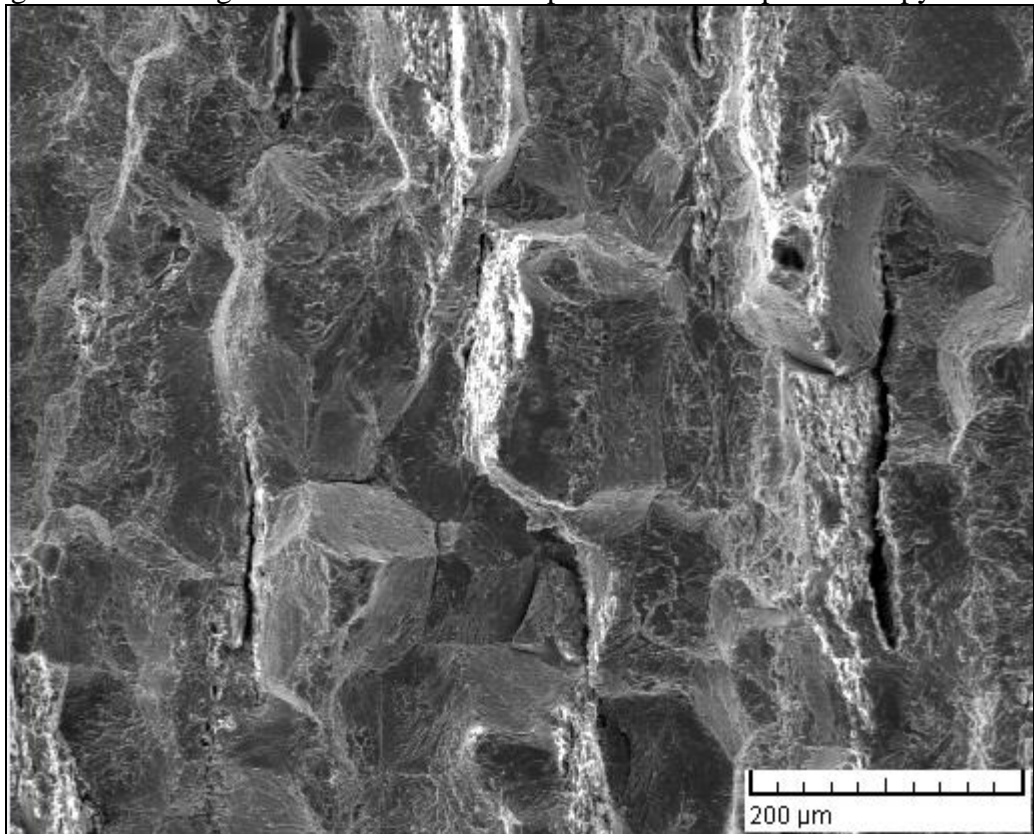


Fonte: Autor

Examinado a superfície após os ensaios de impacto nas fractografias em MEV da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro, verificou-se um comportamento típico de fratura dúctil, como mostrado na figura 59(a). Além do mais, mecanismo de fratura dúctil apresentando alvéolos (*dimples*) e regiões de clivagem, foi observado na figura 59(b). Esta característica se deve ao comportamento dúctil do material e algum escorregamento localizado da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro, confirmado pelo alto valor de energia absorvida já apresentada na tabela 9.

As fractografias da superfície fraturada que representa os corpos de prova de impacto Charpy da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro são apresentadas na figura 60.

Figura 60 - Fractografia em MEV da LCB após ensaio de impacto Charpy



Fonte: Autor

Examinado a superfície após os ensaios de impacto nas fractografias em MEV da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro, verificou-se um comportamento típico de fratura frágil, como mostrado na figura 60(a), observou-se também que o aço não apresentou deformação plástica ao longo da superfície fraturada. Além do mais, mecanismo de fratura frágil apresentando clivagens em forma de flocos, além de microtrincas propagadas nos contornos de grão e através do grão, foi observado na figura 60(b). Esta característica se deve ao comportamento mecânico frágil da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro, confirmado pelo baixo valor de energia absorvida já apresentada na tabela 9.

5.4 Resultados Eletroquímicos

Os testes eletroquímicos foram realizados em ambas as ligas modelo (LSB e LCB), na condição de laminada a quente e solubilizada (LQeS). Além delas, dois aços inoxidáveis comerciais com PREN superiores a 40 e na mesma condição, também foram utilizados em todos os testes eletroquímicos, para efeito de comparação. Uma liga de aço inoxidável superduplex (UNS S32750) e uma liga de aço inoxidável superaustenico (AL-

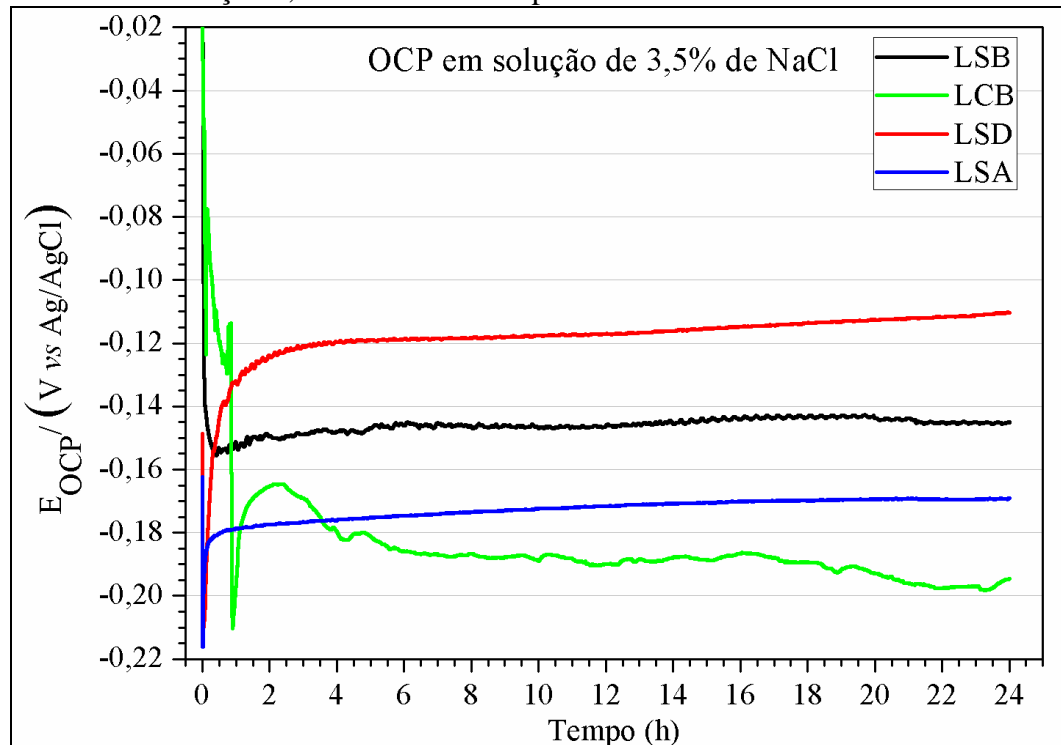
6XN^{PLUS}) foram utilizadas e denominadas de LSD (liga de aço inoxidável superduplex) e de LSA (liga de aço inoxidável superaustenico).

Foram realizadas as medidas de potencial de circuito aberto, os ensaios de polarização cíclica em varias temperaturas, os testes eletroquímicos de CPT e os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em todas as quatro ligas que serão apresentados a seguir.

5.4.1 Potencial de Circuito Aberto

A figura 61 mostra a variação do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para as quatro ligas avaliadas e que foram imersas em solução artificial de água do mar (0,6M de NaCl). A curva apresentada para cada liga foi escolhida por ser a mais representativa dos testes realizados em triplicata para cada liga, além disso, o período de análise foi de 24 horas de ensaio a temperatura ambiente (~25°C).

Figura 61 - Gráficos dos ensaios de OCP para as quatro ligas de aço inoxidáveis estudadas em solução 0,6M de NaCl a temperatura ambiente



Fonte: Autor

As ligas LSB, LSD e LSA apresentaram um potencial de circuito aberto aproximadamente constante, enquanto que a liga LCB apresenta um decréscimo no valor do

potencial com o tempo. Esta diminuição no valor do potencial de circuito aberto pode significar dissolução ou degradação da camada de passivação do material.

Na LSB inicialmente ocorre uma queda do potencial e posteriormente ele se estabiliza após uma hora com um valor de OCP em torno de -0,15 V. Na LCB inicialmente ocorre uma queda do potencial e posteriormente ele sobe após uma hora aproximadamente e tenta se estabilizar em torno de -0,17 V *vs* Ag/AgCl após duas horas e volta a cair para -0,19 V *vs* Ag/AgCl após seis horas de ensaio.

Já a LSD inicia caindo rapidamente e volta a subir estabilizando em torno de -0,12 V *vs* Ag/AgCl após duas horas aproximadamente e a LSA inicia caindo rapidamente e volta a subir estabilizando em torno de -0,18 V *vs* Ag/AgCl após apenas uma hora.

A partir dos dados experimentais de potencial de circuito aberto foi possível determinar os potenciais de corrosão para as ligas de aço inoxidáveis após 24 horas de imersão em solução aquosa de 0,6M NaCl. Os valores médios de potencial de corrosão obtidos após o ensaio de potencial de circuito aberto com o tempo mínimo para estabilização estão apresentados na tabela 10, observados a partir da figura 61.

Tabela 11 - Potenciais de corrosão para as ligas de aço inoxidáveis analisadas em solução aquosa de 0,6M NaCl a temperatura de 25°C

Liga de aço inoxidável	E_{corr} (mV <i>vs</i> Ag/AgCl)	Tempo de estabilização (h)
LSD	-120	2
LSB	-150	1
LSA	-180	1
LCB	-190	6

Fonte: Autor

Podemos observar que a LSD possui maior potencial de corrosão seguido pela LSB e depois pela LSA e finalmente a liga com menor potencial de corrosão sendo a LCB. A LCB apresentou a maior tendência à dissolução da camada de proteção por ter um valor menos nobre comparado com as outras ligas. Já a LSB apresentou uma tendência à dissolução da camada de proteção com um valor intermediário entre a LSA e a LSD.

Este comportamento da liga LCB pode estar relacionado à quantidade de boro adicionado á liga e a mudanças na microestrutura observadas em MO e MEV, já que a liga LSB apresentou comportamento eletroquímico superior. Esta redução no potencial de corrosão da liga LCB pode estar relacionada à formação de boretos e/ou carbonetos

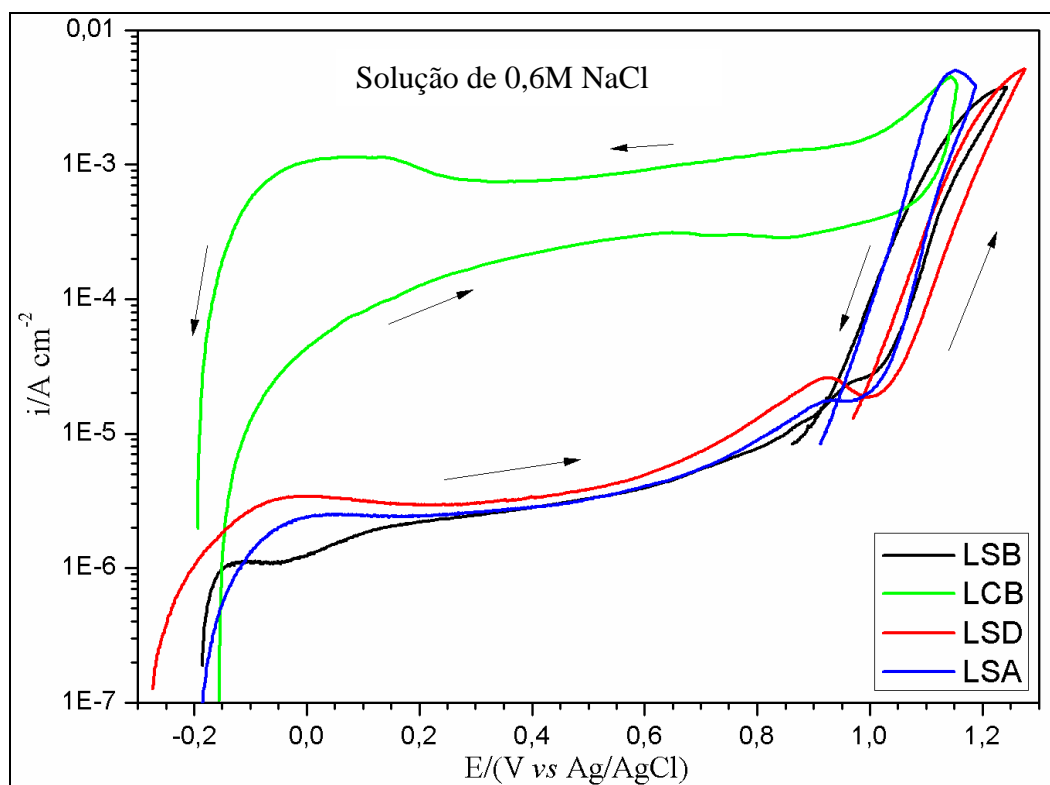
precipitados devido à alta concentração de cromo e molibdênio identificados no constituinte eutetóide lamelar apresentada na liga LCB (GUO, ZHANG, HAN, *et al.*, 2012; GUO, ZHANG, HUI, *et al.*, 2012).

5.4.2 Polarização Cíclica

Os ensaios de polarização cíclica foram realizados em solução aquosa de 0,6M NaCl e os resultados são mostradas nas figuras 62 a 66. Os ensaios foram realizados inicialmente a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), para as quatro ligas de aço inoxidáveis estudadas. Logo em seguida foram realizados ensaios em temperaturas de 40 e 60°C, para verificarmos o comportamento nestas temperaturas em todas as ligas de aço inoxidáveis para efeito de comparação.

Na figura 62 podemos observar as curvas de polarização cíclica para as quatro ligas a temperatura ambiente, as setas indicam o sentido de polarização.

Figura 62 - Curva de polarização cíclica das ligas de aço inoxidáveis em solução de 0,6M NaCl. As setas indicam o sentido de polarização



Fonte: Autor

Podemos observar que nas ligas LSB, LSD e LSA, ocorre a passivação da camada de proteção onde a densidade de corrente apresentou valores entre 10^{-5} e 10^{-6} A cm^{-2} na região de passivação, porém na liga LCB não ocorreu a passivação da camada devido à densidade de corrente na região de passivação ser muito elevada, provavelmente devido à segregação de boro nos contornos de grão gerando a formação de boretos de cromo e molibdênio (MOLINARI *et al.*, 2000; SELECKA *et al.*, 2003), ocorrendo uma diminuição do teor de cromo nas regiões vizinhas, promovendo pontos ou regiões empobrecidas de cromo susceptíveis a corrosão por pite (KIM *et al.*, 2011). Foi observado que as ligas LSB, LSA e LSD repassivaram logo após a reversão da polarização, por outro lado, a liga LCB mostrou uma extensa área de histerese relacionada à formação de pites, além do mais, não ocorreu o cruzamento das linhas de polarização observado nas demais ligas, mostrado na figura 62.

Na tabela 11 podemos observar os valores dos potenciais de pite e de proteção, para as quatro ligas estudadas neste trabalho obtidas pelos ensaios de polarização cíclica.

Tabela 12 - Potenciais de pite e de proteção para as ligas de aço inoxidáveis analisadas em solução aquosa de 0,6M NaCl a temperatura de 25°C

LIGA (V vs Ag/AgCl)	LSB	LCB	LSD	LSA
E_{pite}	1,039	1,12	1,029	1,027
E_{prot}	0,912	x	0,988	0,943

Fonte: Autor

Podemos notar que os valores do potencial de pite para as liga LSB, LSD e LSA são próximos, com valores de potenciais acima de 1,0 V vs Ag/AgCl e o potencial de proteção apresentando valores em torno de 0,9 V vs Ag/AgCl. Para as ligas LSA e LSD tivemos valores do potencial de pite próximos dos encontrados na literatura (BASTOS *et al.*, 2007; MALIK *et al.*, 2005), entretanto para a liga LSB obtivemos um valor de 1,039 V, valor superior comparado com a da liga de aço inoxidável superferrítico UNS S44700 com valor de 0,93 V, por exemplo, (LI *et al.*, 1997).

Para a liga LCB, não foi medido o potencial de pite uma vez que não ocorreu a passivação da camada de proteção, ou seja, devido à alta densidade de corrente que indica que ocorre um processo corrosivo e no final com a rápida elevação da densidade de corrente tem-se provavelmente a reação de evolução de oxigênio. Além disso, a liga LCB não apresentou potencial de proteção, pois não houve o cruzamento das linhas de polarização, provavelmente devido à quantidade de boro adicionada à liga. Com a segregação de boro nos contornos de grão durante o resfriamento a partir de elevadas temperaturas (KARLSSON *et al.*, 1988),

ocorre a formação de boretos de cromo e molibdênio (MOLINARI *et al.*, 2000; SELECKA *et al.*, 2003) além da precipitação de carbonetos na região de contorno de grãos, ocorrendo uma diminuição do teor de cromo nas regiões vizinhas, promovendo pontos ou regiões empobrecidas de cromo susceptíveis a corrosão por pite (KIM *et al.*, 2011; ZEPON *et al.*, 2015).

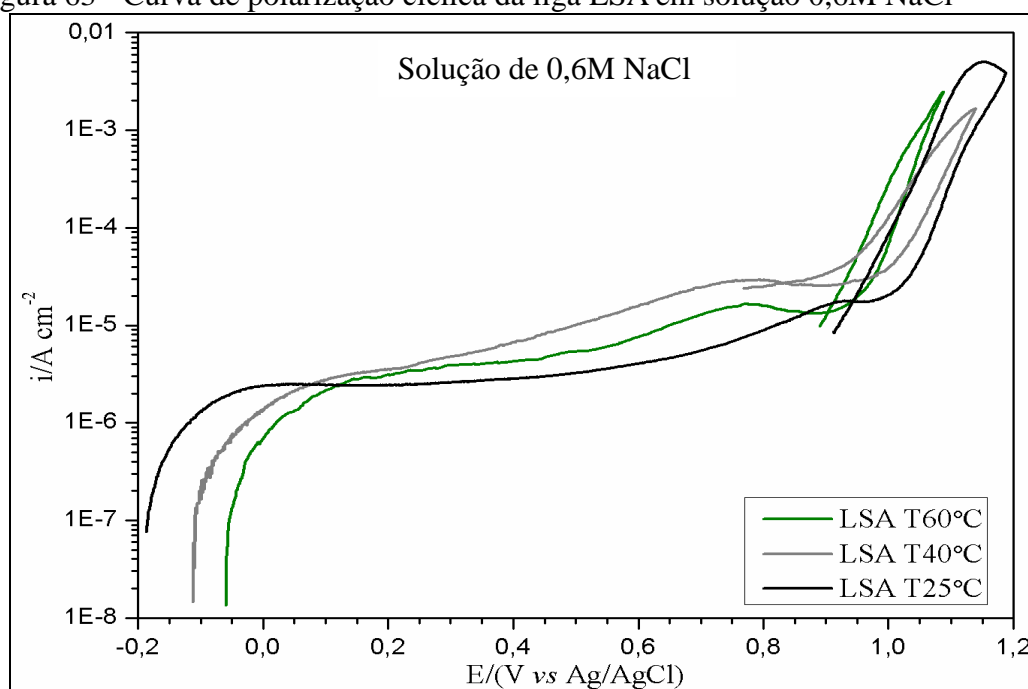
Devido a liga LCB possuir regiões ricas em cromo e molibdênio e regiões empobrecidas de cromo, fica mais fácil ocorrer a quebra da camada de passivação do material gerando os pites nestas regiões empobrecidas de cromo e dificultando a repassivação desta camada de proteção, pois o cromo é o principal elemento responsável pela repassivação da camada de proteção desses aços inoxidáveis superferríticos (SEDRIKS, 1996).

Os altos valores de potenciais de pites encontrados acima de 1,0 V podem estar associados com a reação de evolução de oxigênio, onde a densidade de corrente aumenta com o surgimento de bolhas de oxigênio na superfície do material, fazendo com que a formação de O₂ favoreça a quebra da camada passiva (MAGNABOSCO e ALONSO-FALLEIROS, 2005).

Devido a uma possível aplicação destes materiais em trocadores de calor, foi realizado um estudo destas ligas em temperaturas de 40 e 60°C, para verificarmos o comportamento eletroquímico em condições de trabalho para as ligas LSA, LSD, LSB e LCB.

Na figura 63 podemos observar as curvas de polarização cíclica para a liga LSA nas temperaturas de 25, 40 e 60°C em solução aquosa de 0,6M NaCl.

Figura 63 - Curva de polarização cíclica da liga LSA em solução 0,6M NaCl

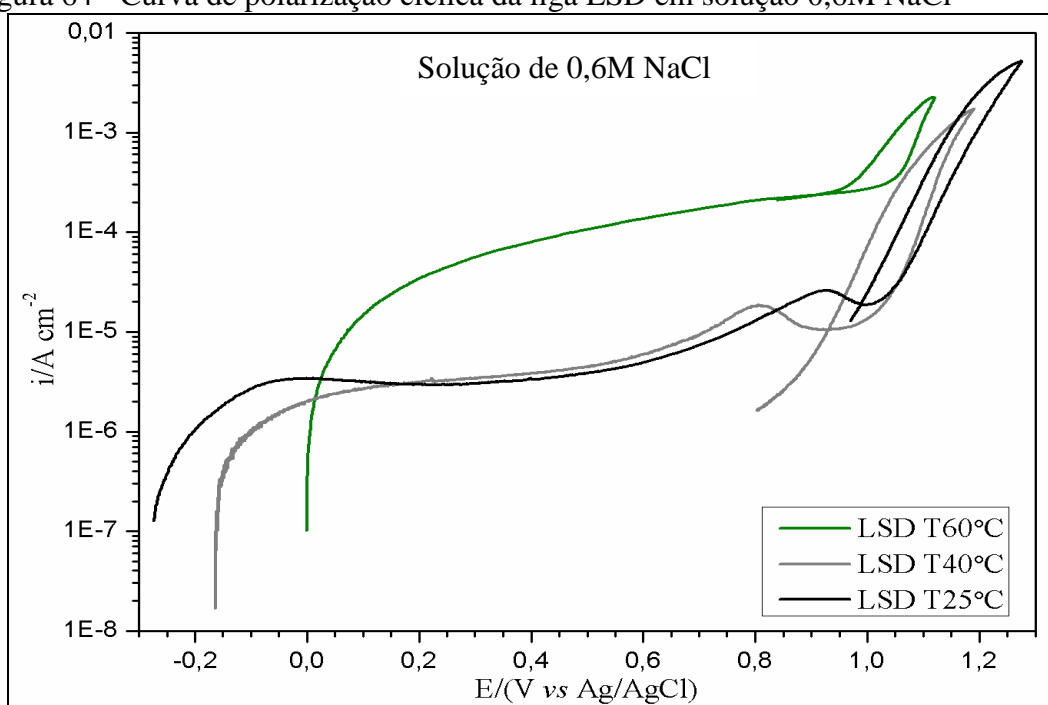


Fonte: Autor

Podemos notar pequenas mudanças no comportamento das curvas para a liga LSA nas temperaturas de 40 e 60°C comparada com a curva do ensaio á temperatura ambiente (~25°C). A principal mudança foi no potencial de pite que diminuiu para 1,003 V vs Ag/AgCl na temperatura de 40°C e para 0,956 V vs Ag/AgCl na temperatura de 60°C. Além disso, notamos que ocorreu a repassivação logo após a reversão da polarização para todas as temperaturas ensaiadas na liga LSA.

Na figura 64 podemos observar as curvas de polarização cíclica para a liga LSD nas temperaturas de 25, 40 e 60°C em solução aquosa de 0,6M NaCl.

Figura 64 - Curva de polarização cíclica da liga LSD em solução 0,6M NaCl



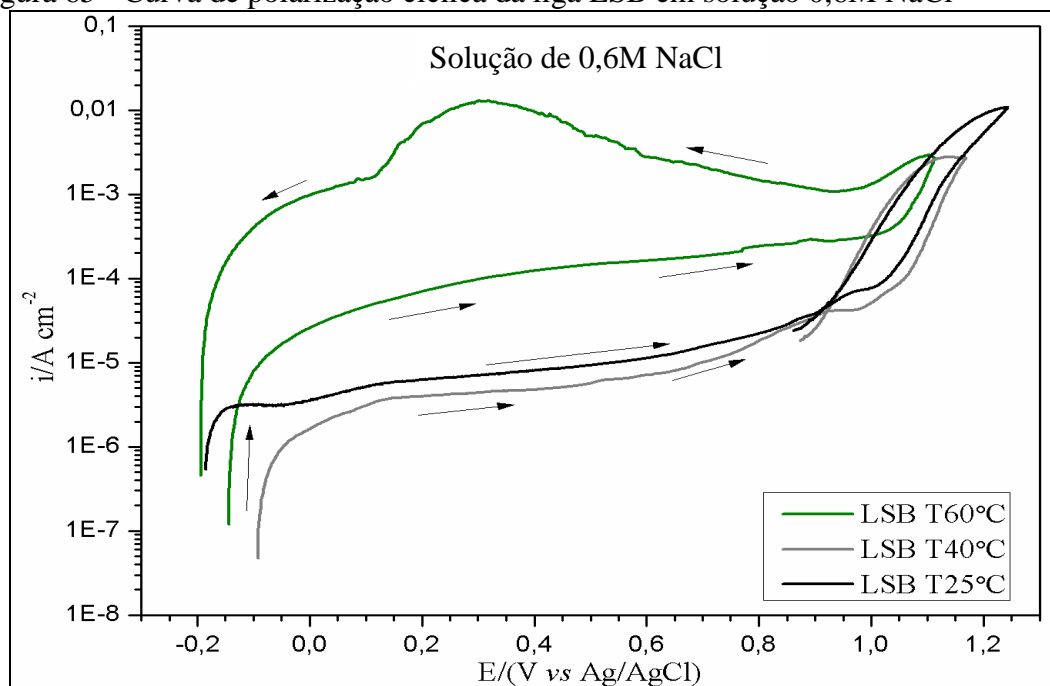
Fonte: Autor

Pode-se notar mudanças no comportamento das curvas para a liga LSD comparadas com a curva do ensaio á temperatura ambiente (~25°C), principalmente na temperatura de 60°C. Foi observado uma mudança no potencial de pite que diminuiu de 1,029 V vs Ag/AgCl na temperatura de 25°C para 1,000 V vs Ag/AgCl na temperatura de 40°C. Além disso, notamos que a densidade de corrente na região de passivação consideravelmente maior para temperatura de 60°C, indicando uma possível dissolução da camada de proteção devido à elevada temperatura para esta liga, ou seja, podemos dizer que nesta temperatura não houve a passivação da camada de proteção Também foi observado que ocorreu a repassivação

dos pites logo após a reversão da polarização para todas as temperaturas ensaiadas, apesar do ensaio na temperatura de 60°C não apresentar passivação.

Na figura 65 podemos observar as curvas de polarização cíclica para a liga LSB nas temperaturas de 25, 40 e 60°C em solução aquosa de 0,6M NaCl, com as setas indicando o sentido de polarização.

Figura 65 - Curva de polarização cíclica da liga LSB em solução 0,6M NaCl

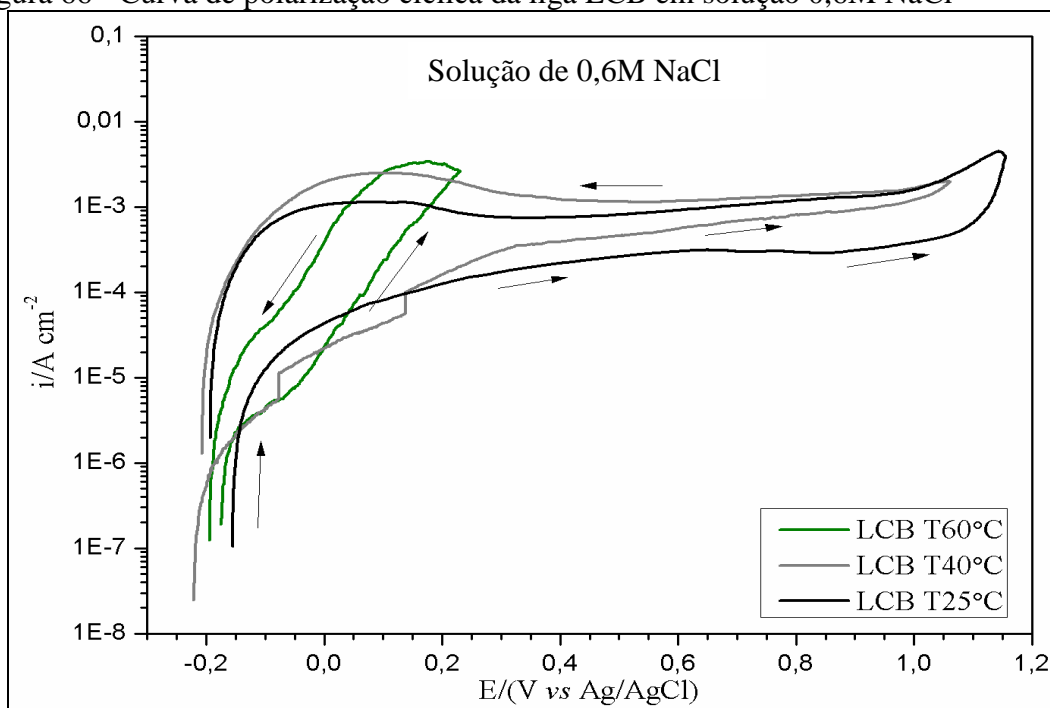


Fonte: Autor

Podem ser observadas mudanças no comportamento das curvas para a liga LSB comparadas com a curva do ensaio à temperatura ambiente (~25°C), principalmente na temperatura de 60°C. Foi observado que no potencial de pite não ocorreu redução dos valores entre as temperaturas de 25 °C e 40°C. Além disso, notamos que a densidade de corrente na região de passivação subiu bastante para o ensaio na temperatura de 60°C, indicando uma possível dissolução da camada de proteção devido à elevada temperatura para esta liga, logo não houve a passivação da camada, além do mais, não ocorreu a repassivação apresentando uma extensa área de histerese após a reversão da polarização nos ensaios na temperatura de 60°C para a liga LSB.

Na figura 66 podemos observar as curvas de polarização cíclica para a liga LCB nas temperaturas de 25, 40 e 60°C em solução aquosa de 0,6M NaCl, com as setas indicando o sentido de polarização.

Figura 66 - Curva de polarização cíclica da liga LCB em solução 0,6M NaCl



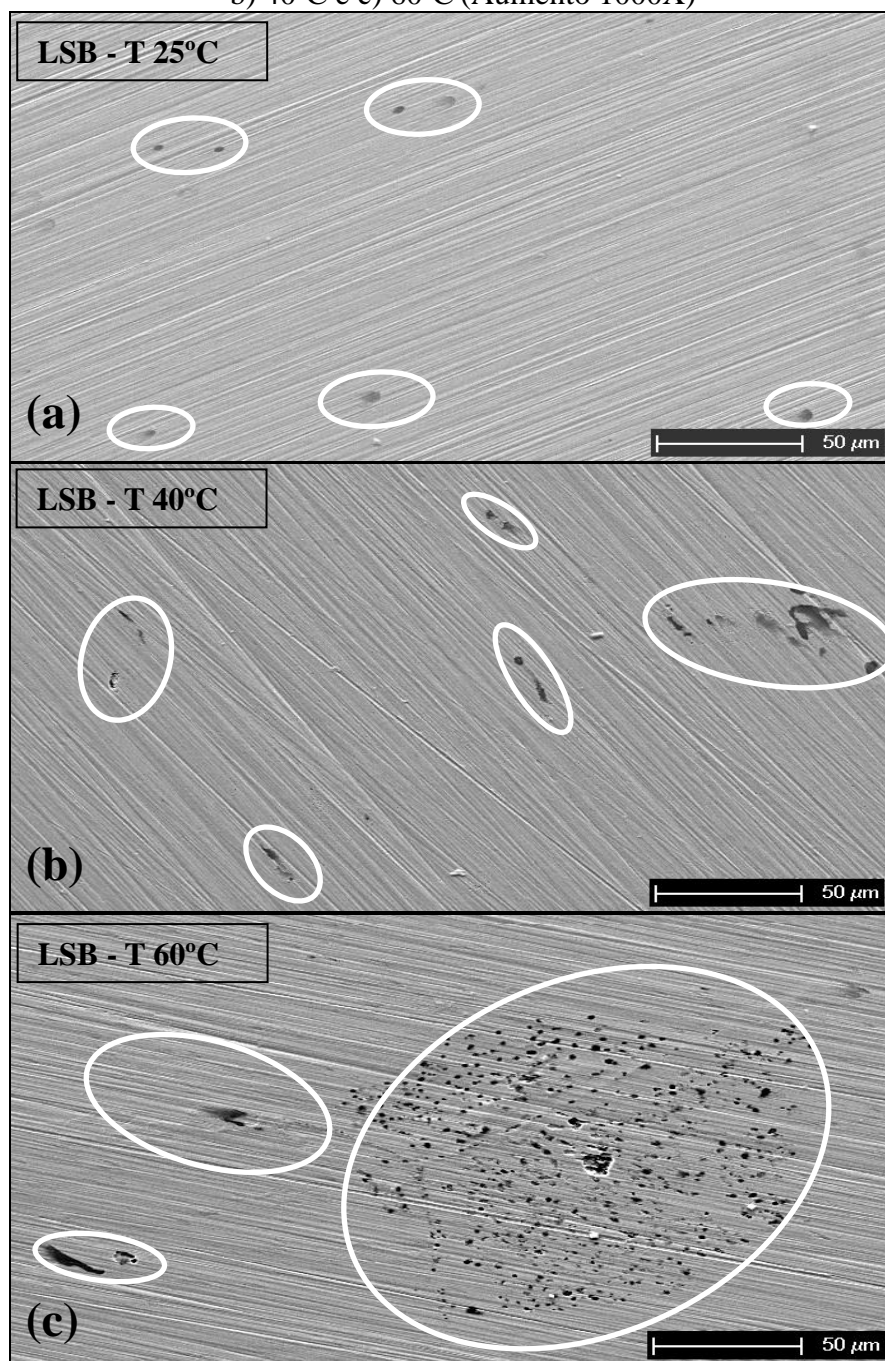
Fonte: Autor

Podemos notar mudanças consideráveis no comportamento das curvas para a liga LCB comparadas com a curva do ensaio à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). Notamos que a densidade de corrente na região de passivação continuou bastante elevada para os ensaios realizados em todas as três temperaturas, além disso, após a reversão da polarização não ocorreu a repassivação apresentando uma área de histerese extensa em todas as três temperaturas ensaiadas para a liga LCB. No ensaio a temperatura de 60°C a reversão ocorreu antes de chegar ao potencial de $0,2\text{ V vs Ag/AgCl}$ devido a baixa resistência da camada passiva na liga LCB.

A relação entre a formação do filme passivo e o aumento da temperatura pode ser explicada pelo aumento de íons cloreto na superfície do eletrodo de trabalho. Com o aumento desta espécie agressiva sobre a superfície da liga pode induzir a ruptura da camada passiva e à formação pites (JAFARIAN *et al.*, 2008). Por outro lado, na reversão potenciodinâmica o ciclo de histerese positivo foi observado para todas as temperaturas estudadas, indicando que a repassivação do filme passivo não ocorreu. Portanto exibem a formação de pites, quando o potencial é varrido no sentido negativo.

Após os ensaios de polarização cíclica nas temperaturas de 25 , 40 e 60°C , apenas as amostras das ligas LSB e LCB foram examinadas em MEV para visualizarmos a formação de pites, como podemos observar nas figuras 67, 68 e 69.

Figura 67 - MEV da liga LSB após ensaios de polarização cíclica na temperatura de; a) 25°C, b) 40°C e c) 60°C (Aumento 1000X)



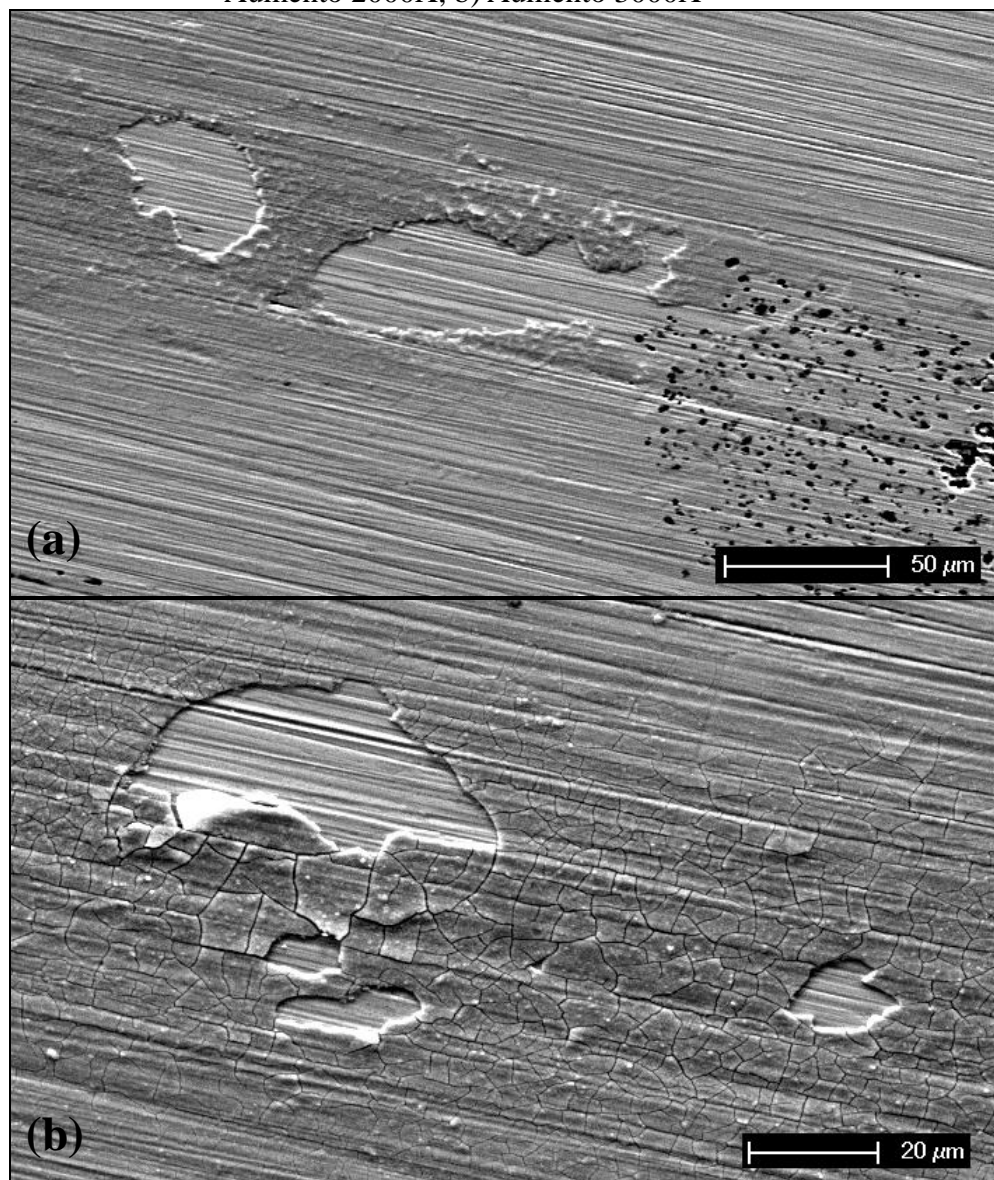
Fonte: Autor

Observa-se na figura 67(a) e (b) uma pequena quantidade de pites formados distribuídos na superfície da liga LSB após ensaios de polarização cíclica a 25°C e 40°C, respectivamente. Entretanto na figura 67(c), apresenta um aumento na quantidade da formação de pites concentrados em algumas regiões na superfície da liga LSB após ensaios de

polarização cíclica a 60°C, confirmando que o aumento de temperatura induziu a ruptura da camada passiva e à formação pites.

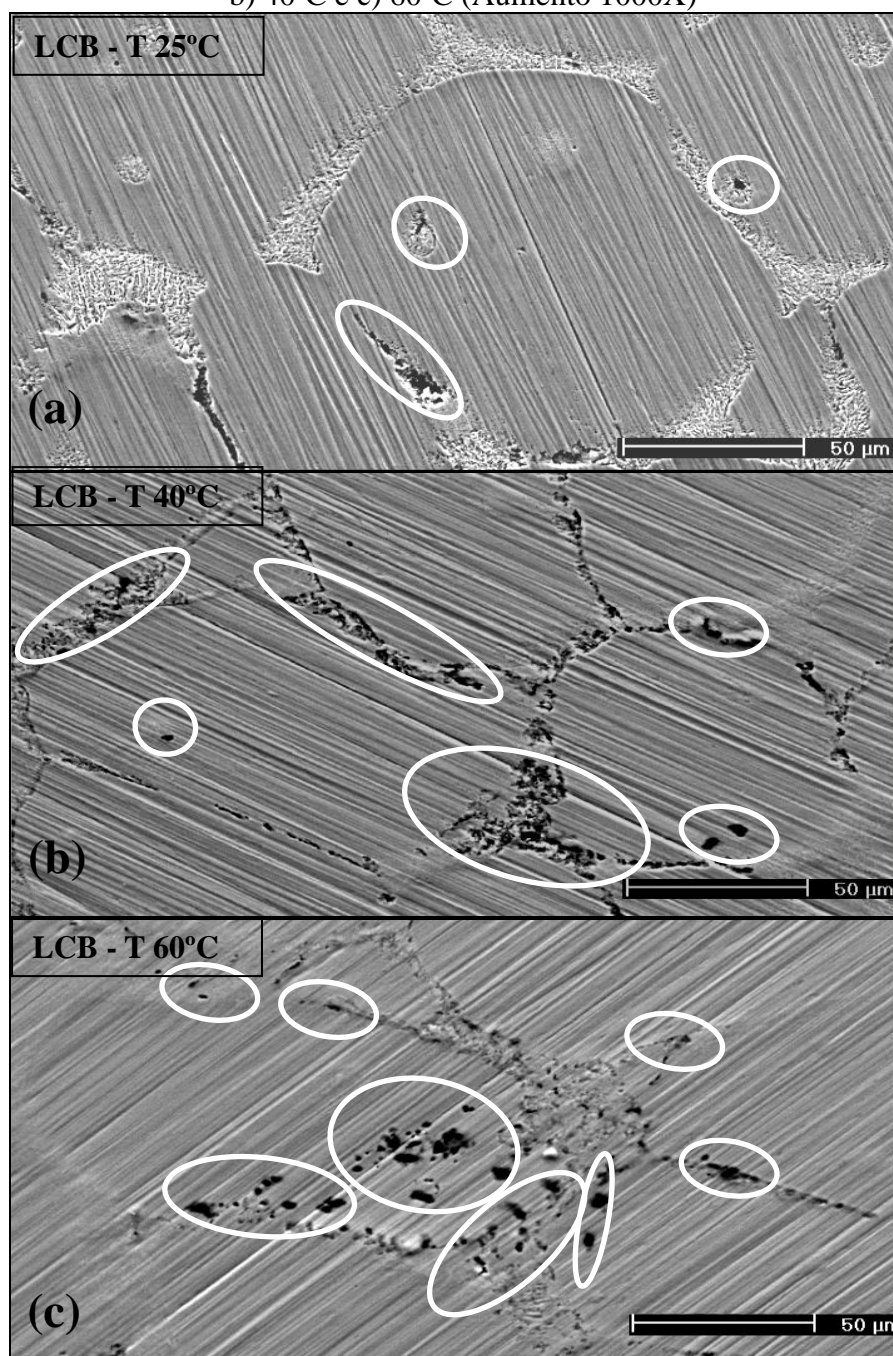
A figura 68 apresenta uma micrografia em MEV da liga LSB após o ensaio de polarização cíclica na temperatura de 60°C. Podemos observar nestas figuras a dissolução e destacamento da camada de passivação em algumas regiões na superfície da liga LSB devido à elevada temperatura do ensaio de polarização a 60°C. Isto justifica a elevação da densidade de corrente na região de passivação apresentado na figura 65, indicando uma possível dissolução da camada devido à elevada temperatura para a liga LSB.

Figura 68 - MEV da liga LSB após ensaios de polarização cíclica na temperatura de 60°C; a) Aumento 2000X, b) Aumento 3000X



Fonte: Autor

Figura 69 - MEV da liga LCB após ensaios de polarização cíclica na temperatura de; a) 25°C, b) 40°C e c) 60°C (Aumento 1000X)



Fonte: Autor

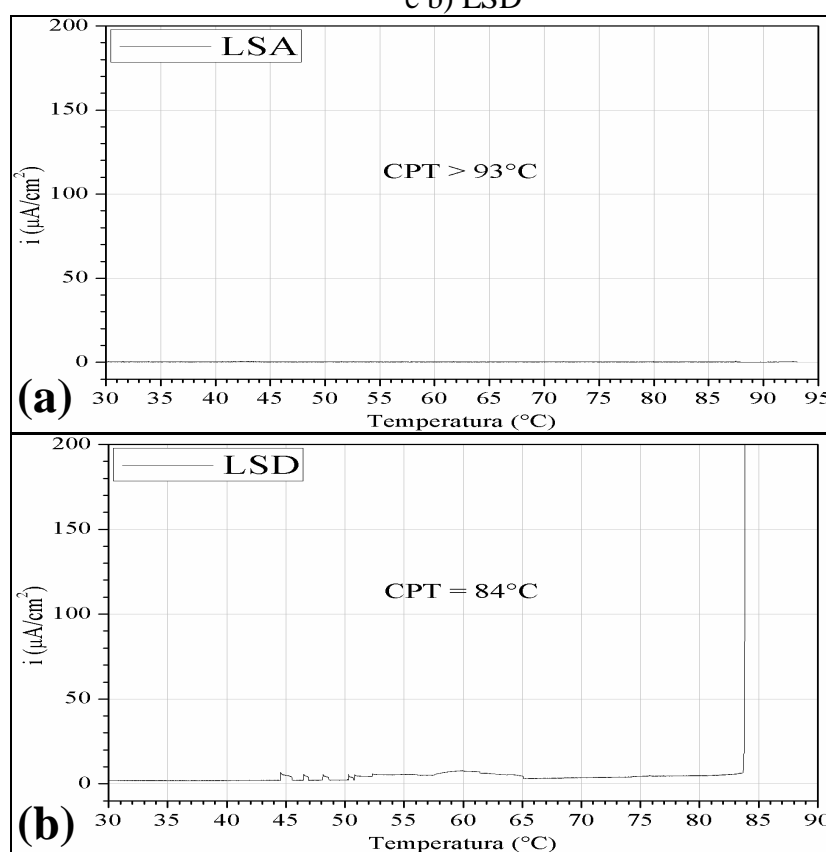
Observa-se na figura 69(a) a morfologia dos pites formado apenas dentro do constituinte eutetóide da liga LCB após ensaios de polarização cíclica a 25°C, além disso, foi observada uma corrosão localizada no constituinte eutetóide que provavelmente causou um aumento na densidade de corrente anódica. Na figura 69(b) foi observado uma maior quantidade de pites formado nos contornos de grão e dentro do constituinte eutetóide da liga LCB, além disso, apresentam-se três pites dentro da fase matriz ferrítica nos ensaios de

polarização cíclica a 40°C. Na figura 69(c) tem-se uma intensificação na formação de pites tanto no constituinte eutetóide quanto na matriz ferrítica após os ensaios de polarização cíclica a 60°C. Isto se deve as condições dos ensaios realizados no qual a temperatura foi elevada fornecendo as reações eletroquímicas maior energia para a formação de pites. Estas micrografias confirmam os resultados encontrados pelas curvas de polarização já apresentadas na figura 66.

5.4.3 Temperatura Crítica de Pite

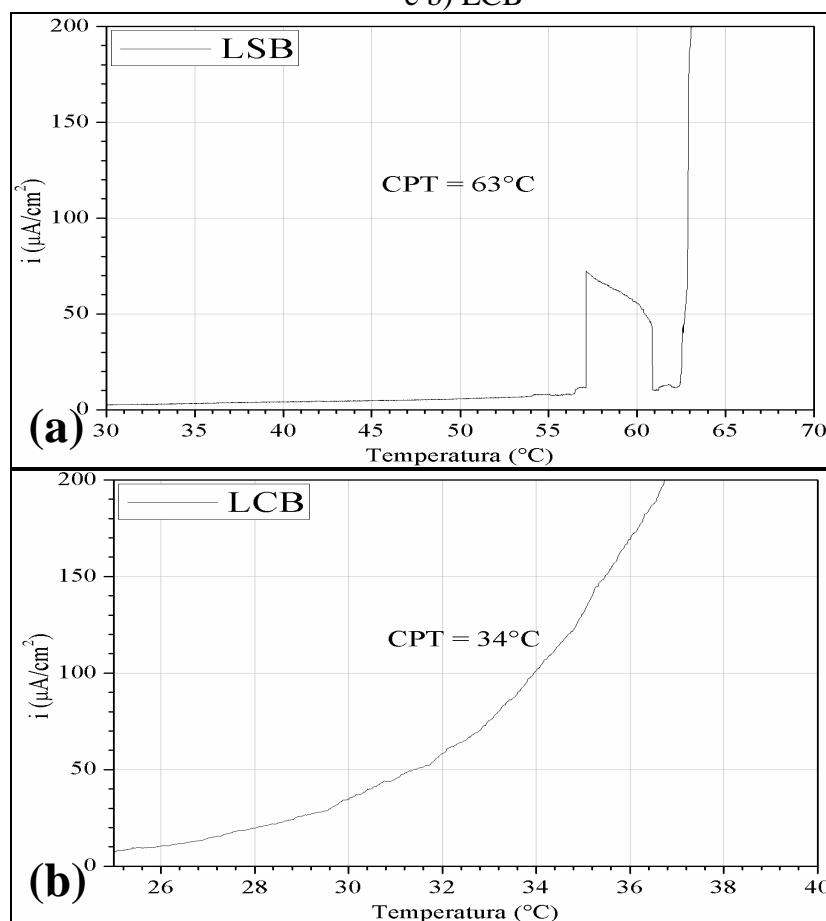
Os ensaios de temperatura crítica de pite (CPT) foram realizados em solução padrão (1M NaCl) como especificada na norma ASTM G150-13, e o potencial aplicado foi de 700mV_{SCE} para todas as quatro ligas de aço inoxidáveis. Todos os ensaios de CPT foram realizados em triplicata para cada liga e foi escolhida uma das curvas para representar cada liga. Nas figuras 70 e 71, são apresentados os gráficos obtidos pelo ensaio de CPT para determinação da temperatura crítica de pite para cada liga de aço inoxidável.

Figura 70 - Curva para determinação da temperatura crítica de pite (CPT) para a liga; a) LSA e b) LSD



Fonte: Autor

Figura 71 - Curva para determinação da temperatura crítica de pite (CPT) para a liga; a) LSB e b) LCB



Fonte: Autor

O valor de CPT para a liga LSA não foi encontrado devido à limitação do sistema, entretanto podemos dizer que é superior a 93 $^{\circ}\text{C}$ já que em nenhuma das repetições foram encontrados valores menores. A norma especifica este ensaio até 100 $^{\circ}\text{C}$, apesar do equipamento de banho fornecer esta temperatura, dentro da célula eletroquímica não foi possível atingir esta temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$ devido a perdas térmicas nas mangueiras de recirculação até chegar à célula. Já o valor de CPT para a liga LSD foi de 84 $^{\circ}\text{C}$, confirmado pela literatura uma vez que estas ligas são conhecidas com valores de CPT variando em torno de 80 $^{\circ}\text{C}$ a 90 $^{\circ}\text{C}$ (DENG *et al.*, 2008; GUNN, 1997; LINTON *et al.*, 2004; NILSSON e WILSON, 1993).

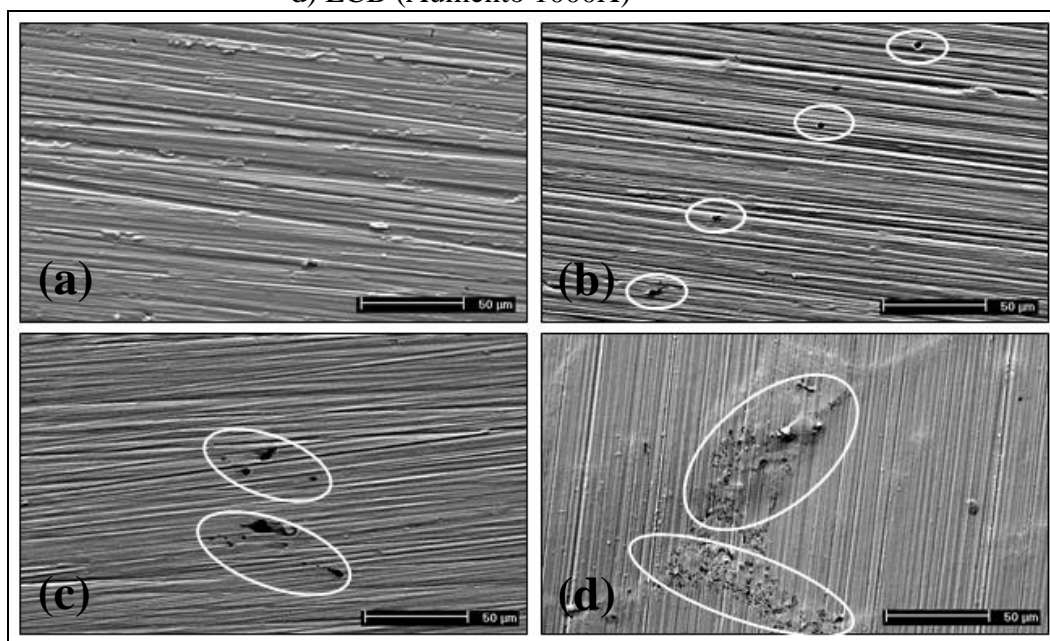
O valor de CPT para a liga LSB foi de 63 $^{\circ}\text{C}$, enquanto que para liga LCB foi de 34 $^{\circ}\text{C}$. Os valores de CPT para os aços inoxidáveis superferríticos encontrados na literatura, possuem valor em torno de 50 $^{\circ}\text{C}$, logo a liga modelo LSB desenvolvida neste trabalho apresentou comportamento superior provavelmente devido ao maior teor de molibdênio, porém não superou os valores de CPT para as ligas LSD e LSA (MORETTI *et al.*, 1993).

Utilizando a equação 02 apresentada na revisão bibliográfica para encontrar o valor de CPT, com a composição da liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro foi calculado um valor de CPT igual a 67°C, provando que o valor encontrado nos ensaios de CPT foi próximo com uma pequena diferença de -4°C. Comparando com os valores médios de CPT para os aços inoxidáveis superferríticos (S44735 e S44660) apresentados na tabela 5, a liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro possui CPT superior devido provavelmente ao alto teor de molibdênio adicionado na liga modelo (~6%).

O valor calculado pela equação 02 para a liga LCB utilizando a sua composição foi igual a 69°C, entretanto foi encontrado um valor bem inferior nos ensaios de CPT realizados, com valores em torno de 34°C. Isto pode ser devido à segregação de boro nos contornos de grão gerando a formação de boretos de cromo e molibdênio (MOLINARI *et al.*, 2000; SELECKA *et al.*, 2003) ocorrendo uma diminuição do teor de cromo nas regiões vizinhas, promovendo pontos ou regiões empobrecidas de cromo susceptíveis a corrosão por pite (KIM *et al.*, 2011). Estas regiões empobrecidas de cromo propiciam a formação de pites e com a elevação da temperatura promove a quebra da camada passiva com maior rapidez tornando a temperatura de formação de pite mais baixa.

Após os ensaios de CPT, as amostras das ligas LSA, LSD, LSB e LCB, foram examinadas em MEV, como podemos observar na figura 72.

Figura 72 - MEV das ligas de aço inoxidáveis após ensaios de CPT; a) LSA, b) LSD, c) LSB e d) LCB (Aumento 1000X)

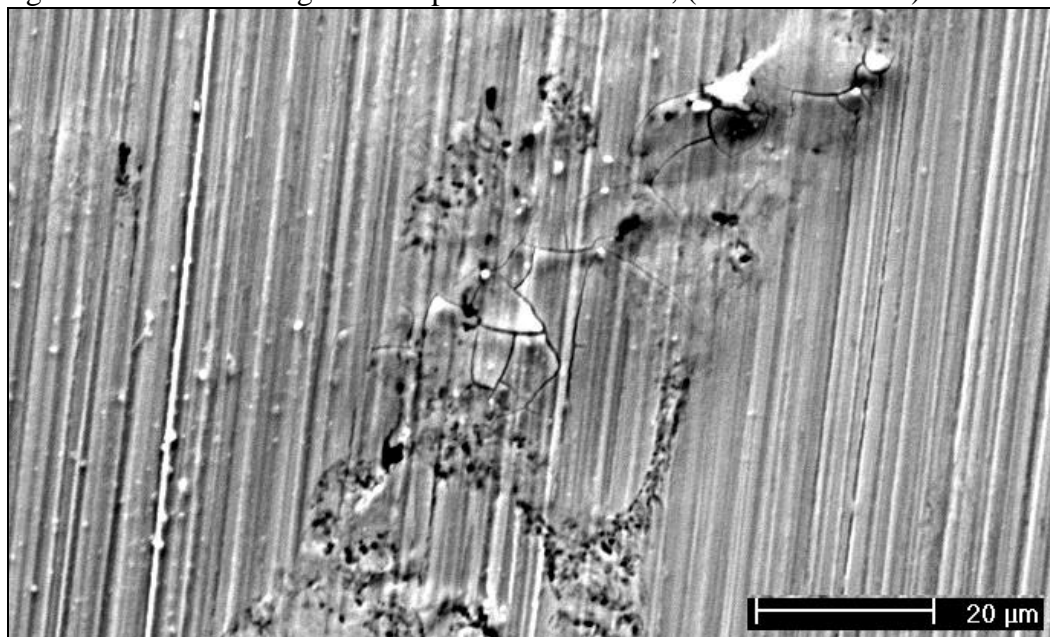


Fonte: Autor

Para a liga LSA não foi observado a formação de pites na superfície da amostra após ensaios de CPT, confirmando o resultado mostrado na figura 70(a) onde não apresentou pico de densidade de corrente por não ter sido formado nenhum pite no material até a temperatura limite aplicado no ensaio que foi de 93°C. Para a liga LSD tivemos a formação de alguns pequenos pites na superfície do material após os ensaios de CPT. Para a liga LSB tivemos um maior número de pites em tamanhos maiores, entretanto para a liga LCB tivemos a formação de numerosos pite com tamanhos menores localizados no constituinte eutetóide.

A figura 73 apresenta a micrografia obtida por MEV com um maior aumento para a liga LCB apresentando a formação de pites no constituinte eutetóide e a dissolução da camada de passivação.

Figura 73 - MEV das ligas LCB após ensaio de CPT; (Aumento 2000X)



Fonte: Autor

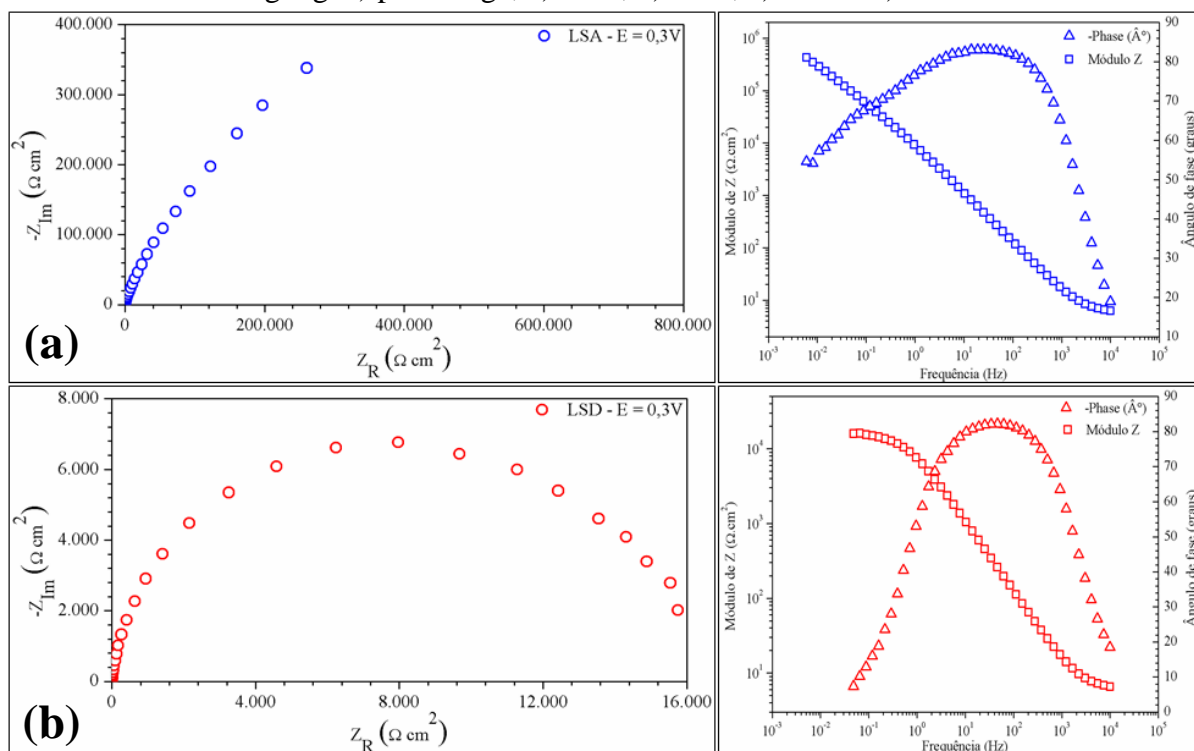
Nesta imagem podemos observar o rompimento da camada de proteção na região do constituinte eutetóide com a formação de vários pites observados após o ensaio de CPT na liga LCB.

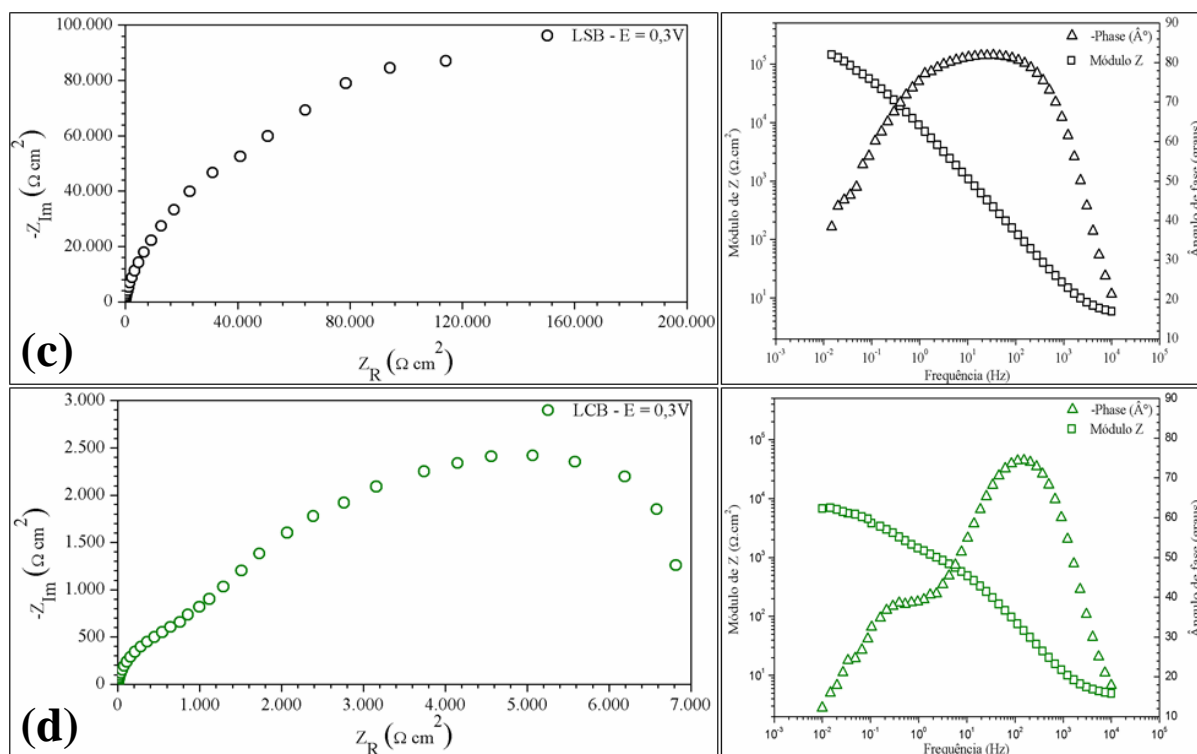
5.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A partir dos gráficos de E versus $\log i$, obtidos nos ensaios de polarização cíclica, foram selecionados potenciais para investigar os processos eletroquímicos que estão nas regiões de passivação e transpassivação, em solução de 0,6 M NaCl a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os ensaios de EIE foram realizados a 0,3, 0,9 e 1,0 V vs Ag/AgCl após um período de duas horas de imersão para todas as quatro ligas de aço inoxidáveis estudadas. A escolha do potencial de 0,3 V vs Ag/AgCl, foi devido ao fato de que este potencial encontra-se no início da região de passivação das ligas. Ao passo que, os potenciais de 0,9 e 1,0 V vs Ag/AgCl foram escolhidos por estarem na região de quebra do filme passivo e início da formação de pites.

Os diagramas de Nyquist e de Bode são apresentados na figura 74 para as ligas LSA, LSD, LSB e LCB, obtidos após os ensaios de EIE no potencial de 0,3 V vs Ag/AgCl.

Figura 74 - Diagramas de Nyquist e de Bode obtidos após os ensaios de EIE ($E = 0,3$ V vs Ag/AgCl) para a liga; a) LSA, b) LSD, c) LSB e d) LCB





Fonte: Autor

O diagrama de Nyquist da figura 74(a) e (c) sugere o início de um arco capacitivo que não se completa na região de baixas frequências para as ligas LSA e LSB no potencial de 0,3 V vs Ag/AgCl. A resistência do eletrólito medida foi em torno de $5,2 \text{ ohm.cm}^2$, em média. Para a liga LSA tem-se uma resistência a transferência de carga de $1,1 \times 10^6 \text{ ohm.cm}^2$ e capacitância de $23,7 \mu\text{F.cm}^{-2}$. Para a liga LSB tem-se uma resistência a transferência de carga de $163,9 \times 10^3 \text{ ohm.cm}^2$ e capacitância de $38,9 \mu\text{F.cm}^{-2}$. Foi observado um maior valor de resistência à transferência para a liga LSA, portanto ela possui uma maior resistência à corrosão comparada com as quatro ligas, associado a maior quantidade de elementos de liga como o níquel e o molibdênio, que conferem estabilização da camada passiva.

O surgimento de um arco capacitivo descreve o comportamento típico do processo de cinética de reação por transferência de carga na interface metal/solução eletrolítica. Este processo representa os fenômenos associados à dupla camada elétrica na interface metal/eletrólito, com reação de corrosão do tipo $\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}^{n+}_{(aq)} + n\text{e}^-$, caracterizado pelo elemento capacitivo interfacial, a capacitância da dupla camada elétrica (BRETT e CHRISTOPHER, 1993).

O diagrama de Nyquist da figura 74(b) apresenta um arco capacitivo que se completa na região de baixas frequências para a liga LSD no potencial de 0,3 V vs Ag/AgCl. Um único arco capacitivo indica um processo de transferência de carga. Foram encontrados

valores de resistência a transferência de carga de $15,8 \times 10^3 \text{ ohm.cm}^2$ e capacitância de $18,8 \mu\text{F.cm}^{-2}$, para a liga LSD. Notou-se uma menor resistência comparada com a liga LSB, provando que a liga modelo sem boro possui maior resistência à corrosão do que a liga LCD.

O diagrama de Nyquist da figura 74(d) apresenta a formação de dois arcos capacitivos para a liga LCB no potencial de $0,3 \text{ V vs Ag/AgCl}$, associado a dois diferentes processos. A resistência do eletrólito medida foi em torno de $4,3 \text{ ohm.cm}^2$. O primeiro arco capacitivo até $4,26 \text{ Hz}$ que corresponde à resistência a transferência de carga devido à formação do filme passivo na superfície da amostra, apresenta um valor de $1.418,4 \text{ ohm.cm}^2$. O valor de capacitância associado ao primeiro processo foi de $41,9 \mu\text{F.cm}^{-2}$. Por outro lado, o principal arco capacitivo em baixas frequências ($3,16 \text{ Hz}$ a $10,0 \text{ Hz}$) apresenta maior resistência à transferência de carga com valor de $6,5 \times 10^3 \text{ ohm.cm}^2$ e capacitância de $286,9 \mu\text{F.cm}^{-2}$, isto pode ser atribuído ao aumento da espessura da camada de passivação.

Dentre os diagramas de Nyquist da figura 74 a liga LSA apresentou maior resistência a corrosão em meio de NaCl ($0,6 \text{ M}$), devido ao diâmetro do arco capacitivo ser maior apresentando maior resistência a polarização. Este comportamento pode ser justificado devido aos maiores teores de elementos que conferem estabilização da camada passiva, como o níquel e o molibdênio, garantindo uma maior resistência à corrosão da liga LSA.

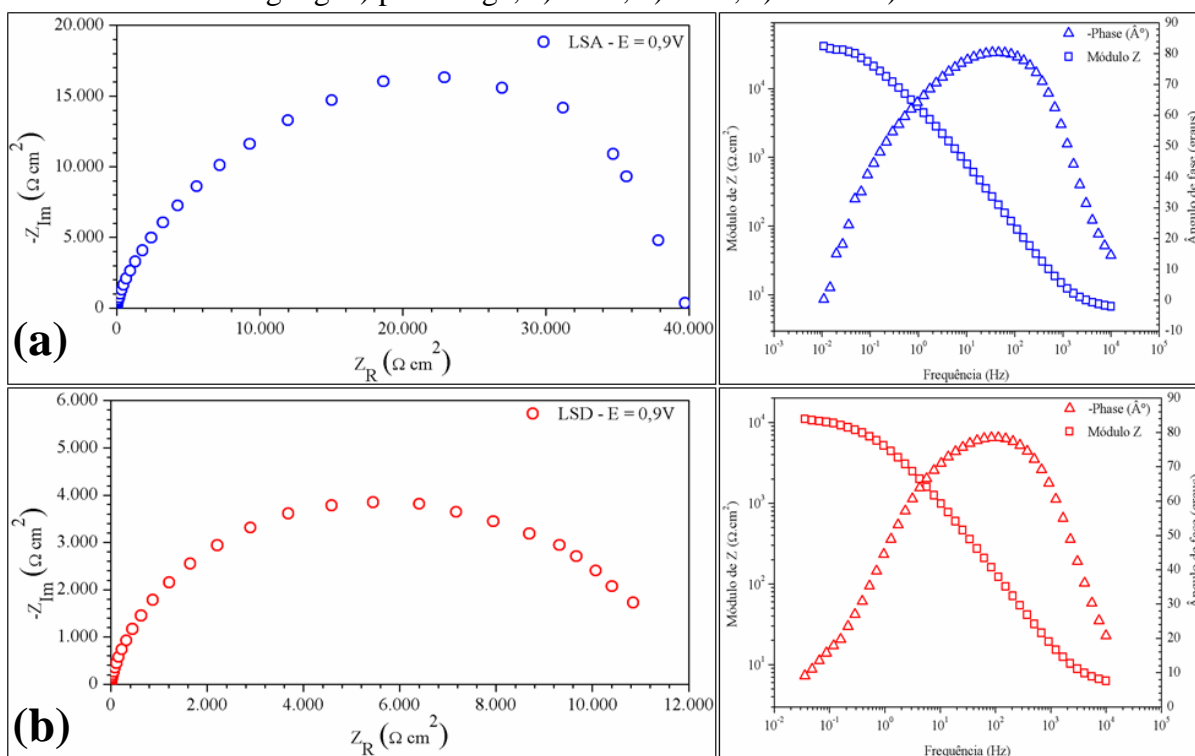
A adição de molibdênio aos aços inoxidáveis causa efeito benéfico na sua resistência à corrosão, atribuído à presença das espécies Mo^{6+} no filme passivo, tornando-o mais estável contra a ruptura causada pelos íons cloretos (PARDO *et al.*, 2008). Além disso, o maior teor de níquel na liga LSA, promove a repassivação da camada e diminui consideravelmente a corrente de passivação assim como o cromo (SEDRICKS, 1996).

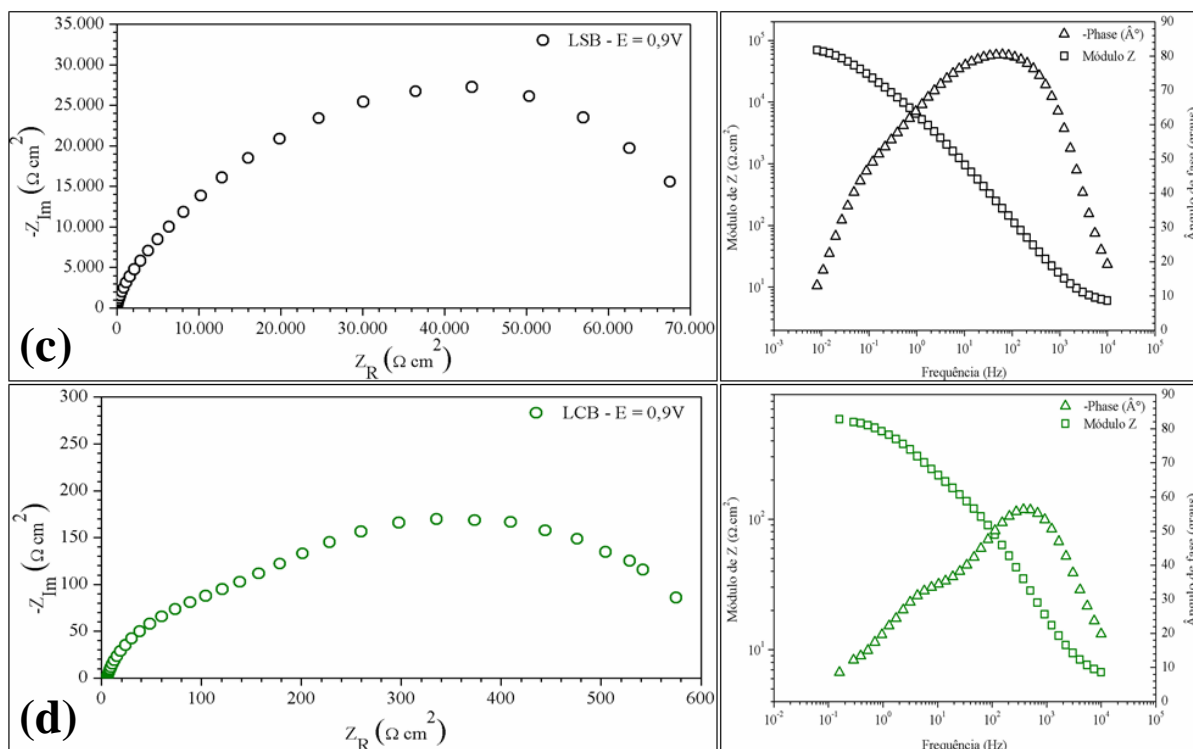
Sintetizando os resultados de EIE no potencial de $0,3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ em solução de $0,6 \text{ M NaCl}$, podemos dizer que a liga com maior resistência à corrosão dentre as quatro ligas analisadas é a liga LSA devido ao maior teor de elementos de liga presentes que favorece a camada de passivação uma maior resistência a corrosão no meio estudado. Logo em segundo lugar, foi a liga desenvolvida nesta pesquisa que é a liga LSB, que possui um teor mais baixo de níquel e molibdênio, diminuindo a resistência à corrosão como já apresentado. Entretanto, com as mesmas contrações de elementos de liga, acrescentando alto teor de boro ($0,07\%$), tivemos o pior resultado dentre as quatro ligas estudadas, provavelmente devido à presença de boretos que segregam nos contornos de grão e promovem uma camada de passivação não uniforme no material, formando regiões preferenciais para o surgimento de pites. Já para a liga LSD tivemos o terceiro melhor resultado, provavelmente devido ao menor

teor de molibdênio, já que o teor de níquel é um pouco maior do que as ligas modelo desenvolvidas neste trabalho. Para a liga LCB foi encontrada uma resistência à polarização da ordem de vinte e cinco vezes menor do que a liga LSB, confirmando os resultados na polarização cíclica onde mostra que nesta liga não ocorre a passivação da camada de proteção.

A figura 75 apresenta os diagramas de Nyquist e de Bode para as ligas LSA, LSD, LSB e LCB, obtidos após os ensaios de EIE no potencial de 0,9 V vs Ag/AgCl após duas horas de imersão para estabilização.

Figura 75 - Diagramas de Nyquist e de Bode obtidos após os ensaios de EIE ($E = 0,9$ V vs Ag/AgCl) para a liga; a) LSA, b) LSD, c) LSB e d) LCB





Fonte: Autor

O diagrama de Nyquist da figura 75(a), (b) e (c) apresentam a formação de dois arcos capacitivos sobrepostos no potencial de 0,9 V vs Ag/AgCl, associado a dois diferentes processos. No primeiro arco capacitivo da figura 75(a), (b) e (c) foi encontrado aproximadamente um valor de resistência à transferência de carga de $7,96 \times 10^3$, $3,67 \times 10^3$, $24,8 \times 10^3$ ohm cm^2 e capacitância em torno de 34,7, 20,3 e $37,9 \mu\text{F cm}^{-2}$ respectivamente, associado com o processo de transferência de carga da camada de passivação mais externa. O principal arco capacitivo em baixas frequências apresenta resistência à transferência de carga com valor de $33,8 \times 10^3$, $11,7 \times 10^3$, $69,9 \times 10^3$ ohm. cm^2 e capacitância de 65,9, 1.267 e $75,5 \mu\text{F.cm}^{-2}$ associado com a dissolução da camada de passivação. Logo, para este potencial de 0,9 V vs Ag/AgCl tem-se uma maior resistência para a liga LSB seguido das ligas LSA e LSD, respectivamente. Ou seja, a partir desse potencial a camada de passivação da liga que era mais resistente (LSA), começa a dissolver primeiro do que a da liga LSB, apresentando menor valor de resistência à polarização.

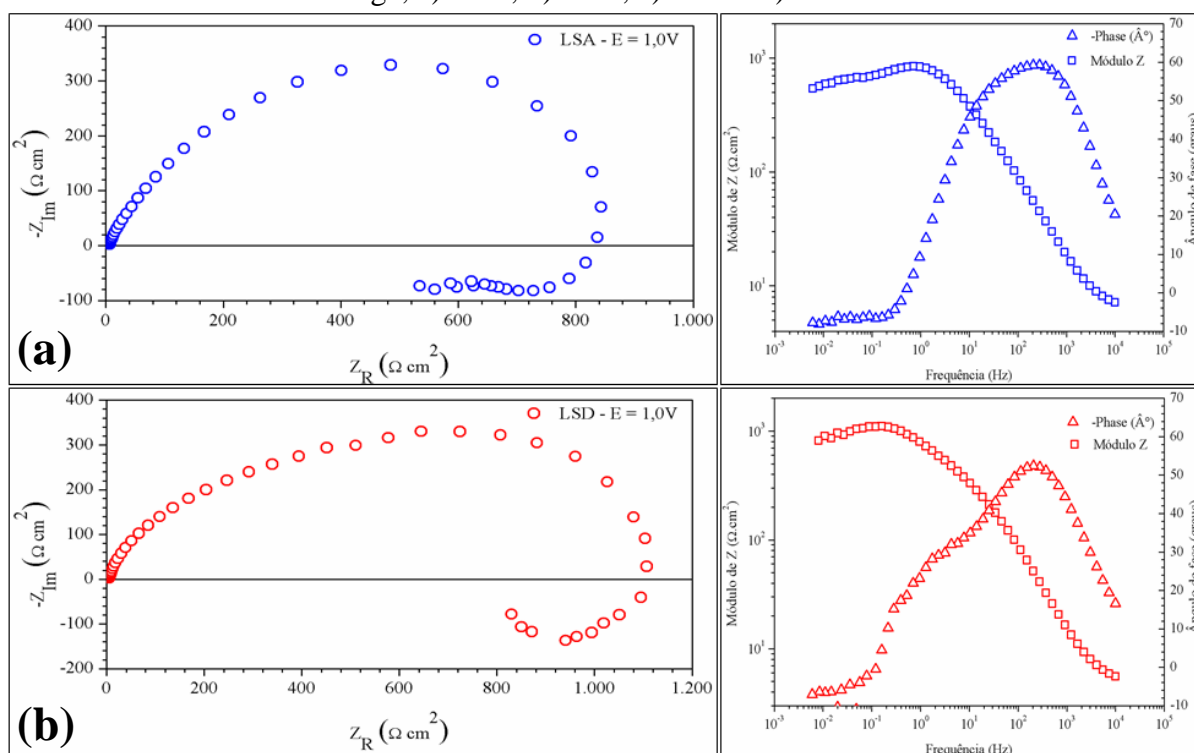
O diagrama de Nyquist da figura 75(d) apresenta nitidamente a formação de dois arcos capacitivos para a liga LCB no potencial de 0,9 V vs Ag/AgCl, associado a dois diferentes processos. No primeiro arco capacitivo apresenta um valor de resistência à transferência de carga de aproximadamente 186,6 ohm cm^2 e capacitância em torno de $22,1 \mu\text{F cm}^{-2}$ associado com o processo de transferência de carga da camada de passivação mais

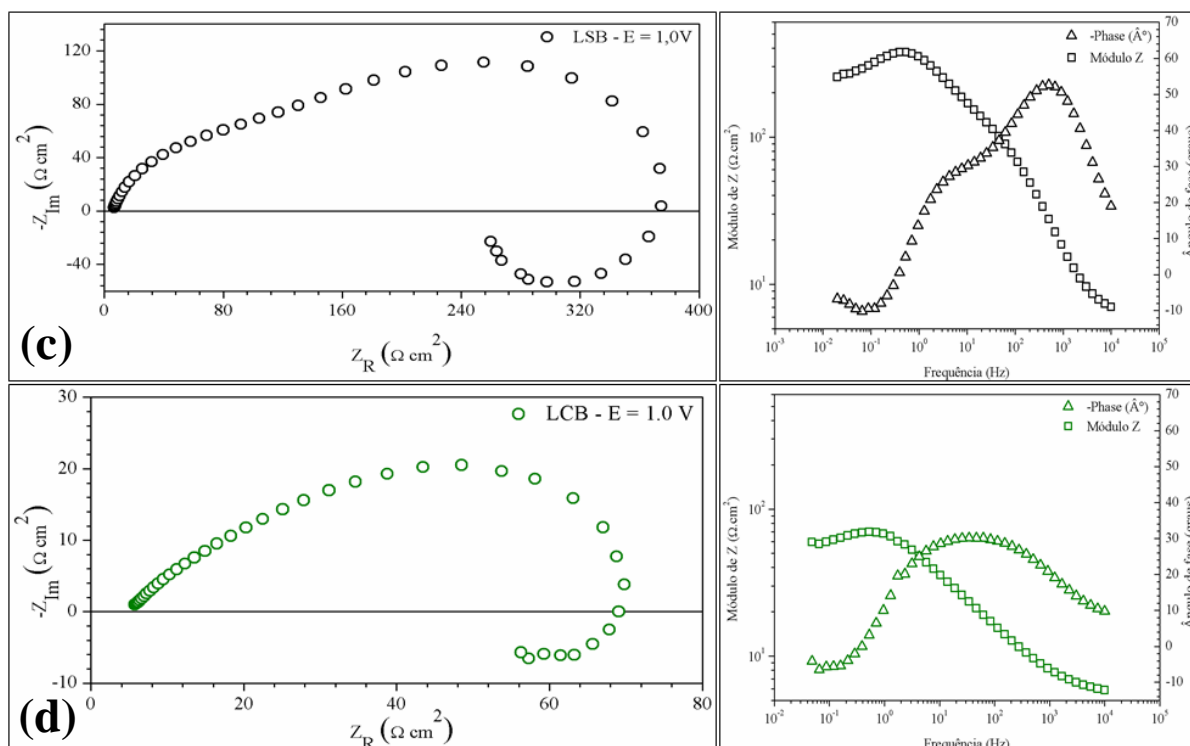
externa. O principal arco capacitivo em baixas frequências apresenta maior resistência à transferência de carga com valor de $0,58 \times 10^3 \text{ ohm.cm}^2$ e capacitância de $133,5 \text{ } \mu\text{F.cm}^{-2}$ associado com a dissolução da camada de passivação (DA SILVA *et al.*, 2006).

A diferença do valor de resistência à polarização entre as ligas LSB e LCB é em torno de 120 vezes maior para a liga LSB, ou seja, a liga LCB possui baixíssima resistência provavelmente devido a adição do alto teor de boro (0.07%), que provocou a formação do constituinte eutetóide onde precipitam os boretos de cromo e molibdênio e prejudicam a formação da camada de passivação.

A figura 76 apresenta os diagramas de Nyquist e de Bode para as ligas LSA, LSD, LSB e LCB, obtidos após os ensaios de EIE no potencial de 1,0 V vs Ag/AgCl após duas horas de imersão para estabilização.

Figura 76 - Diagramas de Nyquist e de Bode obtidos após os ensaios de EIE ($E = 1,0\text{V}$) para a liga; a) LSA, b) LSD, c) LSB e d) LCB





Fonte: Autor

O diagrama de Nyquist da figura 76(a), (b), (c) e (d) apresentam a formação de dois arcos capacitivos sobrepostos no potencial de 1,0 V vs Ag/AgCl, associado a dois diferentes processos, e mais um arco indutivo associado provavelmente a presença de íons cloretos sendo absorvidos na superfície da amostra, devido ao início da formação de pites. No primeiro arco capacitivo da figura 76(a), (b), (c) e (d) foi encontrado aproximadamente um valor de resistência à transferência de carga de 295,1, 222,0, 126,4 e 55,6 ohm cm^2 e capacitância em torno de 24,8, 47,7, 20,3 e 311 $\mu\text{F cm}^{-2}$ respectivamente, associado com o processo de transferência de carga da camada de passivação mais externa (FONTES *et al.*, 2011; POLO *et al.*, 2002). Foi observado que para a liga LCB ocorreu uma diminuição da resistência e aumento da capacitância provavelmente devido a um filme passivo mais defeituoso. O principal arco capacitivo em baixas frequências apresenta resistência à transferência de carga com valores de 706,3, 746,8, 264,4 e 44,2 ohm.cm^2 e capacitância de 55,1, 58,3, 30.464 e 1.083 $\mu\text{F.cm}^{-2}$, respectivamente, associado com a dissolução da camada de passivação. Logo, para este potencial de 1,0 V vs Ag/AgCl tem-se valores de resistência semelhantes para as ligas LSA e LSD, entretanto para as ligas LSA e LSD foi encontrado menores valores de resistência provavelmente associado ao rompimento da camada de passivação com o início da formação de pites.

A tabela 13 apresenta todos os valores obtidos pelos ensaios de EIE, com a resistência à transferência de carga e capacitância medidas em baixa frequência para as quatro ligas de aço inoxidáveis nos três potenciais avaliados.

Tabela 13 – Valores medidos da resistência à transferência de carga e capacitância em baixa frequência nos três potenciais avaliados para as quatro ligas analisadas

Potencial do ensaio de EIE (V vs Ag/AgCl)	Liga de aço inoxidável	Resistência à transferência de carga (ohm.cm²)	Capacitância (μ F.cm⁻²)
0,3	LSA	1,1x10 ⁶	23,7
	LSD	15,8x10 ³	18,8
	LSB	163,9x10 ³	38,9
	LCB	6,5x10 ³	286,9
0,9	LSA	33,8x10 ³	65,9
	LSD	11,7x10 ³	1.267,0
	LSB	69,9x10 ³	75,5
	LCB	0,58x10 ³	133,5
1,0	LSA	706,3	55,1
	LSD	746,8	58,3
	LSB	264,4	30.464,0
	LCB	44,2	1.083,0

Fonte: Autor

Os valores mais baixos para a resistência a transferência de carga, pode estar associado ao início de formação de pites neste potencial, onde foi encontrado valores da ordem de cem vezes menores comparando os valores no potencial de 0,9 e 1,0 V vs Ag/AgCl para a liga modelo LCB, provavelmente devido ao rompimento local da camada de passivação.

A partir da análise dos resultados de EIE conclui-se que a liga LCB é a que possui menor resistência à corrosão, pois sua camada protetora apresenta-se mais defeituosa ou menos espessa. A liga LSB apresenta resistência à corrosão intermediária ente as ligas LSA e LSD, onde a liga LSA apresentou a maior resistência à corrosão.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados já apresentados e discutidos nesta tese é possível realizar as seguintes conclusões específicas:

1. A temperatura de solubilização dos aços LSB e LCB deve ser superior a 1250°C seguido de um resfriamento rápido em água.
2. A adição de 0,07% de boro nesta liga modelo reduz o percentual da fase chi de 30% para 20% em massa. Além disso, apresenta o surgimento de uma pequena quantidade de boretos (M_2B) até a temperatura de 1240°C e de carbonetos ($M_{23}C_6$) até a temperatura de 840°C.
3. O tratamento térmico de solubilização a 1250°C por 20 minutos para ambas as ligas não foi satisfatório, provavelmente é preciso utilizar um tempo maior que 20 minutos para completa solubilização.
4. As ligas modelo de aço inoxidável superferrítico apresentaram uma matriz ferrítica, entretanto a liga LSB apresentou grãos em torno de cinco vezes maior do que a liga LCB.
5. A liga LSB apresentou picos de alta intensidade de fase CCC (fase matriz ferrítica) e picos de baixa intensidade de fase CFC característicos de fase austenita. Entretanto a liga LCB apresentou apenas picos de fase CCC, logo a fase lamelar eutetóide presente deve ter uma estrutura similar a matriz ferrítica.
6. O constituinte eutetóide precipitado na liga LCB, possui alto teor de cromo e molibdênio, nucleia nos contornos de grão em forma lamelar e também nucleia em modo esférico dentro do grão.
7. A dureza das ligas modelo após solubilização a 1250°C por 20 minutos foi reduzida para valores em torno de 290 HV, porém a liga LCB apresentou a maior redução do que a LSB.
8. As propriedades mecânicas da liga LSB foram superiores as ligas de aço inoxidável superferrítico comerciais, porém as da liga LCB não foram satisfatórias apresentando um comportamento de material frágil.
9. A liga LCB apresentou uma maior tendência à dissolução da camada de proteção comparando com as outras ligas, entretanto a liga LSB apresentou uma tendência à dissolução da camada de proteção com um valor intermediário entre a LSA e a LSD.

10. O valor do potencial de pite para a liga LSB foi semelhantes as das ligas LSD e LSA, entretanto a LCB não consegue passar, apresentando resistência à corrosão inferior.
11. A liga LSB desenvolvida obteve valor de CPT superior às ligas S44735 e S44660. Por outro lado a liga LCB obteve valor de CPT muito inferior ao estimado pela equação 02, provavelmente devido à segregação de boro nos contornos de grão gerando a formação de boretos de cromo e molibdênio que diminuiu a resistência da camada de passivação.
12. A partir da análise ensaios de EIE podemos concluir que a liga LCB é a que possui menor resistência à corrosão, pois sua camada protetora apresenta-se mais defeituosa. A liga LSB apresenta resistência à corrosão intermediária entre as ligas LSA e LSD, onde a liga LSA apresentou a maior resistência à corrosão.

Por fim, concluímos que:

A liga modelo de aço inoxidável superferrítico sem boro apresentou melhores propriedades mecânicas comparada com duas ligas de aço inoxidável superferrítico comerciais, além de uma resistência à corrosão similar a um aço inoxidável superaustenítico e a um aço inoxidável superduplex em solução aquosa de 0,6M de NaCl. Entretanto para a liga modelo com boro, ocorreu a formação de um constituinte eutetóide lamelar semelhante à perlita, onde esta fase prejudicou tanto as propriedades mecânicas, quanto a resistência à corrosão do material desenvolvido nesta tese.

REFERÊNCIAS

- AGRE, J. **Thermodynamic and kinetic modeling of stainless steels past and future trends**. The Swedish Steel Producers' Association, Organizer. Proceedings of the 6th European Stainless Steel Conference, 2008. 245-52 p.
- ANDERSSON, J.-O.; HELANDER, T.; HÖGLUND, L.; SHI, P.; SUNDMAN, B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 273-312, 2002. ISSN 0364-5916.
- ANDRADE, T. F.; KLIAUGA, A. M.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Precipitation of Laves phase in a 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb superferritic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, n. 5, p. 503-507, May 2008. ISSN 1044-5803. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000255236100001
http://ac.els-cdn.com/S104458030700099X/1-s2.0-S104458030700099X-main.pdf?_tid=10846f84-0bbc-11e5-8bb9-00000aacb35f&acdnat=1433533986_d52c95007f097ba56bb15d8afa13d3b6 >.
- ANDRADE, T. F. D. **Precipitação de fase de laves no aço inoxidável superferrítico 28% Cr-4% Ni-2% Mo-Nb**. 2006. Universidade de São Paulo
- ASTM. **G48-11, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution**. ASTM International 2009.
- _____. **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels**: ASTM International 2010.
- _____. E23-12c: Standard Test Method for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. **Annual Book of ASTM Standards, ASTM, West Conshohocken, PA**, 2012a.
- _____. E92-12c Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. 2012b.
- _____. E8/E8M-13a Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. 2013.
- BARD, A.; FAULKNER, L. Electrochemical methods: principles and applications. **Electrochemical Methods: Principles and Applications**, 2001.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. Wiley New York, 1980.
- BARROS, I. F. SOLDAGEM DISSIMILAR DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 444

E DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L POR MEIO DO PROCESSO TIG AUTÓGENO UTILIZANDO CORRENTE PULSADA. 2014.

- BASTOS, I. N.; TAVARES, S. S.; DALARD, F.; NOGUEIRA, R. P. Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 10, p. 913-916, 2007. ISSN 1359-6462. Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/S1359646207005489/1-s2.0-S1359646207005489-main.pdf?_tid=8a5f7486-6ebb-11e5-ad5a-0000aab0f6c&acdnat=1444418926_c27a8568534d83aef357ce1f3d2f95c0 >.
- BAVAY, J. The high chromium and molybdenum ferritic stainless steel (Chapter 15). **Lacombe P, Baroux B, Beranger G, scientific editors. Stainless Steels. Paris: Les Editions de Physique**, p. 109-160, 1993.
- BRETT, A.; CHRISTOPHER, M. **Electroquímica-Princípios, Métodos e Aplicações**. : New York: Oxford University Press 1993.
- BRIANT, C.; MULFORD, R.; HALL, E. Sensitization of Austenitic Stainless Steels, I. Controlled Purity Alloys. **Corrosion**, v. 38, n. 9, p. 468-477, 1982. ISSN 0010-9312.
- BUSBY, J. T.; MAZIASZ, P. J.; ROWCLIFFE, A. F.; SANTELLA, M.; SOKOLOV, M. Development of high performance cast stainless steels for ITER shield module applications. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, n. 1-3, p. 866-869, Oct 1 2011. ISSN 0022-3115. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000297383000198 http://ac.els-cdn.com/S0022311510009748/1-s2.0-S0022311510009748-main.pdf?_tid=509b19c6-2bf9-11e5-93f2-0000aacb35e&acdnat=1437078730_73c96c89c6b48bf05e5b101fdc3c9eee >.
- CHIAVERINI, V. Aço e Ferros Fundidos. **São Paulo: ABM–Associação Brasileira de Metais**, p. 321-358, 1982.
- _____. **Tecnologia mecânica**. McGraw Hill, 1986.
- DA CUNHA BELO, M.; WALLS, M.; HAKIKI, N.; CORSET, J.; PICQUENARD, E.; SAGON, G.; NOËL, D. Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment. **Corrosion science**, v. 40, n. 2, p. 447-463, 1998. ISSN 0010-938X.
- DA SILVA, P. S. G.; COSTA, A. N. C.; MATTOS, O. R.; CORREIA, A. N.; DE LIMA-NETO, P. Evaluation of the corrosion behavior of galvanized steel in chloride aqueous solution and in tropical marine environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 3, p. 375-383, Mar 2006. ISSN 0021-891X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000235115600015 <http://download.springer.com/static/pdf/281/art%253A10.1007%252Fs10800-005-9083-x.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2Fs108>

[00-005-9083-x&token2=exp=1436576271~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F281%2Fart%25253A10.1007%25252Fs10800-005-9083-x.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs10800-005-9083-x*~hmac=65f997dd0e5656dcd5b89e263b300a460347f994977ede6aaac05d564659d0ad](http://dx.doi.org/10.1007/s10800-005-9083-x) >.

DENG, B.; JIANG, Y.; GONG, J.; ZHONG, C.; GAO, J.; LI, J. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. **Electrochimica acta**, v. 53, n. 16, p. 5220-5225, 2008. ISSN 0013-4686. Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/S0013468608002351/1-s2.0-S0013468608002351-main.pdf?_tid=00265100-67da-11e5-b9c4-0000aab0f01&acdnat=1443662350_5e82256f2ca3e3c741025c8b4058bff8 >.

DIETER, G. Fratura frágil e ensaio de impacto. **Metalurgia mecânica**, v. 4, p. 419-450, 1981.

DO NASCIMENTO, A. M.; IERARDI, M. C. F.; KINA, A. Y.; TAVARES, S. S. M. Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steels in 3.5%NaCl solution. **Materials Characterization**, v. 59, n. 12, p. 1736-1740, Dec 2008. ISSN 1044-5803. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000262071500009

http://ac.els-cdn.com/S1044580308001277/1-s2.0-S1044580308001277-main.pdf?_tid=04ea3a98-3649-11e5-bb74-0000aacb35f&acdnat=1438212474_4f278ee822d35dae8f04e2fe96db4c40 >.

DOS SANTOS, R. G. **Transformações de fases em materiais metálicos**. Editora Unicamp, 2006. ISBN 8526807145.

DOWLING, N. J. E.; KIM, H.; KIM, J. N.; AHN, S. K.; LEE, Y. D. Corrosion and toughness of experimental and commercial super ferritic stainless steels. **Corrosion**, v. 55, n. 8, p. 743-755, Aug 1999. ISSN 0010-9312. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000082026700003 >.

FOLKHARD, E. Welding Metallurgy of Ferritic Stainless Chromium Steels with Carbon Contents Below 0.15%. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**, p. 172-178, 1988. ISSN 3709189675.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. Cingapura: McGraw-Hill, 1986. ISBN 0070607443.

FONTES, T. F.; MAGNABOSCO, R.; TERADA, M.; PADILHA, A. F.; COSTA, I. Corrosion Versus Mechanical Tests for Indirect Detection of Alpha Prime Phase in UNS S32520 Super Duplex Stainless Steel. **Corrosion**, v. 67, n. 4, Apr 2011. ISSN 0010-9312. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000294545500004 >.

- GAO, J.; JIANG, Y.; DENG, B.; ZHANG, W.; ZHONG, C.; LI, J. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5830-5835, 2009. ISSN 0013-4686. Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/S0013468609006884/1-s2.0-S0013468609006884-main.pdf?_tid=94cb84be-4eae-11e5-b208-0000aab0f6c&acdnat=1440894923_38ee8e13b3cb61acd4855d9e1f487e23 >.
- GÖRANSSON, K.; NYMAN, M.-L.; HOLMQUIST, M.; GOMES, E. Sandvik SAF 2707 HD@(UNS S32707): a hyper-duplex stainless steel for severe chloride containing environments. **Revue de Métallurgie**, v. 104, n. 09, p. 411-417, 2007. ISSN 2271-3654.
- GRUBB, J. F.; FRITZ, J. D. **Chromium, nickel, molybdenum and nitrogen with pitting resistance equivalent number of ≥ 50 , remelting to homogenize**: Google Patents 2003.
- GUIMARÃES, R. F. **Efeito do teor de Molibdênio na microestrutura de juntas soldadas em ligas Fe-Cr-Mo**. 2011. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará
- GUNN, R. N. **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications**. Woodhead Publishing, 1997. ISBN 1855733188.
- GUO, T. M.; ZHANG, D. C.; HAN, C. S.; HUI, Z.; ZHAO, L. M. The effect of trace boron on corrosion resistance of the casted 0.04C-16Cr ferritic stainless steels in H₂SO₄ medium. **New Materials and Processes, Pts 1-3**, v. 476-478, p. 263-268, 2012. ISSN 1022-6680. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000312277300049 <http://www.scientific.net/AMR.476-478.263> >.
- GUO, T. M.; ZHANG, D. C.; HUI, Z.; HAN, C. S.; ZHAO, L. M. The Effect of Trace Boron Element on Local Corrosion Resistance of Casted 0.04C-16Cr Ferritic Stainless Steel. **Advanced Materials, Pts 1-3**, v. 415-417, p. 800-806, 2012. ISSN 1022-6680. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000309893300162 <http://www.scientific.net/AMR.415-417.800> >.
- HAKIKI, N.; BELO, M. D. C.; SIMOES, A.; FERREIRA, M. Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels influence of the alloying elements. **Journal of the Electrochemical society**, v. 145, n. 11, p. 3821-3829, 1998. ISSN 0013-4651.
- HANDBOOK, A. S., Ed. **Stainless steels**. ASTM International, OH, USA, p.291, ASTM International, OH, USAed. 1994.
- HE, M. L.; YU, L. M.; LI, H. J. Evolution of intermetallics in a 26Cr-4Mo-2Ni (Ti + Nb) super ferritic stainless steel aged at 800 degrees C. **Materials Research Innovations**,

v. 19, p. S36-S40, Apr 2015. ISSN 1432-8917. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000354957900008 >.

JAFARIAN, M.; GOBAL, F.; DANAEI, I.; BIABANI, R.; MAHJANI, M. G. Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl⁻. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 13, p. 4528-4536, May 20 2008. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000255604800023

http://ac.els-cdn.com/S0013468608000698/1-s2.0-S0013468608000698-main.pdf?_tid=14ff33a4-2765-11e5-9d64-00000aab0f01&acdnat=1436575260_2cf3f8f261bd9b7a076db4e7e020a8d2 >.

JANIKOWSKI, D.; BLESSMAN, E.; TUBE, P. **Super-ferritic Stainless Steels—The Cost Effective Answer for Heat Transfer Tubing**. NACE International, Organizer. Proceedings of the Corrosion Conference, 2008. 16 p.

KARLSSON, L.; NORDEN, H.; ODELIUS, H. Non-Equilibrium Grain-Boundary Segregation of Boron in Austenitic Stainless-Steel .1. Large-Scale Segregation Behavior. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 1, p. 1-12, Jan 1988. ISSN 0001-6160. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1988L665000001 >.

KELLY, R. G.; SCULLY, J. R.; SHOESMITH, D.; BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. CRC Press, 2002. ISBN 0203909135.

KIM, J. K.; KIM, Y. H.; LEE, B. H.; KIM, K. Y. New findings on intergranular corrosion mechanism of stabilized stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 4, p. 1701-1710, Jan 15 2011. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000287951600003

http://ac.els-cdn.com/S0013468610011151/1-s2.0-S0013468610011151-main.pdf?_tid=217c614c-2765-11e5-88dd-00000aacb361&acdnat=1436575281_dee5aacb90e0cb0bde50a9cea62edfab >.

KOCIJAN, A.; MERL, D. K.; JENKO, M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 776-783, 2011. ISSN 0010-938X. Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/S0010938X1000555X/1-s2.0-S0010938X1000555X-main.pdf?_tid=a4f1e568-4eae-11e5-890b-00000aab0f01&acdnat=1440894950_51a115d662d354ef10fe49be66d4462c >.

KODENTSOV, A.; BASTIN, G.; VAN LOO, F. The diffusion couple technique in phase diagram determination. **Journal of alloys and compounds**, v. 320, n. 2, p. 207-217, 2001. ISSN 0925-8388. Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/S0925838800014870/1-s2.0-S0925838800014870-main.pdf?_tid=6ea81ee4-7d9a-11e5-a497-00000aab0f27&acdnat=1446053974_2963070c9a2fad46f2318971cb3b2901 >.

KONG, J. H.; ZHEN, L.; GUO, B.; LI, P. H.; WANG, A. H.; XIE, C. S. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of high strength pipeline steel. **Materials & Design**, v. 25, n. 8, p. 723-728, Dec 2004. ISSN 0261-3069. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000223966700010

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306904000706> >.

KOTECKI, D.; LIPPOLD, J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**: John Wiley, Hoboken, New Jersey 2005.

KOUTSOUKIS, T.; KONSTANTINIDIS, K.; PAPADOPOULOU, E. G.; KOKKONIDIS, P.; FOURLARIS, G. Comparative study of precipitation effects during aging in superaustenitic and superferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 5, p. 943-950, May 2011. ISSN 0267-0836. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000289620200014 >.

KOVAK, C. W. High Performance Stainless Steels., 2011. Disponível em: <<http://www.nickelinstitute.org/TechnicalLiterature> >. Acesso em: 05 de Novembro de 2013.

KWON, H.-S.; JANG, S.-P. Effects of Ni on stress corrosion susceptibility of high-Cr ferritic stainless steels in hot Cl-solution. **Corrosion**, v. 49, n. 10, p. 802-808, 1993. ISSN 0010-9312.

LESLIE, W. C. The physical metallurgy of steels. **Hemisphere Publishing Corp., 1981**, p. 396, 1981.

LI, R.; FERREIRA, M. G. S.; ANJOS, M.; VILAR, R. Localized corrosion performance of laser surface clad UNS S44700 superferritic stainless steel on mild steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 88, n. 1-3, p. 96-102, Jan 1997. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1997WB39400014 >.

LINTON, V.; LAYCOCK, N.; THOMSEN, S.; KLUMPERS, A. Failure of a super duplex stainless steel reaction vessel. **Engineering Failure Analysis**, v. 11, n. 2, p. 243-256, 2004. ISSN 1350-6307. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1350630703000888/1-s2.0-S1350630703000888-main.pdf?_tid=c543c192-67db-11e5-9b16-00000aab0f02&acdnat=1443663111_88981a163b988bcaae88d3d56da7a1c >.

LOPES, A. **Avaliação da soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos extra baixo intersticiais EBI/P444**. 2005. Dissertação de Mestrado. Curitiba

MA, L.; HAN, J.; SHEN, J. Q.; HU, S. S. Effects of Microalloying and Heat-Treatment Temperature on the Toughness of 26Cr-3.5Mo Super Ferritic Stainless Steels. **Acta Metallurgica Sinica-English Letters**, v. 27, n. 3, p. 407-415, Jun 2014. ISSN 1006-

7191. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000340218800006
<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs40195-014-0070-2> >.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. **Annals of biomedical engineering**, v. 20, n. 3, p. 289-305, 1992. ISSN 0090-6964. Disponível em: <
http://download.springer.com/static/pdf/549/art%253A10.1007%252F02368532.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2F02368532&token2=exp=1440895996~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F549%2Fart%25253A10.1007%252F02368532.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252F02368532*~hmac=247230a577200616a5fa455c15a3468c603219f10d2445243f188bc83e60df11 >.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. Universidade de São Paulo

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit morphology and its relation to microstructure of 850 degrees C aged duplex stainless steel. **Corrosion**, v. 61, n. 2, p. 130-136, Feb 2005. ISSN 0010-9312. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000227424700004 >.

MALIK, A.; SIDDIQI, N.; AHMAD, S.; ANDIJANI, I. The effect of dominant alloy additions on the corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels in seawater. **Corrosion science**, v. 37, n. 10, p. 1521-1535, 1995. ISSN 0010-938X.

MALIK, A. U.; ANDIJANI, I.; JAMALUDDIN, A. M.; AHMED, S. Crevice corrosion behavior of high-alloy stainless steels in a SWRO pilot plant. **Desalination**, v. 171, n. 3, p. 289-298, Jan 20 2005. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000226157900006 >.

MATTOS, O. Caracterização dos Processos de Eletrodo com Auxílio de Impedância Eletroquímica. **Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão**, v. 1, p. 1-18, 1982.

MOLINARI, A.; PIECZONKA, T.; KAZIOR, J.; GIALANELLA, S.; STRAFFELINI, G. Dilatometry study of the sintering behavior of boron-alloyed Fe-1.5 pct Mo powder. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 31, n. 6, p. 1497-1506, Jun 2000. ISSN 1073-5623. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000087765100001

http://download.springer.com/static/pdf/999/art%253A10.1007%252Fs11661-000-0160-9.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2Fs11661-000-0160-9&token2=exp=1433534567~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F999%2Fart%25253A10.1007%25252Fs11661-000-0160-9.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs11661-000-0160-9*~hmac=dd9e75f90dc727d267fee9d9aa4635e7cdc1457be44d34a5672264b46aa2577b >.

- MONTEMOR, M.; FERREIRA, M.; HAKIKI, N.; BELO, M. D. C. Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments. **Corrosion Science**, v. 42, n. 9, p. 1635-1650, 2000. ISSN 0010-938X. Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/S0010938X00000123/1-s2.0-S0010938X00000123-main.pdf?_tid=dacaf668-7cfb-11e5-bd6d-00000aacb360&acdnat=1445985865_3e521b9832cef32c2771088a0a10cd3f >.
- MORETTI, G.; QUARTARONE, G.; TASSAN, A.; ZINGALES, A. Pitting Corrosion Behavior of Superferritic Stainless-Steel in Waters Containing Chloride. **Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion**, v. 44, n. 1, p. 24-30, Jan 1993. ISSN 0947-5117. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1993KP65200005 >.
- MOURA, L. B.; DE ABREU, H. F. G.; NEGREIROS, Y. S. Computational thermodynamic analysis of secondary phases in super ferritic stainless steels. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 3, p. 282-287, 2013. ISSN 2238-7854. Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/S2238785413000604/1-s2.0-S2238785413000604-main.pdf?_tid=0d5ca7c8-42a7-11e5-a6e3-00000aacb361&acdnat=1439572275_83411f77ffbb0057cedfdec758daeea7 >.
- MOURA, L. B.; GUIMARÃES, R. F.; ABREU, H. F. G. D.; MIRANDA, H. C. D.; TAVARES, S. S. M. Naphthenic corrosion resistance, mechanical properties and microstructure evolution of experimental Cr-Mo steels with high Mo content. **Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 277-284, 2012. ISSN 1516-1439. Disponível em: < http://www.scielo.br/pdf/mr/v15n2/aop_0942-11.pdf >.
- NANA, S.; CORTIE, M. B. Retardation of intermetallic phase formation in experimental superferritic stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 27, n. 9, p. 2436-2444, Sep 1996. ISSN 1073-5623. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1996VH38600004
<http://link.springer.com/article/10.1007%2F0252F02652337>
http://download.springer.com/static/pdf/280/art%253A10.1007%252F0252F02652337.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2F0252F02652337&toKen2=exp=1433535055~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F280%2Fart%25253A10.1007%252F0252F02652337.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252F0252F02652337*~hmac=35d4143a99a7ed00cca97b6282e743896f67196059ca698da6aa50404e5d55d4 >.
- NEGREIROS, Y.; HERCULANO, L.; LIMA-NETO, P.; ARAUJO, W.; GUIMARÃES, R.; ABREU, H. **Efeito do Teor de Mo na resistência a corrosão de ligas Fe-Cr-Mo**. Anais do 18th Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CBECIMa, 2008. p.
- NG, P. G.; CLARKE, E.; KHOO, C. A.; FOURLARIS, G. Microstructural evolution during aging of novel superferritic stainless steel produced by the HIP process. **Materials**

Science and Technology, v. 22, n. 7, p. 852-858, Jul 2006. ISSN 0267-0836.
Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000239581200012 >.

NILSSON, J.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**, v. 9, n. 7, p. 545-554, 1993. ISSN 0267-0836.

PADILHA, A. F.; REICK, W.; PIMENTA, F. C. A comparative study on the precipitation of the sigma phase in a superferritic and in a duplex stainless steel. **Zeitschrift Fur Metallkunde**, v. 92, n. 4, p. 351-354, Apr 2001. ISSN 0044-3093. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000169349000006 >.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ international**, v. 42, n. 4, p. 325-327, 2002. ISSN 0915-1559.

PARDO, A.; MERINO, M.; COY, A.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels—combining effects of Mn and Mo additions. **Corrosion Science**, v. 50, n. 6, p. 1796-1806, 2008. ISSN 0010-938X.
Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0010938X08001327/1-s2.0-S0010938X08001327-main.pdf?_tid=8cfe5606-6eea-11e5-8a0b-00000aab0f02&acdnat=1444439117_50889d9d964638ba7124af5c0ed07d4a >.

PARK, C.-J.; AHN, M.-K.; KWON, H.-S. Influences of Mo substitution by W on the precipitation kinetics of secondary phases and the associated localized corrosion and embrittlement in 29% Cr ferritic stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 418, n. 1, p. 211-217, 2006. ISSN 0921-5093.

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. **Handbook of stainless steels**. McGraw-Hill New York, NY, 1977. ISBN 007049147X.

PÉREZ, G. J. A. **Caracterização das Fases Presentes em Depósito de Níquel ER-NiCrMo-3 em Tubos de Aço de 9Cr 1Mo Usados em Fornos de Refinaria de Petróleo. 2005. 129p.** 2005. Dissertação (Mestrado)—Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza

PICKERING, F. **Physical metallurgy of stainless steel developments**. 1976.

POLO, J.; CANO, E.; BASTIDAS, J. An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 537, n. 1, p. 183-187, 2002. ISSN 1572-6657.

POTGIETER, J. Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel. **British corrosion journal**, v. 27, n. 3, p. 219-223, 1992. ISSN 0007-0599.

PRINCETON; AMETEK, A. R. **Basics of eletrochemical impedance spectroscopy: application note AC-1** 2008.

REIS, F. E. U. **Influência do alto teor de Mo na microestrutura de ligas Fe-Cr.** 2007. 94 M.Sc. dissertation Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará

RICHAUD-MINIER, H.; EL-ALAMI, H.; MARCHEBOIS, H.; GERARD, P. **Super Stainless Steel Welded Tubing Solutions: An Alternative to Titanium Welded Tubing for Seawater-Cooled Heat Exchangers:** National Association of Corrosion Engineers, P. O. Box 218340 Houston TX 77084 USA 2009.

ROBERGE, P. **Handbook of Corrosion Engineering 2/E.** McGraw Hill Professional, 2012. ISBN 0071750371.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steel, 2. 1996.

SEKINE, I.; KAWASE, T.; KOBAYASHI, M.; YUASA, M. The effects of chromium and molybdenum on the corrosion behaviour of ferritic stainless steels in boiling acetic acid solutions. **Corrosion science**, v. 32, n. 8, p. 815-825, 1991. ISSN 0010-938X.

SELECKA, M.; SALAK, A.; DANNINGER, H. The effect of boron liquid phase sintering on properties of Ni-, Mo- and Cr-alloyed structural steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143, p. 910-915, Dec 20 2003. ISSN 0924-0136. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000187510100168

http://ac.els-cdn.com/S0924013603009786/1-s2.0-S0924013603009786-main.pdf?_tid=3d41f90c-0bbb-11e5-962a-00000aacb362&acdnat=1433533632_99487a175b9d85698df88397e8c8c7c8 >.

SEMCHYSHEN, M.; BOND, A.; DUNDAS, H. Effects of composition on ductility and toughness of ferritic stainless steels. **Toward Improved Ductility Toughness, Climax Molybdenum Development Co.(Japan) Ltd. 1972, 239-253**, 1972.

SILVA, A. L. D. C. E.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais.** Edgard Blücher, 2008. ISBN 8521203829.

SOUZA, J. A.; ABREU, H. F.; NASCIMENTO, A. M.; DE PAIVA, J. A.; DE LIMA-NETO, P.; TAVARES, S. S. Effects of low-temperature aging on AISI 444 steel. **Journal of materials engineering and performance**, v. 14, n. 3, p. 367-372, 2005. ISSN 1059-9495.

STANDARD, A. E3, Standard guide for preparation of metallographic specimens. **West Conshoocken, PA: ASTM International**, 2001.

- STEIGERWALD, R. F.; DUNDAS, H. J.; REDMOND, R. D.; DAVISON, R. M. **The Physical Metallurgy of Fe-Cr-Mo Ferritic Stainless Steels.** 1978.
- STREICHER, M. A. Microstructures and some properties of Fe-28% Cr-4% Mo alloys. **Corrosion**, v. 30, n. 4, p. 115-124, 1974. ISSN 1938-159X.
- TANCRET, F.; BHADSHIA, H.; MACKAY, D. Design of a creep resistant nickel base superalloy for power plant applications: Part 1-Mechanical properties modelling. **Materials science and technology**, v. 19, n. 3, p. 283-290, 2003. ISSN 0267-0836.
- TOTTEN, G. E.; HOWES, M. A. **Steel heat treatment handbook.** CRC Press, 1997. ISBN 0824797507.
- TVERBERG, J.; BLESSMAN, E. **The performance of superferritic stainless steels in high chloride waters.** Condenser Technology: Seminar and Conference, 2002. p.
- UHLIG, H. H.; UHLIG'S. **Corrosion Handbook.** Editora John Wiley & Sons. R. Winston Revie, 2000. 582
- UMANTSEV, A. Thermal Effects of Phase Transformations. In: (Ed.). **Field Theoretic Method in Phase Transformations:** Springer, 2012. p.201-244. ISBN 1461414865.
- VAN ZWIETEN, A.; BULLOCH, J. Some considerations on the toughness properties of ferritic stainless steels—a brief review. **International journal of pressure vessels and piping**, v. 56, n. 1, p. 1-31, 1993. ISSN 0308-0161.
- VASCONCELOS, I. F.; TAVARES, S. S.; REIS, F. E. U.; ABREU, H. F. Ageing effects on α' precipitation and resistance to corrosion of a novel Cr - Mo stainless steel with high Mo content. **Journal of materials science**, v. 44, n. 1, p. 293-299, 2009. ISSN 0022-2461. Disponível em: <
http://download.springer.com/static/pdf/246/art%253A10.1007%252Fs10853-008-3064-5.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2Fs10853-008-3064-5&token2=exp=1439578415~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F246%2Fart%25253A10.1007%252Fs10853-008-3064-5.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs10853-008-3064-5*~hmac=baf0a79fd22927712348278602a24a2fa854c338ed4d0403c724688124b81dea>.
- VILLANUEVA, D. M. E.; JUNIOR, F. C. P.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, v. 22, n. 9, p. 1098-1104, Sep 2006. ISSN 0267-0836. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000241353700013 >.

WALTER, G. W. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 681-703, 1986. ISSN 0010-938X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1986E196200003 >.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. Edusp, 2003. ISBN 8531407494.

ZEPON, G.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA FILHO, W. J.; BOLFARINI, C. Microstructure and wear resistance of spray-formed supermartensitic stainless steel. **Materials Research**, v. 16, n. 3, p. 642-646, 2013. ISSN 1516-1439. Disponível em: < http://www.scielo.br/pdf/mr/v16n3/aop_1695-12.pdf >.

ZEPON, G.; NASCIMENTO, A. R. C.; KASAMA, A. H.; NOGUEIRA, R. P.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. Design of wear resistant boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process. **Materials & Design**, v. 83, p. 214-223, Oct 15 2015. ISSN 0261-3069. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000359329000026http://ac.els-cdn.com/S0264127515003706/1-s2.0-S0264127515003706-main.pdf?_tid=c0bfce12-8249-11e5-aa9d-00000aab0f01&acdnat=1446569078_fca0064232eaf0847cacb9adbd45de3f >.

ZHANG, X.; FAN, L.; XU, Y.; LI, J.; XIAO, X.; JIANG, L. Effect of aluminum on microstructure, mechanical properties and pitting corrosion resistance of ultra-pure 429 ferritic stainless steels. **Materials & Design**, v. 65, p. 682-689, 2015. ISSN 0261-3069.