



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

JULIANNE RIBEIRO DOS SANTOS

**EFEITO DO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO NA
MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE
RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM LIGA MODELO DE AÇO
INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO COM ADIÇÃO DE BORO**

**FORTALEZA
2017**

JULIANNE RIBEIRO DOS SANTOS

EFEITO DO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA,
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM LIGA
MODELO DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRITICO COM ADIÇÃO DE
BORO

Tese submetida à Coordenação do
Curso de Pós-graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais, da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito para a obtenção do grau de
DOUTOR EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Área de Concentração: Metalurgia
Física

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José
Gomes da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Pedro de
Lima Neto

FORTALEZA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S235e Santos, Julianne Ribeiro dos.
Efeito do tratamento de solubilização na microestrutura, propriedades mecânicas e de resistência a corrosão em liga modelo de aço inoxidável super ferrítico com adição de boro / Julianne Ribeiro dos Santos. – 2017.
125 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.
Coorientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
1. Aços inoxidáveis superferríticos. 2. Boro. 3. Propriedades mecânicas. 4. Resistência à corrosão. I. Título.
CDD 620.11
-

JULIANNE RIBEIRO DOS SANTOS

EFEITO DO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA,
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM LIGA
MODELO DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO COM 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: 15/12/ 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares

Universidade Federal Fluminense (UFF)

Prof. Dr. Juan Manuel Pardal

Universidade de Federal Fluminense (UFF)

À Deus.

Aos meus Pais, Asnaldo e Mauricia.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e oportunidades no decorrer dela, por ser meu principal auxílio em todos os momentos.

Aos meus pais Asnaldo e Mauricia por esquecerem de si, buscando incansavelmente dar-me o melhor sempre.

A minha irmã Jamille pelo amor, preocupação e entusiasmo dedicado.

Aos meus familiares, em especial aos meus tios e a minha amada e saudosa avó Francisca (in memoriam) que com certeza intercede por mim em todos os momentos da minha vida.

Aos professores Dr. Marcelo José Gomes da Silva, Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu e Dr. Pedro de Lima Neto, pela orientação, pelos valorosos ensinamentos, apoio, tranquilidade, paciência e acima de tudo confiança e amizade durante todos os momentos destes anos.

Aos engenheiros e amigos Jean, João, Joelane, Pedro Helton, Suely, Venceslau, Waydson, e em especial ao Erick Savluchinske, Carolyn Gomes, Kamilla Giló e Rafaella Silva pela amizade e dedicação que foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Aos doutores Everton Barbosa e Luis Flávio Gaspar Herculano pela ajuda e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

À todos do Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM, pela saudável convivência.

Ao Laboratório de Corrosão – LABCOR, pelo apoio e disponibilização dos equipamentos para as análises de corrosão.

À CAPES e a FUNCAP pelos incentivos fornecidos para realização deste trabalho.

RESUMO

Para a presente pesquisa foi produzida uma liga modelo de aço inoxidável superferrítico com adição de 4,4%p de níquel (Ni) para melhorar a sua tenacidade, com teor de cromo (Cr) de 25,7%p para manter estabilidade da fase ferrítica, mantendo constante o teor de Mo em 4,6%p, para preservar a resistência à corrosão. Um fator importante para o estudo desta liga foi a adição de 0,07%p (700ppm) de boro, de modo a aumentar a resistência à fluência e estabilizar os contornos de grão desta liga. A atual pesquisa faz parte de um estudo para o desenvolvimento de novas ligas a partir da composição dos aços superferríticos comerciais, com o objetivo de aprimorá-los para que sejam utilizados em equipamentos como trocadores de calor e torres de destilação que operam em condições extremas de temperatura, pressão e em ambientes contendo alta concentração de cloretos, H₂S e CO₂. O efeito do tratamento térmico de solubilização na microestrutura, nas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão da liga modelo contendo 700 ppm de boro foi estudada para temperaturas de solubilização de 1150°C e 1200°C em diferentes tempos de tratamento. Para a seleção das temperaturas de tratamento térmico, foi realizado o estudo termodinâmico utilizando o programa computacional Thermo-Calc®. Foi determinada a temperatura de estabilidade da fase ferrítica e identificadas as possíveis fases precipitadas e a fração em massa de cada uma delas em função da variação da temperatura. Neste intervalo de temperatura encontra-se a matriz ferrítica e é o início da dissolução dos precipitados de boro, a fim de observar o efeito deste precipitado nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão da liga, devido às informações escassas na literatura. A microestrutura da liga foi caracterizada mostrando que o lingote apresenta fase sigma e austenita nucleadas tanto inter quanto intragranular na matriz ferrítica, já o tubo centrifugado apresenta somente a fase sigma na matriz ferrítica. Após os tratamentos térmicos, foi verificada a dissolução dos precipitados encontrados na microestrutura. A liga em estudo apresentou maior resistência mecânica e maior dureza do que as ligas comerciais com composição semelhantes. Após os tratamentos de solubilização houve um aumento da resistência à corrosão e da temperatura crítica de pite da liga em estudo, mostrando que os tratamentos de solubilização realizados foram eficientes para que a liga apresente boas propriedades para a sua aplicação industrial.

Palavra-chave: Aços inoxidáveis superferríticos, boro, propriedades mecânicas, resistência à corrosão.

ABSTRACT

For the present research, a superferritic stainless steel alloy model with 4.4% wt of nickel (Ni) was added to improve its toughness, with a chromium (Cr) content of 25.7% w to maintain phase stability ferritic, keeping the Mo content constant at 4.6% w, to preserve resistance to corrosion. An important factor for the study of this alloy was the addition of 0.07% p (700ppm) of boron, the creep resistance and stabilize the grain boundaries of this alloy. The present research is part of a study for the development of new alloys from the composition of commercial superferrites, with the objective of improving them so that they can be used in equipment such as heat exchangers and distillation towers operating in extreme conditions of temperature, pressure and in environments containing high concentrations of chlorides, H₂S and CO₂. The effect of thermal treatment of solubilization on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the model alloy containing 700 ppm of boron was studied for solubilization temperatures of 1150 ° C and 1200 ° C at different treatment times. For the selection of the heat treatment temperatures, a thermodynamic study was carried out using the Thermo-Calc® software. The stability temperature of the ferritic phase was determined and the possible precipitated phases and the mass fraction of each were determined with the temperature variation. In this temperature range is the ferritic matrix and is the beginning of the dissolution of the boron precipitates, in order to observe the effect of this precipitate on the mechanical properties and corrosion resistance of the alloy, information scarce in the literature. The microstructure of the alloy was characterized by showing that the ingot has a sigma and austenite nucleated both internally and intragranular in the ferritic matrix, whereas the centrifuged tube shows only the sigma phase in the ferritic matrix. After the thermal treatments, it was verified the dissolution of the precipitates found in the microstructure. The alloy under study presented higher mechanical strength and hardness than commercial alloys with similar composition. The alloy under study presented higher mechanical strength and hardness than commercial alloys with similar composition. After the solubilization treatments, there was an increase in the corrosion resistance and the critical pite temperature of the alloy under study, showing that the solubilization treatments performed were efficient for the alloy to present good properties for its industrial application.

Keywords: Superferritic stainless steels, boron, mechanical properties, corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr.	20
Figura 2: Diagrama Fe-B de 0 a 100% Fe.	20
Figura 3: Solubilidade de boro em α e γ	21
Figura 4: Família dos aços inoxidáveis ferríticos.	22
Figura 5: Mapa de fases amostra E2 (9%Cr-7%Mo) LQ a 1000°C com a representação das fases Chi (verde), Mu (azul), Sigma (vermelho) e Ferrita (amarelo).	24
Figura 6: Micrografia de pequena amostra de aço 0,43%C-1,59%Mn-0,0035%B aquecida a 1093°C (2000°F) e temperada em solução de hidróxido de sódio e gelo. Aumento de 500 X. Ataque: Picral-4%.	29
Figura 7: (a) Padrão de difração de elétrons de precipitados ao longo do contorno de grão do aço 0,15%C- 1,04%Mn-0,0004%B; (b) Imagem Bright-Field (BF) do precipitado em aço com 50 ppm de boro e o padrão de difração.	29
Figura 8: Influência do carbono e nitrogênio na tenacidade de ligas Fe-Cr. • - Ligas com baixa resistência ao impacto; Δ - Ligas com alta resistência ao impacto.	33
Figura 9: Curvas de temperatura de transição para duas ligas Fe-Cr com vários tamanhos de grão.	34
Figura 10: 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.	35
Figura 11: Quantidade de fase α' em função do tempo e da temperatura de envelhecimento.	36
Figura 12: Efeito do teor de molibdênio no potencial de pite da liga Fe-15%Cr-13Ni em solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C.	38
Figura 13: Efeito do teor de cromo no potencial de pite da liga Fe-Cr em solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C.	39
Figura 14: Efeito do teor de níquel no potencial de pite da liga Fe-15%Cr em solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C.	40
Figura 15: Representação esquemática da influência dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica.	41
Figura 16: Curvas de polarização potenciodinâmica.	44

Figura 17: Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloretos.	45
Figura 18: Fluxograma da metodologia utilizada com o lingote na parte experimental para elaboração da tese.	47
Figura 19: Fluxograma da metodologia utilizada com o tubo na parte experimental para elaboração da tese.	48
Figura 20: Lingotes fundidos e tubos centrifugados da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro (LSFB).	49
Figura 21: Placa cortada com 10 mm de espessura e amostras com aproximadamente 12 mm ²	51
Figura 22: Tratamento térmico sendo realizado.	51
Figura 23: Microscópio ótico Zeiss® modelo AX10	53
Figura 24: a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de marca Philips modelo XL 30 acoplado com um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS) de marca EDAX; b) MEV e EDS estão sendo realizadas no microscópio eletrônico de varredura modelo Vega XMU (Tecsan USA, Inc.).	54
Figura 25: Difrátômetro de raios-X modelo XPert Pro Philips®	55
Figura 26: Durômetro para medidas de dureza Rockwell	56
Figura 27: Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de tração	56
Figura 28: Máquina universal para ensaios de tração TIME modelo WDW – 300E.	57
Figura 29: Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de impacto Charpy – V.	58
Figura 30: Equipamento para ensaio de impacto Charpy	58
Figura 31: Teste de polarização potenciodinâmica cíclica realizado no LPC	60
Figura 32: Identificação quantitativa das fases Laves (a).	63
Figura 33: Identificação quantitativa do Carboneto (M ₆ C) (a) e das fases Mu (μ) (b), Chi (χ) (c).	63
Figura 34: Identificação quantitativa da matriz ferrítica (a), da fase austenita (γ) (b) e fase sigma (σ) (c).	64
Figura 35: Identificação quantitativa do Carboneto (M ₂₃ C ₆) (a) e da fase M ₂ B (b).	65
Figura 36: Microestrutura do bruto de fusão com boro na condição como recebido (CR). Aumento: 100x	66
Figura 37: Microestrutura do bruto de fusão com adição de boro após o tratamento de solubilização em diferentes condições. a) 1150 °C/ 40 min, b) 1150 °C/ 80	

min, c) 1150 °C/ 120 min, d) 1200 °C/ 40 min, e) 1200 °C/ 80 min e f) 1200 °C/ 120 min. Aumento:100x.....	67
Figura 38: Microestrutura do bruto de fusão com boro na condição como recebido (CR). Aumento:100x	71
Figura 39: Microestrutura do tubo centrifugado com adição de boro após o tratamento de solubilização em diferentes condições. a) 1150 °C/ 40 min, b) 1150 °C/ 80 min, c) 1150 °C/ 120 min, d) 1200 °C/ 40 min, e) 1200 °C/ 80 min e f) 1200 °C/ 120 min. Aumento:100x.....	72
Figura 40: Micrografias obtidas por MEV e análises de EDS do bruto de fusão da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro.	76
Figura 41: Micrografias obtidas por MEV e análises de EDS do tubo centrifugado da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro.	78
Figura 42: Difratomogramas realizados para as amostras do lingote tratado em a) Como Recebido, b)1150 °C e c) 1200 °C.	80
Figura 43: Difratomogramas realizados para as amostras do tubo tratado em a)1150 °C b) 1200 °C.	82
Figura 44: Comparação entre a dureza das amostras do lingote e do tubo solubilizadas em a) 1150 °C e b) 1200 °C em diferentes tempos. Fonte: Própria do autor.	83
Figura 45: Análise de variância da dureza Rockwell C das amostras do lingote (a) e do tubo centrifugado (b) pré e pós solubilização em 1150 °C e 1200 °C em diferentes tempos. Fonte: Própria do autor.....	85
Figura 46: Curvas tensão vs deformação das amostras do tubo solubilizadas em 1150 °C e 1200 °C em diferentes tempos. Fonte: Própria do autor.....	87
Figura 47: Fractografias das amostras pré e pós tratamento térmico de solubilização após ensaio de tração. a) Como Recebida b) 1150 °C/40 min, c) 1150 °C/80 min, d) 1150 °C/120 min, e) 1200 °C/40 min, f) 1200 °C/80 min e g) 1200 °C/120 min. Aumento:500x.	90
Figura 48: Comparação entre a energia absorvida das amostras do tubo solubilizadas em 1150 °C e 1200 °C em diferentes tempos. Fonte: Própria do autor.....	95
Figura 49: Curvas de polarização anódica comparativa entre as amostras do lingote pré e pós tratamento de solubilização em a) 1150 °C e b) 1200 °C em diferentes tempos.....	97

Figura 50: ANOVA realizada para a) potencial de corrosão (E_c) e b) para o potencial de quebra (E_q) das amostras do lingote pré e pós tratamentos de solubilização.	99
Figura 51: Curvas de polarização anódica comparativa entre as amostras do tubo centrifugado pré e pós tratamento de solubilização em a) 1150 °C e b) 1200 °C em diferentes tempos.	100
Figura 52: ANOVA realizada para a) potencial de corrosão (E_c) e b) para o potencial de quebra (E_q) das amostras do tubo centrifugado pré e pós tratamentos de solubilização.	103
Figura 53: Curvas de polarização cíclica das amostras do tubo como recebido (CR) a temperatura ambiente (28°C) na figura (a) e do tubo solubilizado a 1200°C por 120 minutos a 28, 40 e 60 °C na figura (b).	105
Figura 54: Teste eletroquímico de TCP das amostras do tubo como recebido (CR) na figura (a) e do tubo solubilizado a 1200°C por 120 minutos na figura (b).	107
Figura 55: MEV das amostras do tubo como recebido (CR) após o teste eletroquímico de TCP. Fonte: Própria do autor.	109
Figura 56: MEV das amostras do tubo solubilizado a 1200 °C por 120 minutos após o teste eletroquímico de TCP. Fonte: Própria do autor.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais estados da ocorrência de boro em aços.....	27
Tabela 2: Ocorrência de boro nos aços.....	28
Tabela 3: Classificação dos boretos e borocarbonetos.....	30
Tabela 4: Tabela de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos nas condições de recozidos com seus respectivos limites de resistência, limites de escoamento e Alongamento (valores mínimos).....	31
Tabela 5: Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis comerciais (valores mínimos de acordo com a ASTM).....	31
Tabela 6: Efeito dos elementos de liga na resistência a corrosão nos aços inoxidáveis..	37
Tabela 7: Composição química de aços inoxidáveis superferríticos comerciais.....	42
Tabela 8: Composição química da liga modelo de aço inoxidável superferrítico (% em massa).	49
Tabela 9: Fases encontradas no diagrama de equilíbrio do pseudo-binário Fe- Cr da liga experimental.....	62
Tabela 10: Composição química das amostras do bruto de fusão (lingote) e do tubo centrifugado obtidas por fluorescência de raios X.....	65
Tabela 11: Tamanho de grão das amostras do lingote pré e pós tratamento de solubilização da liga experimental.....	70
Tabela 12: Tamanho de grão das amostras do lingote pré e pós tratamento de solubilização da liga experimental.....	75
Tabela 13: Valores do limite de resistência a tração das amostras do tubo pré e pós tratamento de solubilização. Fonte: Própria do autor	87
Tabela 14: Valores do limite de escoamento a 0,2% das amostras do tubo pré e pós tratamento de solubilização. Fonte: Própria do autor.	88
Tabela 15: Valores da deformação percentual das amostras do tubo pré e pós tratamento de solubilização. Fonte: Própria do autor.	89
Tabela 16: Valores de energia absorvida pelas amostras do tubo pré e pós tratamento de solubilização. Fonte: Própria do autor.	95
Tabela 17: Média e desvio-padrão dos valores de E_c e E_q das amostras do lingote pré e pós tratamento de solubilização.....	98

Tabela 18: Média e desvio-padrão dos valores de E_c e E_q das amostras do tubo centrifugado pré e pós tratamento de solubilização.....	101
Tabela 19: Valores da temperatura crítica de pite da amostra do tubo solubilizada a 1200°C por 120 min, em diferentes valores de tensão.	109

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.2	Motivação	16
2	OBJETIVOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	19
3.1	Diagrama de fases	19
3.2	Aços inoxidáveis ferríticos	21
3.2.1	<i>Aços inoxidáveis superferríticos</i>	25
3.2.2	<i>Aços ao boro</i>	26
3.3	Propriedades mecânicas	30
3.4	Resistência à corrosão	36
3.4.1	<i>Corrosão por pite</i>	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	Materiais	48
4.2	Simulação Termodinâmica	49
4.3	Tratamentos Térmicos	50
4.4	Caracterização Microestrutural.....	51
4.4.1	<i>Fluorescência de Raios X</i>	52
4.4.2	<i>Microscopia Ótica</i>	52
4.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	53
4.4.3	<i>Difração de Raios-X</i>	54
4.5	Testes Mecânicos	55
4.5.1	<i>Medidas de dureza Rockwell C</i>	55
4.5.2	<i>Ensaio de Tração</i>	56
4.5.3	<i>Ensaio de impacto Charpy</i>	57
4.6	Ensaio Eletroquímicos de Corrosão	58
4.6.1	<i>Polarização Potenciodinâmica</i>	59
4.6.2	<i>Ensaio eletroquímico de temperatura crítica de pitting (ASTM G150)</i>	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62

5.1	Simulação termodinâmica.....	62
5.2	Caracterização Microestrutural.....	65
5.2.1	<i>Fluorescência de Raios X.....</i>	65
5.2.2	<i>Microscopia óptica.....</i>	66
5.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	75
5.2.3	<i>Difração de raios-X.....</i>	80
5.3	Dureza Rockwell C.....	83
5.4	Ensaio de Tração.....	86
5.5	Ensaio de Charpy.....	94
5.6	Polarização Eletroquímica.....	96
5.7	Determinação da temperatura crítica de pite.....	106
6	CONCLUSÃO.....	111
7	TRABALHOS FUTUROS.....	113
	REFERÊNCIAS.....	114

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são ligas metálicas baseadas nos sistemas ferro-cromo e ferro-cromo-níquel, que podem conter adições controladas de outros elementos de liga tais como molibdênio, manganês, silício, cobre, titânio, nióbio, vanádio e nitrogênio, que alteram as suas microestruturas e propriedades. De acordo com a sua microestrutura, os aços inoxidáveis podem ser classificados como austeníticos, ferríticos, duplex (ferríticos-austeníticos), martensíticos e endurecíveis por precipitação.

Os aços inoxidáveis ferríticos são largamente utilizados na indústria, principalmente em ambientes com presença de íons cloretos, tais como: indústria química, petroquímica, geração de energia, bombas, implantes e instrumentos cirúrgicos em geral, além de uma infinidade de outros produtos de uso doméstico e comercial. Estes aços possuem boas propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão (SMITH, 1993) por conter elementos como Cr, Mo e N que são conhecidos por promoverem resistência à corrosão por pites na presença de íons cloretos (JANIKOWSKI e BLESSMAN, 2008) (NEGREIROS *et al.*, 2008).

O aumento do desempenho dos aços inoxidáveis ferríticos é conseguido com teores de Cr acima de 12% e adições de Mo que melhoram a resistência à corrosão em diversos meios. Alguns trabalhos afirmam que o aumento do teor de Mo na composição dos aços pode torná-los uma alternativa em aplicações onde compostos naftênicos oriundos de petróleo pesado estejam presentes (BAPTISTA *et al.*, 2003) (GALLO e EDMONDSON, 2008) (NEGREIROS *et al.*, 2008) (VASCONCELOS *et al.*, 2009). Porém, a adição do Mo em teores acima de 5%, provoca uma maior precipitação de fases intermetálicas, tais como fase sigma (σ), fase chi (χ), fase Mu (μ), nitretos como $\text{Fe}_5\text{Mo}_{13}\text{N}_4$, carbonetos do tipo $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ ou carbonitretos de Nb e Ti como Nb (C, N) e Ti (C, N). A presença destas fases pode ter como consequências 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).

Buscando novas alternativas de elementos de liga que promovam o aumento da resistência mecânica e da resistência a corrosão dos materiais aplicados em ambientes que possuem condições extremas de temperatura, pressão e meios corrosivos, será estudado ao longo desta pesquisa o efeito da adição de 0,07% de boro em uma liga experimental contendo 25,7% Cr, 4,6% Mo, 4,4% Ni. A liga modelo será submetida a

diversas condições de tratamento térmico para a análise de sua microestrutura. O efeito do boro na microestrutura será relacionado com as possíveis alterações das propriedades mecânicas e de resistência a corrosão que serão estudadas. Tal estudo é de suprema importância, pois tais efeitos são escassos na literatura. O estudo da composição foi previamente realizado com o emprego da termodinâmica computacional utilizando o programa Thermo-Calc® para a construção do diagrama de fases, análise das fases em equilíbrio e da temperatura na precipitação das fases.

1.2 Motivação

Na indústria do petróleo e gás há inúmeras etapas para o processamento do petróleo bruto. Durante o processo de refino, quanto mais pesado for o petróleo, maiores temperaturas serão utilizadas para a sua destilação, o que provocará uma maior corrosão das tubulações, trocadores de calor, de outros equipamentos e partes estruturais.

Procurando diminuir a ocorrência destes problemas, a busca por novos materiais que tenham um melhor desempenho em ambientes muito agressivos em relação a corrosão, alta temperatura e alta pressão é um constante desafio e têm motivado estudos mais aprofundados na aplicação de elementos de liga para a fabricação de equipamentos utilizados na indústria do petróleo e gás.

O estudo do efeito da adição do elemento boro na composição do aço inoxidável superferrítico através da observação, comparação da sua microestrutura, buscando correlações com a resistência mecânica e a resistência à corrosão com o aço superferrítico comercial, é de fato, algo que irá contribuir grandemente nas pesquisas científicas e será também de grande importância para a indústria, pois, na literatura resultados que abordem tal efeito são extremamente escassos.

A presente pesquisa é motivada também pela crescente busca de novas composições para os aços inoxidáveis superferríticos e em suas aplicações na indústria, devido a sua estrutura ferrítica com alto teor de Cr e Mo resultar em uma liga com maior resistência à corrosão do que os aços austeníticos ou duplex e com resistência mecânica próxima a de titânio não ligado (STEIGERWALD *et al.*, 1978).

Os aços superferríticos são aplicáveis em quase todas as condições envolvendo água, eles foram desenvolvidos para serem utilizados em meios contendo cloreto, particularmente tubos condensadores resfriados pela água do mar e mostram uma resistência excepcional a corrosão sob tensão nestes ambientes. Em trocadores de calor

para a indústria química, a resistência à corrosão generalizada é tão importante quanto a resistência a corrosão em água do mar, desde que o metal seja exposto a dois ambientes corrosivos (interna e externamente).

O aço inoxidável superferrítico tem mostrado ótima resistência à corrosão em diversos meios químicos e petroquímicos, buscando ainda melhores resultados foi fabricada uma liga com a adição do boro em sua composição. O conhecimento mais aprofundado sobre as propriedades mecânicas e metalúrgicas, bem como à resistência à corrosão da liga modelo utilizada no presente estudo é de suprema importância.

Desta forma, este trabalho pretende apresentar tais informações que contribuirão tanto para o possível projeto de novos equipamentos, quanto para a manutenção de equipamentos já degradados, contribuindo assim para o aumento da vida útil do equipamento e assim também aumentando sua disponibilidade para o serviço com uma maior segurança operacional, resultando principalmente na redução de custos, aumento na confiabilidade da planta e da preservação do meio ambiente.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa é investigar a influência do tratamento de solubilização nas características microestruturais de uma liga modelo superferrítica com adição de boro e estabelecer relações com efeitos nas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão.

Os objetivos específicos são:

- ✓ Simular o comportamento termodinâmico da liga modelo de aço inoxidável superferrítico, por meio do programa computacional (Thermo-Calc®) para previsão das fases presentes;
- ✓ Caracterizar a microestrutura do material sem tratamento inicial;
- ✓ Aplicar os tratamentos térmicos nas diferentes temperaturas e tempos para analisar a microestrutura após os tratamentos;
- ✓ Avaliar o efeito dos tratamentos térmicos sobre a resistência mecânica, tenacidade ao impacto e dureza;
- ✓ Avaliar o efeito dos tratamentos térmicos sobre a resistência a corrosão localizada dos materiais através da polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl em temperatura ambiente e em $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ✓ Determinar a temperatura crítica de pite da liga modelo na condição como recebida e na melhor condição de solubilização.

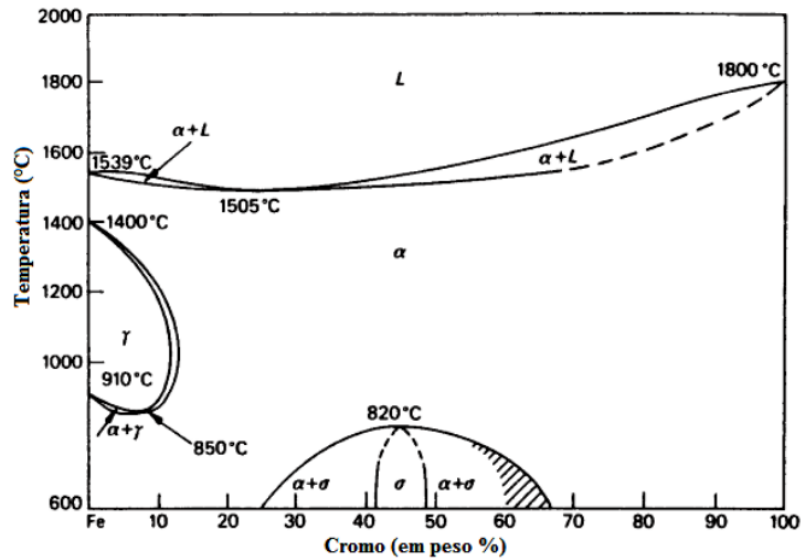
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Diagrama de fases

A utilização de diagramas de equilíbrio visa prever as microestruturas resultantes das transformações de fase que o material está sujeito em função da temperatura e da composição química (PADILHA e GUEDES, 2004). Como os aços inoxidáveis fazem parte do sistema Fe-Cr, com suas devidas variações de acordo com a sua classificação (austenítico, ferrítico, martensítico, duplex (austeno-ferrítico) e endurecíveis por precipitação), um fator importante a ser considerado na análise dos diagramas de equilíbrio é o efeito do cromo em sua composição. Dessa forma, por ser um elemento ferritizante, o aumento de cromo tende a diminuir o campo austenítico (γ) em altas temperaturas, estabilizando totalmente a ferrita para teores superiores a 13% no sistema Fe-Cr, como pode ser observado na Figura 1 (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 2006).

Ligas Fe-Cr contendo entre 10 e 30% de Cromo (Cr) que possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC, ferro- α), podendo ainda conter adições de elementos como Molibdênio (Mo), Titânio (Ti), Nióbio (Nb), Níquel (Ni), Alumínio (Al) entre outros, são conhecidos como aços inoxidáveis ferríticos (LLEWELLYN e HUDD, 1998) (SMITH, 1993). Esses aços foram desenvolvidos no período de 1911 a 1914 por dois americanos Frederick M. Becket e Christian Dantsizen (FOSSEN, 1963).

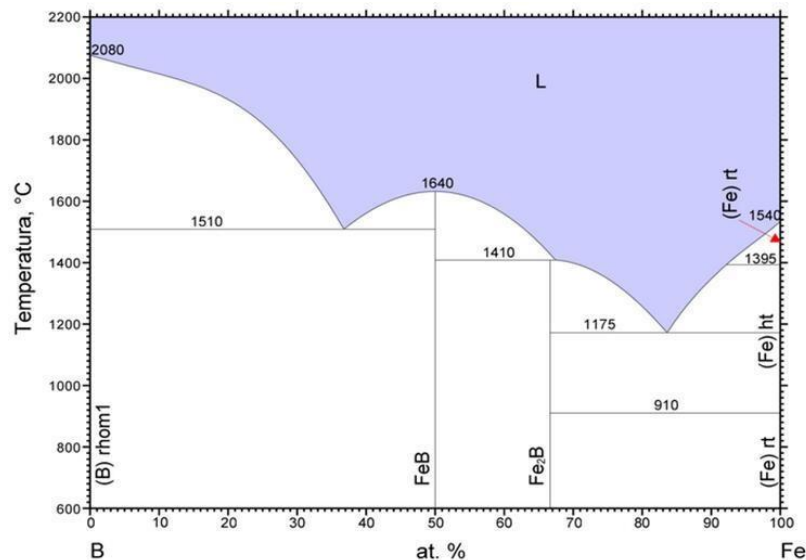
Figura 1: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr.



Fonte: (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 2006).

O diagrama de fases do sistema Fe-B, é mostrado na Figura 2, nele pode-se observar os componentes existentes em equilíbrio para toda a faixa de composição de Fe de 0% a 100%.

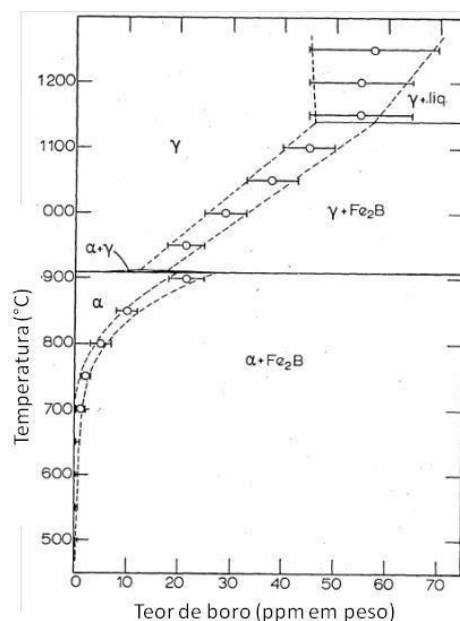
Figura 2: Diagrama Fe-B de 0 a 100% Fe.



Fonte: (HALLMANS, WOLLANTS, ROOS, 1998).

Nos aços comerciais, o teor de boro contido é muito pequeno, logo, uma ampliação do lado rico em Fe se faz necessária, visando as reações que podem ocorrer próximo de 100% de ferro, como mostrado na Figura 3.

Figura 3: Solubilidade de boro em α e γ .



Fonte: (BROWN, GARNISH, HONEYCOMBE, 1974).

Para o campo rico em Fe, o diagrama de fases ampliado da Figura 2 mostra as curvas *Solvus* (ou limites de solubilidade) para as fases γ e α . Com o auxílio do diagrama de fases e das ampliações do sistema binário Fe-B, observa-se que a solubilidade do boro nas fases α ou γ é baixa, o que explica a alta propensão do boro segregar-se nas interfaces α/γ e contornos de grãos, sua tendência de formar partículas (se combinando com outros elementos) e sua forte interação com imperfeições da rede cristalina. (DJAHAZI, 1989; HE, CHU, JONAS, 1989; GOLDSCHMIDT, 1971; POLANSCHÜTZ, 1985).

Porém é importante salientar que o diagrama de fases é modificado com a adição de outros elementos de liga ao sistema.

3.2 Aços inoxidáveis ferríticos

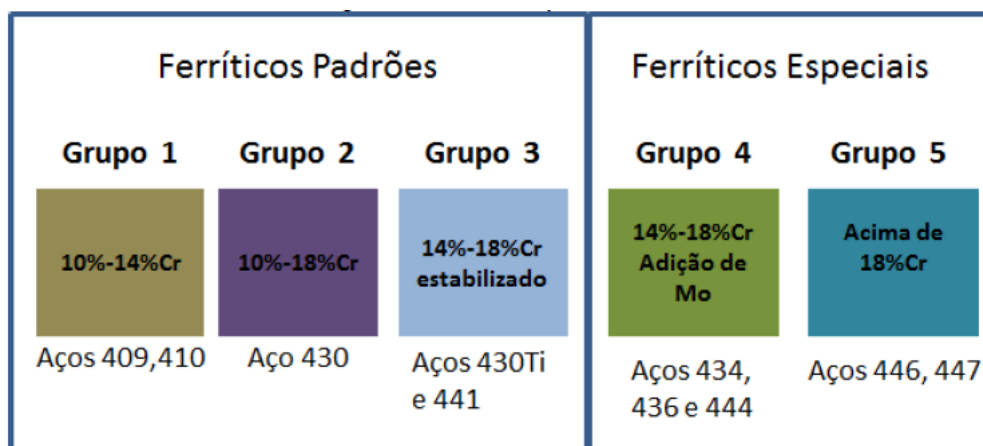
Os aços inoxidáveis ferríticos pertencem ao sistema Fe-Cr e tem recebido atenção considerável devido sua excelente resistência à corrosão sob tensão e ao seu custo inferior quando comparado aos aços inoxidáveis austeníticos (HUNTER et al, 1979). Possuem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), tendo ferrita como fase metalúrgica predominante e podendo conter ainda martensita (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Além do baixo custo, possuem ainda alta condutividade térmica, baixa expansão linear, melhor resistência à corrosão sob tensão em ambientes contendo cloreto e corrosão e oxidação atmosférica que os aços inoxidáveis austeníticos (SHAN et al, 2011).

A estrutura ferrítica exhibe uma transição dúctil-frágil, que ocorre a uma temperatura denominada temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF), que por sua vez é influenciada pelo teor de cromo dissolvido na matriz. (GUIMARÃES, 2011 apud PICKERING, 1976; DIETER, 1981; PROTIVA e SAFEK, 1989). A TTDF ocorre porque os valores de resistência ao impacto sofrem influência da temperatura, diferentemente dos aços inoxidáveis austeníticos, que possuem estrutura CFC (DEMO, 1977). Os fatores que influenciam a TTDF nestes aços são o tamanho do grão, a presença de carbono e nitrogênio intersticiais e a presença de fases secundárias (TABAN et al, 2009 apud KRAUS, 1989).

Os ferríticos podem ser classificados em cinco grupos de acordo com sua composição química – três famílias de classes padrões e duas de classes especiais, apresentados Figura 4.

Figura 4: Família dos aços inoxidáveis ferríticos.



Fonte:(CHARLES *et al.*, 2013).

Os aços dos grupos 1 e 2 possuem teor de Cr, responsável por estabilizar a fase ferrítica, menor que 18%. A microestrutura é uma mistura de ferrita e carboneto. Os teores de intersticiais devem ser controlados para evitar a estabilização de austenita, que pode ocorrer quando essas ligas são tratadas termicamente acima de 900°C e com o resfriamento rápido transforma-se em martensita (SMITH, 1993). Possuem

microestrutura potencialmente frágil quando soldadas devido ao efeito da formação de grãos grosseiros na ZAC (Zona Afetada pelo Calor) e precipitação de carbonetos nos contornos de grão (COSTA E SILVA e MEI, 2010).

As ligas do grupo 3 (441, 430Ti) possuem adição de elementos estabilizadores como Ti, Nb, Zircônio (Zr) que formam carbonetos e nitretos altamente estáveis deixando a matriz ferrítica com baixo teor de carbono (C) e nitrogênio (N) (CHARLES *et al.*, 2013). Como resultado a microestrutura ferrítica torna-se estável em todas as temperaturas. Esse grupo comparado aos anteriores apresenta melhor usinabilidade, resistência à corrosão por pites, resistência à fluência, soldabilidade e resistência à corrosão intergranular (SMITH, 1993).

Adicionando-se Mo acima de 0,5% aos aços do grupo 4 promove-se uma resistência extra à corrosão. Nesse grupo estão incluídos os aços 434, 436 e 444. O aumento de elementos formadores de ferrita (Mo) torna essa fase estável em todas as temperaturas e muitos desses aços são estabilizados por adição de Ti e ou Nb. (CHARLES *et al.*, 2013). Esse grupo é mais sensível à precipitação de fases intermetálicas sigma (σ), Chi (χ) e Laves, quando aquecidos a altas temperaturas (HSIEH e WU, 2012) (XU *et al.*, 2007). O aço 444 possui resistência à corrosão similar ao aço austenítico 316.

O Grupo 5, considerado classe especial, estão aços com elevados teores de Cr e Mo conhecidos como superferríticos. Possuem baixos percentuais em massa de C e N, podem ser estabilizados com adição de Ti e ou Nb. O Ni pode ser adicionado para melhorar a tenacidade (CHARLES *et al.*, 2013). Esses aços são empregados em ambientes extremamente corrosivos. Ainda nesse grupo, estão sendo desenvolvidos aços sem Mo e Ni, estabilizados com Ti, Nb e Cobre (Cu).

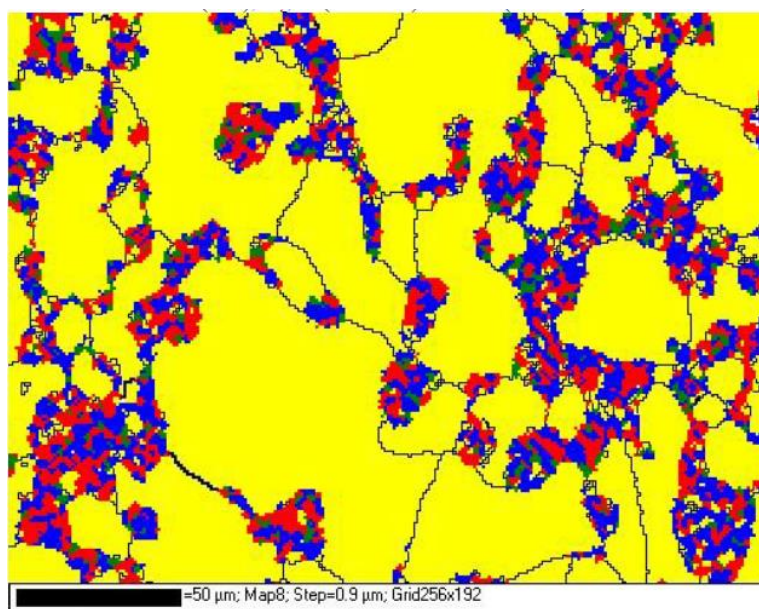
São aproximadamente 13 anos de pesquisas em aços inoxidáveis ferríticos, nos quais os grupos de pesquisa da Universidade Federal do Ceará têm estudado vários parâmetros relacionados à metalurgia física desses aços, tais como, caracterização microestrutural, propriedades mecânicas, soldabilidade, precipitação de fases, conformação plástica, textura cristalográfica e resistência à corrosão. Baseados nos resultados obtidos para aços inoxidáveis ferríticos comerciais foi proposto o desenvolvimento de novas ligas de aço inoxidáveis ferríticos caracterizados principalmente pelo aumento do teor de Mo, superior ao aplicado comercialmente.

MOURA em 2010, verificou a precipitação de fases intermetálicas (Chi, Mu e Sigma) em ligas experimentais de aços ferríticos que foram identificadas através dos diagramas de fases construídos no Thermo-Calc® e confirmada com análise de EBSD

das amostras FeCrMo laminadas a quente. Constatou-se que aumento do teor de Cr favorece a precipitação de fase Chi e Sigma, enquanto reduz a quantidade de fase Mu. E que para maiores teores de Mo o percentual de fases Chi e Mu aumenta, enquanto a fase sigma praticamente não se altera.

A Figura 5 foi utilizada para uma avaliação mais detalhada sobre a precipitação das fases secundárias Chi, Mu e Sigma, representadas respectivamente pelas cores verde, azul e vermelho para a liga experimental E2 (9%Cr-7%Mo) laminada a quente (MOURA, 2010).

Figura 5: Mapa de fases amostra E2 (9%Cr-7%Mo) LQ a 1000°C com a representação das fases Chi (verde), Mu (azul), Sigma (vermelho) e Ferrita (amarelo).



Fonte: (MOURA, 2010).

Como resultado dessa investigação confirmou-se que a cinética de formação das fases intermetálicas está relacionada à temperatura e ao tempo de exposição a essa temperatura. E que o desenvolvimento do grão da matriz ferrítica (fase primária) é impedido pela presença das fases intermetálicas. O tratamento térmico de solubilização foi aplicado para dissolver as fases deletérias responsáveis por aumentar dureza, reduzir a tenacidade e a resistência à corrosão. No entanto, as amostras solubilizadas apresentaram aumento do tamanho de grão além do desejado para tempo de 10 minutos à 1060°C para liga (9Cr5Mo) (MOURA, 2010).

Com foco no aperfeiçoamento de aços inoxidáveis ferríticos, a nova proposta visa melhorar a tenacidade sem reduzir a resistência à corrosão e controlar o tamanho de grão com a introdução do elemento estabilizador boro.

3.2.1 Aços inoxidáveis superferríticos

Os aços inoxidáveis superferríticos foram desenvolvidos em meados de 1970 como alternativas de baixo custo para as ligas de titânio e superligas de níquel–molibdênio para aplicação em ambiente salobro e água do mar. Essas ligas têm estrutura ferrítica com alto teor de cromo e molibdênio. O resultado é um material com maior resistência à corrosão que os aços inoxidáveis austeníticos ou dúplex, e aproximadamente a mesma resistência que o titânio não ligado. Portanto, eles 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 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 vácuo-oxigênio descarbonetação (*VOD–Vacuum-Oxygen Descarburization*) e a argônio-oxigênio descarbonetação (*AOD – Argon – Oxygen Descarburization*) (KOVAK, 2011).

Os aços inoxidáveis superferríticos foram inicialmente desenvolvidos para meios contendo cloretos, particularmente tubos condensadores resfriados pela água do mar. Graus de aços 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 a resistência à corrosão em água do mar, desde que o metal seja exposto a dois ambientes corrosivos (ANDRADE, 2006).

Combinando o alto teor de cromo com adição de molibdênio e baixo teor de carbono é possível a adição de níquel, sem que ocorra a desestabilização da ferrita. O principal efeito do níquel é o de melhorar a tenacidade, embora ele também desempenhe papel positivo na resistência à corrosão em condições redutoras e melhore a resistência à corrosão por pites e em frestas (BRIANT).

Os aços inoxidáveis ferríticos, especialmente os superferríticos, são selecionados para numerosas aplicações principalmente devido a sua resistência à corrosão. Eles têm excelente resistência à corrosão generalizada, a corrosão por pite, à corrosão em frestas ("crevice corrosion") e à corrosão sobtensão em meios contendo íons cloreto. Suas maiores aplicações ocorrem nas indústrias químicas, petroquímica, papel e celulose e em instalações de dessalinização (PIMENTA et al., 2001).

3.2.2 Aços ao boro

Nas indústrias há um crescente incentivo a pesquisa relacionada a utilização de elementos químicos com baixo custo, dentre eles o boro que é utilizado para aumentar a temperabilidade dos aços. Devido à essa aplicação, tal elemento é considerado um elemento de liga potencial desde meados de 1907. Desde então, a adição de boro tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento de aços tratados termicamente. (DJHAZI, 1989; TAYLOR, 1992; MUN, SHIN, KOO, 2011).

A escassez e o alto custo de muitos dos elementos convencionais (como níquel, cromo e molibdênio) utilizados para o aumento de temperabilidade, criaram um incentivo adicional para o uso de boro como uma alternativa para materiais estratégicos (DJHAZI, 1989).

Aços com baixo ou médio teor de carbono e com adições de boro, aços ao boro temperados e revenidos têm sido utilizados para diferentes aplicações, como indústria automotiva, de construção, de petróleo, de agricultura, de transportes e na fabricação de plataformas marítimas e tubulações (SUSKI, OLIVEIRA, 2013; LOPEZ-CHIPRES, 2007.).

Depois de vários estudos, foi reconhecido que a adição de pequenas quantidades de boro era suficiente para produzir um efeito significativo nas propriedades destes aços, combinando boa dureza e ductilidade com aumento de propriedades mecânicas quando submetida a tratamentos térmicos. (DJHAZI, 1989; GARLIPP, CILENSE, NOVAES GOMES, 2011).

O boro é um elemento extremamente reativo, reage com oxigênio, formando óxido de boro (B_2O_3) e com nitrogênio, formando nitreto de boro (BN). Esta fração de boro é denominada boro insolúvel ou boro ineficiente. (MAVROPOULOS, 1986).

A primeira dificuldade encontrada na produção de aços ao boro que requerem boa temperabilidade é o fato de ser necessário o controle para assegurar a concentração de boro solúvel no produto final. Em virtude disso, é realizada algumas práticas de aciaria, para prevenir a perda de efetividade do boro pela formação de B_2O_3 , a adição de boro é realizada depois da adição dos desoxidantes (usualmente manganês, silício e alumínio) e utilizando procedimentos de panela e/ou molde para evitar reoxidação durante o vazamento do aço. Já a perda de efetividade do boro pela formação de BN é prevenida através da combinação de nitrogênio com fortes

formadores de nitretos (Ti e Zr, por exemplo). (MAVROPOULOS, 1986) Como o nitreto de titânio é mais estável que o nitreto de boro, a formação de TiN é favorável, comprovando a eficiência da adição de titânio na proteção do boro da associação com nitrogênio.

A adição de boro nos aços promove a formação de diferentes compostos que serão resultantes da solubilidade de boro nos carbonetos existentes em aços comuns (formando borocarbonetos) ou da formação de boretos, nitretos ou óxidos. Como a quantidade que é adicionada de boro em aços comerciais é pequena, há a formação de outros compostos em menor quantidade do quando comparado aos borocarbonetos.

A Tabela 1 e a Tabela 2 mostram as principais formas de ocorrência das fases contendo boro em aços e os respectivos aspectos da mesma em três corridas hipotéticas (com e sem elementos de proteção), respectivamente. De uma maneira geral, o teor de boro solúvel corresponde a quantidade de boro como soluto na matriz (livre ou dissolvido), na forma de borocarbonetos do tipo $M_{23}(B,C)_6$ ou $Fe_3(B,C)$, descritos na Tabela 2. O boro insolúvel corresponde ao teor de boro na forma de nitreto de boro, óxidos e algumas inclusões não metálicas (CASARIN, 1996).

Tabela 1: Principais estados da ocorrência de boro em aços.

Denominação	Descrição
Livre ou dissolvido	Boro atômico na rede cristalina do ferro ou aprisionado nas interfaces e/ou contornos de grão
Óxido	Na forma de Fe_3BO_6
Nitreto	Na forma BN
Borocarboneto	$M_3(B,C)$ ou $M_{23}(B,C)_6$, com M=Fe, Cr, Ti, Mn

Fonte: (CASARIN, 1996).

Tabela 2: Ocorrência de boro nos aços

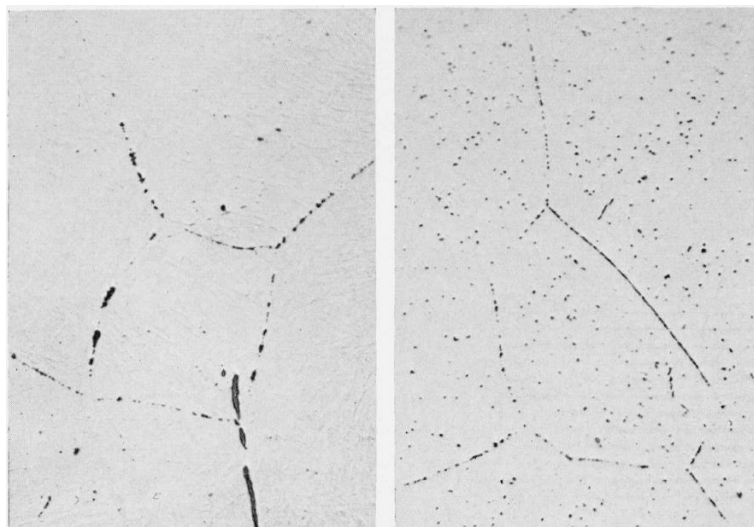
Composição	0,003% B		0,003% B, 0,04% Al		0,003% B, 0,04% Al, 0,04% Ti	
Condição do aço após solidificação	Solução sólida		Solução sólida		TiN + Solução Sólida	
Taxa de resfriamento	Baixa	Alta	Baixa	Alta	Baixa	Alta
Precipitação de: TiN AlN BN	-	-	-	-	Alta	Baixa
	-	-	Alta	Baixa	Baixa	Alta
	Alta	Baixa	Média	Ligeiramente alto	Mínima	Mínima
Boro remanescente em solução, %	Baixo <0,0005	Mais alto (0,0005 - 0,0010)	Médio (0,0006)	Levemente alto (0,0010)	Alto (0,0030)	Alto 0,0030
Efeito do aquecimento do recozimento	Não há mudança	Diminuição do boro solúvel	Não há mudanças	Diminuição do boro solúvel	Não há mudanças	Não há mudança

Fonte: (GRANGE, 1957).

Os borocarbonetos de ferro cuja estrutura é $Fe_{23}(B,C)_6$, atuam diretamente no aumento da temperabilidade, possuem estrutura cristalina semelhante aos compostos $M_{23}C_6$, existentes no sistema Fe-Cr-C (KUO, 1985). Tais precipitados foram citados pela primeira vez em 1954, e são encontrados predominantes nos aços ao boro, são compostos complexos que possuem estrutura CFC com parâmetro de rede aproximadamente igual a 10,6 Å. A precipitação do borocarboneto $M_{23}(B,C)_6$ é a principal característica microestrutural em aços baixa-liga com adição de boro (CASARIN, 1996; CARROLL, 1954; MAITREPIERRE, ROFES-VERNIS, THIVELLIER, 1979). A nucleação destes precipitados ocorre preferencialmente em discordâncias e em interfaces incoerentes (contorno de grão austenítico).

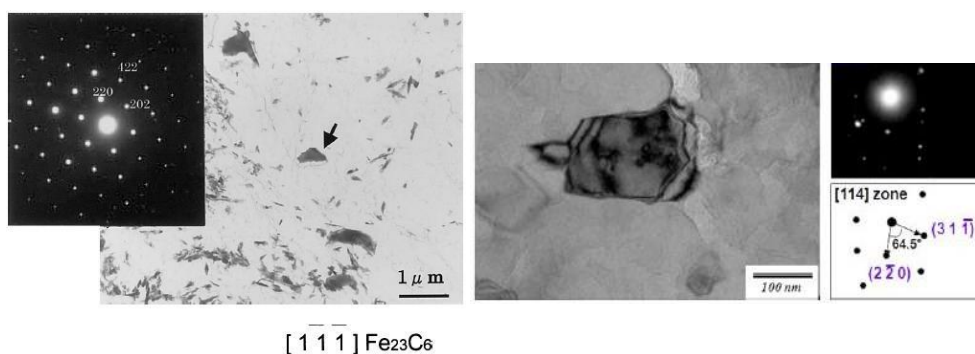
A precipitação de borocarbonetos $M_{23}(B,C)_6$ em contornos de grão já foi observada tanto em microscopia óptica quanto em microscopia de transmissão, como mostrado nas Figura 6 e Figura 7 respectivamente.

Figura 6: Micrografia de pequena amostra de aço 0,43%C-1,59%Mn-0,0035%B aquecida a 1093°C (2000°F) e temperada em solução de hidróxido de sódio e gelo. Aumento de 500 X. Ataque: Picral-4%.



Fonte: (DIGGES, IRISH, CARWILE, 1948).

Figura 7: (a) Padrão de difração de elétrons de precipitados ao longo do contorno de grão do aço 0,15%C-1,04%Mn-0,0004%B; (b) Imagem Bright-Field (BF) do precipitado em aço com 50 ppm de boro e o padrão de difração.



$[111] \text{Fe}_{23}\text{C}_6$

Fonte: (ASAHI, 2002; SEOL, 2011).

A presença de boro afeta de várias maneiras a precipitação dos compostos M_{23}C_6 . A quantidade dos precipitados $\text{M}_{23}(\text{B,C})_6$ aumenta com o aumento do teor de boro no aço. Outros autores atribuíram o efeito de refino destes precipitados à adição de boro em aços temperados e revenidos, reportando que os precipitados nos contornos de grão do aço inoxidável 316 com adição de boro são mais finos quando comparados ao aço sem adição de boro. Este efeito ocorre porque a adição de boro diminui a cinética de coalescimento dos precipitados M_{23}C_6 (ABE, 2013; DJAHAZI, 1989).

A Tabela 3 mostra os possíveis elementos presentes e as estruturas dos

principais precipitados detectados em aços contendo boro.

Tabela 3: Classificação dos boretos e borocarbonetos.

Boreto e estrutura	Composição					
	Fe	Mn	Ti	Mo	Nb	V
M ₄ B ortorrômbico	Fe ₂₃ (B,C) ₆	Mn ₄ B	-	-	-	-
M ₃ B ortorrômbico	Fe ₃ (B,C)	-	-	-	-	-
M ₂ B tetragonal	Fe ₂ B	Mn ₂ B	Ti ₂ B	Mo ₂ B	-	-
M ₃ B ₂ tetragonal	Fe ₃ B ₂	-	-	Mo ₃ B ₂	Nb ₃ B ₂	V ₃ B ₂
MB ortorrômbico	FeB	MnB	TiB	MoB	NbB	VB

Fonte: adaptado de(D JAHAZI, 1989).

3.3 Propriedades mecânicas

Estudos sugerem que a degradação das propriedades mecânicas não está estritamente relacionada ao crescimento de grão, tendo como contribuição também, a precipitação intergranular proveniente de um resfriamento rápido (LIPPOLD e KOTECKI, 2005 apud THOMAS e ROBINSON, 1978; BINDER e SPENDELOW, 1951). Os precipitados que provavelmente contribuem para ocorrência de tal efeito são nitretos ou carbonitretos ricos em Cr (LIPPOLD e KOTECKI, 2005 apud THOMAS e ROBINSON, 1978; BINDER e SPENDELOW, 1951). Estruturas totalmente ferríticas tem sua tenacidade e ductilidade afetadas quando ocorrem precipitações com elementos intersticiais, como carbono e nitrogênio e crescimento de grão simultaneamente (LIPPOLD e KOTECKI, 2005 apud THOMAS e ROBINSON, 1978; BINDER e SPENDELOW, 1951).

Como o nitrogênio e o carbono possuem baixa solubilidade na fase ferrítica, o aparecimento de precipitados fica favorecido nos aços inoxidáveis ferríticos (SELLO et al, 2010). Uma das formas de evitar ou minimizar o surgimento de precipitados na estrutura consiste em estabilizar esses aços adicionando à sua estrutura nióbio ou titânio, que por sua vez irão se combinar ao carbono e ao nitrogênio para que não haja a formação de carbonetos de cromo (GORDON et al, 1996).

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam os valores mais baixos dos limites de resistência à tração como podem ser observados na Tabela 4, porém os limites de escoamento semelhantes ou superiores, quando comparado com os aços austeníticos.

Tabela 4: 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 5 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 5: 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).

Em uma comparação com ligas de cobre o aço inoxidável superferrítico (S44660) possui alto módulo de elasticidade (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 à corrosão localizada dos aços inoxidáveis austeníticos 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).

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 (SEDRICKS, 1996).

Muitos fatores podem afetar a TTDF, 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 (SEDRICKS, 1996).

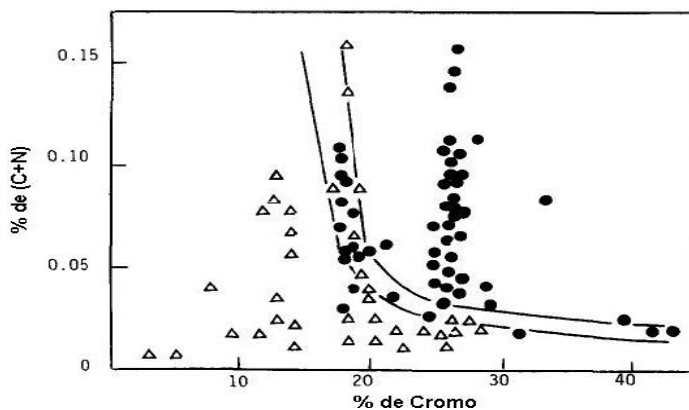
A temperatura de transição do material e a tenacidade podem ser influenciadas por vários fatores, tais como:

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

Paradoxalmente, como pode-se observar na Figura 8, 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 8: Influência do carbono e nitrogênio na tenacidade de ligas Fe-Cr. • - Ligas com baixa resistência ao impacto; Δ - Ligas com alta resistência ao impacto.

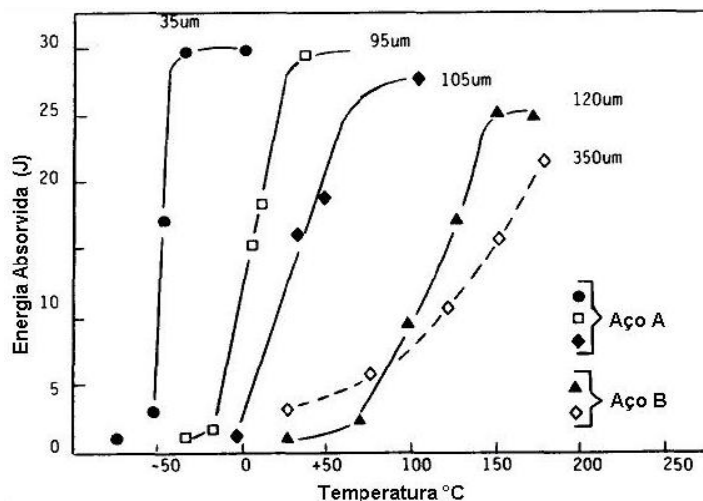


Fonte: (VAN ZWIETEN & BULLOCH, 1993).

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 9, foi observado que a temperatura de transição aumenta com o aumento do tamanho de grão (SEMCHYSHEN *et al.*, 1972).

Figura 9: Curvas de temperatura de transição para duas ligas Fe-Cr com vários tamanhos de grão



Fonte: (VAN ZWIETEN & BULLOCH, 1993).

Com menor tamanho de grãos a ductilidade do aço aumenta e valores mais baixos desta temperatura são obtidos. 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, o efeito fragilizante das ligas Fe-Cr pode ser controlado. Estes elementos têm 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).

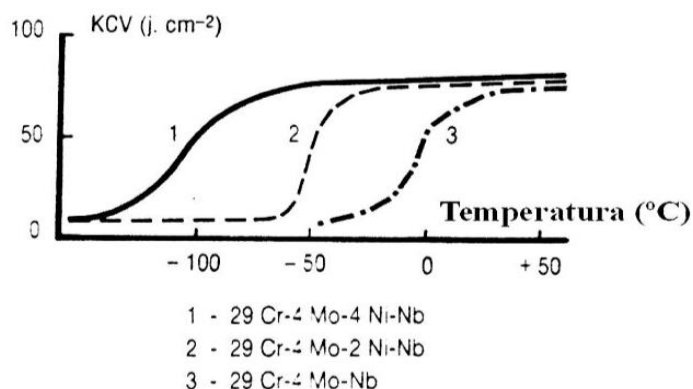
A adição de boro nos teores de 10 a 80 ppm tem como efeito a melhora da resposta em fluência e em trabalhos a quente. Entretanto, valores superiores aos deste intervalo provocam redução do ponto de fusão do eutético, no qual irá causar fragilização à quente durante deformação a quente e soldagem (PADILHA 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 carbonitreto de titânio e de nióbio são menos prejudiciais à tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos do que os carbonitreto 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).

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 10. 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 10: 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.



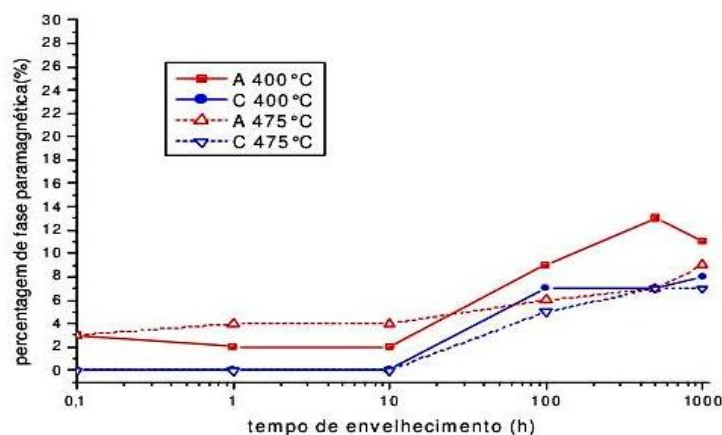
Fonte: (BAVAY, J.C., 1993).

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 11, 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 11: Quantidade de fase α' em função do tempo e da temperatura de envelhecimento.



Fonte: (REIS, 2007).

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 o 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).

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).

3.4 Resistência à corrosão

Os aços inoxidáveis ferríticos têm como principais propriedades a excelente resistência à corrosão sob tensão, boa resistência à corrosão por pites e corrosão em ambientes contendo cloreto (LAKSHMINARAYANAN *et al*, 2009(a)). Contudo, apesar da boa ductilidade e maleabilidade, estes aços apresentam baixa resistência a elevadas temperaturas quando comparado aos aços inoxidáveis austeníticos (SATHIYA *et al*, 2007).

Como pode-se ver na Tabela 6, 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 6: Efeito dos elementos de liga na resistência a corrosão nos aços inoxidáveis.

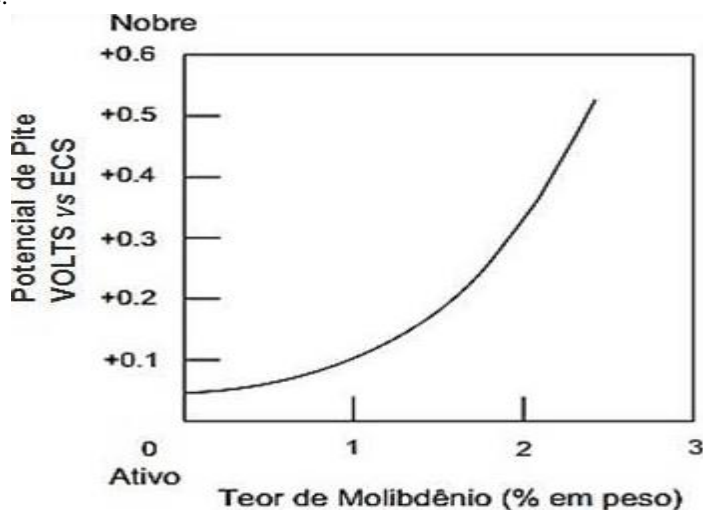
Elemento	Efeito
Cr	✓ Essencial na formação do filme de passivação.
Ni	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Efetivo em promover a repassivação, especialmente em ambientes redutores. ✓ Melhora a resistência à corrosão em ácidos minerais. ✓ Na quantidade de 8 a 10% diminui a resistência a CST, acima desta 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	✓ 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>).
C	✓ 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 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 12. O aumento na concentração de molibdênio nestes aços também eleva a tolerância por elementos intersticiais (C e N) (SEDRIKS, 1996).

Figura 12: Efeito do teor de molibdênio no potencial de pite da liga Fe-15%Cr-13Ni em solução desaeada 0,1N NaCl a 25°C.



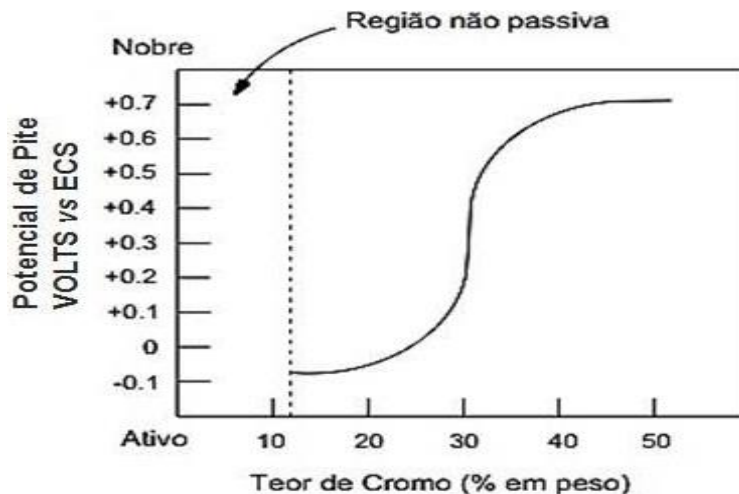
Fonte: Adaptado de (SEDRIKS, 1996).

O carbono promove a corrosão intergranular, sua presença deve ser controlada 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 13 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, ressaltando que este efeito é válido para o cromo em solução sólida.

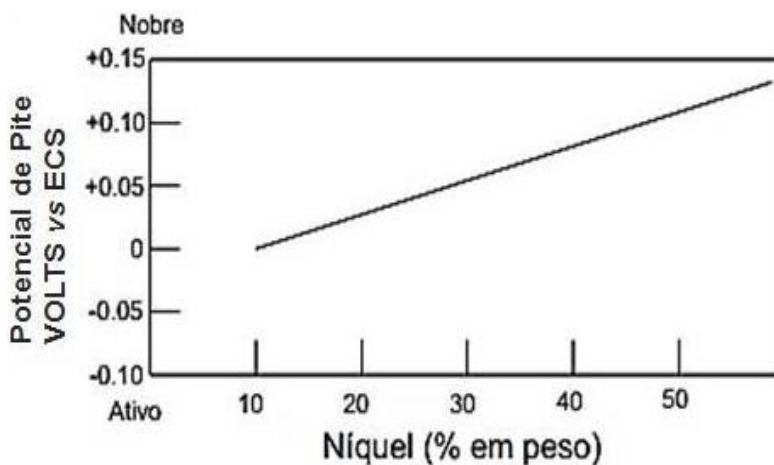
Figura 13: Efeito do teor de cromo no potencial de pite da liga Fe-Cr em solução desaeada 0,1N NaCl a 25°C.



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 14 demonstra a influência do teor de níquel na resistência à corrosão por pite. Comparando com a Figura 13 pode-se concluir que o cromo influencia bem mais do que o níquel na resistência à corrosão por pite.

Figura 14: Efeito do teor de níquel no potencial de pite da liga Fe-15%Cr em solução desaeada 0,1N NaCl a 25°C.



Fonte: Adaptado de (SEDRIKS, 1996).

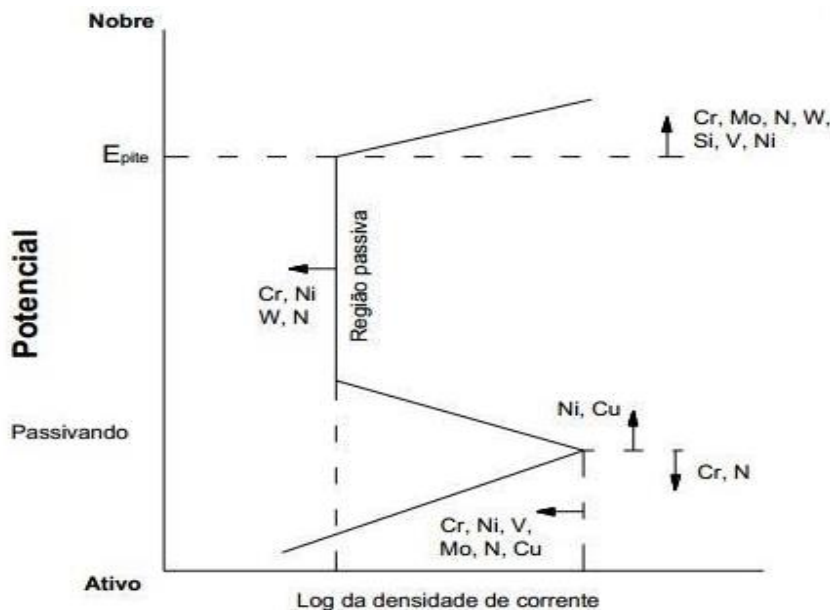
A principal função do manganês é anular o efeito de impurezas nos aços, como por exemplo, o oxigênio e o enxofre. Vale salientar que pequenas quantidades deste elemento, associadas à presença de níquel, melhoram substancialmente a resistência mecânica (BRIANT *et al.*, 1982). Já o silício melhora a resistência 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).

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 15 pode-se ver um esquema enfatizando o efeito dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica (ROBERGE, 2012).

Figura 15: Representação esquemática da influência dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica.



Fonte: (ROBERGE, 2012)

3.4.1 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 a 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 1, 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).

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 (\% \text{Mo}) + 16 (\% \text{N}) \quad \text{Equação 1 (MALIK et al., 1995)}$$

Quanto maior for o valor do PREN calculada pela Equação 1, a partir da composição dos principais elementos da liga, maior será a resistência à corrosão por pites (SEDRIS, 1996). Entretanto, altos teores 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 7 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 1 (KOVAK, 2011; TVERBERG e BLESSMAN, 2002).

Tabela 7: 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
AI 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)*

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,

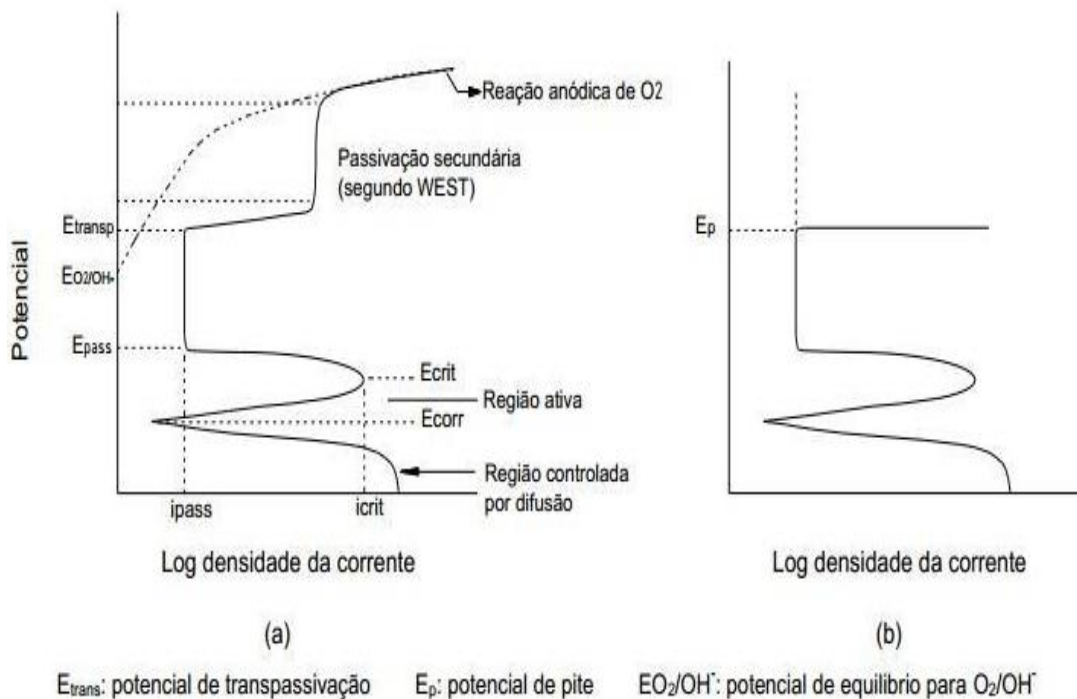
2003).

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 potenciostática (KELLY *et al.*, 2002).

Para analisar a liga de aço inoxidável, será 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 16(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 16: 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).

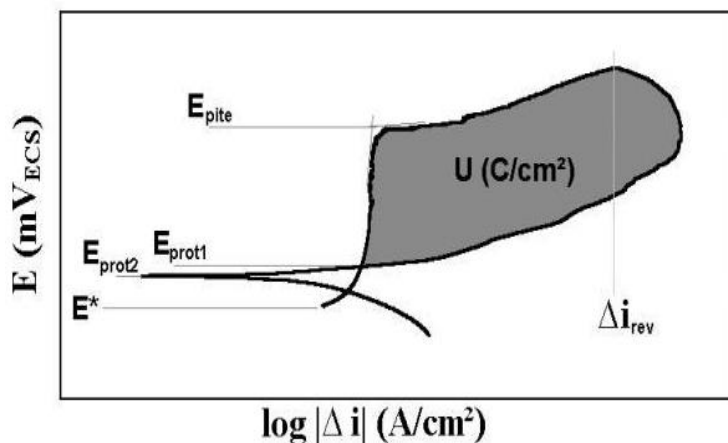
Em meios de cloreto, brometo, entre outros, ocorre a ruptura localizada da camada passiva, dando início a corrosão por pites. O valor do potencial quando ocorre a nucleação e crescimento de um pite é denominado de potencial de pite (E_p). Quando a corrente aumenta rapidamente a partir da corrente passiva, neste momento este ponto é determinado como potencial de pite. Como podemos observar a representação do ponto E_p na Figura 16(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 17 (MAGNABOSCO, 2001).

Figura 17: 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 17 (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).

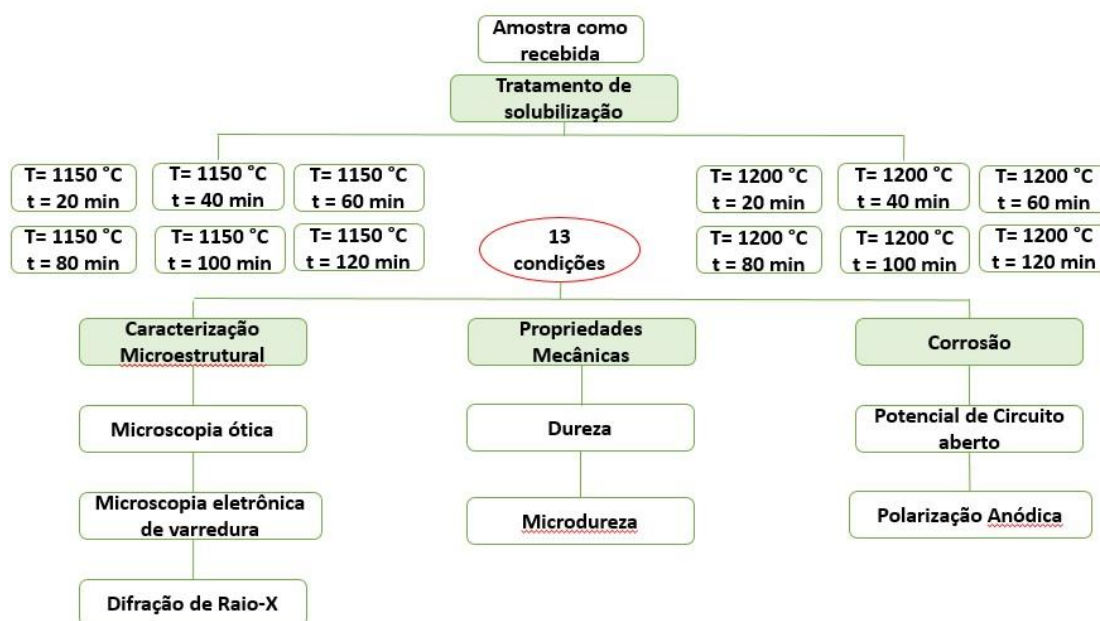
4 MATERIAIS E MÉTODOS

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

Para a presente pesquisa foi utilizado uma liga modelo Fe-Cr-Mo-Ni com a adição de 0,07% de B. A liga foi fundida na empresa FAI (Fundição de Aço Inox) e foram obtidos lingotes de aços inoxidáveis superferríticos de seção quadrada com dimensões de 100 x 100 x 400 mm, confeccionados em fornos de indução elétricos e também foi confeccionado um tubo pelo processo de centrifugação, com 155 mm de diâmetro externo e 90 mm de diâmetro interno.

Inicialmente foram realizadas simulações termodinâmicas e construídos os diagramas de fases da liga com a composição proposta em função da variação da percentagem de Cr. Além disso, o diagrama de fração de peso de cada fase foi construído em função da temperatura. A partir deste estudo iniciou-se a primeira parte experimental com o material na forma de um lingote (bruto de fusão) que seguirá o fluxograma mostrado na Figura 18.

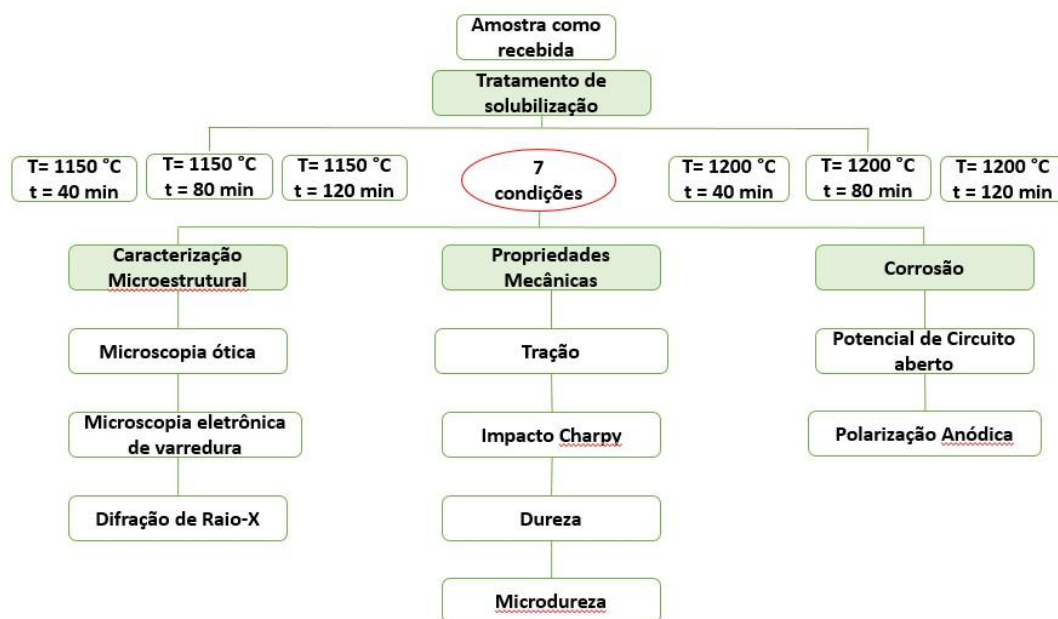
Figura 18: Fluxograma da metodologia utilizada com o lingote na parte experimental para elaboração da tese.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o estudo inicial foram selecionados três tempos diferentes para cada temperatura de tratamento de solubilização, para a realização da segunda parte experimental, mostrada na Figura 19. Esta etapa da pesquisa foi realizada no material com a mesma composição, porém com outro processo de fabricação, no tubo centrifugado.

Figura 19: Fluxograma da metodologia utilizada com o tubo na parte experimental para elaboração da tese.



Fonte: Elaborado pelo autor.

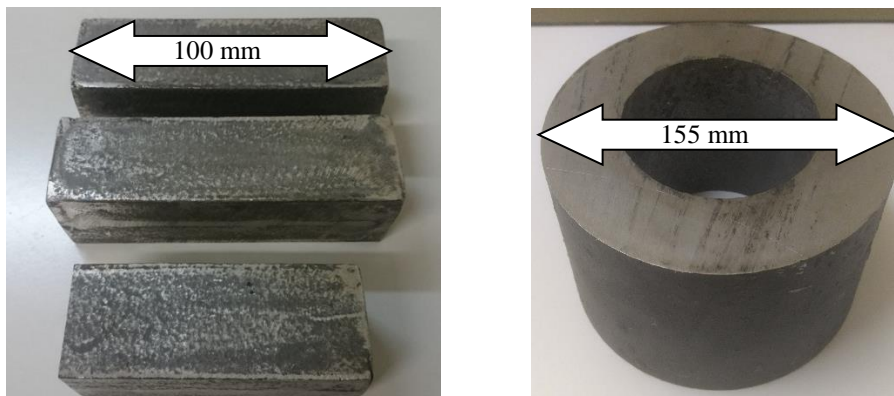
4.1 Materiais

A liga modelo Fe-Cr-Mo-Ni possui baixo teor de carbono, alto cromo (25,7%), 4,6% de molibdênio, 4,4% de níquel e 0,07% de B. A liga foi fundida na empresa FAI (Fundição de Aço Inox) e foram obtidos lingotes de aços inoxidáveis superferríticos de seção quadrada com dimensões de 100 x 100 x 400 mm, confeccionados em fornos de indução elétricos. Também foi confeccionado um tubo pelo processo de centrifugação, com 155 mm de diâmetro externo e 90 mm de diâmetro interno. Amostras dos lingotes e do tubo foram previamente analisadas por espectroscopia de emissão óptica, na própria FAI.

Na Figura 20 pode-se observar o lingote da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro, na condição como recebido (CR), para ser cortado na mesa da

serra de fita horizontal com fluido de refrigeração disponível no laboratório de engenharia de soldagem da UFC.

Figura 20: Lingotes fundidos e tubos centrifugados da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro (LSFB).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 8 é apresentado a composição química em percentual em massa, fornecida pela Fundição de Aço Inox (FAI).

Tabela 8: Composição química da liga modelo de aço inoxidável superferrítico (% em massa).

Liga	Cr	Mo	Ni	C	Mn	Si	B	Fe
LSFB	25,7	4,6	4,4	0,02	0,48	0,6	0,07	Equil.

Fonte: Fabricante

4.2 Simulação Termodinâmica

A análise termodinâmica, com a utilização do programa computacional Thermo-Calc®, é muito útil para estimar as fases presentes na liga modelo que está sendo estudada nesta pesquisa. 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 da liga foi utilizada para realizar simulações utilizando 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 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).

Foi construído os diagramas de fases a partir da composição do lingote fundido em função da variação do percentual de Cr e também os diagramas da fração em massa de cada fase em função da temperatura. Com o auxílio desses diagramas as possíveis fases precipitadas em equilíbrio foram determinadas, além da composição destas fases e a determinação da temperatura de solubilização teórica da liga.

A partir dos dados teóricos calculados pelo Thermo-Calc®, obtidos a partir da construção os diagramas de fases da liga, foi selecionada a melhor condição para a realização dos tratamentos de térmicos. Os tratamentos térmicos foram realizados buscando a diminuição de quaisquer fases deletérias precipitadas presentes nas ligas após a fundição do lingote e para que fosse observado a influência dos boretos na microestrutura e nas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão da liga.

4.3 Tratamentos Térmicos

Inicialmente, foram cortadas placas do lingote e do tubo centrifugado na condição como recebido da fundição nas dimensões de 100 x 100 x 10 mm, em seguida essas placas foram cortadas em amostras com aproximadamente 12 x 12 mm para serem tratadas termicamente na temperatura de 1150°C e 1200°C em diferentes tempos (20, 40, 60, 80, 100 e 120 min), resfriadas rapidamente em água sob agitação, mostradas na Figura 21. Após os tratamentos térmicos, as amostras foram preparadas para as respectivas análises que seriam realizadas.

Figura 21: Placa cortada com 10 mm de espessura e amostras com aproximadamente 12 mm².



Fonte: Elaborado pelo autor.

O tratamento térmico consistiu no aquecimento, em forno tipo mufla, das ligas na temperatura de 1150 °C e de 1200°C, onde só existe a fase ferrítica (observado na simulação termodinâmica), 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 observa-se o forno de tratamento térmico utilizado.

Figura 22: Tratamento térmico sendo realizado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Caracterização Microestrutural

As amostras do lingote fundido e da região central do tubo centrifugado na condição como recebido e após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e tempos foram submetidas ao preparo metalográfico, para que fosse realizada a caracterização por meio de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX). O tamanho de

grão foi medido a partir da média de dez micrografias de regiões distintas, seguindo a norma ASTM E112.

4.4.1 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é método baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X emitidos por uma fonte excitam os elementos que compõem a amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra. Quando um elemento da amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos seus átomos e, conseqüentemente, os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher o espaço vazio. Cada transição eletrônica constitui em uma perda de energia para o elétron e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (NASCIMENTO FILHO, 2016). Para a verificação da composição química dos aços fornecida pelo fabricante, foram realizadas medidas de fluorescência de raios X. As amostras do bruto de fusão e do tubo centrifugado foram cortadas e submetidas a preparação metalográfica seguindo o procedimento metalográfico segundo a norma ASTM E 3-01, passando pelo processo de lixamento e em seguida foram enviadas ao Laboratório de Raios X (LRX) da Universidade Federal do Ceará (UFC), onde foi realizado o ensaio de Espectrometria de Fluorescência de Raios X no espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Rigaku, modelo ZSX Mini II.) com a finalidade de determinar sua composição química.

4.4.2 Microscopia Ótica

A preparação das amostras foi realizada utilizando o procedimento metalográfico segundo a norma ASTM E 3-01, passando pelo processo de lixamento e polimento em alumina, seguindo para o ataque químico descrito a seguir (STANDARD, 2001). As amostras foram cortadas com 12 x 12 mm e embutidas utilizando baquelite.

Após embutimento às amostras foram lixadas até o *mesh* 1200 e polidas com alumina até 0,05 μm .

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 molL⁻¹ 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 polo 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 23.

Figura 23: Microscópio ótico Ziess® modelo AX10



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural 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, algumas análises de MEV e EDS estão sendo realizadas no microscópio eletrônico de varredura modelo Vega XMU (Tecsán USA, Inc.), disponível no Instituto de Pesquisa,

Desenvolvimento e Inovação (IPDI) da UFC.

O MEV foi utilizado com o objetivo de registrar as fases do material após solubilização. Os equipamentos estão disponíveis no Laboratório de caracterização de materiais (LACAM) e no Instituto de pesquisa desenvolvimento e inovação (IPDI), ambos da Universidade Federal do Ceará, como pode-se observar na Figura 24 a) e Figura 24 b).

Figura 24: a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de marca Philips modelo XL 30 acoplado com um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS) de marca EDAX; b) MEV e EDS foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura modelo Vega XMU (Tescan USA, Inc.).



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.3 Difração de Raios-X

Para complementar a identificação das possíveis fases na microestrutura do material foram realizadas medidas de difração de raios-X (DRX). A superfície das amostras analisadas foi lixada até o *mesh* 400. As medidas de difração foram feitas em um difratômetro XPert Pro Philips® e aquisição dos dados feitas pelo pacote de programas pertencentes ao equipamento (XPert Data Colletor, XPert Graphs and Identify e XPert Organizer).

Os parâmetros para as medidas foram: tubo de cobalto ($\lambda = 0,179026$ nm) com monocromador, com tensão de 40 kV e corrente de 55 mA, intervalo de varredura entre os ângulos 10 a 120°, passo de 0,02°, tempo por passo 2,5 s e velocidade de varredura de 0,008 °/s. A Figura 25 apresenta o difratômetro utilizado para as medições disponível no LACAM.

Figura 25:Difratômetro de raios-X modelo XPert Pro Philips®



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 Testes Mecânicos

Para avaliação das propriedades mecânicas da liga modelo de aço inoxidável superferrítico foram realizadas medidas de dureza, ensaios de tração e ensaios de impacto Charpy na condição do material como recebido e após os tratamentos térmicos. A seguir são descritos os tipos de testes mecânicos que foram realizados neste trabalho.

4.5.1 Medidas de dureza Rockwell C

As medidas de dureza, baseadas na norma ASTM E18-94c, foram realizadas nas condições da liga como recebida e após os tratamentos térmicos. Os valores de dureza Rockwell foram obtidos através de sete impressões distribuídas por amostra. Para a análise dos resultados de cada amostra, foi descartado o maior e o menor valor da dureza e com os valores restantes foi calculado a média e o desvio padrão.

A dureza da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro foi medida antes e após os tratamentos térmicos, para avaliar a influência do tempo e da temperatura utilizada na dureza do material, devido a este tratamento térmico dissolver as fases e precipitados indesejados nestes materiais oriundos do processo de fundição. A Figura 26 mostra o durômetro, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFC (LACAM), utilizado para realizar as medidas de microdureza.

Figura 26: Durômetro para medidas de dureza Rockwell

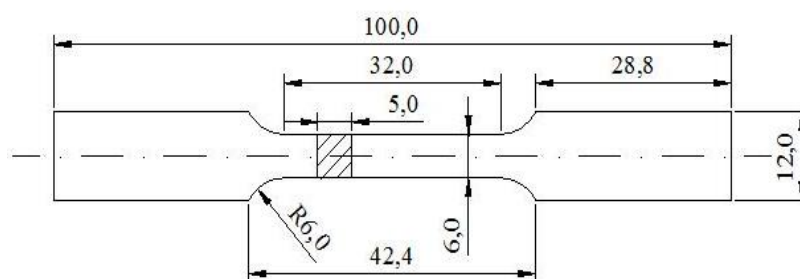


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.2 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados nas amostras antes e após os tratamentos térmicos. Foram preparados três corpos de provas para cada condição. Os corpos de prova de seção retangular foram usinados para realização de ensaios de tração à 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 27 (ASTM, 2013).

Figura 27: Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de tração



Fonte: (ASTM, 2013).

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Materiais do IFCE - Campus Maracanaú. Foi utilizada uma máquina eletro-mecânica TIME modelo WDW – 300 E, conforme pode ser observada na Figura 28. Os ensaios foram realizados a uma velocidade (deslocamento do travessão) de 1 mm/minuto a uma temperatura média de 28°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 28: Máquina universal para ensaios de tração TIME modelo WDW – 300E.



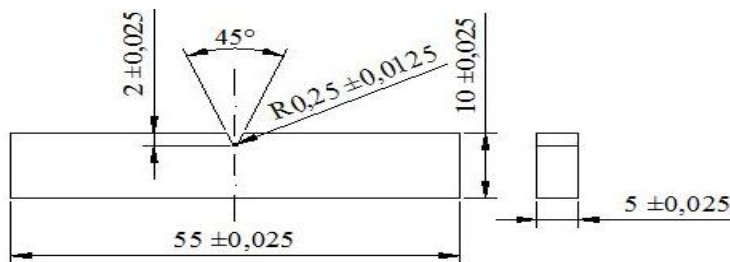
Fonte: Elaborado pelo autor.

Logo após os ensaios de tração, os corpos de prova foram levados ao MEV para análise fractográfica com o objetivo de caracterizar o modo de fratura de ambas as ligas modelo de aço inoxidável superferrítico com boro. Foi determinada as principais propriedades mecânicas das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico com boro, através da construção da curva tensão versus deformação obtida pelo ensaio de tração.

4.5.3 Ensaios de impacto Charpy

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados nas amostras antes e após os tratamentos térmicos. Foram preparados três corpos de provas de cada condição estudada. Os corpos de prova de seção retangular foram retificados para realização dos ensaios de impacto Charpy – V à temperatura ambiente (28°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 na Figura 29 (ASTM, 2012a).

Figura 29: Desenho do corpo de prova reduzido para os ensaios de impacto Charpy – V.



Fonte: (ASTM, 2012a).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais (LEM) da UFC. Como pode ser observado na Figura 30, que mostra o equipamento utilizado nos ensaios de impacto Charpy com o martelo de 150 J.

Figura 30: Equipamento para ensaio de impacto Charpy



Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes da 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 a análise fractográfica utilizando o MEV. Os valores registrados de tenacidade foram analisados 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 12 x 12 x 10 mm, as amostras foram

unidas a um fio de cobre para promover o contato elétrico entre o corpo de prova e o plug conectado ao potenciostato e embutidos em uma resina epóxi. Foram lixadas com lixas de carbetto de silício até o *mesh* 400, lavadas em água corrente, depois borrifadas com álcool etílico e secas com um jato de ar quente. As bordas dos corpos de prova foram cobertas com esmalte a fim de evitar frestas, com área exposta média em torno de 1 cm^2 , para o cálculo da densidade de corrente.

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

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

Foi utilizada uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: o eletrodo de referência que é o eletrodo de prata/cloreto de prata ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{KCl}_{(\text{saturado})}$), o contra eletrodo que é o eletrodo de platina em forma de placa com aproximadamente 150 mm^2 de área e o eletrodo de trabalho que será a amostra do aço inoxidável superferrítico com boro a ser analisado.

Após o preparo dos corpos de prova as foram submetidas aos testes de medida de potencial de circuito aberto (OCP), de polarização potenciodinâmica cíclica e determinação da temperatura crítica de pite, descritos a seguir.

4.6.1 Polarização Potenciodinâmica

Antes de iniciar o ensaio de polarização foi realizado o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) durante uma hora, para que houvesse a estabilização do potencial. Este monitoramento foi realizado utilizando um potenciostato AutoLab/PGSTAT 30, conectado a um microcomputador e controlado pelo programa NOVA[®] onde é realizado a coleta dos resultados.

Após o OCP os ensaios de polarização foram iniciados. As polarizações foram realizadas em triplicata, e foi calculado a média e o desvio padrão dos resultados obtidos para uma melhor análise estatística. Para a realização da polarização eletroquímica utilizou-se o potenciostato citado anteriormente e uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos em um béquer com capacidade de aproximadamente 50 ml de solução.

Foi utilizado um eletrodo de referência (ER) de prata/cloreto de prata ($\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{Cl}^-_{\text{(saturado)}}$), e um contra eletrodo (CE) de platina. O eletrodo de trabalho (ET) foi a própria amostra retirada do lingote e do tubo centrifugado. O ET foi lixado até a granulometria de 600 *mesh*. A velocidade de varredura do ensaio foi de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e a área exposta foi medida para cada amostra, utilizando o programa de análise imagens IMAGE pró-Plus e, ao plotar as curvas, a área de cada amostra foi corrigida.

A solução de trabalho utilizada nos ensaios foi a solução padrão de NaCl com $0,6 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mantidas inicialmente a temperatura ambiente de aproximadamente 28°C . Para uma a condição que apresentou melhor resultado na polarização a temperatura ambiente foi realizada a polarização a 40 e a 60°C utilizando o controle de temperatura através de um banho termostático.

No final do teste de polarização, os corpos de prova foram lavados e secos para posterior análise micrográfica. A Figura 31 mostra um teste de polarização potenciodinâmica cíclica na temperatura ambiente ($\sim 28^\circ\text{C}$) sendo realizado no equipamento disponível no LPC.

Figura 31: Teste de polarização potenciodinâmica cíclica realizado no LPC



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6.2 Ensaio eletroquímico de temperatura crítica de pitting (ASTM G150)

A determinação da temperatura crítica de pite (CPT) foi realizada com experimentos baseado na norma ASTM G150, que é uma técnica potencioestática de varredura de temperatura. As amostras que apresentaram melhor resultado nos ensaios de polarização eletroquímica foram lixadas com a granulometria de 600 *mesh* e foram

expostas a uma solução de NaCl com $0,6 \text{ molL}^{-1}$, inicialmente a 28°C . Após um período de estabilização da temperatura, a solução foi aquecida a uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. O ensaio foi iniciado com a amostra sendo polarizada anodicamente acima de seu potencial de pite, ficando este potencial constante durante todo o ensaio enquanto a temperatura do ensaio foi aumentando em 1°C por minuto. Comumente utiliza-se 700 mV para aços inoxidáveis e para uma melhor avaliação, o ensaio foi realizado com os potenciais de 500 , 600 , 800 e 900 mV . A densidade de corrente varia de acordo com o aumento da temperatura, que é monitorada em função do tempo de ensaio. A CPT é definida como a temperatura na qual a densidade de corrente se torna superior a $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ por no mínimo 60 segundos.

Os equipamentos utilizados para a realização do ensaio foram os mesmos descritos no ensaio de polarização com a adição de um banho termostático para o controle da temperatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Simulação termodinâmica

O diagrama de fase para a liga experimental foi construído de acordo com a composição química mostrada na Tabela 8. A Tabela 9 mostra as fases encontradas no diagrama de equilíbrio de fase que foi construído para liga super ferrítica com adição de 0,07% boro. Neste diagrama encontram-se as possíveis fases precipitadas para a composição escolhida, nos respectivos intervalos de temperatura de precipitação sem quantificá-las.

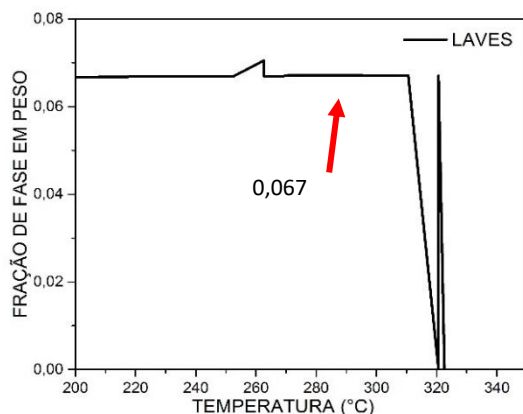
Tabela 9: Fases encontradas no diagrama de equilíbrio do pseudo-binário Fe- Cr da liga experimental.

Intervalo de Temperatura (°C)	Fase
200-450	ferrita, laves, M_6C , Mu (μ), austenita, sigma, $M_{23}C_6$, M_2B
451-684	ferrita, chi (χ), austenita, sigma, $M_{23}C_6$, M_2B
685-949	ferrita, austenita, sigma, $M_{23}C_6$, M_2B
950-1018	ferrita, $M_{23}C_6$, M_2B
1018-1245	ferrita, M_2B
>1245	ferrita

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma identificação quantitativa das fases pode ser avaliada através da análise dos gráficos do percentual em peso de cada fase em função da temperatura. Os intervalos de temperaturas nas quais ocorre a precipitação para cada fase também são observados. A Figura 32 apresenta o gráfico de identificação quantitativa da fase Laves. Pode-se observar que a precipitação desta fase ocorre entre 200-325 °C para a fase Laves e a fração máxima em peso encontrado é de 0,067.

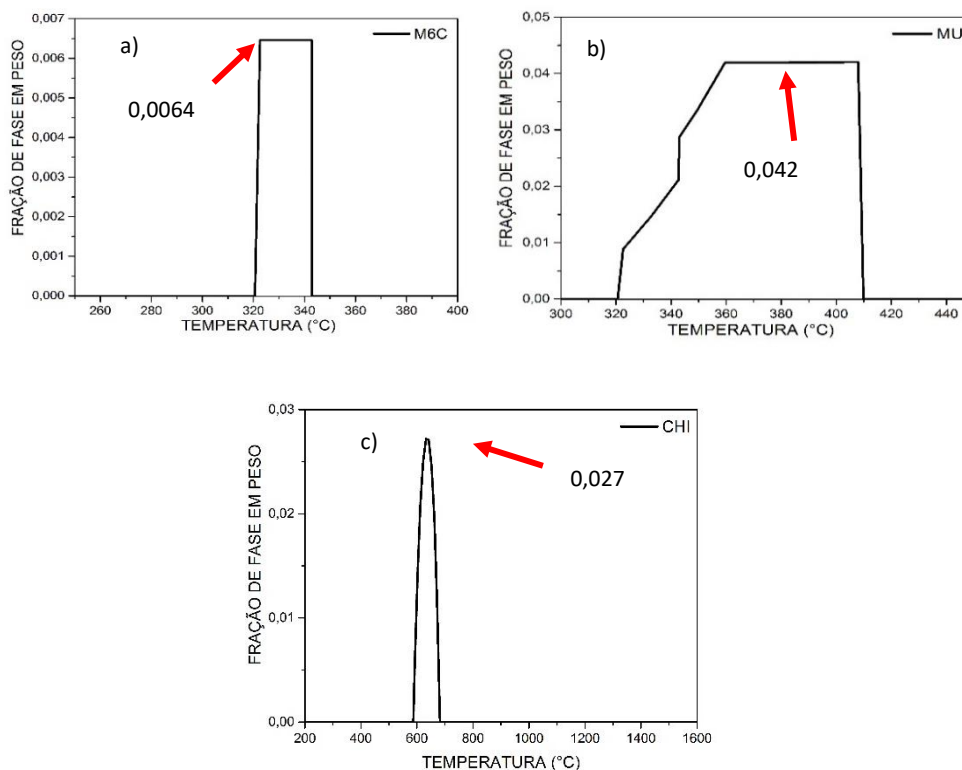
Figura 32: Identificação quantitativa das fases Laves (a).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 33 apresenta os gráficos da identificação quantitativa do Carboneto (M_6C) e das fases Mu e Chi, onde podemos observar que o intervalo de temperatura de precipitação destas fases é de 320-343°C para o Carboneto (M_6C), 320-410 °C para a fase Mu (μ) e 590-685°C para a fase Chi (χ). A fração máxima em peso encontrado foi de respectivamente 0,0064, 0,042 e 0,027.

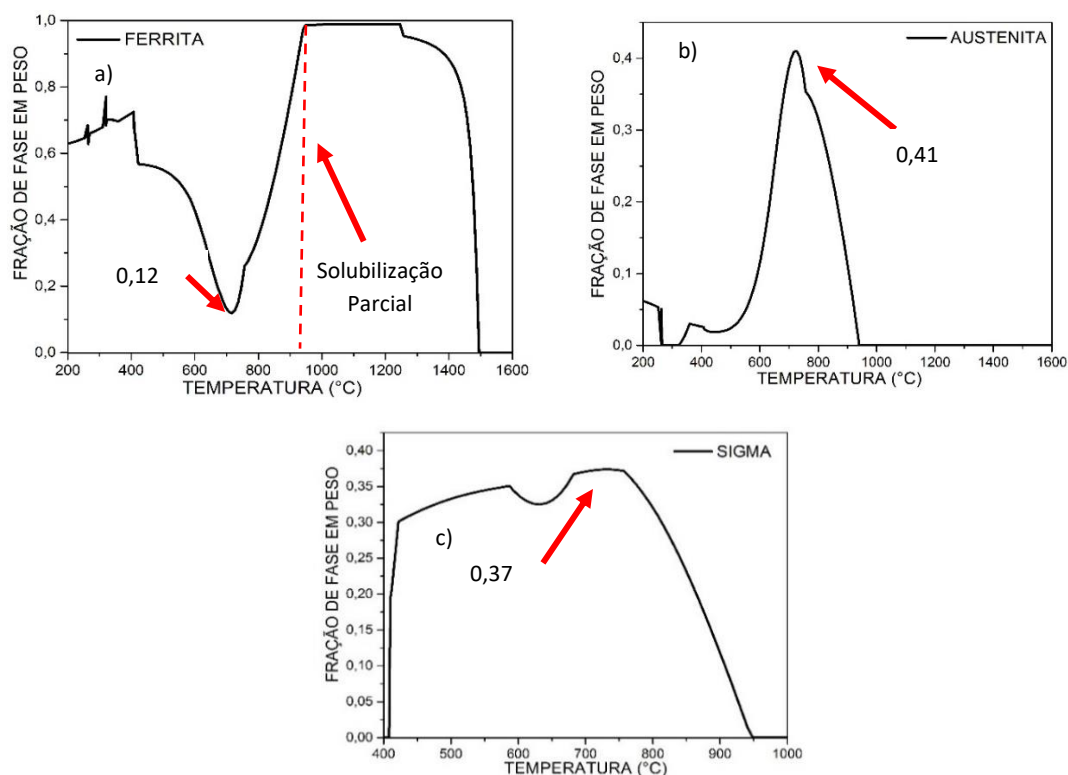
Figura 33: Identificação quantitativa do Carboneto (M_6C) (a) e das fases Mu (μ) (b), Chi (χ) (c).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 34 apresenta os gráficos da identificação quantitativa da matriz ferrítica e das fases austenita (γ) e sigma (σ), onde observar-se que o intervalo de temperatura de precipitação é de 200-940°C para a austenita e de 410-950 °C para a fase sigma, e a fração máxima em peso encontrada é respectivamente 0,41 e 0,37.

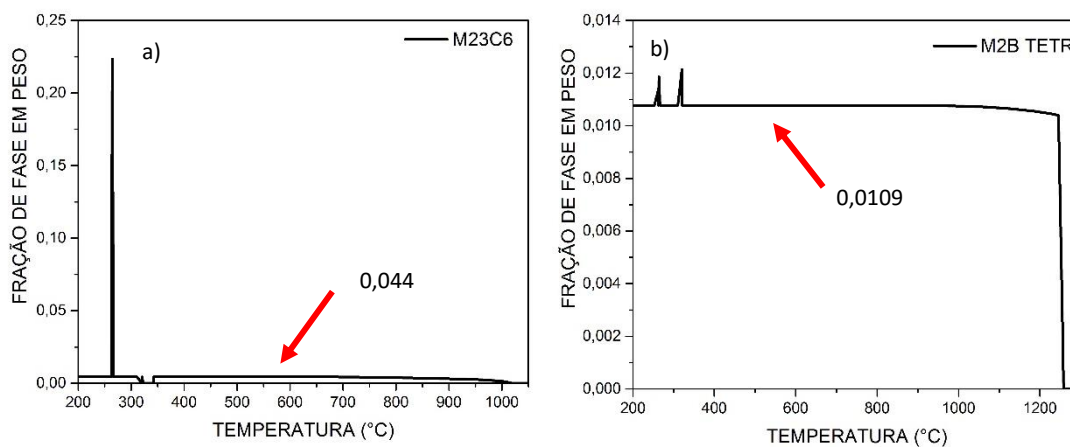
Figura 34: Identificação quantitativa da matriz ferrítica (a), da fase austenita (γ) (b) e fase sigma (σ) (c).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos apresentados na Figura 35 mostram a identificação quantitativa do carboneto ($M_{23}C_6$) e da fase M_2B . Pode-se observar que ambos precipitados são encontrados em um amplo intervalo de temperatura, o carboneto só será solubilizado à 1020°C mantendo um o percentual máximo de aproximadamente de 0,044 e o boreto permanecerá na microestrutura até a temperatura de 1245°C com uma fração de 0,0109.

Figura 35: Identificação quantitativa do Carboneto ($M_{23}C_6$) (a) e da fase M_2B (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Caracterização Microestrutural

5.2.1 Fluorescência de Raios X

Com a fluorescência de raios-x foram obtidos os resultados semelhantes à composição fornecida pelo fabricante, porém o equipamento não detectou a presença de boro. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10: Composição química (percentual em peso) das amostras do bruto de fusão (lingote) e do tubo centrifugado obtidas por fluorescência de raios X.

Liga	Cr	Mo	Ni	C	Mn	Si	B	Fe
Lingote	25,6	4,8	4,6	0,02	0,44	0,64	-	Equil.
Tubo	25,7	4,8	4,7	0,02	0,46	0,65	-	Equil.

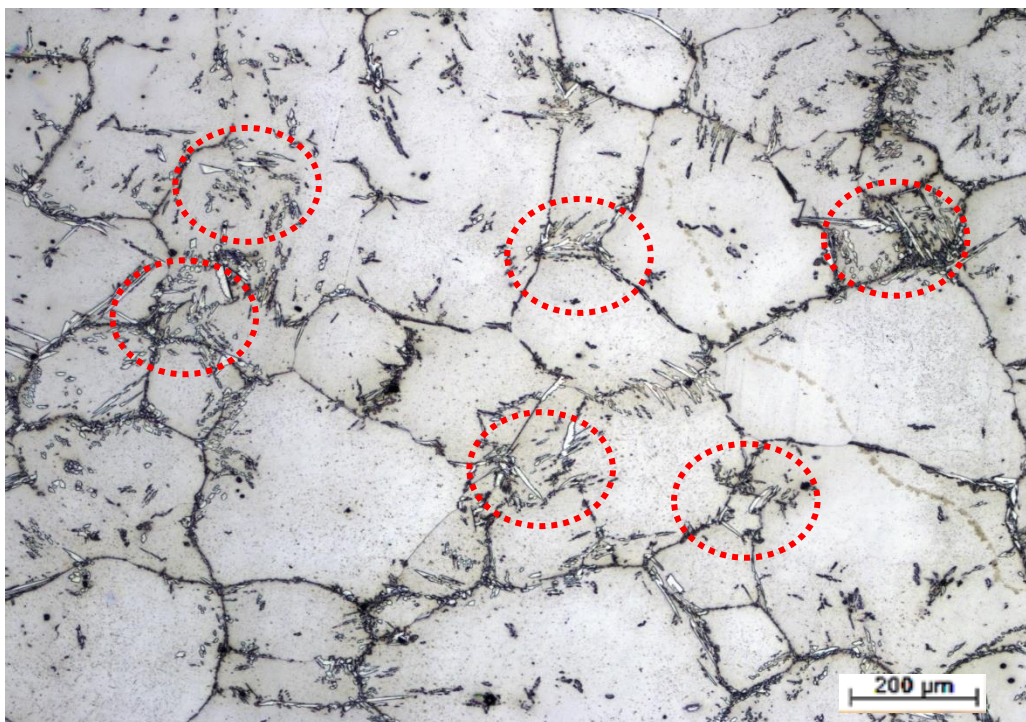
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode-se observar na Tabela 10, os valores obtidos para a composição química tanto do bruto de fusão quanto do tubo centrifugado correspondem aos fornecidos pelo fabricante.

5.2.2 Microscopia óptica

Na Figura 36, observar-se a microestrutura do bruto de fusão da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com adição de boro na condição como recebido. Foi constatada a presença de uma matriz ferrítica (fase cinza) com um tamanho de grão médio de $282,94 \pm 0,09 \mu\text{m}$, foi encontrado austenita (fase clara), nucleada tanto nos contornos de grão e crescendo para o interior do grão ferrítico como no interior do grão ferrítico. Observa-se também a presença de uma fase mais escura rica em cromo e em molibdênio nucleada entre a matriz ferrítica e a austenita. Ambas as fases foram destacadas com um círculo tracejado nas micrografias.

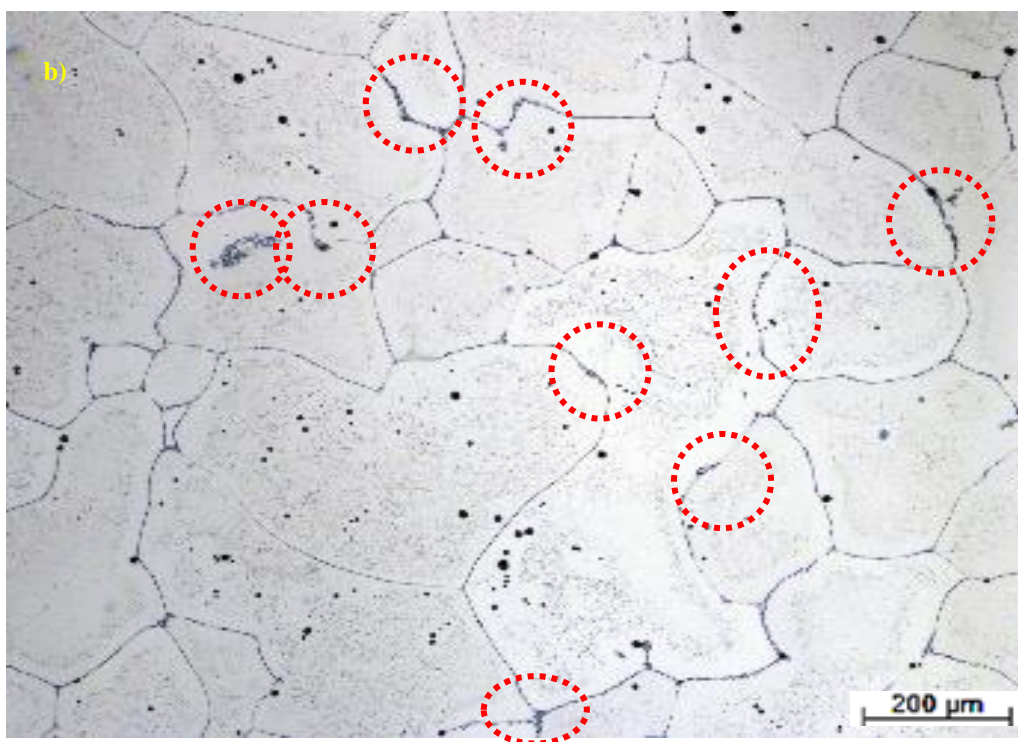
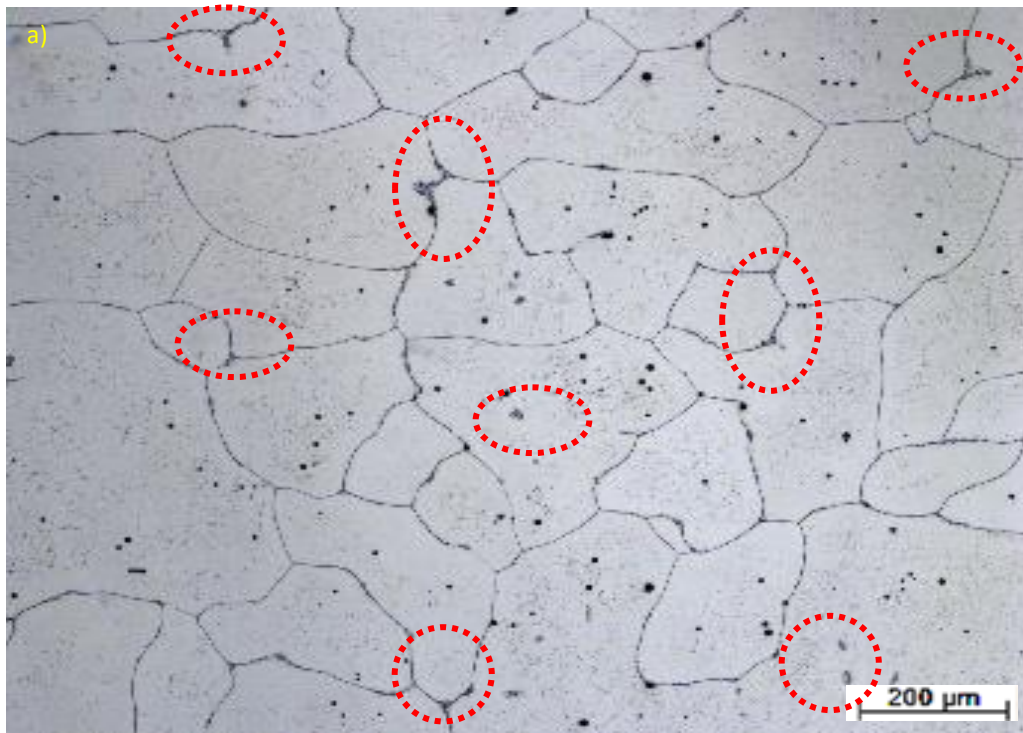
Figura 36: Microestrutura do bruto de fusão com boro na condição como recebido (CR). Aumento:100x

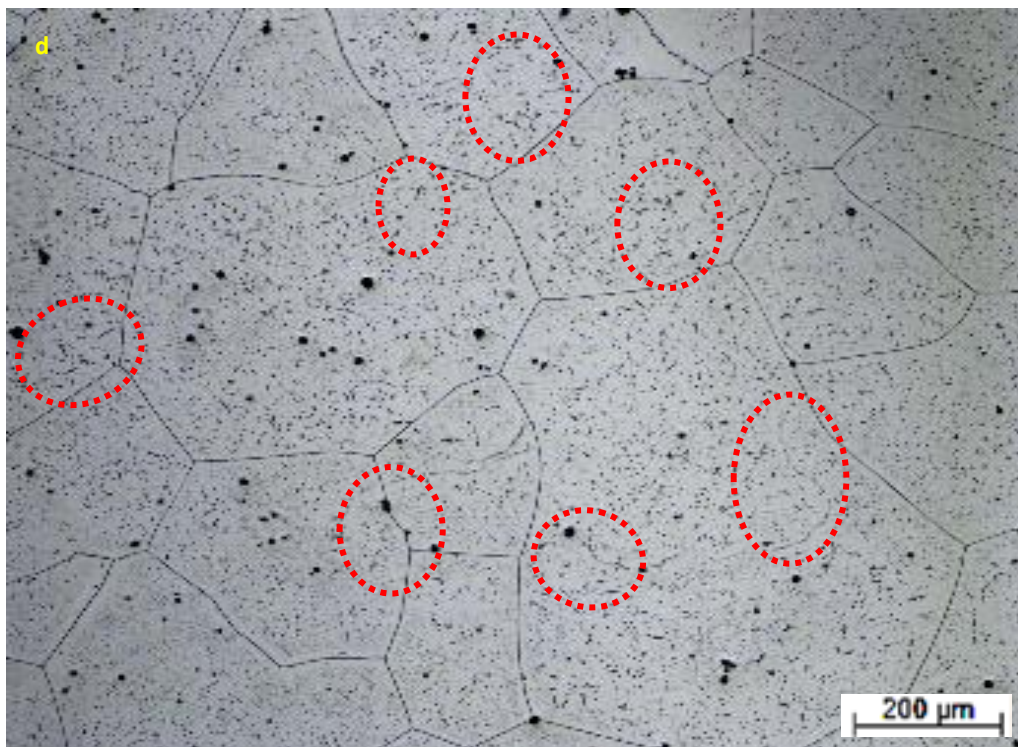
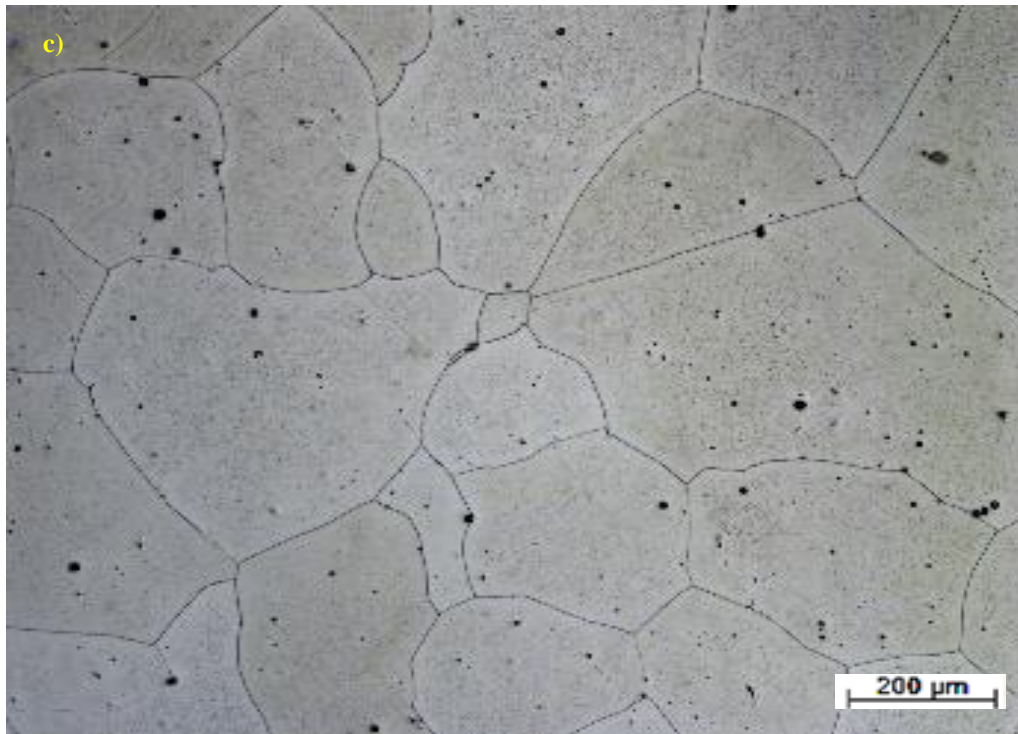


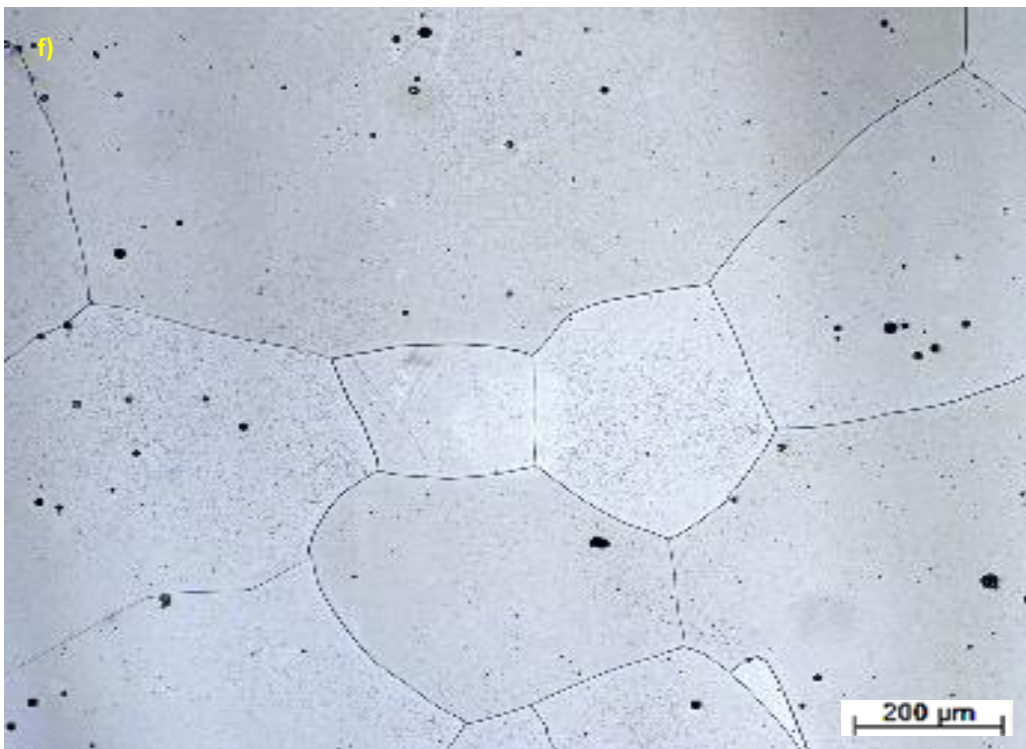
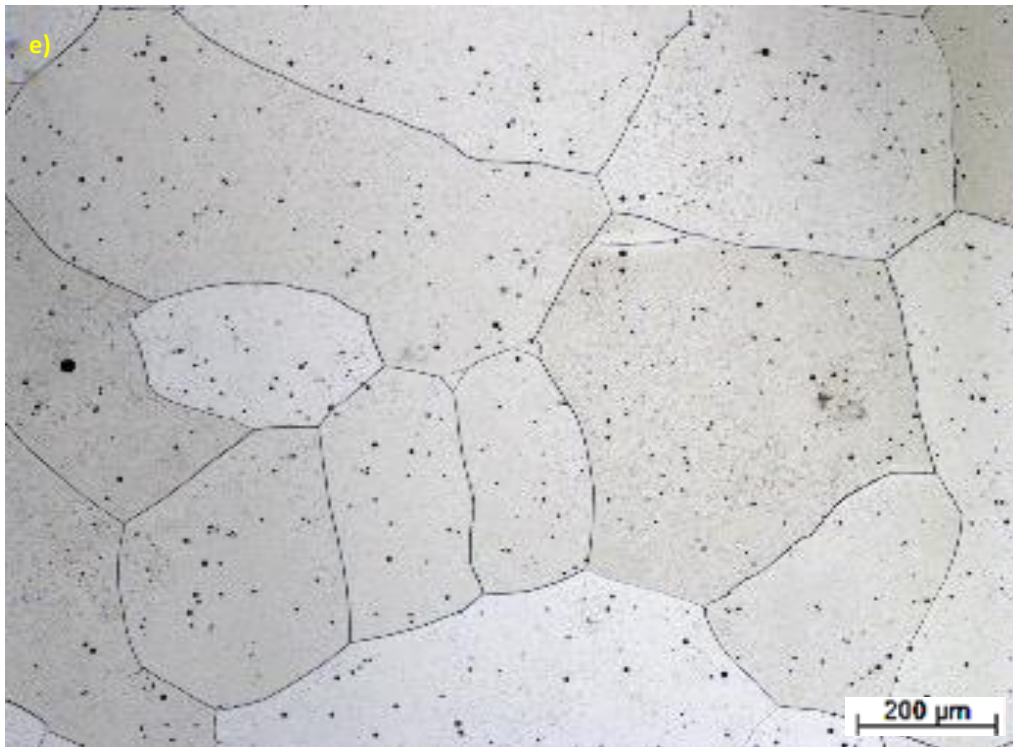
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida foram realizados os tratamentos térmicos de solubilização para a observação da dissolução destas fases indesejadas e conseqüentemente redução de dureza. As diferentes microestruturas podem ser observadas na Figura 37. A presença de fases deletérias na microestrutura do material faz com que a dureza se eleve, como será mostrado.

Figura 37: Microestrutura do bruto de fusão com adição de boro após o tratamento de solubilização em diferentes condições. a) 1150 °C/ 40 min, b) 1150 °C/ 80 min, c) 1150 °C/ 120 min, d) 1200 °C/ 40 min, e) 1200 °C/ 80 min e f) 1200 °C/ 120 min. Aumento:100x.







Fonte: Elaborado pelo autor.

O tamanho de grão das amostras do bruto de fusão pré e pós tratamento de solubilização. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Tamanho de grão das amostras do lingote pré e pós tratamento de solubilização da liga experimental.

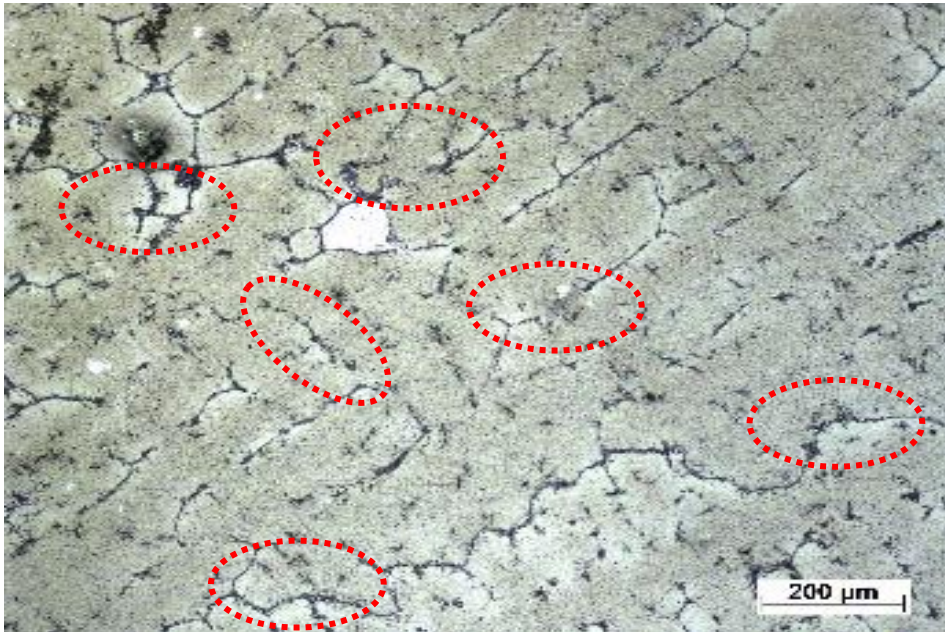
Tratamento realizado	Tamanho do grão (μm)
CR	282,94
1150 °C/40 min	287,73
1150 °C/80 min	291,562
1150 °C/120 min	297,31
1200 °C/40 min	300,184
1200 °C/80 min	307,848
1200 °C/120 min	316,47

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que houve um pequeno crescimento do grão com o aumento do tempo de tratamento térmico e também com o aumento da temperatura. Este pequeno crescimento do grão é resultado da solubilização incompleta dos precipitados que estavam nos contornos do grão, que agem inicialmente como uma barreira que os estabiliza. Com o passar do tempo de tratamento térmico, os precipitados são dissolvidos e os grãos ficam livres para que o crescimento ocorra.

Na Figura 38, observa-se a microestrutura do tubo centrifugado da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com adição de boro na condição como recebido. Neste material, foi constatada a presença de uma matriz ferrítica (fase cinza) e pode-se observar que a morfologia da microestrutura dos materiais é diferente. A amostra do lingote bruto de fusão apresenta contornos de grão mais definidos do que a amostra do tubo centrifugado devido a grande quantidade de fases e precipitados existentes nesta região. O tubo centrifugado apresenta morfologia característica da solidificação dendrítica, que foi melhor observado neste material devido a menor quantidade de fases precipitada. Foi encontrado uma fase mais escura, rica em cromo, nucleada entre contornos ferríticos. Por não ter contornos de grão bem definido, não foi possível medi-lo. Ambos materiais apresentam inclusões e poros oriundos do processo de solidificação. Qualitativamente foi observado que a quantidade de austenita encontrada no tubo centrifugado é inferior a encontrada no bruto de fusão.

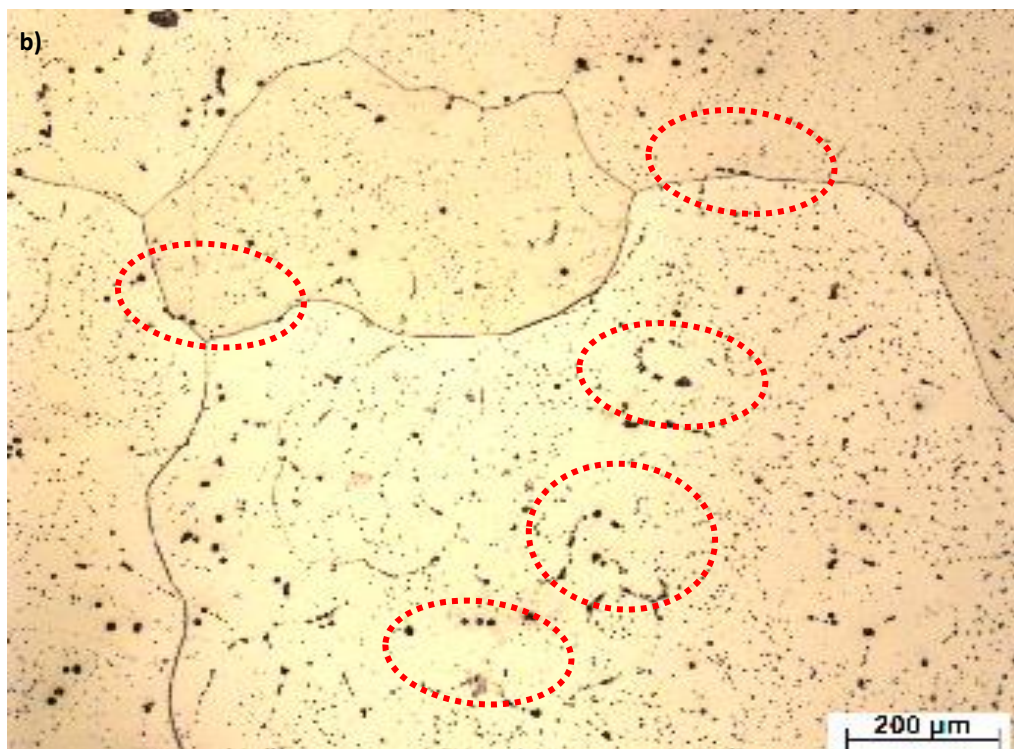
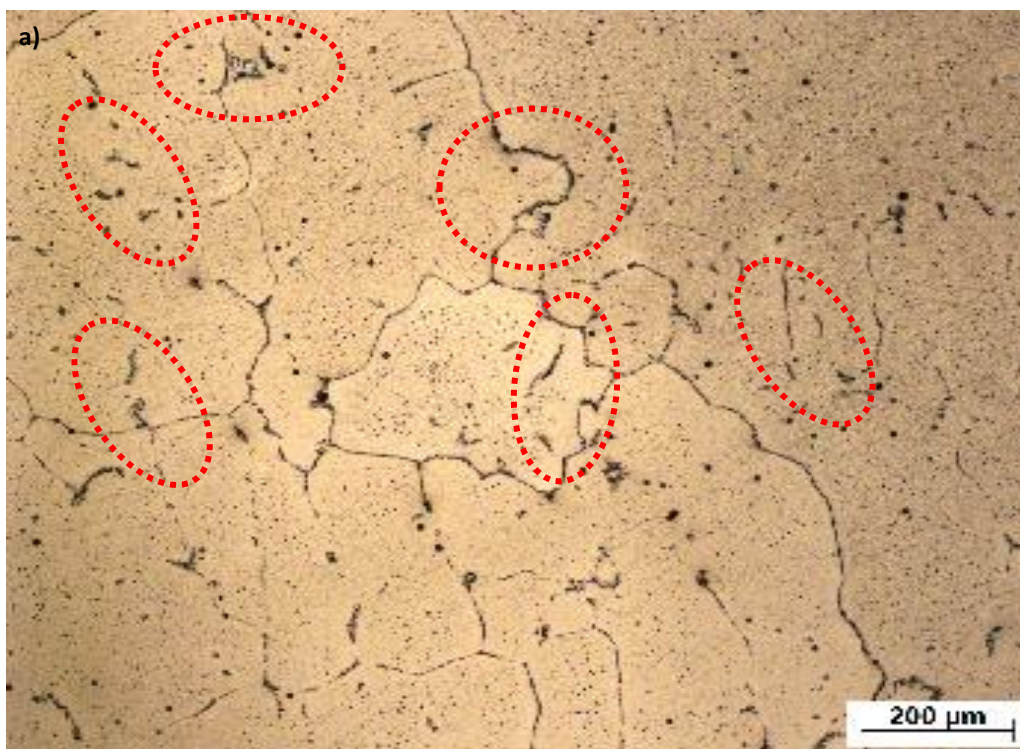
Figura 38: Microestrutura do bruto de fusão com boro na condição como recebido (CR). Aumento:100x

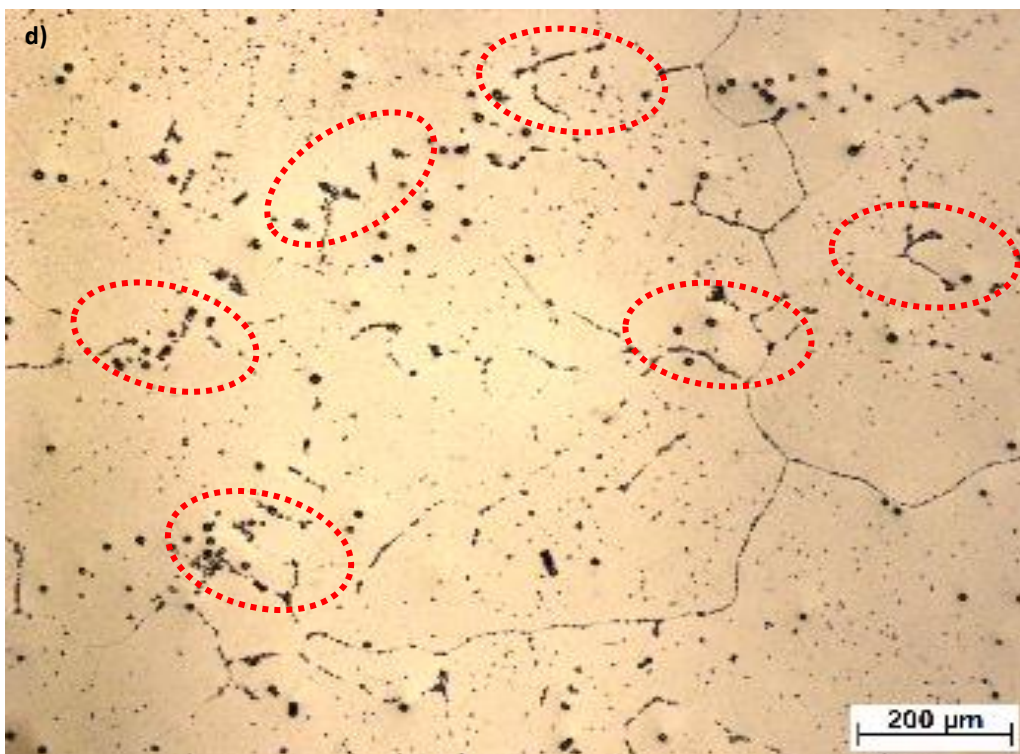
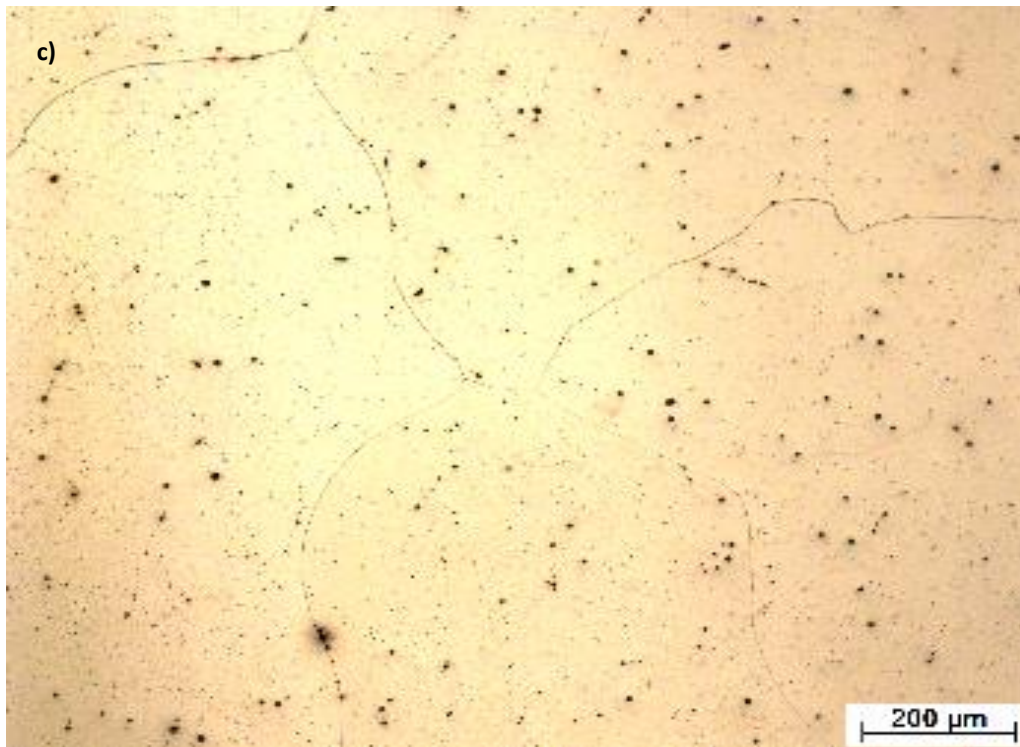


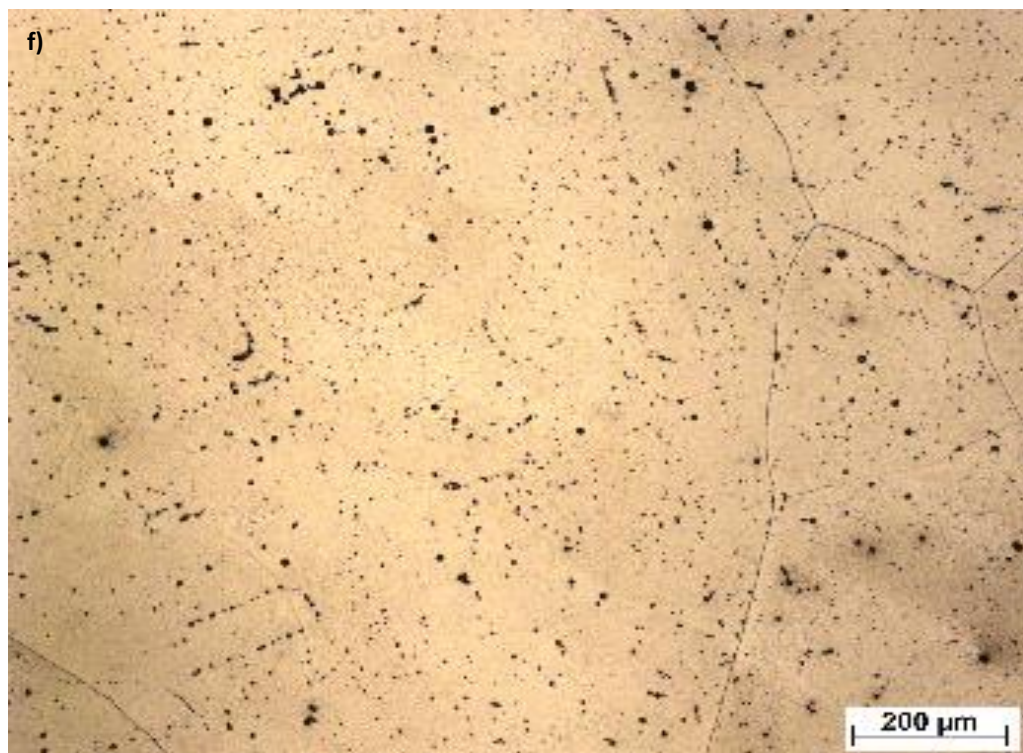
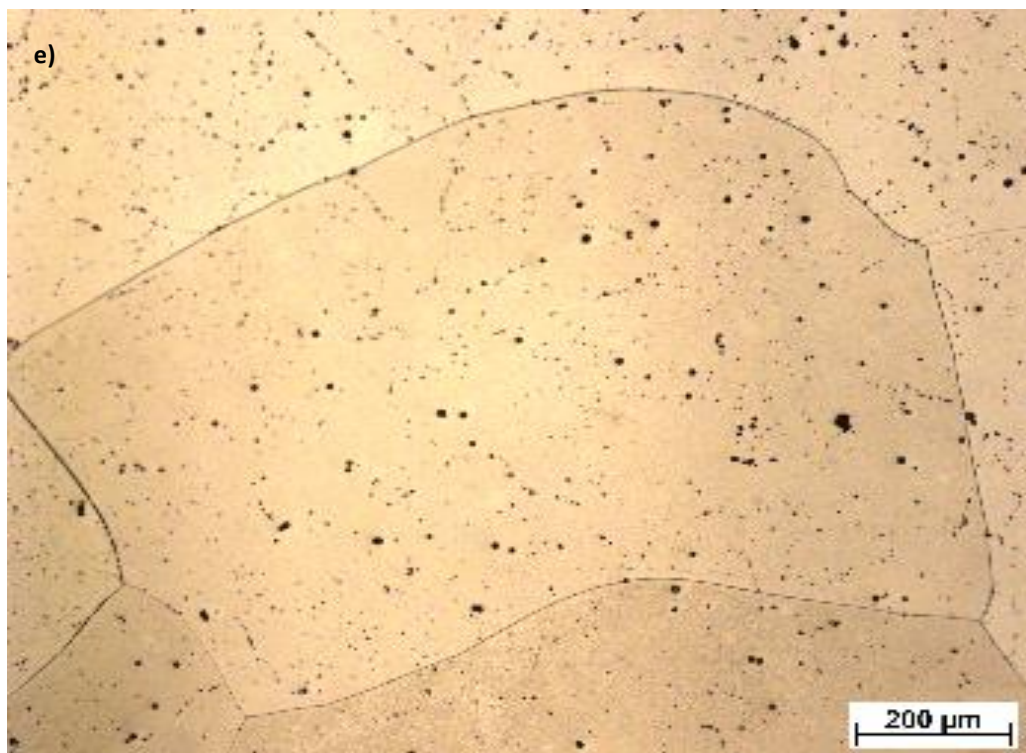
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida foram realizados os tratamentos térmicos de solubilização para a observação da dissolução destas fases indesejadas e conseqüentemente redução de dureza. As diferentes microestruturas podem ser observadas na Figura 39. A presença de fases deletérias na microestrutura do material faz com que a dureza se eleve. A dureza do material foi medida através da dureza Rockwell-C realizadas em ambas as ligas modelo de aço inoxidável superferrítico antes e após os tratamentos de solubilização e serão apresentados posteriormente.

Figura 39: Microestrutura do tubo centrifugado com adição de boro após o tratamento de solubilização em diferentes condições. a) 1150 °C/ 40 min, b) 1150 °C/ 80 min, c) 1150 °C/ 120 min, d) 1200 °C/ 40 min, e) 1200 °C/ 80 min e f) 1200 °C/ 120 min. Aumento:100x.







Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se tanto no bruto de fusão quanto no tubo centrifugado, a diminuição da quantidade de fases precipitadas com o aumento do tempo de tratamento. Na temperatura de 1150 °C a solubilização completa ocorreu somente com 120 min de tratamento, já a 1200 °C pode-se observar que com 80 min os materiais não apresentam mais os precipitados nos contornos de grão. A quantificação dos precipitados não foi possível, pois os mesmos são muito pequenos e o contraste entre as fases devido ao ataque realizado não atingiu a confiabilidade desejada.

O tamanho de grão das amostras do tubo centrifugado pré e pós tratamento de solubilização foi medido a partir da média de dez micrografias de regiões distintas, seguindo a norma ASTM E112. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12: Tamanho de grão das amostras do lingote pré e pós tratamento de solubilização da liga experimental.

Tratamento realizado	Tamanho do grão (μm)
CR	-
1150 °C/40 min	285,814
1150 °C/80 min	289,646
1150 °C/120 min	295,394
1200 °C/40 min	300,37
1200 °C/80 min	302,1
1200 °C/120 min	315,512

Fonte: Elaborado pelo autor.

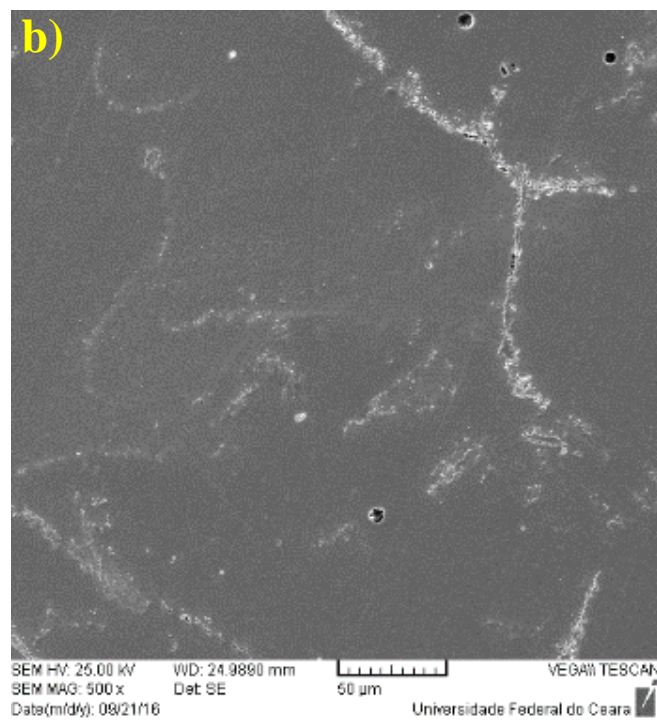
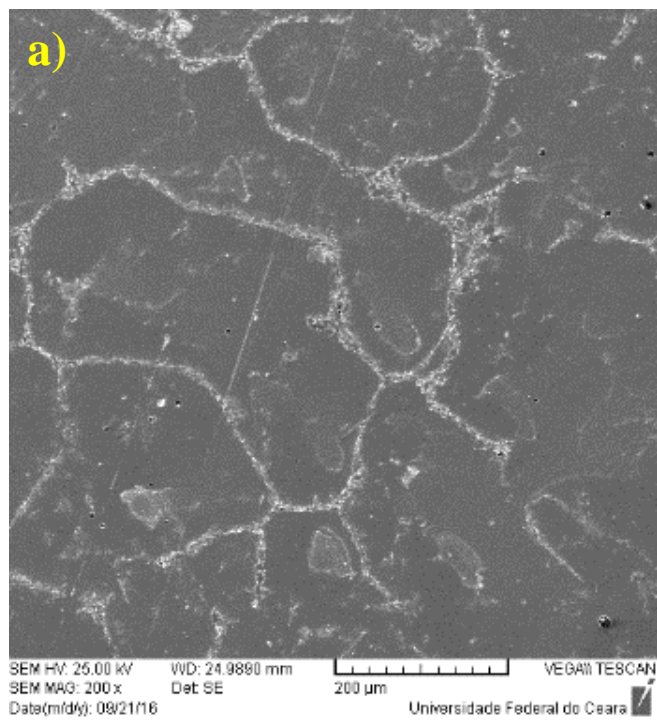
De maneira semelhante ao resultado obtido com o bruto de fusão, houve o pequeno crescimento do grão da microestrutura do tubo centrifugado com o aumento do tempo de tratamento térmico e também com o aumento da temperatura. Não foi possível medir o grão da amostra do tubo como recebido, pois a mesma apresenta microestrutura dendrítica.

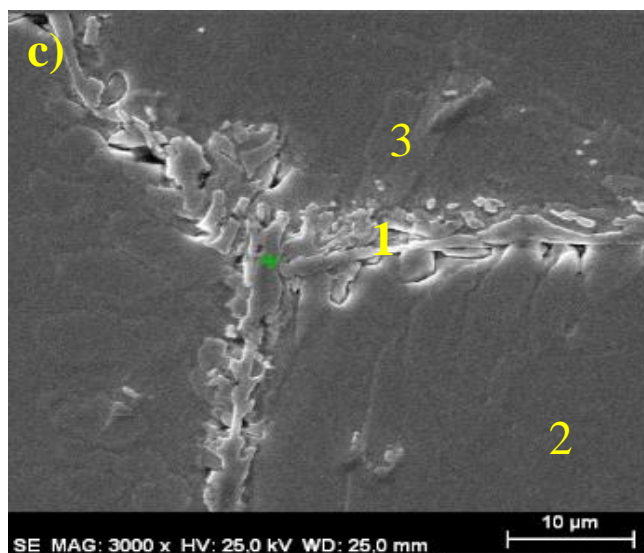
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As análises das composições químicas das fases presentes no material foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X ou EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) nas ligas desenvolvidas.

A Figura 40 apresenta as micrografias obtidas por MEV e também as medidas de EDS realizadas na amostra do bruto de fusão na condição como recebido.

Figura 40: a) e b) Micrografias obtidas por MEV e c) análises de EDS do bruto de fusão da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro.





Ponto	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Fe (%)
1	46,89±3,87	2,61±1,26	7,62±1,35	42,88±2,54
2	27,53±0,74	5,07±0,22	6,04±0,17	64,01±0,41
3	21,50±2,49	7,55±1,47	4,61±1,79	67,34±3,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o ponto 1 apresenta composição química de uma fase rica em cromo e molibdênio. Apesar desta fase apresentar composição química semelhante com a da fase sigma, não foram detectados por difração de raios-X, os picos correspondentes a fase sigma (Figura 42), indicando que, se presente, a fase sigma existe em fração insuficiente para a detecção por esta técnica.

O alto teor de cromo e molibdênio nesta estrutura pode ser atribuído também à formação de boretos de cromo e de molibdênio (SELECKA *et al.*, 2003) que foram previstos na simulação termodinâmica. Resultados similares relatam a formação de boretos de molibdênio em regiões intergranulares 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 apresentada composição química similar com alto teor de cromo e molibdênio no constituinte eutetóide (ZEPON *et al.*, 2015).

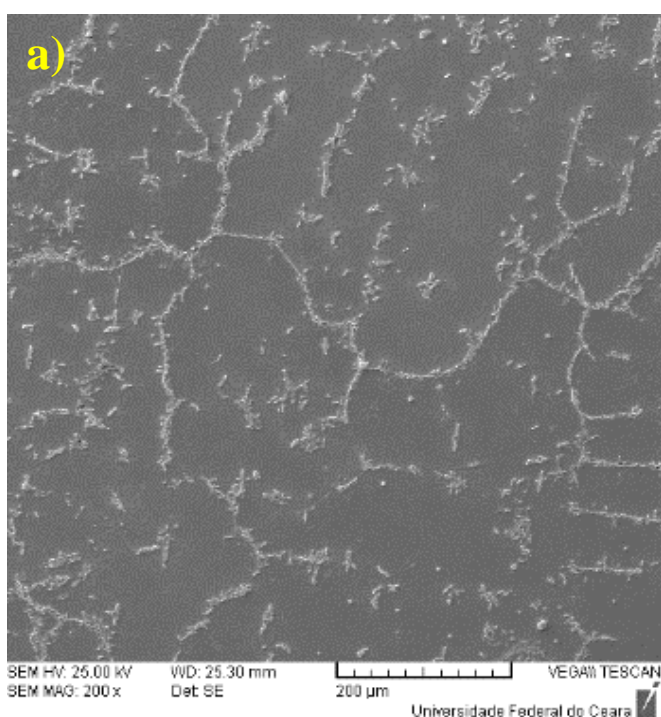
Esta fase nucleada nos contornos de grão e nucleada com morfologia esférica no interior do grão, por possuir alto teor de cromo e molibdênio, possui elevada dureza e

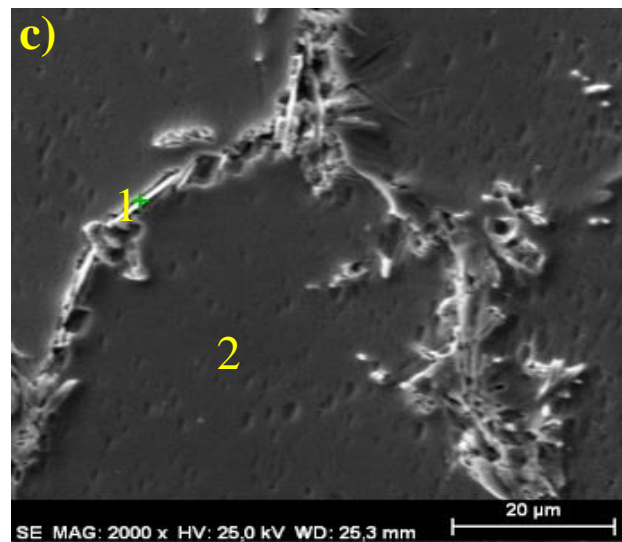
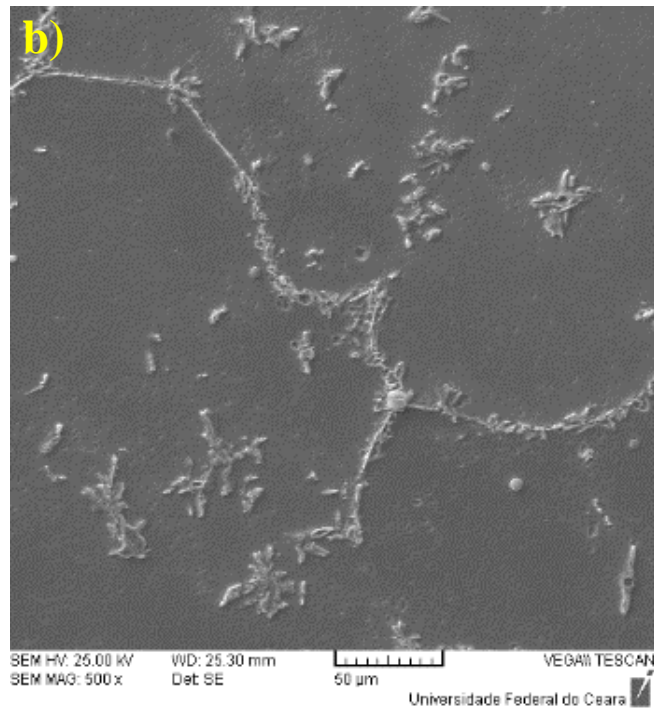
pode fragilizar o material.

Já no ponto 2 tem-se a composição química característica da matriz ferrítica da liga modelo de aço inoxidável superferrítico. Por fim, no ponto 3 tem-se a composição química característica de uma fase austenítica, pois apresenta alto teor de níquel e um teor de cromo mais baixo, confirmada pelo resultado obtido pela difração de raio-x.

A Figura 41 apresenta a micrografia obtida por MEV do tubo centrifugado na condição como recebida com as medidas realizadas de EDS apresentadas abaixo.

Figura 41: a) e b) Micrografias obtidas por MEV e c) análises de EDS do tubo centrifugado da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro.





Ponto	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Fe (%)
1	36,68±5,49	3,78±0,67	5,96±1,13	53,44±5,07
2	25,67±0,54	4,98±0,15	4,68±0,78	62,16±1,41

Fonte: Elaborado pelo autor.

No tubo centrifugado, observa-se que o ponto 1 apresenta composição química de uma fase rica em cromo e molibdênio, semelhante a fase encontrada no bruto de fusão. Já no ponto 2 tem-se a composição química característica da matriz ferrítica da liga modelo de aço inoxidável superferrítico, não foi encontrada a fase austenítica nas

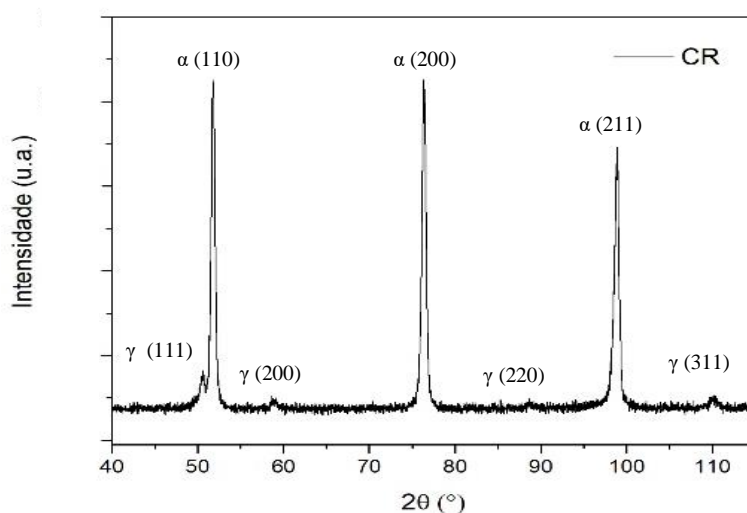
amostras do tubo centrifugado. Este resultado deve-se a maior velocidade de resfriamento deste material, que não favorece a formação da austenita e foi confirmado com o resultado da difração de raio-x (Figura 43), que só mostra a presença dos picos correspondentes da matriz ferrítica.

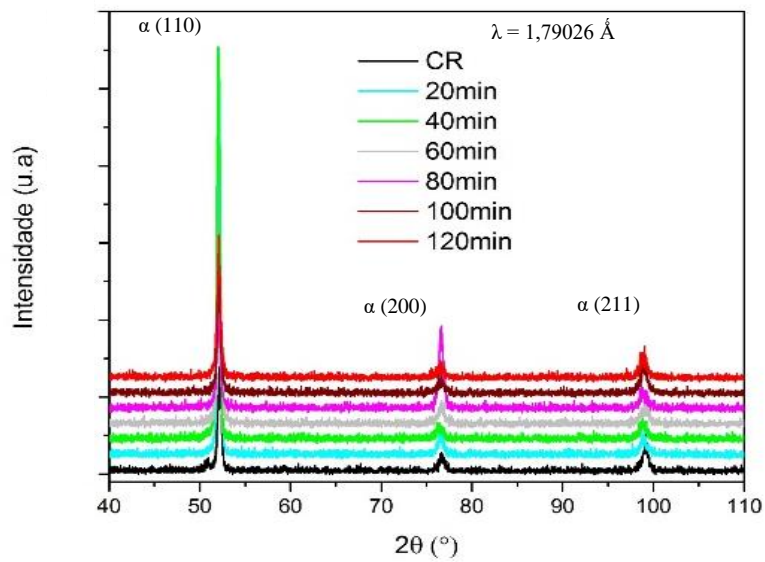
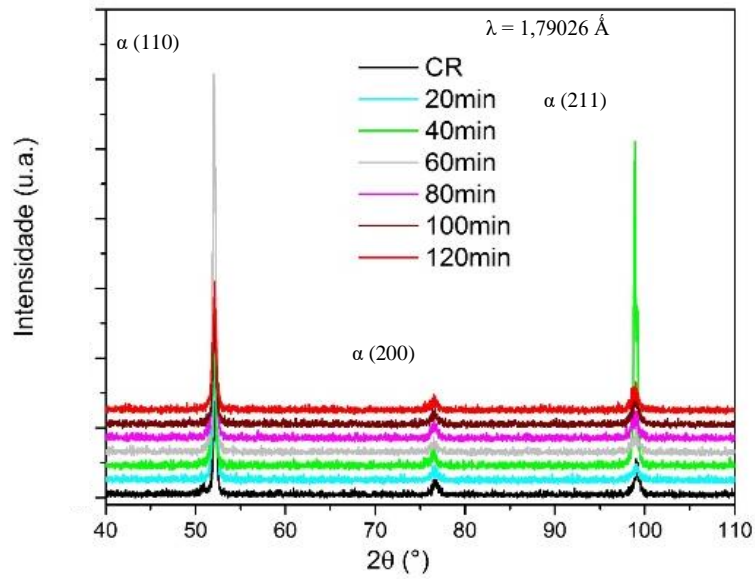
5.2.3 Difração de raios-X

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas em amostras do bruto de fusão e do tubo centrifugado, antes (condição como recebida) e após os tratamentos térmicos de solubilização.

As análises de difração de Raios-X das amostras do bruto de fusão são mostradas na Figura 42, em todas as condições foram identificados picos característicos de um material com matriz ferrítica. Como pode-se observar, para a condição como recebido (CR), 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.

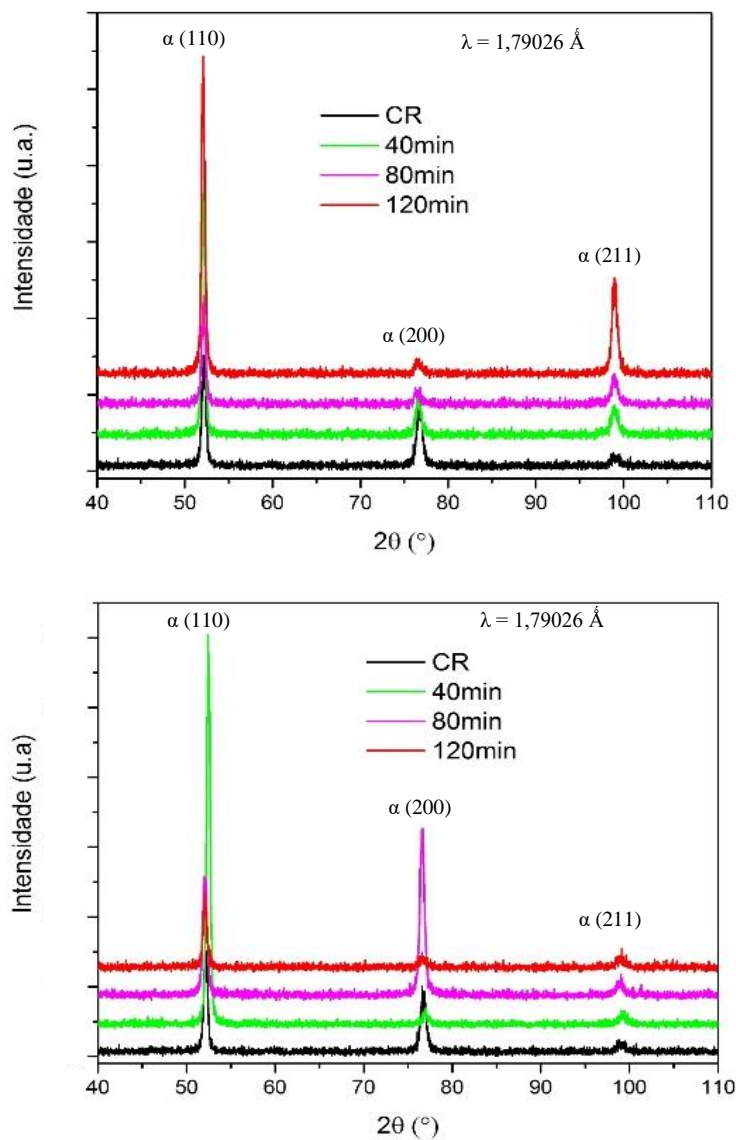
Figura 42: Difratomogramas realizados para as amostras do lingote tratado em a) Como Recebido, b) 1150 °C e c) 1200 °C.





Já as análises das amostras do tubo centrifugado foi identificado apenas os picos característicos de um material com apenas fase ferrítica CCC, como pode ser observado na Figura 43.

Figura 43: Difratogramas realizados para as amostras do tubo tratado em a) 1150 °C b) 1200 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

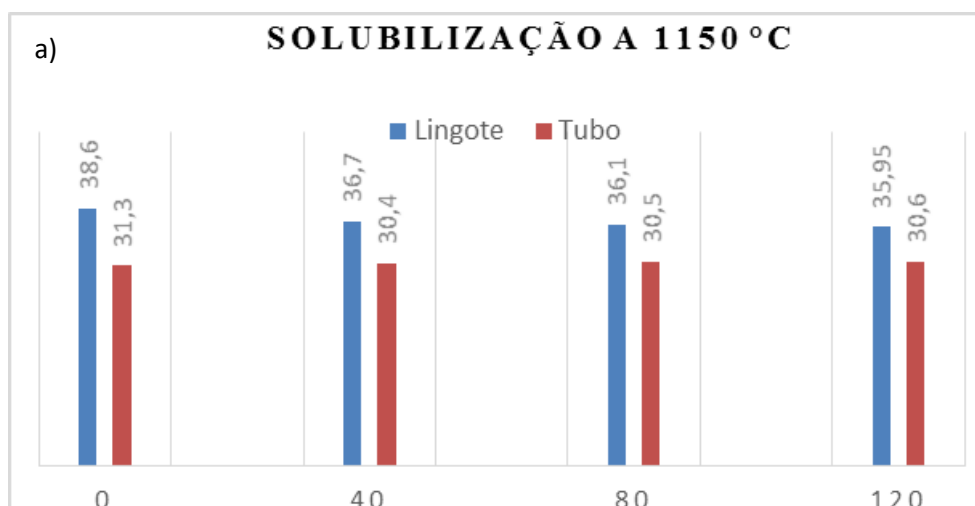
Como foi observado nas micrografias realizadas nas duas ligas, há uma pequena quantidade de fase austenítica (CFC) nas amostras do lingote bruto de fusão na condição como recebida, que foi diminuindo ao longo dos tratamentos de solubilização realizados. Os picos da fase austenita não aparecem nos difratogramas das amostras após os tratamentos de solubilização, mesmos os iniciais, que não foram suficientes para dissolver completamente a austenita (1150 °C por 40 e 60 minutos e 1200 °C por 40 minutos), este resultado indica que a fração volumétrica residual de austenita na amostra não é suficiente pra ser detectada pela técnica utilizada.

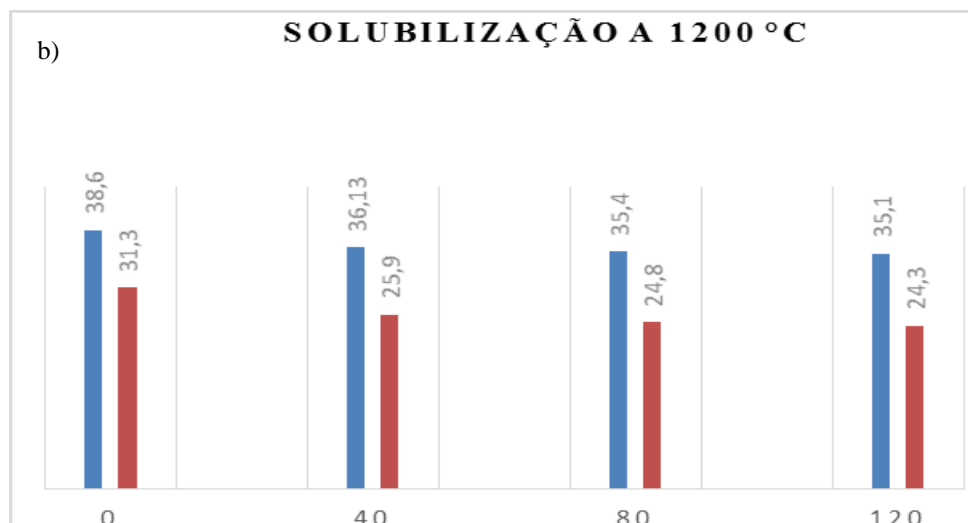
5.3 Dureza Rockwell C

Foi medida o valor de dureza Rockwell C das amostras do bruto de fusão e do tubo centrifugado pré e pós os tratamentos de solubilização. O bruto de fusão e o tubo centrifugado, ambos na condição CR apresentaram o valor de 38,7 HRc e 31,3 HRc respectivamente. Ao compararmos a dureza obtida com a do aço UNS S44635, um aço comercial conhecido como MONIT, que possui composição similar a do aço estudado, porém sem a adição de 700 ppm de boro, observa-se que a dureza é de aproximadamente 24 HRc (MATERIALS HANDBOOK, 2008). Logo, a elevada dureza do material na condição CR pode ser explicada pela presença de fases previstas na simulação termodinâmica, inclusive as que possuem o boro (M_2B e $M_{23}(B,C)_6$) que são oriundas do processo de fundição do material. O fato do tubo passar por um processo de resfriamento mais rápido, não favorece a formação das fases, pois o tempo de solidificação é menor, justificando a sua dureza ser inferior à do bruto de fusão.

A Figura 44 apresenta os valores de dureza das ligas na condição de como recebido, que está identificado como 0 (zero) e após as diferentes condições do tratamento de solubilização, todos seguidos de resfriado em água.

Figura 44: Comparação entre a dureza das amostras do lingote e do tubo solubilizadas em a) 1150 °C e b) 1200 °C em diferentes tempos. Fonte: Própria do autor.





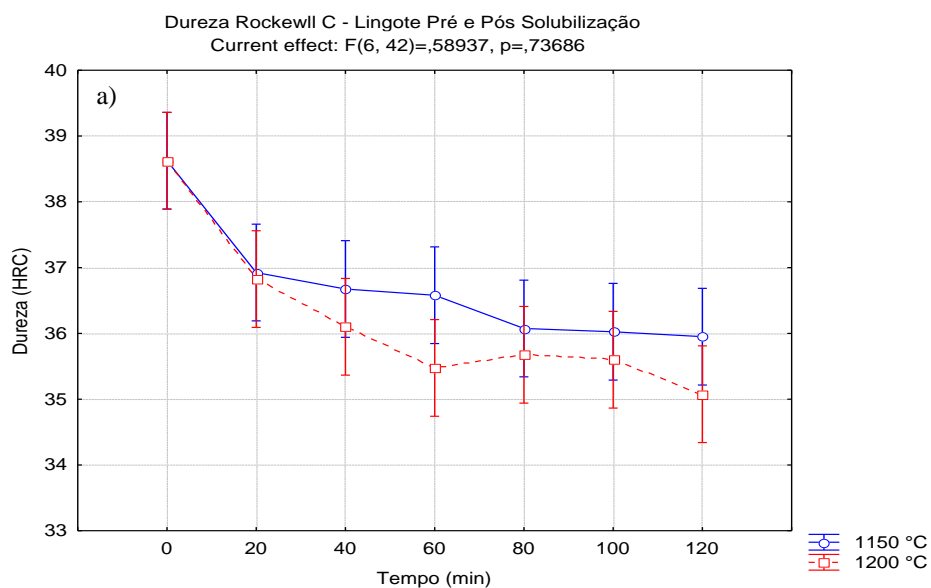
Fonte: Elaborado pelo autor.

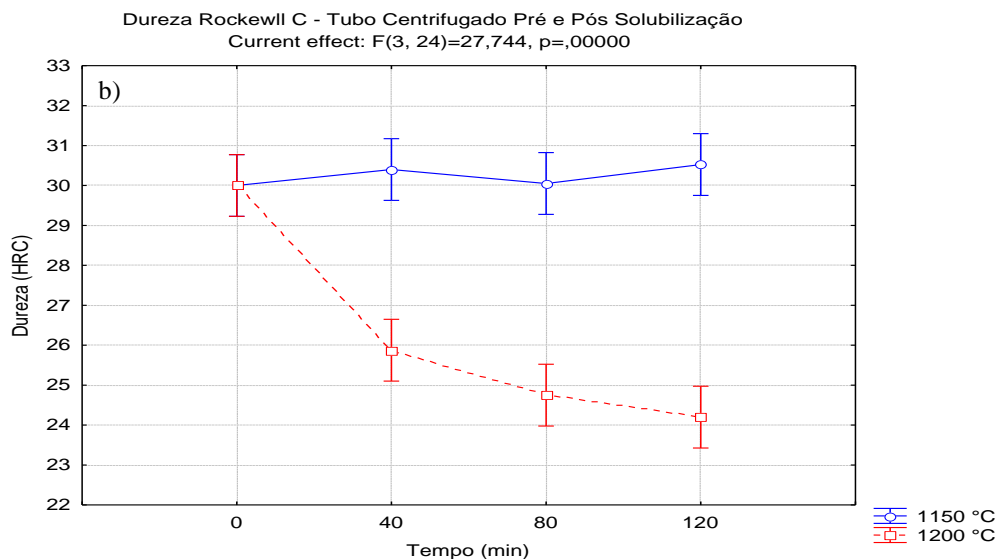
A partir dos resultados obtidos, é possível observar que após a solubilização realizada na temperatura de 1150 °C, houve uma pequena variação na dureza de ambos os materiais analisados. Já após a solubilização a 1200 °C, que é a temperatura onde há o início da dissolução dos precipitados M_2B , houve uma variação nos valores de dureza em ambos os materiais. O tubo centrifugado apresentou uma diminuição de dureza mais significativa na temperatura de 1200 °C, chegando a 24,3 HRc. A redução da dureza é explicada pelo fato do tratamento de solubilização promover a dissolução das fases indesejadas, tais como sigma, chi, laves, $M_{23}(B,C)_6$ e M_2B formadas durante a solidificação do material, dependendo da velocidade de 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 cromo 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). Nos tratamentos realizados a 1150 °C, a redução da dureza das ligas modelo de aço inoxidável superferrítico não foi tão significativa, logo

mesmo após a solubilização das fases chi e sigma, a dureza do material permanece alta, o que pode ser associado a presença de boretos na microstrutura do material. Já quando a solubilização do material é realizada a 1200 °C, há uma diminuição da dureza, devido a dissolução dessas fases intermetálicas durante o tratamento térmico de solubilização realizado.

Foi realizado uma análise de variância para os resultados obtidos. De fato, a ANOVA realizada a partir destes resultados indicou que houve uma diferença estatisticamente significativa para o efeito da temperatura e do tempo de tratamento térmico de solubilização na dureza do material somente a 1200 °C, já que o valor obtido de “p”, que é o fator erro da análise, foi abaixo de 0,05. As análises de variância para os potenciais de corrosão e potenciais de quebra encontram-se na Figura 45.

Figura 45: Análise de variância da dureza Rockwell C das amostras do lingote (a) e do tubo centrifugado (b) pré e pós solubilização em 1150 °C e 1200 °C em diferentes tempos. Fonte: Própria do autor.





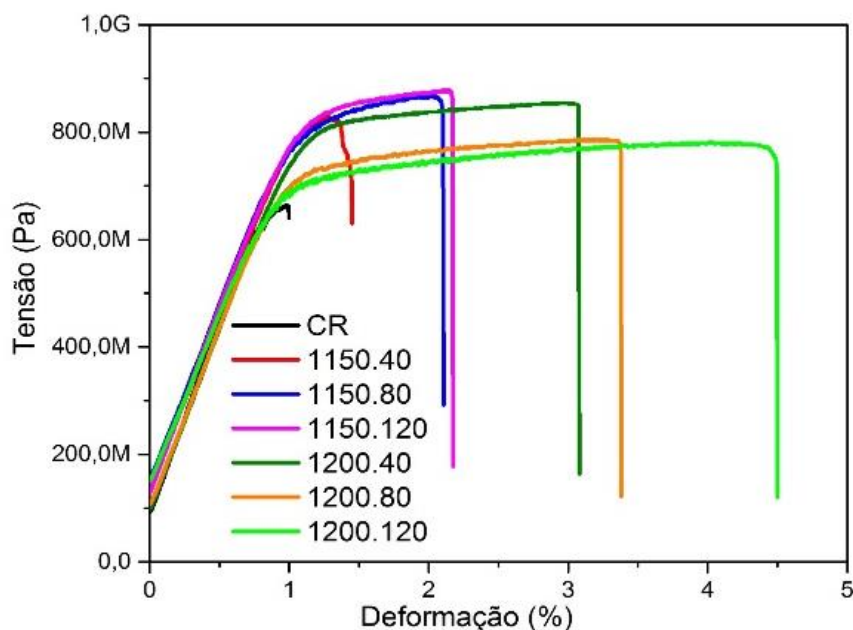
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das figuras pode-se observar que houve uma diminuição significativa da dureza do tubo centrifugado em relação ao bruto de fusão na temperatura 1200 °C. Tal resultado pode ser justificado pelo fato de que a temperatura de 1150 °C não é suficiente para dissolver o M_2B .

5.4 Ensaio de Tração

A Figura 46 apresenta as curvas características da tensão *versus* deformação para cada condição de tratamento do tubo centrifugado. Os valores das propriedades mecânicas obtidas pelos ensaios de tração das ligas modelo de aço inoxidável superferítico desenvolvidas encontra-se em tabelas que serão mostras a seguir.

Figura 46: Curvas tensão vs deformação das amostras do tubo solubilizadas em 1150 °C e 1200 °C em diferentes tempos. Fonte: Própria do autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores médios da tensão limite de resistência à tração são mostrados na Tabela 13 para as diferentes condições de tratamento térmico.

Tabela 13: Valores do limite de resistência a tração das amostras do tubo pré e pós tratamento de solubilização. Fonte: Própria do autor

Amostra sem tratamento (CR)		
	661±1,2 MPa	
Tempo (min)	1150 °C	1200 °C
40	828,1±0,96 MPa	854,2±0,58 MPa
80	876,5±0,87 MPa	785,9±0,36 MPa
120	867,4±0,58 MPa	779,7±0,49 MPa

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que a amostra do tubo centrifugado na condição CR apresentou um valor de 661±1,2 MPa. Ao compararmos com o limite de resistência a tração do aço UNS S44635 que é de 620-650 MPa (MATERIALS HANDBOOK, 2008)

podemos observar que houve um aumento nesta propriedade do material. Após 40 minutos de tratamento térmico de solubilização em ambas temperaturas houve um aumento do limite de resistência a tração. Entretanto com 80 minutos de tratamento o material apresentou um aumento do limite de resistência a tração a 1150 °C, enquanto que na temperatura de 1200 °C houve uma diminuição desse valor. E finalmente com 120 minutos de tratamento houve a diminuição do valor desta propriedade para ambas as temperaturas. Como a composição dos materiais são similares, pode-se associar o aumento do limite de resistência a tração a presença dos precipitados com boro que provavelmente devem precipitar nos contornos dos grãos. A diminuição do limite de resistência a tração pode ser resultado da dissolução destas fases, pois, inicialmente os grãos ferríticos encontram-se estabilizados devido a presença dos precipitados em seu contorno, e a medida que há a dissolução destes precipitados há o crescimento do grão. Tal fato foi observado com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento de solubilização, de maneira semelhante a redução da dureza, logo, a solubilização também resultou na diminuição do limite de resistência a tração. Os valores médios do limite de escoamento a 0,2% e da deformação são mostrados na Tabela 14

Tabela 14: Valores do limite de escoamento a 0,2% das amostras do tubo pré e pós tratamento de solubilização. Fonte: Própria do autor.

Amostra sem tratamento (CR)		
	660,8±0,42 MPa	
Tempo (min)	1150 °C	1200 °C
40	827,3±0,87 MPa	799,6±0,73 MPa
80	864,5±0,62 MPa	722,67±0,76 MPa
120	834,0±0,47 MPa	701,4±0,6 MPa

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que a amostra do tubo centrifugado na condição CR apresentou um valor de 660,8±0,42 MPa. De forma semelhante ao limite de resistência a tração, foi realizada uma comparação com o limite de escoamento do aço UNS S44635 que é de 515-550 MPa (MATERIALS HANDBOOK, 2008), logo, podemos observar que

também houve um aumento nesta propriedade do material. O comportamento do limite de escoamento a 0,2% seguiu a mesma tendência encontrada nos valores de resistência a tração. Após 40 minutos de tratamento térmico houve um aumento do limite de escoamento em ambas temperaturas. Entretanto com 80 minutos de tratamento o material apresentou um aumento do limite de escoamento a 1150 °C, enquanto que na temperatura de 1200 °C houve uma diminuição desse valor. E finalmente com 120 minutos de tratamento houve a diminuição do valor desta propriedade para ambas as temperaturas.

Os valores médios da deformação são mostrados na Tabela 15 para as diferentes condições de tratamento térmico.

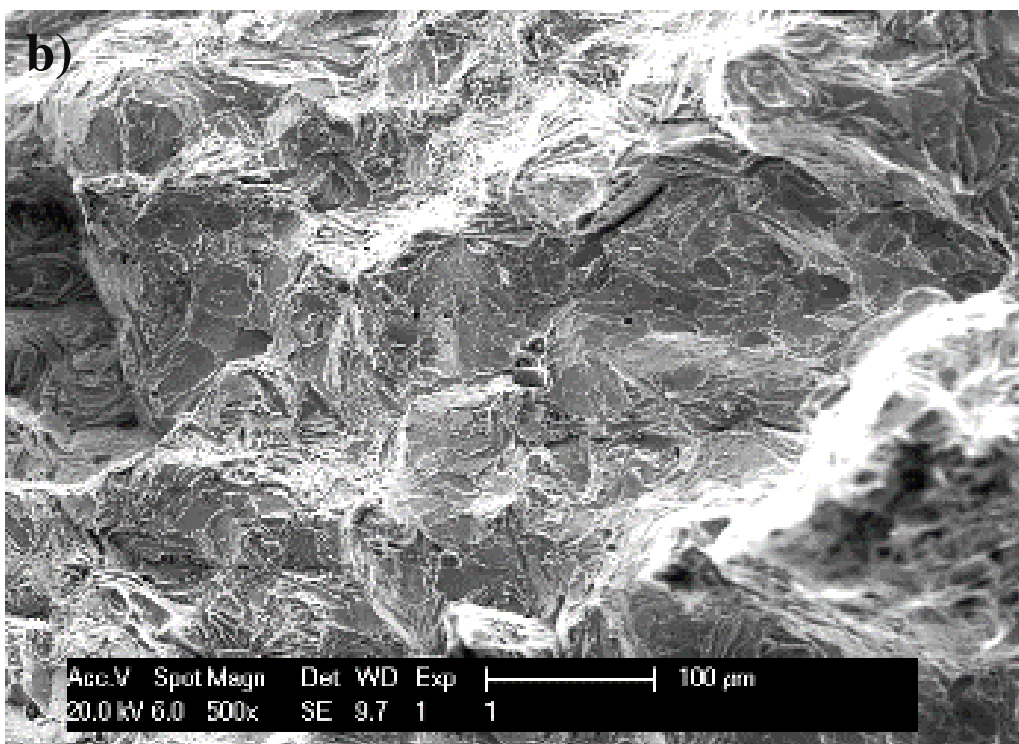
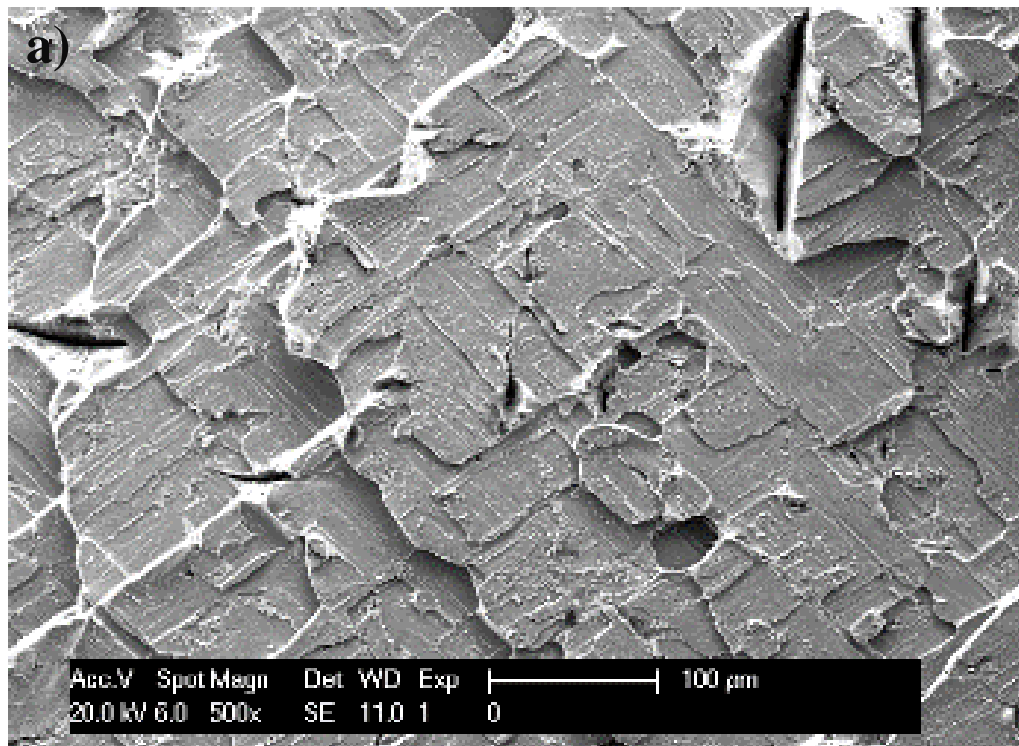
Tabela 15: Valores da deformação percentual das amostras do tubo pré e pós tratamento de solubilização. Fonte: Própria do autor.

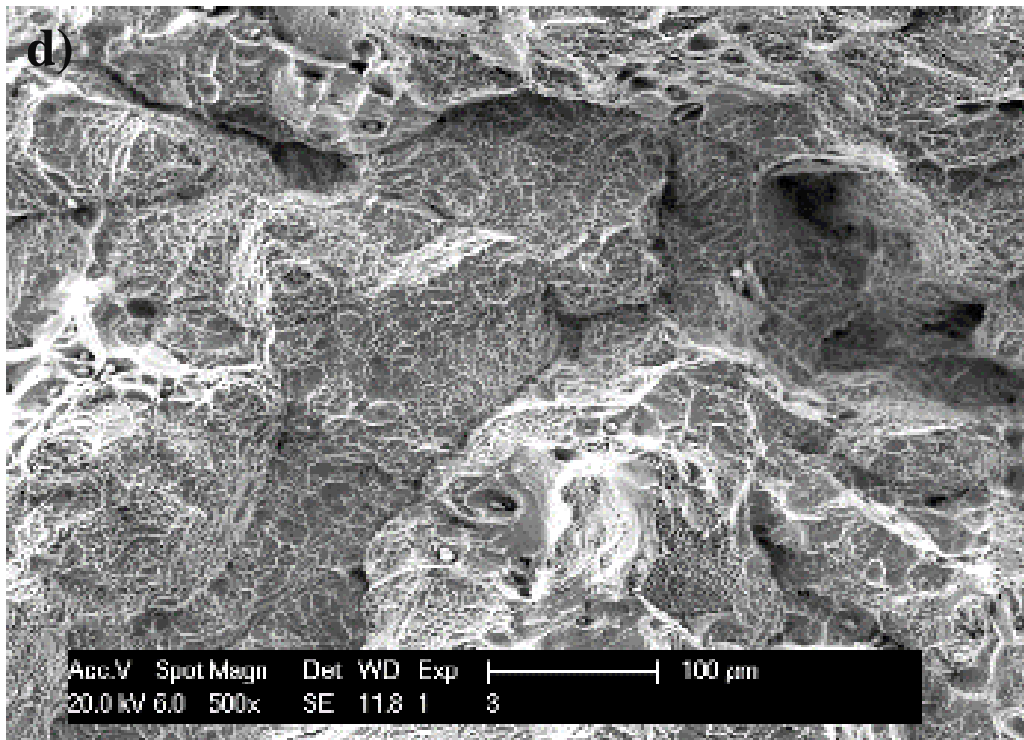
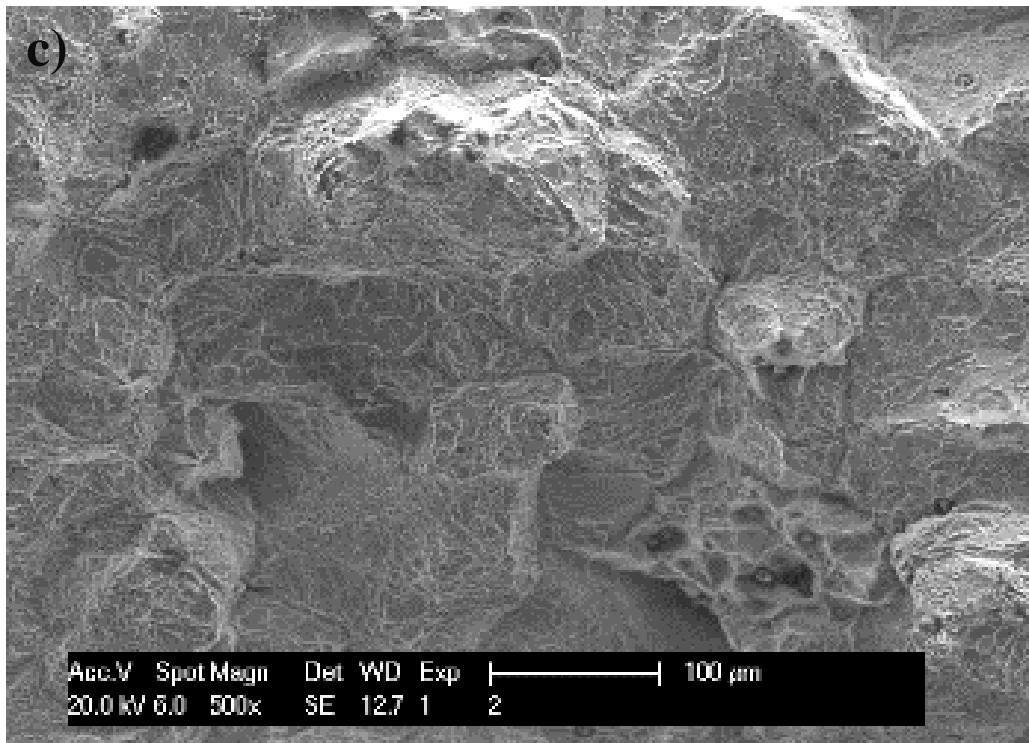
Amostra sem tratamento (CR)		
	0,98 % \pm 0,007	
Tempo (min)	1150 °C	1200 °C
40	1,28 % \pm 0,007	3,01 % \pm 0,02
80	2,04 % \pm 0,01	3,33 % \pm 0,03
120	2,16 % \pm 0,004	4,3 % \pm 0,06

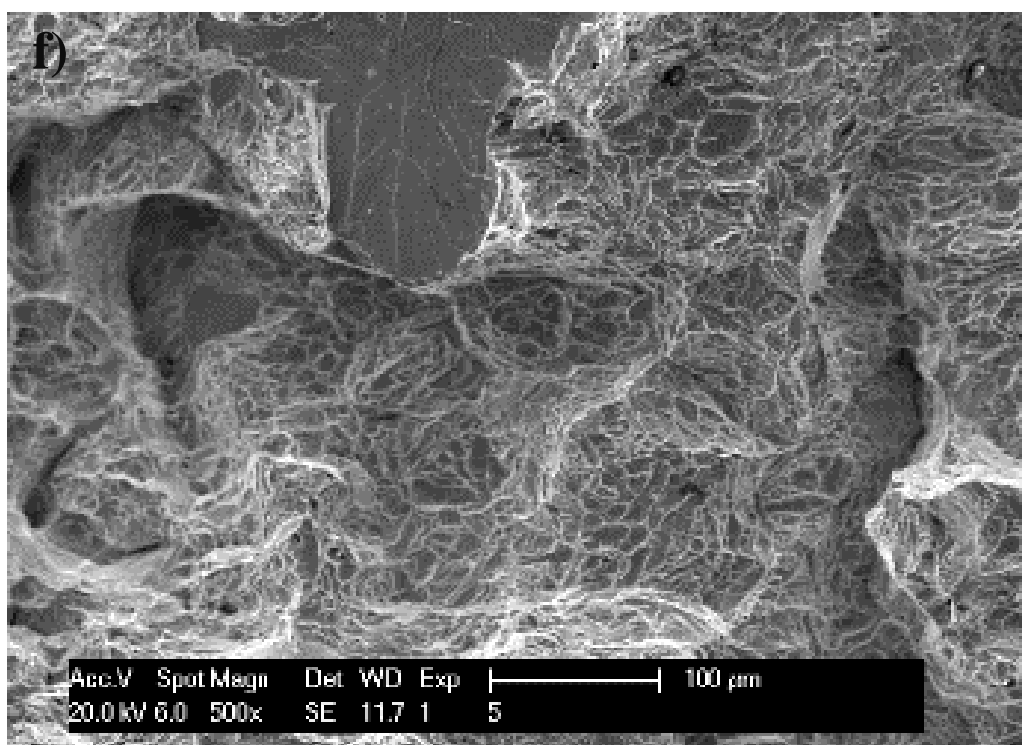
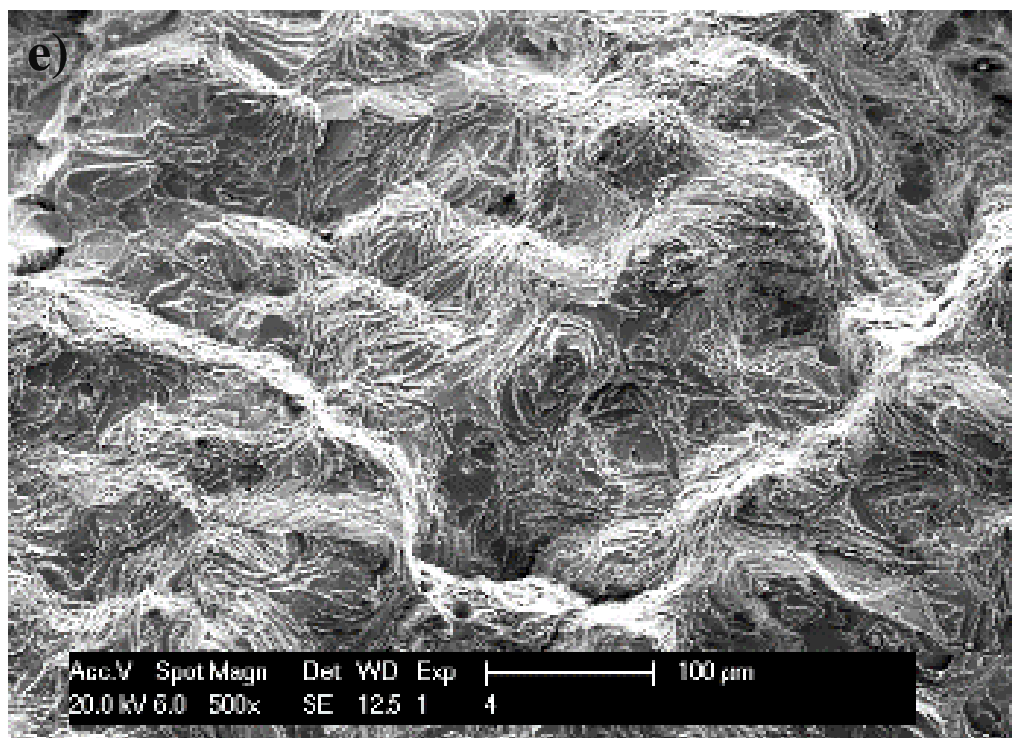
Fonte: Elaborado pelo autor.

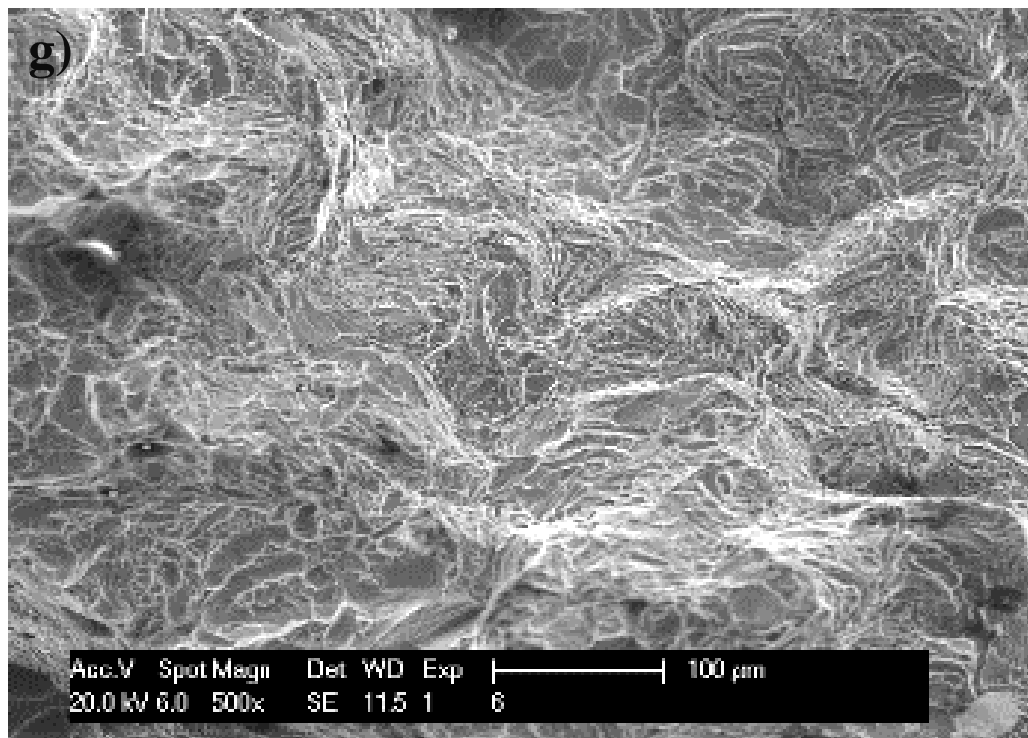
Pode-se observar que a amostra do tubo centrifugado na condição CR apresentou um valor de 0,98% \pm 0,07, comparando com a deformação percentual do aço UNS S44635 que é de 20% (MATERIALS HANDBOOK, 2008), o material em estudo apresenta características frágil. Os valores da deformação aumentaram com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico, chegando ao máximo de 4,3 \pm 0,06 para a condição de solubilização de 120 minutos a 1200 °C. As fractografias das amostras realizadas após os ensaios de tração podem ser observadas na Figura 47.

Figura 47: Fractografias das amostras pré e pós tratamento térmico de solubilização após ensaio de tração. a) Como Recebida b) 1150 °C/40 min, c) 1150 °C/80 min, d) 1150 °C/120 min, e) 1200 °C/40 min, f) 1200 °C/80 min e g) 1200 °C/120 min. Aumento:500x.









Fonte: Elaborado pelo autor.

A superfície de fratura mostrada na Figura 47 (a) que corresponde a amostra no estado como recebido apresenta características de uma fratura frágil, com regiões de clivagem o que indica a ausência de deformação plástica antes da fratura. A medida que o tratamento térmico de solubilização foi realizado, a superfície fraturada foi apresentando áreas onde é possível observar regiões de quase-clivagem e a formação de *dimples*, em diferentes morfologias. Os *dimples* indicam a existência da deformação plástica antes da fratura, quando as dimensões destes são grandes e estes são profundos indicam uma grande deformação plástica antes da fratura, já quando os *dimples* são pequenos e rasos, indicam pequena deformação plástica. Também foi observado em algumas amostras a presença de pequenas trincas na superfície fraturada. Pode-se observar que nas fractografias mostradas na Figura 47 (b) e (c) pós tratamento de solubilização há regiões de *quasi*-clivagem e a presença de *dimples* rasos, indicando a fratura frágil, onde houve pouca deformação elástica. Já na Figura 47 (d), (e), (f) e (g) os *dimples* são maiores, o que indica uma maior deformação elástica antes da fratura. *Dimples* profundos não foram encontrados em nenhuma condição analisada, o que já era esperado devido a pouca deformação apresentada pelo material.

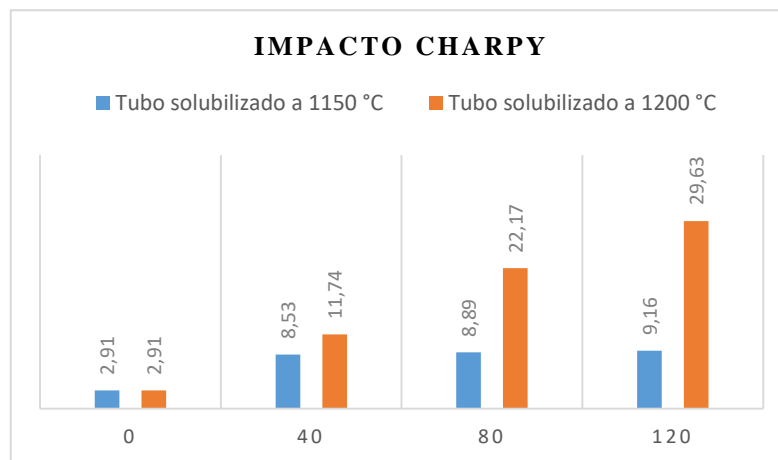
Comparando os resultados obtidos com os valores da literatura pode-se concluir que; os valores de tensão limite de escoamento, de tensão limite de resistência à

tração para a liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro, apresenta valores superiores comparados aos das ligas de aço inoxidável superferríticos comerciais (UNS S44660 e UNS S44735) (RICHAUD-MINIER et al., 2009) portanto o material em estudo apresenta vantagem por possuir 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 quando comparado aos superferríticos comerciais, pois a adição de molibdênio favorece ao aumento da resistência mecânica das ligas de aço (KONG *et al.*, 2004) por solução sólida, que consiste nos átomos de molibdênio “deformar” a estrutura cristalina da matriz interferindo na movimentação das discordâncias. Porém a liga em estudo foi comparada com o aço comercial UNS S44635 que possui composição semelhante, com exceção a adição de 700 ppm de boro, o que indica que a adição de boro na liga estudada aumentou a resistência mecânica devido a presença dos precipitados com boro que provavelmente devem precipitar nos contornos dos grãos, que são estabilizados devido a presença desses precipitados. A medida que há a dissolução destes precipitados há o crescimento do grão e conseqüentemente a diminuição da resistência e da dureza. Outra comparação realizada foi com uma liga modelo com adição de 700 ppm de boro e com maior quantidade de cromo, níquel e molibdênio, que foi solubilizada e laminada a quente, estudada por (REIS, 2015). Os valores encontrados de tensão limite de escoamento e de tensão limite de resistência à tração foram inferiores aos da liga que passou pelo processo de laminação a quente, porém apresentou valores superiores de alongamento, apresentado maior deformação. A maior resistência mecânica desta liga pode ser associada ao fato dela possuir um teor de molibdênio superior ao da liga estudada neste trabalho.

5.5 Ensaio de Charpy

Os ensaios de impacto Charpy-V foram realizados a temperatura ambiente ($\sim 28^{\circ}\text{C}$) com três corpos de prova retangulares para cada condição de tratamento térmico, com tamanho 5 mm x 10 mm e entalhe —V, para o tubo centrifugado de aço inoxidável superferrítico com boro. A comparação entre os valores médios de energia absorvida por área nos ensaios de impacto Charpy a temperatura ambiente encontra-se na Figura 48 e individualmente na Tabela 16.

Figura 48: Comparação entre a energia absorvida das amostras do tubo solubilizadas em 1150 °C e 1200 °C em diferentes tempos. Fonte: Própria do autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16: Valores de energia absorvida pelas amostras do tubo pré e pós tratamento de solubilização. Fonte: Própria do autor.

Amostra sem tratamento (CR)		
	2,91±0,004 J	
Tempo (min)	1150 °C	1200 °C
40	8,53±0,15 J	11,74±0,20 J
80	8,89±0,09 J	22,17±0,32 J
120	9,16±0,18 J	29,63±0,27 J

Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se observar que o valor da energia absorvida do material na condição CR foi de $2,91 \pm 0,004 \text{ J/cm}^2$ um valor de energia absorvida muito baixa característico de um material frágil. Após os tratamentos de solubilização houve um aumento da energia absorvida até o valor máximo de $29,63 \pm 0,27 \text{ J/cm}^2$ que pode ser considerado um valor característico de um material dúctil. Comparando os valores encontrados com o da liga modelo utilizado por (REIS, 2015), pode-se afirmar que houve uma melhora na ductilidade do material com os tratamentos térmicos utilizados, chegando a aumentá-la aproximadamente 17 vezes.

5.6 Polarização Eletroquímica

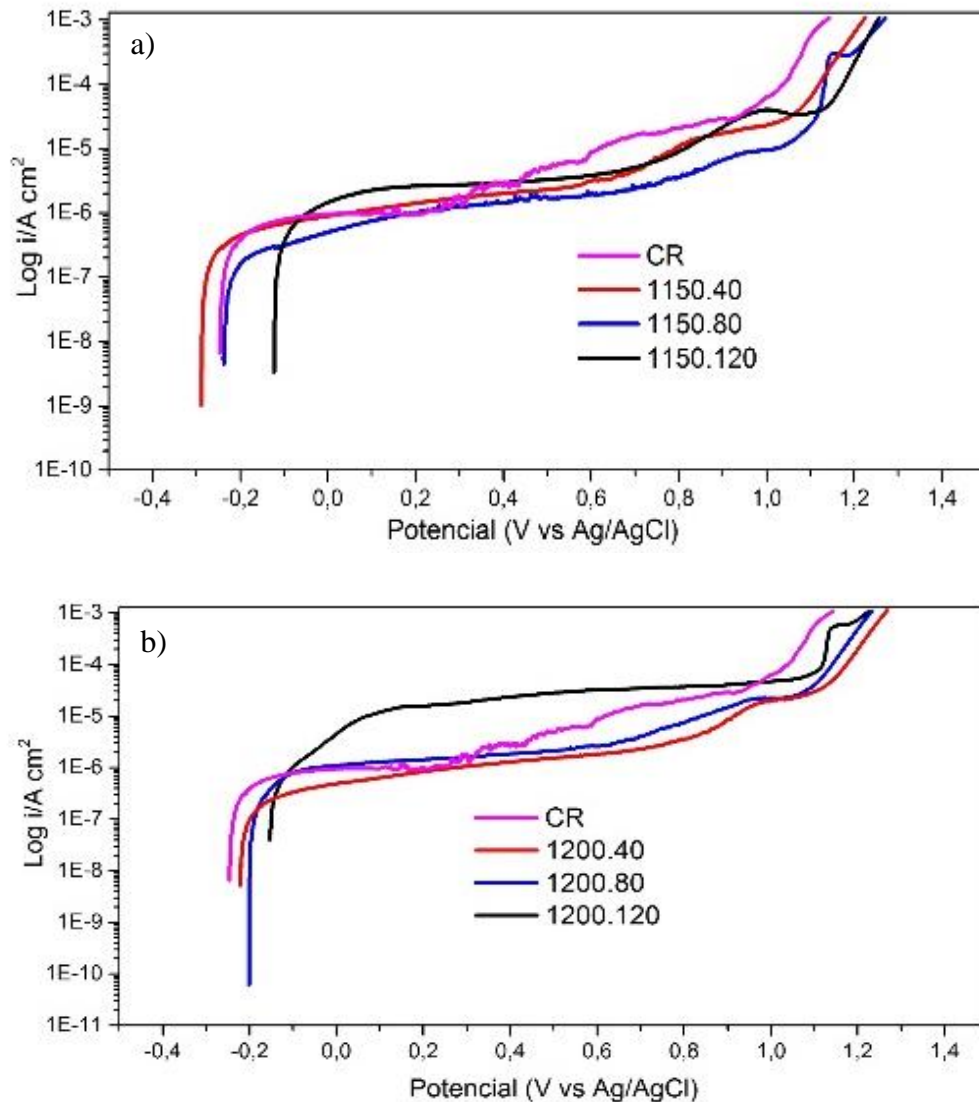
O estudo da literatura, mostra a boa resistência à corrosão por pites de ligas superduplex em solução com a concentração de NaCl 0,6 M padrão (3,56%). O PREN da liga modelo de aço inoxidável superferrítico com boro estudada neste trabalho é 40,88, logo, a solução padrão à temperatura ambiente não proporcionaria uma condição agressiva o suficiente para a geração de pites, e conseqüentemente, diferenciar a resistência à corrosão por pites [RAMIREZ, 2001; OLSSON e LANDOLT, 2003; SOUZA, ROSSITI e ROLLO, 2010]. Como não é conhecido o comportamento eletroquímico da liga modelo, optou-se por utilizar esta mesma concentração do NaCl na solução utilizada para cada condição estudada. Como os aços super ferríticos comerciais são submetidos a ambientes com um percentual de sal similar ao do que o encontrado na solução padrão, buscou-se observar o comportamento eletroquímico em tal condição.

As curvas de polarização obtidas através do ensaio são caracterizadas pelo início da varredura no potencial de corrosão (E_c), no qual pela teoria eletroquímica há o equilíbrio das reações anódicas e catódicas e a densidade de corrente (I_c) tende a zero. Com o aumento do potencial tem-se o ramo anódico da curva havendo a estabilização da densidade de corrente por uma faixa de potenciais, conhecido como patamar de passivação, onde a passivação inicia-se no potencial de passivação (E_p), e por fim um aumento súbito e contínuo da densidade de corrente em um determinado potencial, que foi denominado o potencial de quebra (E_q). Este processo pode ocorrer devido à quebra da camada passiva, iniciando um processo corrosivo, evolução de oxigênio (em caso de solução aerada).

Em caso de solução aerada, não é possível “separar” o fenômeno de aumento súbito da corrente devido à quebra da camada passiva ou evolução de oxigênio quando E_q for maior que o potencial de evolução de oxigênio para as condições de ensaio (concentração da solução).

As curvas de polarização obtidas para as amostras do lingote pré e pós tratamento térmico de solubilização em diferentes tempos apresentadas anteriormente realizadas com a solução de NaCl cuja concentração é 0,6 M, são apresentadas na Figura 49.

Figura 49: Curvas de polarização anódica comparativa entre as amostras do lingote pré e pós tratamento de solubilização em a) 1150 °C e b) 1200 °C em diferentes tempos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os valores médios do potencial de corrosão (E_c) e potencial de quebra (E_q), fornecidos pelas curvas obtidas através dos ensaios realizados para cada amostra, são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Média e desvio-padrão dos valores de E_c e E_q das amostras do lingote pré e pós tratamento de solubilização.

Amostra	E_c (V)	E_q (V)
CR	-0,244±0,005	1,00±0,04
1150 °C/40 min	-0,284±0,004	1,07±0,03
1150 °C/80 min	-0,239±0,003	1,10±0,05
1150 °C/120 min	-0,154±0,005	1,15±0,02
1200 °C/40 min	-0,228±0,006	1,12±0,03
1200 °C/80 min	-0,198±0,008	1,11±0,03
1200 °C/120 min	-0,122±0,003	1,16±0,04

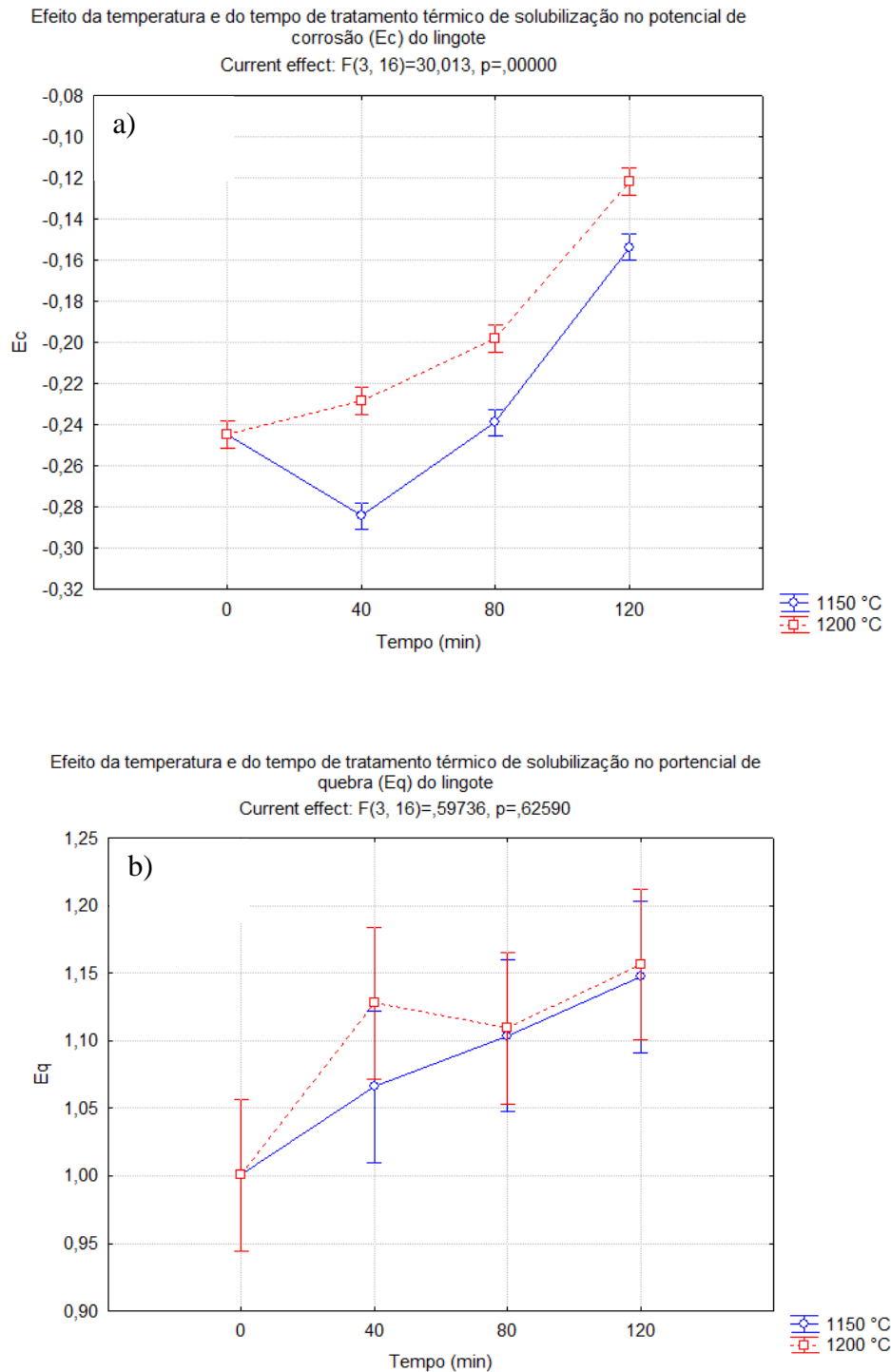
Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que o resultado da amostra na condição como recebida, apresenta instabilidade a partir do potencial de 0,1 V e não houve passivação. Nas amostras solubilizadas esse comportamento não ocorreu e pode-se observar a passivação, que é a formação da camada de proteção do material. Este comportamento provavelmente pode ser justificado pela provável segregação do boro nos contornos de grão gerando a formação de boretos e borocarbonetos de cromo e molibdênio (MOLINARI *et al.*, 2000; SELECKA *et al.*, 2003), que foram previstos na simulação termodinâmica. A precipitação destas fases ocasiona um empobrecimento do teor de cromo nas regiões adjacentes ao precipitado, resultando em regiões pobres em cromo e consequentemente, susceptíveis a corrosão por pite (KIM *et al.*, 2011).

A partir dos resultados, foi possível observar que houve uma pequena variação nos valores do E_c , que esteve na faixa de -0,122 à -0,284 V, já o potencial de quebra apresentou valores na faixa de 1,00 à 1,16 V. Foi realizado uma análise de variância para os resultados obtidos. Para que a análise de variância tenha uma confiabilidade de 95% de confiança, o fator “p”, ou seja, o erro da análise deve ser menor que 0,05. De fato, a ANOVA realizada a partir destes resultados indicou que houve uma diferença estatisticamente significativa para o efeito da temperatura e do tempo de tratamento térmico de solubilização no potencial de corrosão, já que o valor obtido de “p”, que é o fator erro da análise, foi abaixo de 0,05. A mesma análise foi realizada para o potencial de quebra, e esta não indicou uma diferença significativa por apresentar valor

de “p” foi acima de 0,05. As análises de variância para os potenciais de corrosão e potenciais de quebra encontram-se na Figura 50.

Figura 50: ANOVA realizada para a) potencial de corrosão (E_c) e b) para o potencial de quebra (E_q) das amostras do lingote pré e pós tratamentos de solubilização.

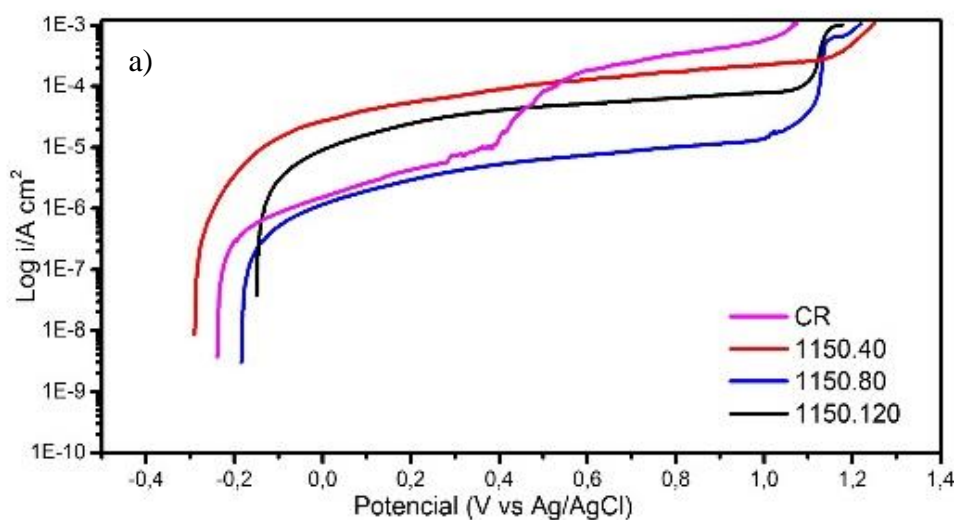


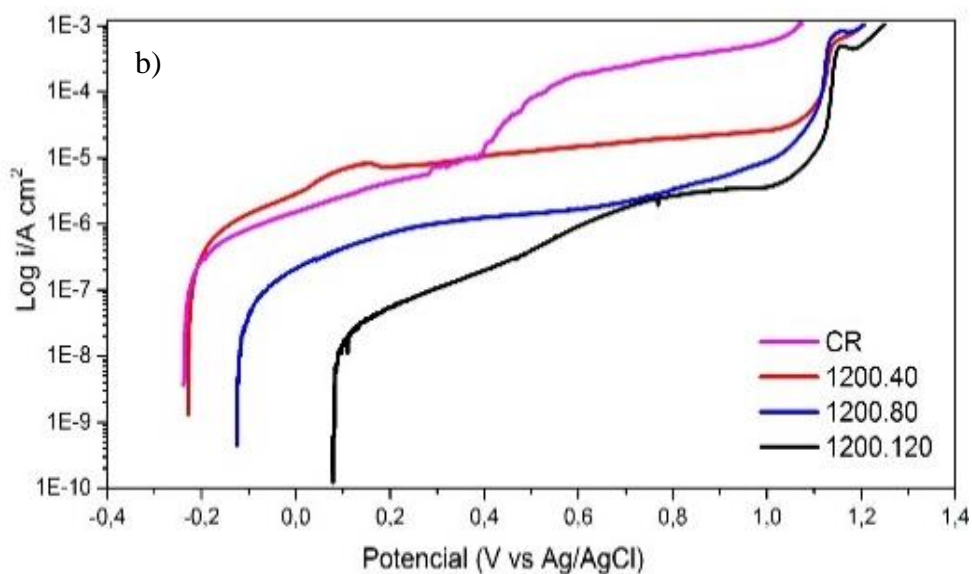
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos gráficos pode-se observar que o potencial de corrosão sofreu influência significativa tanto da temperatura quanto do tempo de tratamento térmico. Ao observarmos os potenciais individualmente temos que quanto maior o potencial de corrosão (E_c), mais resistente é a amostra submetida ao ensaio, pois a corrosão ocorreu em um potencial alto, ou seja, houve uma determinada resistência do material para que ocorresse a corrosão. Os resultados mostram que, para o lingote, o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico de solubilização fez com que houvesse um aumento do potencial de corrosão, indicando uma melhora na resistência a corrosão da liga modelo. Este fato pode ser relacionado com a homogeneização da microestrutura, através da dissolução de fases deletérias. O potencial de quebra (E_q) não foi influenciado de forma significativa para as condições analisadas. Quanto maior for o valor de E_q , mais resistente será a amostra analisada, pois indica que a amostra apresentou uma maior resistência antes de ocorrer a quebra da camada passiva, e assim, a formação de pites.

As curvas de polarização obtidas para as amostras do tubo centrifugado pré e pós tratamento térmico de solubilização em diferentes tempos, realizadas com a solução de NaCl cuja concentração é 0,6 M, são apresentadas na Figura 51.

Figura 51: Curvas de polarização anódica comparativa entre as amostras do tubo centrifugado pré e pós tratamento de solubilização em a) 1150 °C e b) 1200 °C em diferentes tempos.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores médios do potencial de corrosão (E_c) e potencial de quebra (E_q), fornecidos pelas curvas obtidas através dos ensaios realizados para cada amostra, são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Média e desvio-padrão dos valores de E_c e E_q das amostras do tubo centrifugado pré e pós tratamento de solubilização.

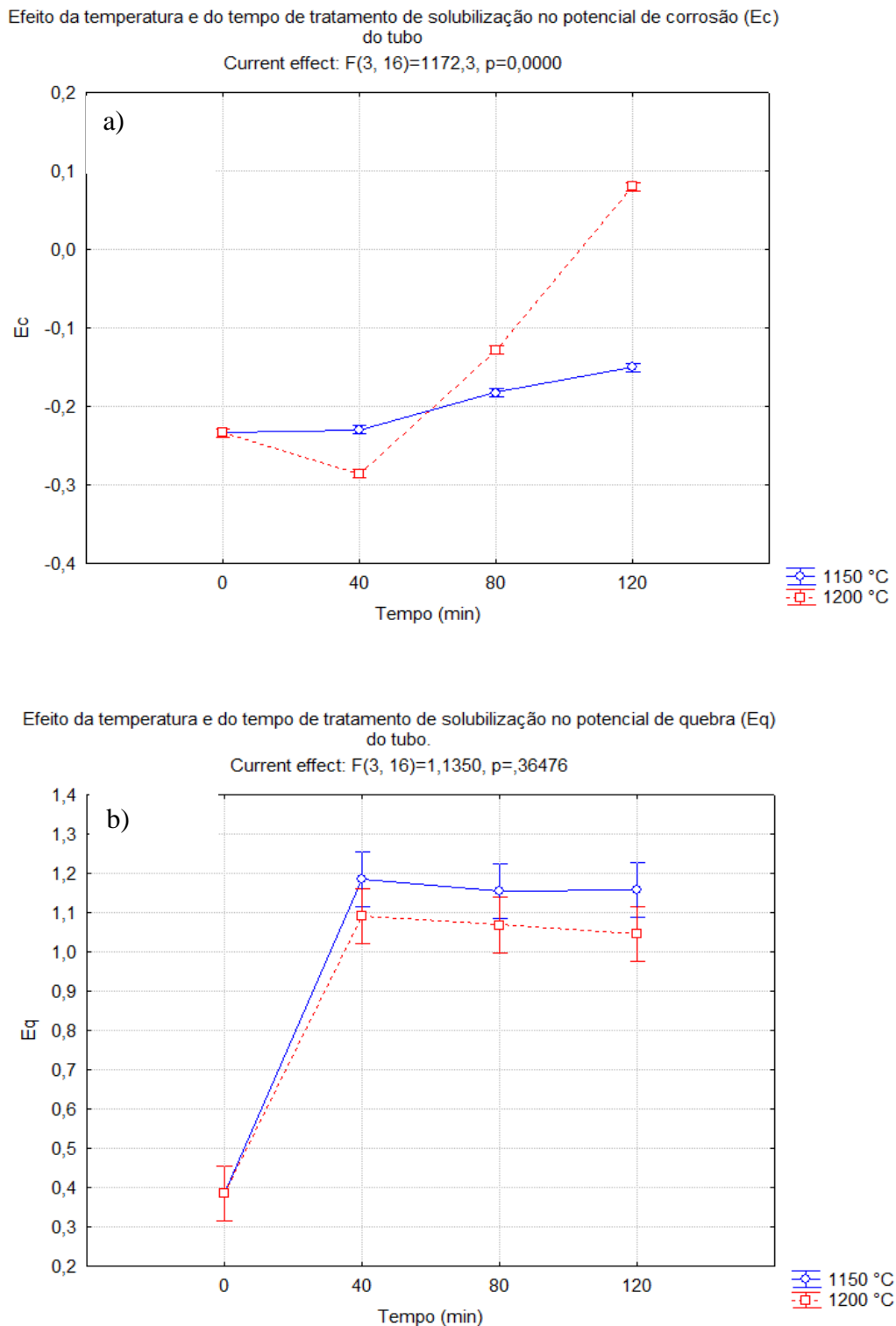
Amostra	E_c (V)	E_q (V)
CR	$-0,234 \pm 0,004$	$0,39 \pm 0,04$
1150 °C/40 min	$-0,286 \pm 0,005$	$1,19 \pm 0,02$
1150 °C/80 min	$-0,182 \pm 0,004$	$1,15 \pm 0,07$
1150 °C/120 min	$-0,150 \pm 0,004$	$1,16 \pm 0,05$
1200 °C/40 min	$-0,229 \pm 0,005$	$1,09 \pm 0,012$
1200 °C/80 min	$-0,128 \pm 0,004$	$1,07 \pm 0,04$
1200 °C/120 min	$0,07 \pm 0,002$	$1,05 \pm 0,04$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que os resultados obtidos com as amostras do tubo assemelham-se com os resultados do bruto de fusão. A amostra do tubo centrifugado na condição como recebida, apresenta um aumento da densidade de corrente a partir do potencial de 0,3 V e não houve passivação. Nas amostras solubilizadas esse comportamento não ocorreu e pode-se observar a passivação, que é a formação da camada de proteção do material. De maneira similar, este comportamento provavelmente pode ser justificado pela provável segregação do boro nos contornos de grão gerando a formação de boretos e borocarbonetos de cromo e molibdênio (MOLINARI *et al.*, 2000; SELECKA *et al.*, 2003), previstos na simulação termodinâmica. A precipitação destas fases ocasiona um empobrecimento do teor de cromo nas regiões adjacentes ao precipitador, resultando em regiões pobres em cromo e conseqüentemente, susceptíveis a corrosão por pite (KIM *et al.*, 2011).

A partir dos resultados, foi possível observar que houve uma diferença entre os valores do E_c , que esteve na faixa de -0,286 a 0,07 V e o potencial de quebra apresentou valores na faixa de 0,39 a 1,19 V. De maneira análoga aos resultados obtidos para o lingote, foi realizado uma análise de variância para os resultados obtidos para o tubo centrifugado. De fato, a ANOVA realizada a partir destes resultados indicou novamente que houve uma diferença estatisticamente significativa para o efeito da temperatura e do tempo de tratamento térmico de solubilização no potencial de corrosão, já que o valor obtido de “p” foram abaixo de 0,05. A mesma análise realizada para o potencial de quebra não indicou uma diferença significativa por apresentar valor de “p” foi acima de 0,05, indicando que o resultado está abaixo da margem de 95% de confiança. As análises de variância para os potenciais de corrosão e potenciais de quebra encontram-se na Figura 52.

Figura 52: ANOVA realizada para a) potencial de corrosão (E_c) e b) para o potencial de quebra (E_q) das amostras do tubo centrifugado pré e pós tratamentos de solubilização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisarmos os gráficos da Figura 52, pode-se observar que, de maneira similar ao comportamento do lingote, somente o potencial de corrosão sofreu influência

significativa tanto da temperatura quanto do tempo de tratamento. Pode-se concluir que a amostra mais resistente à corrosão é aquela que possui maior E_c , ou seja, segundo os resultados obtidos a amostra mais resistente é o tubo centrifugado tratado termicamente a 1200°C por 120 minutos que apresentou potencial de corrosão de 0,07 V.

Pode-se notar, de maneira geral que os valores do potencial de quebra, tanto para as amostras do bruto de fusão quanto para as amostras do tubo centrifugado, após os tratamentos de solubilização apresentam valores bem próximos, potenciais acima de 1,0 V vs Ag/AgCl, valores que são superiores quando comparado com a da liga de aço inoxidável superferrítico UNS S44700 com valor de 0,93 V, por exemplo, (LI *et al.*, 1997). Porém, os altos valores de potenciais de quebra podem estar associados com a reação da 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).

Para uma melhor análise do comportamento eletroquímico do material que apresentou maior resistência a corrosão foram realizadas polarizações eletroquímicas cíclicas a temperatura ambiente, 40 e 60 °C. As curvas obtidas através do ensaio de polarização cíclicas são caracterizadas pelo início da varredura no ramo catódico (onde as reações catódicas na interface metal/solução ocorrem com maior velocidade) seguido do potencial de corrosão (E_c), no qual pela teoria eletroquímica há o equilíbrio das reações anódicas e catódicas e a densidade de corrente (I_c) tende a zero. Com o aumento do potencial tem-se o ramo anódico da curva havendo a estabilização da densidade de corrente por uma faixa de potenciais, conhecido como patamar de passivação, onde a passivação inicia-se no potencial de passivação (E_p), haverá um aumento súbito e contínuo da densidade de corrente em um determinado potencial, que foi denominado o potencial de quebra (E_q).

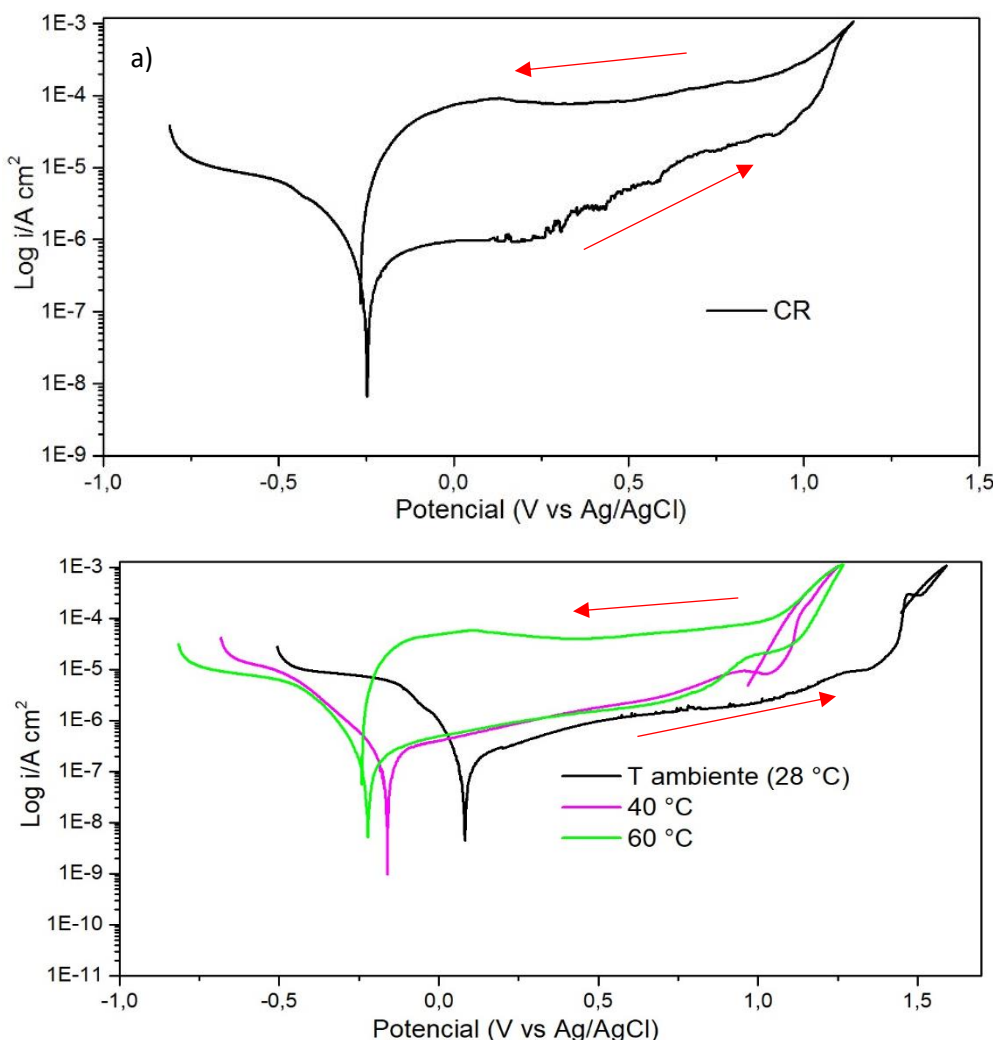
Quando a corrente atinge 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o sentido da varredura é invertido e a partir daí, foi observado o comportamento da corrente. A corrente pode apresentar diversos comportamentos, os dois mais comuns são:

- i) Após a inversão do sentido da varredura da corrente, a mesma apresentará valores abaixo dos valores iniciais (valores da corrente no sentido direto), o que significa que a camada de passivação não foi quebrada, indicando que a resistência do material é alta para as condições analisadas;

- ii) Após a inversão do sentido da varredura da corrente, a corrente apresentará valores acima dos valores obtidos inicialmente, indicando que houve a quebra da camada passiva e houve o início de um processo corrosivo, indicando que a resistência do material é baixa para as condições analisadas.

Os gráficos apresentados na Figura 53 apresentam o comportamento das amostras do tubo na condição como recebido (CR) e solubilizado a 1200 °C por 120 min durante o ensaio de polarização cíclica em NaCl 0,6 M em diferentes temperaturas.

Figura 53: Curvas de polarização cíclica das amostras do tubo como recebido (CR) a temperatura ambiente (28°C) na figura (a) e do tubo solubilizado a 1200°C por 120 minutos a 28, 40 e 60 °C na figura (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos gráficos apresentados na Figura 53, podemos observar que a corrente apresentou comportamentos distintos de acordo com condição analisada.

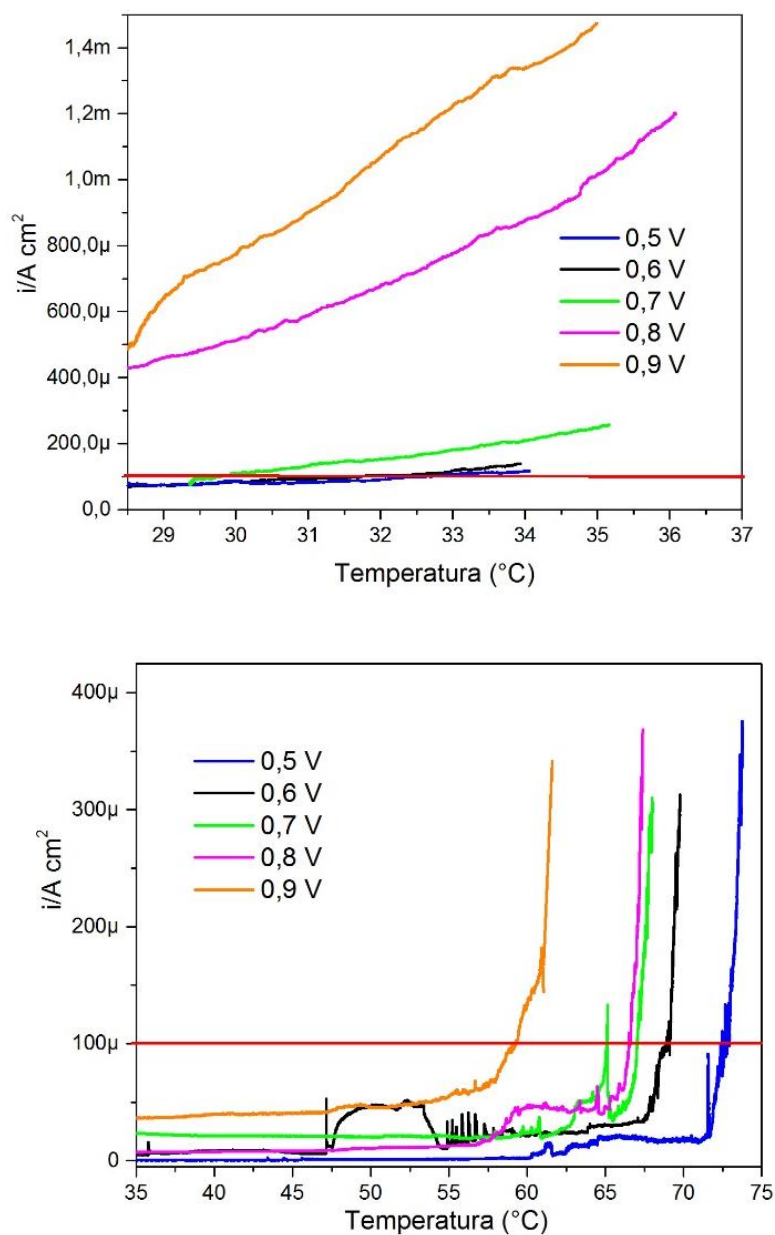
O tubo, na condição como recebido (CR), apresentou comportamento indicando processos corrosivos em temperatura ambiente, pois após a inversão do sentido da varredura da corrente, os valores da corrente foram superiores aos valores do sentido direto da varredura, indicando a quebra da camada passiva do material. Este comportamento pode ser associado à segregação de fases deletérias nos contornos de grão. Como observado na caracterização microestrutural, tais fases são ricas em cromo e molibdênio, e provavelmente contêm boro, o que caracterizaria a formação de boretos de cromo e molibdênio (MOLINARI *et al.*, 2000; SELECKA *et al.*, 2003), porém a identificação do boro por microscopia eletrônica de varredura não foi possível. Com a precipitação destas fases, ocorre um empobrecimento do teor de cromo nas regiões adjacentes, promovendo pontos ou regiões com menor concentração de cromo que são susceptíveis a corrosão (KIM *et al.*, 2011). Foi observado também que esta condição mostrou uma extensa área de histerese relacionada à corrosão.

A amostra do tubo solubilizado a 1200 °C por 120 min apresentou comportamento semelhante ao da condição CR somente na temperatura de 60 °C, indicando que o tratamento térmico melhorou a resistência a corrosão do material, porém a utilização do material em operações a temperaturas próximas a 60°C pode reduzir a vida útil do material.

5.7 Determinação da temperatura crítica de pite

Foram realizados testes para a determinação da temperatura crítica de pite na amostra do tubo CR e solubilizado a 1200 °C por 120 min. A literatura (RICHAUD-MINIER *et al.*, 2009) cita valores próximos de 63,4 °C para referência de TCP para o aço inoxidável superferrítico UNS S31254, de 61,1 °C para o aço inoxidável superferrítico UNS S44735 e de 51,9 °C para o aço inoxidável superferrítico UNS S44660, todos estes na condição como recebido. Para as condições analisadas foram obtidos valores de TCP que podem ser observados na Figura 54. Os resultados foram obtidos através de análises realizadas baseadas na norma ASTM G150.

Figura 54: Teste eletroquímico de TCP das amostras do tubo como recebido (CR) na figura (a) e do tubo solubilizado a 1200°C por 120 minutos na figura (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados fornecidos pelas curvas, os valores de temperatura onde o aumento da corrente fez com que esta ultrapassasse o valor de $100 \mu\text{A/cm}^2$ ($0,1 \text{ mA/cm}^2$), foi considerada a TCP. Para uma melhor análise do comportamento eletroquímico do material, foram realizados ensaios com a aplicação de diferentes valores de tensão. A partir dos resultados obtidos podemos observar que a amostra do material CR apresentou instabilidade durante o ensaio. Nos valores de tensão 0,5 e 0,6V, a TCP foi de aproximadamente $32,7^{\circ}\text{C}$ e em valores de tensão acima de 0,6V a corrente

não estabilizou abaixo de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, o que indica que o material já apresenta processos corrosivos no início do ensaio o que confirma os resultados da polarização. Esse comportamento novamente, pode ser resultado da segregação de boro nos contornos de grão durante o processo de solidificação a partir de elevadas temperaturas (KARLSSON *et al.*, 1988) favorecendo a formação de boretos e borocarbonetos de cromo e molibdênio (MOLINARI *et al.*, 2000; SELECKA *et al.*, 2003), resultando em uma diminuição do teor de cromo nas regiões vizinhas, promovendo regiões empobrecidas de cromo que são susceptíveis a corrosão por pite (KIM *et al.*, 2011; ZEPON *et al.*, 2015).

Devido ao material na condição como recebida possuir maior quantidade de fases, logo, mais regiões ricas em cromo e molibdênio e regiões empobrecidas de cromo, o filme de proteção formado é mais heterogêneo e é mais fácil a quebra da camada de passivação do material gerando regiões que são corroídas. As regiões onde ocorrem esse tipo de ataque são preferencialmente as empobrecidas de cromo, pois o este elemento é o principal responsável pela repassivação da camada de proteção desses aços inoxidáveis superferríticos (SEDRIKS, 1996).

Já o material após o tratamento térmico de solubilização apresentou uma melhor estabilidade durante o ensaio e que houve uma diminuição da TCP com o aumento da tensão aplicada. Tal fato é resultado da solubilização das fases precipitadas na região de contorno de grãos, após a solubilização, regiões com diferentes teores de cromo foram homogeneizadas e houve o aumento da resistência a corrosão do material, que pode ser observado com o aumento significativo da temperatura crítica de pite. Outro fato que pode ser observado é a diminuição da TCP com o aumento da tensão aplicada, que significa que a condição onde a amostra apresenta uma menor TCP, causou o rompimento da camada passiva a uma temperatura inferior, ou seja, a corrosão iniciou-se antes das demais. Os valores de TCP encontrados encontram-se na Tabela 19.

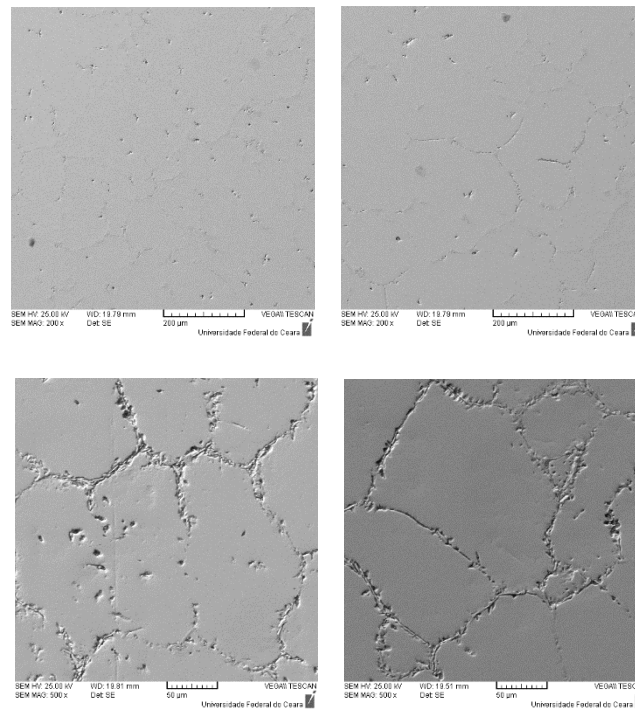
Tabela 19: Valores da temperatura crítica de pite da amostra do tubo solubilizada a 1200°C por 120 min, em diferentes valores de tensão.

Tensão (V)	TCP (°C)
0,5	73,0
0,6	69,2
0,7	67,0
0,8	66,7
0,9	59,3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 55 a morfologia da corrosão que ocorreu apenas nos contornos de grão do tubo centrifugado na condição CR após ensaios de polarização cíclica a 25°C e de TCP, mostrando uma corrosão localizada que provavelmente causou um aumento na área de histerese.

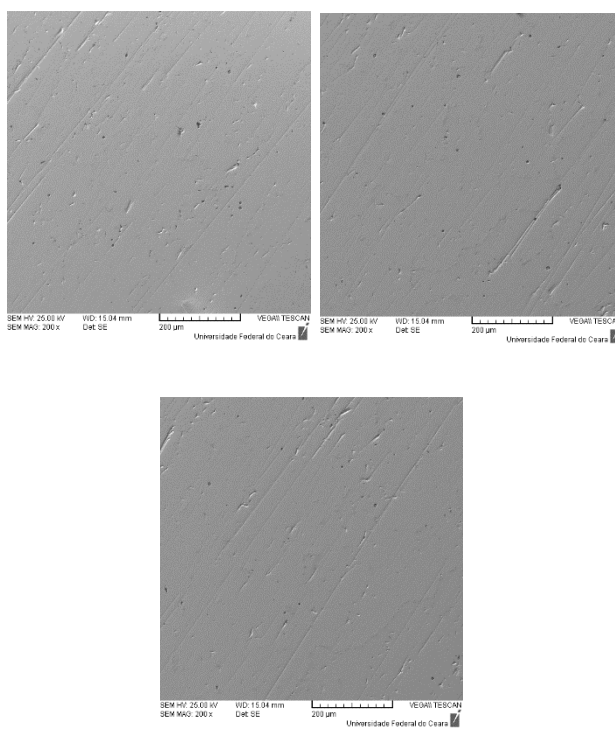
Figura 55: MEV das amostras do tubo como recebido (CR) após o teste eletroquímico de TCP. Fonte: Própria do autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 56 foi observada a microestrutura do tubo solubilizado a 1200° C por 120 min após os ensaios de polarização cíclica e TCP e a morfologia da corrosão. Como nesta condição o material apresenta microestrutura homogênea devido a solubilização, os ensaios eletroquímicos atacaram pequenas regiões ressaltando somente os riscos da lixa utilizada para a preparação do material para o ensaio. Não foi encontrada grandes regiões corroídas, mesmo nas condições mais agressivas (maior temperatura no ensaio de polarização e maior tensão no ensaio de TCP). Este resultado mostra que o tratamento térmico melhorou a resistência a corrosão da liga.

Figura 56: MEV das amostras do tubo solubilizado a 1200 °C por 120 minutos após o teste eletroquímico de TCP. Fonte: Própria do autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Na simulação termodinâmica realizada foram encontrados borocarbonetos do tipo $M_{23}(B,C)_6$ e o boreto do tipo M_2B o que indica a provável presença de boro solúvel, importante para o aumento da resistência mecânica da liga e não foi encontrado boro insolúvel, presentes em forma de óxidos e nitretos. A composição da liga em estudo também favorece a precipitação das fases Laves, M_6C , μ (μ), χ (χ), σ (σ) e $M_{23}C_6$ em sua microestrutura.

Através de difração de raios-X, foi possível a identificação da matriz ferrítica e da austenita na amostra do lingote bruto de fusão, na condição como recebido.

Através das microscopias realizadas foi possível observar a presença de austenita e da fase sigma na matriz ferrítica.

A temperatura e o tempo de tratamento térmico de solubilização influenciaram na microestrutura das amostras analisadas. Houve uma redução da quantidade de fases deletérias encontradas tanto no lingote, quanto no tubo centrifugado na condição material como recebido, com o aumento da temperatura e o tempo de tratamento.

Houve o crescimento do grão, principalmente nas amostras submetidas ao tratamento de solubilização a 1200°C por 80 e 120 minutos, devido à solubilização dos compostos precipitados no contorno de grão.

O potencial de corrosão (E_c) indicou influência estatisticamente significativa devido a temperatura e ao tempo de tratamento solubilização, tanto para amostras do lingote quanto para amostras do tubo centrifugado. Quanto maior a temperatura e o tempo utilizado no tratamento, maior foi o potencial de corrosão obtido. Este resultado indica um aumento na resistência à corrosão, devido a solubilização dos boretos e borocarbonetos de cromo e molibdênio que estão presentes nos contornos de grão.

Não houve influência significativa da temperatura e do tempo de tratamento térmico de solubilização no potencial de quebra (E_q) tanto para o lingote quanto para o tubo centrifugado. O erro da análise de variância realizada foi superior a 0,05, fazendo com que esta análise não tivesse a confiabilidade de 95%.

O material que apresentou melhor resultado, ou seja, maior resistência à corrosão nas condições analisadas foi o tubo centrifugado solubilizado a 1200°C por 120 min, que apresentou potencial de corrosão de 0,07V.

Os ensaios de polarização eletroquímica em temperaturas mais elevadas (40 e 60°C) em solução de NaCl 0,6 M mostraram que a amostra do tubo centrifugado na condição CR apresentou comportamento indicando processos corrosivos em temperatura ambiente resultado da presença de boretos e borocarbonetos de cromo e molibdênio presentes nos contornos de grão, enquanto que a amostra solubilizada a 1200°C por 120 min, só apresentou este comportamento a 60°C .

Na determinação da temperatura crítica de pite, a amostra do tubo centrifugado na condição CR, não apresentou estabilidade, confirmando o ensaio de polarização onde o material inicia os processos corrosivos em temperatura ambiente.

A temperatura crítica de pite do material solubilizado foi superior aos encontrado para materiais comerciais na literatura, e foi influenciada com o aumento da tensão aplicada. Quanto maior a tensão, menor a TCP.

Houve uma redução da dureza mais efetiva no tubo centrifugado solubilizado na temperatura de 1200 °C.

O limite de resistência a tração e o limite de escoamento da liga aumentaram com os tratamentos térmicos a 1150 °C por 40 e 80 min e 1200 °C por 40 min.

O alongamento da liga aumentou nos tratamentos a 1200 °C por 80 e 120 min.

A energia absorvida pelo material aumentou com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento, mostrando que a amostra solubilizada a 1200 °C por 120 min absorve maior quantidade de energia.

De maneira geral, pode-se concluir que o acréscimo de 700 ppm de boro na composição do aço inoxidável superferrítico resultou em um aumento da resistência mecânica, devido a possível precipitação dos boretos e borocarbonetos (presentes na simulação termodinâmica) nos contornos de grão fazendo com que ocorresse a ancoragem dos grãos, impedindo que houvesse o deslizamento destes. Porém, devido a estes mesmos precipitados houve uma redução da resistência a corrosão, por conta do empobrecimento de cromo e de molibdênio nas regiões adjacentes aos precipitados, deixando essas regiões susceptíveis a corrosão. Não sendo recomendada, finalmente, sua utilização como agente de aumento de resistência à corrosão em ligas de aço inoxidável superferríticas.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Identificar a fração de boretos e borocarbonetos de cromo por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Avaliar diferentes teores de boro adicionados ao aço;
- Avaliar aplicação do aço estudado em altas temperaturas;
- Avaliar outras regiões do tubo (superfície interna e externa) fazendo um comparativo com a região que foi estudada (região central);

REFERÊNCIAS

ABE, F., et al. **Boron: Type IV Cracking**. Cambridge: s.n., 2013. Congresso: Adventures in the Physical Metallurgy of Steels, Cambridge, UK, 2013.

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.

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

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.

ASAHI, H. Effects of Mo addition and austenitizing temperature on hardenability of low alloy B-added steels. **Iron Steel Institute Japan**, v. 42, 10, p. 1150-1155, 2002.

ASM Handbook. 9, Metallography and Microstructures. **ASM International**, Materials Park, OH, v. 644, 2004.

ASM **Speciality Handbook: Stainless Steels**, ed. by J. R. Davis, ASM International, Materials Park, OH, 13, 1994.

ASTM G150-13. **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature** Testing of Stainless Steels. Originally approved in 1997.

ASTM. E23-12c: **Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials**. ASTM International, 2012.

_____. 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.

BAPTISTA, I. P.; JÓIA, C. J. B. M.; FONTES, R. G. M.; CARVALHO, L. J. **Sistema e metodologia de avaliação da corrosividade naftênica em laboratório**. In: COTEQ 7: Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2003, Florianópolis. Santa Catarina. 2003. p.8.

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.

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. Dissertação Mestrado (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

BINDER, K.; FRATZL, P. Spinodal Decomposition. In: KOSTORZ, G. (Ed.). **Phase Transformations in Materials**. Alemanha: WILEY-VCH Verlag, 2001. p.409-480.

BROWN, A.; GARNISH, J.D.; HONEYCOMBE, R.W.K. Distribution of boron in pure iron. *Metal Science*, v. 8, p. 317-324, 1974.

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.

CARROLL, K.G. *et al.* A new iron boro-carbide. *Nature*, v. 174, p. 978-979, 1954.

CASARIN, S. J. **Caracterização da temperabilidade de um aço C-Mn microligado ao boro, através de dilatométrica e curvas de transformações de fases por resfriamento contínuo**. 1986. Tese (Doutorado). EESC, São Carlos, 1996.

CHIAVERINI, V. **Aço e Ferros Fundidos**. São Paulo: ABM–Associação Brasileira de Metais, p. 321-358, 1982.

CHARLES, J. *et al.* **The ferritic stainless steel family: the appropriate answer to nickel volatility**. França, p.12, 2013.

COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 3. ed. São Paulo: Ed. Blucher, 2010. 646 p.

DEMO, J. J. **Handbook of stainless steels**. McGraw – Hill Book Company, chap. 5, pp. 1 – 37, 1977.

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

DIGGES, T.G.; IRISH, R.C.; CARWILE, N.L. **Effect of boron on the hardenability of high purity alloys and commercial steels**. Journal of Research of the National Bureau of Standards., p. 545-574, 1948

DJHAZI, M. **Influence of boron distribution on precipitation and recrystallization in hot worked austenite**. 1989 Tese (Doutorado): Department of Mining and Metallurgical Engineering - McGill University, Montreal, 1989.

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.

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

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.

FOSSEN, D. From Razor Blader to Rockets. **Popular Science**, New York, p. 246, v.183, n.3, 1963.

GARLIPP, W.; CILENSE, M.; NOVAES GOMES, S.I. Austenite decomposition of C-Mn steel containing boron by continuous cooling. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 114, p. 71-74, 2011.

GALLO, G.; EDMONDSON, J. **The Effect of Molybdenum on Stainless Steels and Naphthenic Acid Corrosion Resistance**. In: Proceedings of the Corrosion 2008, 2008, New Orleans. Houston: NACE International. p.13

GOLDSCHMIDT, H.J. Effect of boron additions to austenitic stainless steels - Part I: Effect of boron additions to 20%Cr, 25%Ni austenitic steel with and without Nb, Mn and Si. **Journal of Iron and Steel Institute**, v. 209, 11, p. 900-909, 1971.

GOLDSCHMIDT, H.J. Effect of boron additions to austenitic stainless steels - Part II: Solubility of boron in 18%Cr, 15%Ni austenitic steel. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 209, 11, p. 910-911, 1971.

GORDON, W.; VAN BENNEKOM, A. Review of stabilization of ferritic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 12, pp. 126 – 131, 1996.

GRANGE, R.A. **Boron, Calcium, Columbium, and Zirconium in Iron and Steel**. 1957.

GUIMARÃES, R. F. **Efeito do teor de Mo na microestrutura de juntas soldadas em ligas FeCrMo**. 2011. 206 f. Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

HALLMANS, B.; WOLLANTS, P.; ROOS, J.R. **Thermodynamic Reassessment and Calculation of the Fe-B Phase Diagram**. Z. Metallkd., v. 85, p. 676-682, 1998.

HANDBOOK, A. S., Ed. **Stainless steels**. ASTM International, OH, USA, p.291, ASTM International, OH, USAed. 1994.

HE, X.L.; CHU, Y.Y.; JONAS, J.J. **Grain boundary segregation of boron during continuous cooling**. Acta Metallurgica., p. 147-161, 1989.

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.

HONEYCOMBE, R. W. K., BHADSHIA, H. K. D. H. **Steels microstructure and properties**. 3th ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, USA, 2006.

HSIEH, C.-C.; WU, W. Overview of Intermetallic Sigma Phase Precipitation in Stainless Steels. **ISRN Metallurgy**, v. 2012, p. 1-16, 2012.

HUNTER, G. B.; EAGAR, T. W. **Ductility of stabilized ferritic stainless steel welds**. Metallurgical Transactions, v. 11A, pp. 213 – 218, 1979.

JANIKOWSKI, D.; BLESSMAN, E. **Super-ferritic Stainless Steels –The Cost Effective Answer for Heat Transfer Tubing**. In: Corrosion Conference, 2008: NACE International, 2008, New Orleans. New Orleans: NACE International.

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.

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.

KOVAK, C. W. **High Performance Stainless Steels**. USA, 2011.

KOUTSOUKIS, T.; KONSTANTINIDIS, K.; PAPADOPOULOU, E. G.;

KOKKONIDIS, P.; FOURLARI, 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.

KRAUS, G. **Steels: heat treatment and processing principles.** OH: American Society for Metals International Materials Park, 1989.

KUO, K.H.; JIA, C.L. Crystallography of M₂₃C₆ and M₆C precipitated in a low alloy steel. *Acta Metallurgica*, p. 991-996, 1985.

LAKSHMINARAYANAN, A. K.; SHANMUGAM, K.; BALASUBRAMANIAN, V. **Effect of welding process on tensile and impact properties, hardness and microstructure of AISI 409M ferritic stainless joints fabricated by duplex stainless steel filler metal.** Journal of Iron and Steel Research, v. 16, n. 5, pp. 66 – 72, 2009(a).

LAKSHMINARAYANAN, A. K.; SHANMUGAM, K.; BALASUBRAMANIAN, V. **Effect of autogenous arc welding process on tensile and impact properties of ferritic stainless steel joints.** International Journal of Iron and Steel Research, v. 16, n. 1, pp. 62 – 68, 2009 (b).

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

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy of stainless steel.** Wiley Interscience Publications, Hoboken, NJ, USA, 2005.

LLEWELLYN, D. T.; HUDD, R. C. **Steels metallurgy and applications.** 3.ed. Butterworth Heinemann, 1998. 327 p.

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

LOPEZ-CHIPRES, E., et al. **Hot ductility behaviour of boron microalloyed steels.** Materials and Science Engineering A., v. 460-461, p 464-470, 2007.

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.

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.

MAITREPIERRE, P.; ROFES-VERNIS, J.; THIVELLIER, D. **Structure- properties relationships in boron steels.** Trecho de livro. S.K. BANERJI and J.E. MORRAL. Boron in steel. s.l.: The Metallurgical Society of AIME, 1979.

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.

MAVROPOULOS, L.T. **The synergistic effect of niobium and boron on recrystallization in hot worked austenite.** 1986. Tese (Doutorado). Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 1986.

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.

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.

MOURA, L. B. **Influência do teor de Cr e Mo na microestrutura e na textura de liga FeCrMo.** 2010. 110 f. Dissertação Mestrado (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

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.

MUN, D.J.; SHIN, E.J.; KOO, Y.M. **A study of the behaviour of boron distribution in low carbon steel by particle tracking autoradiography.** Nuclear Engineering and Technology, v.43, 1, p. 1-6, 2011.

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.

NEGREIROS, Y. S. *et al.* **Efeito do teor de Mo na resistência a corrosão de ligas FeCrMo.** In: CBCiMat 18: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de galinhas. p.11.

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.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades.** p. 1 – 150, Ed. Hemus Limitada, São Paulo, 2004.

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.

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

PIMENTA JR., F. C.; REICK, W.; PADILHA, A. F. **Estudo Comparativo entre a Precipitação da Fase Sigma em um Aço Inoxidável Superferrítico e em um Aço Inoxidável Dúplex.** In: 14^a CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 2000, São Pedro - SP. p.301-309.

POLANSCHÜTZ, W. **On distribution of boron in carbon steels.** Scripta Metallurgica., v.19, p. 159-163, 1985.

POTGIETER, J. H.; ADAMS, F. V.; MALEDI, N.; VAN DER MERWE, J.; OLUBAMBI, P. A. **Corrosion resistance of type 444 ferritic stainless steel in acidic chloride media.** Journal of Chemistry and Materials Sciences, v. 2, n. 1, pp. 37 – 48, 2012.

PROTIVA, K.; SAFEK, V. **Toughness of a ferritic corrosion resisting steel with a low carbon and nitrogen content.** Hutnické Listy, v. 4, n. 3, pp. 171 – 179, 1989.

RAMIREZ-LONDÑO, A. J. Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. São Paulo, 2001. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

REIS, F. E. U. **Influência do alto teor de Mo na microestrutura de liga Fe-Cr.** 2007. 80 f. Dissertação Mestrado (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

REIS, F. E. U. **Avaliação das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em ligas modelo de aço inoxidável 25Cr 6Mo 5Ni com e sem adição de boro** (Tese de Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

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.

SATHIYA, P.; ARAVINDAN, S.; HAQ, A. N.; **Effect of friction welding parameters on mechanical and metallurgical properties of ferritic stainless steel.** International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 31, n. 11 – 12, pp. 1076 – 1082, 2007.

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

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.

SELLO, M. P.; STUMPF, W. E. **Laves phase embrittlement of the ferritic stainless steel type AISI 441.** Materials Science and Engineering, v. 527, n. 20, pp. 5194 – 5201, 2010.

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.

SEOL, J.B. et al. **Atom probe tomography and nano secondary ion mass spectroscopy investigation of the segregation of boron at austenite grain boundaries in 0.5 wt.% carbon steels.** Metals and Materials International, p. 413-416, 2011.

SHAN, Y.; LUO, X.; HU, X.; LIU, S. **Mechanisms of solidification structure improvement of ultra pure 17 wt% Cr ferritic stainless steel by Ti, Nb addition.** Journal of Material Science and Technology, v. 27, n.4, pp. 352 – 358, 2011.

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

SMITH, W. F. **Structure and Properties of Engineering Alloys.** 2.ed. Ed. Mc.Graw-Hill, 1993. 288-303 p.

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.

SOUZA, E. C., ROSSITI, S. M., ROLLO, M. D. A. J.; **Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel.** Materials characterization, v. 61, p. 24244. 2010.

SUSKI, C.A.; OLIVEIRA, C.A.S. **Effect of austenitizing temperature on the precipitation of carbides in quenched low carbon boron steels.** Metallography, Microstructure, and Analysis. 2013.

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.

TABAN, E.; DELEU, E.; DHOOGHE, A.; KALUC, E. Laser welding of modified 12% Cr stainless steel: strength, fatigue, toughness, microstructure and corrosion properties. **Materials and Design**, v. 30, n. 4, pp. 1193 – 1200, 2009.

TAYLOR, K.A. **Grain-boundary segregation and precipitation of boron in 0.2 percent carbon steels.** Metallurgical Transactions A., v. 23A, p. 107-119, 1992.

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.

THOMAS, C. R.; ROBINSON, F. P. A. **Kinetics and mechanism of grain growth during welding in niobium stabilized 17% chromium stainless steels.** Metals Technology, v. 5, n. 1, pp. 133 – 138, 1978.

TVERBERG, J.; BLESSMAN, E. **The performance of superferritic stainless steels in high chloride waters.** Condenser Technology: Seminar and Conference, 2002. p.

UMANTSEV, A. Thermal Effects of Phase Transformations. In: (Ed.). **Field Theoretic Method in Phase Transformations:** Springer, 2012. p.201-244. ISBN 1461414865.

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.

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.

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

XU, W.; SAN MARTIN, D.; RIVERA DÍAZ DEL CASTILLO, P. E. J.; VAN DER ZWAAG, S. **Modelling and characterization of chi-phase grain boundary precipitation during aging of Fe–Cr–Ni–Mo stainless steel.** Materials Science and Engineering: A, v. 467, n. 1-2, p. 24-32, 2007.

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.

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.