

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS AMORFAS E NANOCRISTALINAS DO
SISTEMA Fe-Cr-Ni-B E SUAS PROPRIEDADES DE CORROSÃO**

José Eduardo Berger

São Carlos - SP

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS AMORFAS E NANOCRISTALINAS DO
SISTEMA Fe-Cr-Ni-B E SUAS PROPRIEDADES DE CORROSÃO**

José Eduardo Berger

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Walter José Botta Filho

Coorientador: Dr. Alberto Moreira Jorge Júnior

Agência Financiadora: (CAPES, CNPq – Processo:163562/2014-8)

São Carlos - SP

2019

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2014), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2012).

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato José Eduardo Berger, realizada em 14/02/2019:

Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar

Prof. Dr. Alexander Hiroshi Kasama
Petrobras

Prof. Dr. Juno Gallego
UNESP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e consciência.

Agradeço aos meus pais e família: Eloir, Rita, Danielle e Patrícia por toda a confiança, amor e apoio incondicional.

Agradeço a minha querida e amada Melissa, companheira de todos os dias, por todo o suporte emocional e carinho ao qual me acompanhou durante todo o processo de doutoramento.

Agradeço ao meu orientador Professor Walter Botta e coorientador Professor Alberto Moreira Jorge por todo brilhante conhecimento e capacidade na condução de elaboração desta tese, pelo grande apoio, confiança e amizade.

Agradeço a toda a Banca de Defesa pelo cuidadoso trabalho de verificação da tese e pelos valorosos conselhos e dicas, os quais enriqueceram fortemente todo o trabalho.

Agradeço a toda a equipe dos laboratórios LCE, LabNano, LHM, CCDM e Fundação por toda a ajuda, treinamentos e conselhos para a harmoniosa e fluente realização das análises.

Agradeço a todos os amigos que me acompanharam por toda a caminhada ou por parte dela, pela companhia e amizade.

Finalmente, agradeço enormemente o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Processo: 163562/2014-8, sendo de fundamental importância para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B com estruturas parcialmente amorfas podem garantir uma combinação muito atrativa de propriedades mecânicas e eletroquímicas, superiores aos materiais convencionais. Podem ser utilizadas, por exemplo, na forma de recobrimentos metálicos em peças ou equipamentos, nos quais mecanismos de desgastes aliados à alta agressividade do meio estão presentes, como é o caso dos setores petroquímicos. O sucesso da elaboração e projeção de uma liga que possa fornecer características e propriedades específicas depende do grau de conhecimento e familiaridade com as peculiaridades de cada composição do sistema, desde a formação das possíveis fases e estruturas até as consequências e limitações da microestrutura em sua utilização específica. Desta forma, o presente trabalho busca realizar um mapeamento das características, tendências e comportamento de ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B. Com base em simulações termodinâmicas foram elaboradas uma série de ligas, abrangendo uma grande faixa de composições de potencial interesse, com a finalidade de registrar padrões e tendências de formação de cristais e estruturas, correlacionando com as propriedades finais da liga. As ligas foram produzidas na forma de fitas em equipamento *melt-spinning*. Tratamentos térmicos em forno a vácuo foram utilizados para cristalização parcial e total de ligas amorfas, bem como para avaliação de alterações estruturais de fases cristalinas. Os métodos de estudo utilizados foram: simulação termodinâmica no software Thermo-Calc®, utilizando a base de dados TCFE7, difração de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de transmissão e mapeamento automático de fases (MET/ASTAR) e ensaios eletroquímicos com obtenção das curvas de polarização em meios de elevada concentração salina. Ao final do trabalho uma série de peculiaridades do sistema Fe-Cr-Ni-B pôde ser registrada, auxiliando de forma valiosa o entendimento do sistema. Revelando que, excelentes propriedades de resistência à corrosão podem ser obtidas por ligas parcialmente amorfas contendo tanto a estrutura inoxidável superduplex como partículas de boretos.

Palavras-chave: Estrutura amorfa; estrutura parcialmente amorfa; boretos nanocristalinos; resistência à corrosão; ligas do sistema FeCrNiB.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE ALLOYS OF THE Fe-Cr-Ni-B SYSTEM AND THEIR CORROSION PROPERTIES

Fe-Cr-Ni-B system alloys with partially amorphous structures can ensure a very attractive combination of mechanical and electrochemical properties, far superior to conventional materials. It can be used, for example, in the form of metallic coatings in parts or equipment, in which, wear mechanisms coupled with the high aggressiveness of the media are present, as is the case in the petrochemical sectors. The success of the elaboration and projection of an alloy that can provide specific characteristics and properties depends on the degree of knowledge and familiarity with the peculiarities of each composition of the system, from the formation of possible phases and structures to the consequences and limitations of the microstructure in its specific use. In this way, the present work aims to perform a mapping of the characteristics, trends and behavior of the Fe-Cr-Ni-B system alloys. Based on thermodynamic simulations, a series of alloys was elaborated, covering a large range of compositions of potential interest, in order to register patterns and trends of formation of crystals and structures, correlating them with the final properties of the alloy. The alloys were produced in the form of ribbons in melt-spinning equipment. Vacuum heat treatments were used for partial and total crystallization of amorphous alloys, as well as for the evaluation of structural alterations of crystalline phases. The study methods used were: Thermodynamic simulation in Thermo-Calc® software, using the TCFE7 database, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), transmission electron microscopy and automatic phase mapping (MET/ ASTAR) and electrochemical tests to obtain the polarization curves in high salt concentration media. At the end of the work a series of peculiarities of the Fe-Cr-Ni-B system could be registered, helping in a valuable way the understanding of the system. Revealing that, excellent corrosion resistance properties can be obtained by partially amorphous alloys containing both the superduplex stainless structure and boride particles.

Keywords: Amorphous structure; partially amorphous structure, nanocrystalline borides; corrosion resistance; FeCrNiB system alloys.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Utilização de ligas de alto desempenho	3
2.2 Aços Inoxidáveis	5
2.3 Aços Inoxidáveis duplex (AID)	8
2.4 Passivação em Aços Inoxidáveis Duplex.....	10
2.5 Sistema Fe-Cr-Ni.....	14
2.6 Software Thermo-Calc®.....	18
2.7 Resistência ao desgaste de ligas modificadas com boro	19
2.8 Metais Amorfos – formação e propriedades.....	21
2.9 Resistência à corrosão de ligas amorfificáveis e sua utilização em revestimentos.....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 1ª Parte: Desenvolvimento e análise da liga superduplex com adições de boro utilizando o software Thermo-Calc®.....	29
3.1.1 Seleção das ligas:.....	29
3.1.2 Simulação, preparação e caracterização das ligas.....	30
3.2 2ª Parte: Evolução da formação dos boretos durante tratamento térmico e faixa formadora do boreto de Ferro (Fe ₃ B).....	32
3.2.1 Tratamento térmico das fitas super-resfriadas	32
3.3 3ª Parte: Variação da concentração de cromo e porcentagem de cristalização em ligas amorfas do sistema Fe-Cr-Ni-B.....	34
3.3.1 Seleção das ligas:.....	34

3.3.2	Preparação, tratamento térmico e caracterização das ligas	34
3.4	Análises de caracterização	36
3.4.1	Difração de Raios-X (DRX).....	36
3.4.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	36
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura (MET/MEV)	37
3.4.4	Ensaio de corrosão (curvas de polarização).....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1	1ª Parte: Desenvolvimento e análise da liga superduplex com adições de boro utilizando o software Thermo-Calc®.....	45
4.1.1	Simulações Thermo-Calc®.....	45
4.1.2	Elaboração e caracterização das composições simuladas.....	64
4.1.3	Análise eletroquímica das composições simuladas.....	71
4.2	2ª Parte: Evolução da formação dos boretos durante tratamento térmico e faixa formadora do boreto de Ferro (Fe ₃ B).....	75
4.2.1	Alterações estruturais por tratamento térmico	75
4.2.2	Particularidade da evolução estrutural.....	87
4.2.3	Formação e evolução estrutural dos boretos nas ligas amorfas... ..	89
4.2.4	Evolução estrutural das fases da matriz	103
4.2.5	Análise eletroquímica das fitas tratadas termicamente.....	108
4.3	3ª parte: Comportamento de resistência à corrosão pela: Variação de Cromo em ligas amorfas e pela variação da porcentagem de cristalização.	119
4.3.1	Variação de cromo em ligas amorfas	119
4.3.2	Variação da porcentagem de cristalização	126
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	131
6	CONCLUSÕES.....	139
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	143
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição das ligas utilizadas para elaboração das fitas (% em peso).	30
Tabela 3.2 - Materiais de elevada pureza utilizados na elaboração das fitas. .	30
Tabela 3.3 – Fichas cristalográficas.	36
Tabela 4.1 – Ligas simuladas no software Thermo-Calc®.	63
Tabela 4.2 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.27.	73
Tabela 4.3 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.28.	74
Tabela 4.4 - Porcentagens em peso e atômica de cada liga e a relação Fe/B atômico de cada composição.	88
Tabela 4.5 – Comparação entre as fases qualitativas obtidas pelos padrões de DRX e quantitativas obtidas pela simulação no Thermo-Calc®. Considerando apenas as fases da matriz.	104
Tabela 4.6 – Concentração dos elementos que permanecem na matriz, segundo os critérios adotados.	105
Tabela 4.7 - Comparação entre as fases qualitativas obtidas pelos padrões de DRX e quantitativas obtidas pela alternativa simulação no Thermo-Calc®. Considerando apenas as fases da matriz.	107
Tabela 4.8 – Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.46.	109
Tabela 4.9 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.47.	111
Tabela 4.10 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.48.	112
Tabela 4.11 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.49.	113
Tabela 4.12 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.50.	114
Tabela 4.13 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.51.	116
Tabela 4.14 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.52.	117
Tabela 4.15 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.53.	119
Tabela 4.16 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.54.	119
Tabela 4.17 – Ligas elaboradas para estudo da variação de cromo em ligas amorfas.	120

Tabela 4.18 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.58.	125
Tabela 4.19 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.59.	126
Tabela 4.20 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.61.	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagramas de equilíbrio de fases. (a) Sistema Fe-Cr, (b) Sistema Fe-Cr-Ni com 18%Cr.	7
Figura 2.2 – Representação esquemática da formação de um filme passivo na superfície de aços inoxidáveis.	11
Figura 2.3 - Esquema de filme óxido de um aço rico em Cr, formado em solução 0,1M HCl + 0,4M NaCl medido em XPS [21].	12
Figura 2.4- Diagrama de Schaeffler-Delong modificado com a indicação das diferentes famílias de aços inoxidáveis [15].	15
Figura 2.5 - Diagramas de equilíbrio de fases. (a) Sistema Fe-Cr-Ni com 18%Cr, (b) Sistema Fe-Cr-Ni com 27%Cr.	16
Figura 2.6 – Seções isotérmicas do diagrama Fe-Cr-Ni.	17
Figura 2.7 – Imagens por MEV da morfologia dos boretos M_2B após ataque profundo [34].	20
Figura 2.8 – Representação esquemática do arranjo atômico de um metal cristalino e de um metal amorfo.	22
Figura 2.9 – Representação esquemática da produção de fita amorfa em equipamento <i>melt-spinning</i>	23
Figura 2.10 – Curvas da variação do volume específico em função da temperatura para sólido amorfo e cristalino [39].	24
Figura 3.1 – Fluxograma da 1ª parte do trabalho.	32
Figura 3.2 - Fluxograma da 2ª parte do trabalho.	33
Figura 3.3 - Fluxograma da 3ª parte do trabalho.	35
Figura 3.4 - Esquema da célula eletroquímica de três eletrodos [62].	38
Figura 3.5 - Representação esquemática de uma curva de polarização completa e indicações de suas regiões.	39
Figura 4.1 – Padrão de DRX e termograma DSC da pré-liga de composição Fe-25Cr-7Ni-4,5B elaborada em forno à arco.	46
Figura 4.2 – Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-25Cr-7Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 2,5%B.	46
Figura 4.3 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-14,5Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 0,5%B.	50
Figura 4.4 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B.	50
Figura 4.5 – Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B.	51
Figura 4.6 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-11,5Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 1,0%B.	52

Figura 4.7 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-11,5Ni-1B.....	52
Figura 4.8 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-11,5Ni-1B.	53
Figura 4.9 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-9Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 1,5%B.....	54
Figura 4.10 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-9Ni-1,5B.....	54
Figura 4.11 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-9Ni-1,5B.	55
Figura 4.12 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-5,5Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 2,5%B.....	56
Figura 4.13 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B.....	56
Figura 4.14 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B.	57
Figura 4.15 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-4Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 3,5%B.....	58
Figura 4.16 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-4Ni-3,5B.....	58
Figura 4.17 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-4Ni-3,5B.	59
Figura 4.18 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-2,5Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 4,5%B.....	60
Figura 4.19 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B.....	60
Figura 4.20 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B.	61
Figura 4.21 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-1Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 5,5%B.....	62
Figura 4.22 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-1Ni-5,5B.....	62
Figura 4.23 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-1Ni-5,5B.	63
Figura 4.24 – Padrões de DRX das pré-ligas de todas as composições simuladas no Thermo-Calc®. Presença de ferrita, austenita e boretos em todas as ligas.	66
Figura 4.25 – Padrões de DRX de todas as composições das ligas obtidas no <i>melt-spinning</i>	68
Figura 4.26 - Termogramas de DSC de todas as composições das amostras de fitas obtidas no <i>melt-spinning</i> . Em detalhe é mostrado a área do pico exotérmico referente à reação de cristalização.	71

Figura 4.27 - Curvas de polarização de todas as composições das amostras de fitas obtidas no <i>melt-spinning</i> e da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	72
Figura 4.28 - Curvas de polarização das amostras de fitas obtidas por <i>melt-spinning</i> , das ligas Fe-26Cr-7Ni-3,5B; Fe-26Cr-7Ni-5,5B e Fe-26Cr-4Ni-3,5B. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	74
Figura 4.29 – Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.	77
Figura 4.30 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-11,5Ni-1B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.	78
Figura 4.31- Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-9Ni-1,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.	80
Figura 4.32- Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.	82
Figura 4.33 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-4Ni-3,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.	84
Figura 4.34 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.	85
Figura 4.35 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-1Ni-5,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.	86
Figura 4.36 – Imagens em (a) campo claro e (b) padrão de difração em MET da amostra de fita da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, obtida por <i>melt-spinning</i> . Estrutura amorfa.	90
Figura 4.37 – Imagens de MET da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 500°C.	91
Figura 4.38 - Imagens de MET da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 600°C.	93
Figura 4.39–Resultados obtidos pelo MET/ASTAR da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 600°C.	94
Figura 4.40 - Imagens de MET da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 900°C.	96
Figura 4.41 Esquema do empilhamento atômico da estrutura Cr ₂ B e Fe ₂ B [68].	97
Figura 4.42 – Diagrama esquemático mostrando (a) deslocamento entre os planos refletidos e o plano da falha, adaptado de [69]. (b) construção da imagem em campo claro, adaptado de [70].	98
Figura 4.43 – Imagem em campo claro e microanálise EDS do boreto M ₂ B, retirado do artigo [33], liga de composição Fe-25Cr-7Ni-4,5B, solidificada por aspersão térmica HVOF (high velocity oxy-fuel).	99
Figura 4.44 - Resultados obtidos pelo MET/ASTAR da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 900°C.	102

Figura 4.45 - Diagrama de fração de fases da matriz em equilíbrio em função da temperatura para os sistemas (a) Fe-26Cr-4Ni-3,5B, (b) Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B e (c) Fe-26Cr-1Ni-5,5B.	107
Figura 4.46 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 700°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	109
Figura 4.47 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 700°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-11,5Ni-1B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	110
Figura 4.48 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-9Ni-1,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	112
Figura 4.49 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	113
Figura 4.50 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-4Ni-3,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	114
Figura 4.51 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	115
Figura 4.52 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-1Ni-5,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	117
Figura 4.53 - Curvas de polarização das amostras de fitas tratadas à 600°C. *(700°C para as ligas contendo 0,5%B e 1,0%B). Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	118
Figura 4.54 - Curvas de polarização das amostras de fitas tratadas a 900°C. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	118
Figura 4.55 - Padrões de DRX de todas as fitas obtidas no <i>melt-spinning</i> , com diferentes concentrações de cromo.	121
Figura 4.56 - Termogramas de DSC de todas as fitas obtidas no <i>melt-spinning</i> , com diferentes concentrações de cromo.	123
Figura 4.57 – Modificações estruturais da fita FeNiB+33%Cr. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.	124

Figura 4.58 – Curvas de polarização de todas as fitas obtidas no <i>melt-spinning</i> , com diferentes concentrações de cromo da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.....	125
Figura 4.59 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga FeNiB+33%Cr; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.	126
Figura 4.60 – Padrões de DRX e área do pico da reação de cristalização dos termogramas DSC para as fitas de composição Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B tratadas a diferentes temperaturas. Fitas tratadas a 600°C e 900°C não apresentaram reação de cristalização no termograma DSC.....	128
Figura 4.61- Curvas de polarização das fitas de composição Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B com diferentes graus de cristalização e da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referencia: calomelano.....	129
Figura 5.1 – Imagem por MEV da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, solubilizada e resfriada no forno.	132
Figura 5.2 – Diagrama de fases típico de sistema Fe-Cr-Ni-B.	133
Figura 5.3- Amostras representativas das fitas de liga Fe-26Cr-11,5Ni-1B (esquerda) e Fe-26Cr-9Ni-1,5B (direita), após tratamento térmico a 900°C. Fitas dobradas a 180° sem sinais de fratura.	136

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

α	Fase Ferrita
γ	Fase Austenita
σ	Fase Sigma
AID	Aço Inoxidável Duplex
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTAR	Mapeamento e orientação cristalográfica automática de fases
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CALPHAD	<i>Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry</i>
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
DAS	Difração da Área Seleccionada
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difratometria (ou Difração) de Raios-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
E_{cor}	Potencial de Corrosão
E_{flade}	Potencial de Flade ou Potencial de Passivação
E_{trans}	Potencial de transpassivação
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometria por Dispersão de Energia)
ECS	Saturated <i>calomel</i> electrode (Eletrodo de calomelano saturado)
GNL	Gás Natural Liquefeito

HVOF	<i>High velocity oxygen fuel</i>
I_{cor}	Corrente de Corrosão
I_{crit}	Corrente crítica do pico de transição ativo-passivo
LabNano	Laboratório de Metais Amorfos e Nanoestruturados
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PREn	Pitting Resistance Equivalent number (número equivalente de resistência ao pite)
SAF	Sandvik Austenite Ferrite
SDM	Superduplex modificado com boro
T_f	Temperatura de Fusão
T_g	Temperatura de Transição Vítreá
T_x	Temperatura de Cristalização
TFA	Tendência de Formação de Estrutura Amorfa
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de setores tecnológicos no desenvolvimento de materiais de alto desempenho, com elevadas resistências à corrosão e ao desgaste, em ambientes cada vez mais agressivos, tem aumentado acentuadamente a importância na elaboração de novas composições químicas, capazes de atender as exigências atuais. Dentre os setores que mais demandam e desenvolvem pesquisas de ligas especiais, se destacam: petroquímicas, de gás e naval.

Uma forma bastante atrativa de utilização das ligas de alto desempenho é na forma de revestimentos metálicos, tais revestimentos além de reduzirem significativamente o custo de sua utilização devido à baixa quantidade de material utilizado, permitem a utilização de técnicas de deposições que conferem aos materiais características únicas, desde uma estrutura extremamente refinada ou nano-estruturada, até a confecção de revestimentos com estrutura amorfa ou parcialmente amorfa.

Nos últimos anos, e no contexto de dois projetos temáticos, o grupo de Metais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa/UFSCar tem obtido êxito na elaboração de ligas de alta resistência mecânica, elevada resistência ao desgaste e elevada resistência à corrosão pelo estudo e aperfeiçoamento das técnicas de obtenção das ligas amorfas e parcialmente amorfas. Dentre os métodos mais utilizados, destacam-se a conformação por spray, aspersão térmica HVOF e moagem de alta energia. Dentre os sistemas mais estudados destacam-se os sistemas Fe-Cr-Nb-B, Fe-Cr-Ni-B e Fe-Nb-B-Ti.

Em particular, o sistema Fe-Cr-Ni-B representado pelas ligas Superduplex modificada com boro (SDM) assume grande importância devido à possibilidade de um balanço estrutural que forneça elevada resistência mecânica e de desgaste unida a elevada resistência à corrosão. Este é o grande desafio a ser superado, pois normalmente se tratam de propriedades antagônicas. De modo geral, quanto melhor uma dessas propriedades, pior será a outra.

A falta de controle e conhecimento da microestrutura e das propriedades desses recobrimentos ainda é bastante presente nas indústrias e nas áreas de pesquisa. Diversas e específicas são as propriedades e exigências das ligas amorfas e nano-estruturadas e o minucioso estudo da obtenção de suas propriedades finais são de suma importância.

Neste sentido, o presente projeto teve como objetivo o estudo e possível mapeamento da formação tanto das fases presentes nas ligas como dos diferentes boretos que possam surgir durante os vários processos de obtenção da liga final, destacando suas características, comportamentos e influências na resistência à corrosão. Para tanto, fez-se uso de software de simulação termodinâmica para auxiliar na previsão das fases, além de testes em diversas composições antes da elaboração das ligas. Foi produzida uma série de ligas abrangendo uma grande faixa de composições de interesse, a fim de verificar tendências e comportamentos particulares do sistema Fe-Cr-Ni-B. Realizou-se um minucioso trabalho de verificação de alterações estruturais e comportamentos frente às propriedades de resistência à corrosão.

As análises demonstraram ser possível prever, através de uma relação composicional bem definida, a obtenção de ligas amorfizáveis para o sistema Fe-Cr-Ni-B. O ajuste da composição química permite que após tratamento térmico, a liga apresente além de uma fração cristalina contendo as fases de boretos, ferrita e austenita, os quais auxiliam nas resistências ao desgaste e mecânica, também apresente uma elevada resistência à corrosão, observada pela estabilização do filme passivo e pela redução de reatividade da liga em meio de elevada concentração salina.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Utilização de ligas de alto desempenho

A corrosão e o desgaste ainda são problemas de grande relevância em uma ampla gama de aplicações industriais, os quais resultam na degradação e eventual falha de componentes e sistemas, tanto nas indústrias de processamento e manufatura como durante a vida útil de muitos componentes. Falhas nesses equipamentos podem acarretar em paradas de produção, intervenções complexas com custos elevados e, até mesmo, em desastres ambientais. Mundialmente, os custos anuais diretos com a corrosão são estimados em US\$ 2,5 trilhões, o que equivale a 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) global em 2013. Em setores industriais, esse custo passa dos US\$ 1,4 trilhões, sendo os setores petroquímicos e gás natural os mais afetados [1].

Neste sentido, é de fundamental importância no setor petroquímico, realizar um rigoroso processo de seleção de materiais, para obtenção de estruturas adequadas aos diferentes meios a que os materiais são submetidos, tanto *offshore* quanto *onshore*. Dependendo das condições dos meios, pode ser preferível a utilização tanto de metais e suas ligas como de polímeros e compósitos, no entanto, não existe um material ideal que resista a todos os meios, sob todas as condições. Por exemplo, os aços inoxidáveis austeníticos e as ligas à base de níquel são uns dos melhores materiais a serem utilizados em meios agressivos, onde a resistência à corrosão é o fator principal, as taxas de corrosão dessas ligas são muito inferiores às taxas verificadas em aços carbono. Porém, essas ligas são muito suscetíveis a corrosão sob tensão e ao desgaste [2,3].

Em setores e sistemas petroquímicos as ligas de aço carbono são as mais utilizadas, cerca de 90% dos materiais utilizados nos sistemas petroquímicos são compostos por ligas de aço carbono padronizadas pela *American Petroleum Institute* (API). Para os tubos de perfuração, são utilizados as ligas API 5D, para as carcaças as ligas API 5CT e para as tubulações as ligas API 5L [4]. Essas ligas são projetadas através de cálculos de tolerância à corrosão [5] e de tratamentos térmicos adequados para a resistência mecânica

e desgaste. Devido à baixa resistência à corrosão dessas ligas, o uso dos aços carbonos deve ser realizado em conjunto com inibidores de corrosão, revestimentos e proteções catódicas.

Além do aço carbono, muitas outras ligas são utilizadas, sendo possível selecionar composições específicas para cada condição de temperatura, pressão e concentração de CO₂, H₂S e NaCl. A taxa de corrosão aceitável para cada condição deve ser inferior a 0,05 mm/ano [6]. Dentre as ligas mais utilizadas estão os aços inoxidáveis, ligas de níquel, cobre, titânio, cobalto e alumínio, além da utilização de polímeros e compósitos [6-8].

Ligas de aços inoxidáveis 13Cr são utilizadas em ambientes marinhos; ligas de Fe-9Ni são utilizadas em temperaturas criogênicas, a -162°C, em tanques de armazenamento de gás natural liquefeito (GNL) e ligas de titânio em altas pressões e temperaturas na presença de H₂S e CO₂ [9]. Um guia simplificado, geralmente utilizado com cautela para a seleção de ligas em meios cada vez mais agressivos é dado na seguinte ordem, do menos resistente para o mais resistente [4]: aço carbono, aço inoxidável martensítico, aço inoxidável austenítico, aço inoxidável duplex e, por fim, as ligas de níquel sendo as mais resistentes em meios de elevada agressividade. Outra forma de seleção dos materiais é através de informações e experiências existentes em normas e relatórios. Porém, cada liga tem suas peculiaridades e limitações específicas e pequenas mudanças nos meios podem alterar significativamente os resultados pretendidos.

Por fim, os polímeros e compósitos são utilizados em sistemas petroquímicos como vedações, juntas, anéis e em tanques contendo soluções ácidas e básicas [4,10,11]. Esses materiais possuem resistência química muito superior aos demais, principalmente quando estão em contato com vários tipos de gases e solventes. No entanto, não possuem boa resistência mecânica e resistência térmica.

Os revestimentos metálicos surgem como uma alternativa na utilização de ligas de elevado custo e de alto desempenho, pois devido à reduzida quantidade de material, o custo x benefício se torna bastante atrativo. Os revestimentos fornecem proteção aos equipamentos e as estruturas metálicas

contra a corrosão e o desgaste, que surgem da interação química e física com os meios a que são expostos. Os revestimentos metálicos podem ser utilizados em uma variedade muito grande de equipamentos e peças, como exemplo em: tubulações, bombas, tanques, equipamentos de mineração, bem como nas indústrias de petróleo, gás, mineração, construção naval, automotiva, aeroespacial, etc. Portanto, é de fundamental importância criar especificações de revestimento que protejam estruturas e equipamentos sob várias condições [12].

Diversas tecnologias podem ser utilizadas para os processos de revestimentos. Elas são normalmente caracterizadas pela espessura do revestimento: deposição de filmes finos, com espessuras abaixo de 10 a 20 μm e deposição de camadas espessas, com espessuras acima de 30 μm até vários milímetros. Os revestimentos espessos são produzidos, principalmente, ao ar atmosférico e são utilizados quando a funcionalidade, desempenho e vida útil do componente dependem da espessura da camada de proteção [13].

2.2 Aços Inoxidáveis

Desde o início do processo de extração e transformação do ferro há 5000 anos, um grande desafio para os metalurgistas estava pendente até o início do século XX, objetos de ferro não possuíam resistência suficiente à corrosão. Somente no início do século XX é que surgiram, acidentalmente, as composições mais comuns de aços inoxidáveis [14]. A partir do ano de 1920, os Estados Unidos começaram sua utilização e produção industrial.

Descobriu-se que adições de cromo aumentam a resistência à oxidação e à corrosão do aço. Adições superiores a 10,5% em peso formam sobre o aço uma camada passiva de óxidos mistos: de ferro, cromo e outros componentes. O óxido é transparente e aderente à superfície e confere aos aços, elevada resistência à corrosão a maioria dos meios onde são aplicados. A quantidade mínima de Cr necessária para a formação dessa camada passiva, hoje é considerada entre valores de 10,5% e 12%. A partir da adição do elemento cromo, foram estudados os efeitos de diversos elementos de liga, como: carbono, molibdênio, nitrogênio, etc.

Aços com essas características são comumente designados de aços inoxidáveis, no entanto, nenhum material é completamente inoxidável, no sentido da palavra. Uma seleção adequada do aço, elementos de liga e condições do meio devem ser analisadas para um melhor desempenho do material. Em certas condições, por exemplo, o aço carbono comum pode apresentar melhores resultados que certas composições de aços inoxidáveis inadequadamente selecionados.

Os aços inoxidáveis possuem uma diversidade de propriedades, resultantes das microestruturas presentes que, por sua vez, são função das adições composicionais. Uma vez que a microestrutura tem efeito dominante sobre as propriedades dos aços inoxidáveis, os mesmos são classificados com base nas diferenças microestruturais a temperatura ambiente.

Os aços inoxidáveis são comumente classificados em cinco categorias: martensíticos, endurecidos por precipitação, ferríticos, austeníticos e ferrítico-austeníticos (duplex) [15].

Martensíticos: Ligas à base de ferro tendo como principal elemento de liga o cromo, na faixa de (11-18%) e teor de carbono comumente acima de 0,1%. Sua estrutura é essencialmente martensítica com estrutura tetragonal distorcida. Estas ligas interceptam o campo austenítico do diagrama de fases, e são endurecíveis por tratamento térmico de têmpera. Na Figura 2.1(a) é possível observar o campo austenítico a elevadas temperaturas e a esquerda do diagrama Fe-Cr. Para que seja possível adição de maiores teores de cromo, são adicionados elementos austenitizantes em quantidades adequadas. Uma nova geração tem sido apresentada ao mercado, denominada aços inoxidáveis supermartensíticos, cujos principais elementos estão na faixa de (11-13%) de cromo, (2-7%) de níquel, 0,2% de molibdênio e teores de carbono menores que 0,03%.

Endurecidos por precipitação: Ligas à base de ferro com teores de cromo na faixa de (12-17%), níquel de (4-8%) e molibdênio de (4-8%), além da adição de elementos de liga como: Al, Cu, Ti e Nb, que permitem o processo de precipitação de compostos intermetálicos durante tratamentos térmicos de

solubilização e envelhecimento, para aumento da resistência da estrutura martensítica de baixo carbono.

Ferríticos: São ligas cuja composição se situa à direita do campo austenítico do sistema Fe-Cr, Figura 2.1(a), com teores de cromo na faixa de (10,5-27%). Sua estrutura é essencialmente ferrítica com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Possuem baixo custo devido ausência ou pouca adição do elemento níquel. Comportam-se melhor que os austeníticos quanto à resistência mecânica e expansão térmica, porém apresentam baixa ductilidade.

Austenítico: São ligas do sistema Fe-Cr-Ni, Figura 2.1(b), com teores de cromo de (16-30%), níquel de (8-35%) e teor de carbono geralmente inferior a 0,08%. Sua estrutura é predominantemente austenítica, sua estrutura cúbica de face centrada (CFC) é estabilizada à temperatura ambiente pela adição de níquel, manganês e outros estabilizadores desta estrutura. São diamagnéticos. São os mais apropriados para aplicações criogênicas, por não sofrerem transição frágil-dúctil, como também para aplicações a elevadas temperaturas, devido estabilidade térmica e resistência estrutural.

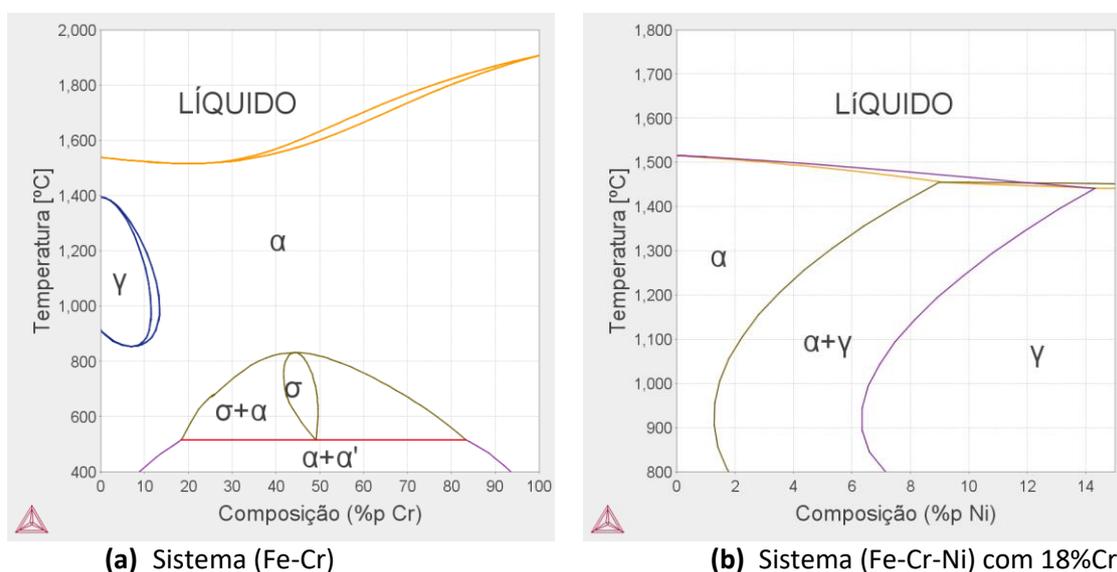


Figura 2.1 – Diagramas de equilíbrio de fases. (a) Sistema Fe-Cr, (b) Sistema Fe-Cr-Ni com 18%Cr.

Ferrítico-austenítico (duplex): São ligas do sistema Fe-Cr-Ni, Figura 2.1(b), com teores de cromo de (18-27%), níquel de (4-7%) e molibdênio de (1-4%), possuem teor de carbono comumente abaixo de 0,1% e nitrogênio abaixo

de 0,3%. Sua estrutura é formada por austenita e ferrita em frações aproximadamente iguais. Em vista do custo, estes aços vêm sendo muito estudados devido ao teor de níquel relativamente menor que os aços austeníticos com propriedades mecânicas e de corrosão iguais ou superiores. Uma nova geração tem sido apresentada ao mercado, denominada aços inoxidáveis superduplex e hiperduplex, com maiores teores de elementos de liga.

2.3 Aços Inoxidáveis duplex (AID)

Os primeiros aços inoxidáveis duplex datam da década de 30, surgindo uma nova proposta motivadora e expandindo a abrangência de utilização dos aços inoxidáveis. A junção de proporções aproximadamente iguais das fases ferrita e austenita em aços inoxidáveis, garante um balanço de propriedades muito atraente, o que motivou todo um setor de pesquisa em busca de novas composições que forneçam tal estrutura.

A possibilidade de se obter um aço com propriedades de resistência à corrosão igual ou superior aos aços inoxidáveis austeníticos, com custos reduzidos em função dos baixos teores do elemento níquel, além do aumento da resistência mecânica, fez com que os AID se destacassem perante os aços já existentes. Os setores industriais, como químicas e petroquímicas, gás, transportes e naval rapidamente tornaram o uso dos AID uma questão primordial para sua sobrevivência no mercado [14].

Em relação às propriedades mecânicas, a presença da estrutura ferrita em aços inoxidáveis austeníticos prove uma melhor resistência à liga, e em proporções adequadas, podem fornecer um limite de escoamento de até duas vezes superior aos austeníticos, sem grande perda da ductilidade. Deste modo, podem ser aplicados para redução de espessuras de paredes de produtos manufaturados como tubos, vasos e trocadores, com redução de peso e, conseqüentemente, gerando economia. Porém, teores muito elevados da fase ferrita, acima de 70%, reduz a tenacidade das ligas, podendo causar problemas de fragilização e trincamentos durante o resfriamento [16].

Os aços inoxidáveis duplex também possuem menor coeficiente de expansão térmica em relação aos austeníticos, devido à fase ferrita, se tornando uma vantagem para utilização conjunta com ligas de aço carbono [17].

Para as propriedades de resistência à corrosão, os aços inoxidáveis austeníticos são suscetíveis à corrosão sob tensão em meio contendo cloreto, mesmo uma baixa concentração, na faixa de ppm, pode ser muito prejudicial. Já, os aços inoxidáveis ferríticos, tem um comportamento muito superior, na maioria dos meios, em relação à corrosão sob tensão [2], porém a ausência de níquel reduz a resistência aos demais tipos de corrosão. Dessa forma, um balanço adequado de estrutura ferrita e austenita garante a liga um bom equilíbrio geral de resistência à corrosão, muito superior às demais ligas inoxidáveis. Neste sentido, os aços inoxidáveis duplex são abundantemente usados em meios marinhos.

Apesar das propriedades superiores dos aços inoxidáveis duplex frente aos demais aços inoxidáveis, é importante destacar algumas limitações e cuidados que devem ser levados em conta na elaboração da seleção dos materiais para determinadas utilizações.

Os AID não são aconselháveis para utilizações tanto em baixas como em elevadas temperaturas. Em baixas temperaturas, abaixo de -50°C , os AID se tornam muito frágeis, devido principalmente à transição frágil-dútil da fase ferrita, baixas temperaturas comprometem a absorção de energia por impacto dessa fase, tornando à liga demasiadamente frágil [18]. O uso prolongado das ligas AID em elevadas temperaturas, acima de aproximadamente 475°C , podem promover a precipitação de fases danosas na microestrutura, chamadas de fases deletérias, as principais e mais conhecidas são as fases: sigma, chi, alfa linha, carbonetos, etc. Essas fases surgem devido à instabilidade da fase ferrita com alto teor de cromo. Pequenas concentrações já comprometem substancialmente as propriedades mecânicas e de corrosão. Resultados experimentais indicam que adições de tungstênio aos AID são benéficas para retardar o fenômeno de precipitação de fases deletérias [19].

Neste contexto, devido às limitações de uso dos aços inoxidáveis duplex em baixas e em elevadas temperaturas, recomenda-se neste caso, a utilização dos aços inoxidáveis austeníticos, pois possuem elevada resistência estrutural térmica.

2.4 Passivação em Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis em geral são conhecidos pela elevada resistência à corrosão devido à formação de camada de passivação estável. A partir de certo valor de potencial, cujo valor varia com os diferentes meios presentes, apresentam uma película ou filme de óxidos protetores aderentes em sua superfície, reduzindo consideravelmente a corrente de corrosão responsável pela dissolução do material. A capacidade de proteção do filme passivo é controlada pela qualidade, natureza e composição dos óxidos formados sobre a superfície.

O cromo em elevadas concentrações presente nas ligas dos aços inoxidáveis, se oxida rapidamente na superfície metálica em contato com o oxigênio, formando uma camada muito fina, aderente e estável de óxido de cromo (Cr_2O_3). Com a formação dessa camada protetora, processos de dissolução do material alcançam valores desprezíveis, alongando sua vida útil. Quando a liga atinge este estado, diz-se que o metal está no estado passivo. Nestas condições seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, ou seja, menos reativo do que normalmente apresentaria [20]. A Figura 2.2 mostra esquematicamente a formação de filme passivo sobre a superfície de aços inoxidáveis.

Nos aços inoxidáveis duplex, a formação do filme passivo é rápida e espontânea. Ocorre um equilíbrio de transferência de cargas e elementos muito eficaz e espontâneo entre as interfaces metal/filme e filme/meio, tal transferência regulam rapidamente a composição em cada região da camada de passivação [21]. A transferência é favorecida devido à formação de filmes muito finos, tais filmes são compactos e altamente enriquecidos em cromo, normalmente em ambientes aquosos os filmes são da ordem de 100 Å [22]. Essa versatilidade de rápida resposta ao meio fornece uma maior estabilidade

da camada de passivação, os quais podem ser submetidos a uma grande variedade de perturbações ambientais.

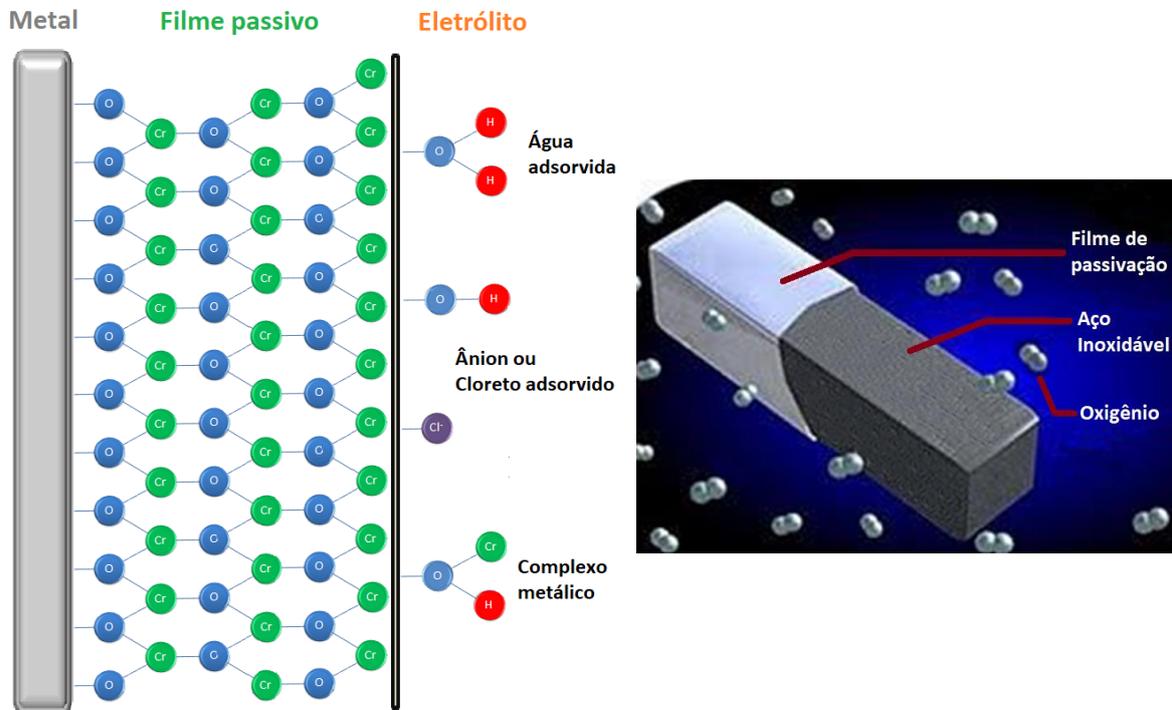


Figura 2.2 – Representação esquemática da formação de um filme passivo na superfície de aços inoxidáveis.

Os filmes de passivação presentes nos aços inoxidáveis duplex, também são formados por uma estrutura duplex. O filme é composto por óxidos complexos de cromo e hidróxidos de cromo. A baixa condutividade iônica e eletrônica, em relação ao meio, faz com que esses filmes de passivação possam ser de menor espessura. Potenciais elevados aumentam o estado de oxidação da estrutura do filme, aumentando sua capacidade de proteção [21,23].

Pode ser visto na Figura 2.3, de Olsson et. al. [21], um esquema de composições nas interfaces da camada de passivação dos aços inoxidáveis duplex. É possível observar, em meio ácido, que o filme de passivação apresenta elevada concentração do elemento cromo, cerca de 60%, enquanto que a concentração de cromo do metal base é de aproximadamente 20%.

Vários autores destacam que a composição e características estruturais dos filmes de óxidos nas ligas inoxidáveis dependem da

composição das ligas, da estrutura cristalina ou nanocristalina, da presença de inclusões, vazios e vacâncias.

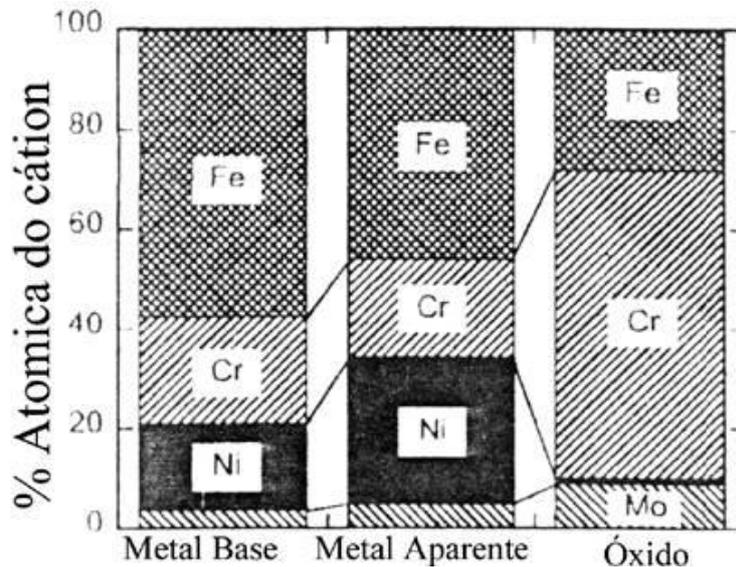


Figura 2.3 - Esquema de filme óxido de um aço rico em Cr, formado em solução 0,1M HCl + 0,4M NaCl medido em XPS [21].

A espessura do óxido da camada de passivação se mantém praticamente constante durante o processo de passivação, no entanto, a corrente que circula através da interface metal/eletrólito revela que há um equilíbrio dinâmico, de formação contínua do óxido na interface metal/óxido e de equivalente dissolução na interface óxido/eletrólito.

A passividade do metal pode ser interrompida pela quebra do filme ou óxido de passivação. Este processo pode ser especialmente causado por uma polarização catódica ou pela presença de substâncias redutoras e íon halogenetos, principalmente cloretos. Os cloretos de forma especial atuam penetrando na camada de óxido a dispersando sob forma coloidal, isto provoca um aumento da permeabilidade da camada de óxido, facilitando a exposição da superfície metálica ao meio [24].

O filme passivo também pode ser destruído pela presença de outro material ou de partícula que atinja a superfície mecanicamente, provocando o desgaste da camada de óxido. Porém, a maioria dos AID podem se regenerar de forma espontânea e rápida, desde que o meio seja propício. Este é o caso, por exemplo, do aço inoxidável 18Cr-8Ni que forma um filme muito estável em

sua superfície, altamente protetor mesmo em meios extremamente agressivos, no entanto, é necessário que haja pelo menos uma pequena quantidade de oxigênio dissolvido no meio para regeneração do filme. Em meios com desaeração total, não será possível restabelecer a camada de óxido [20].

Quando há uma quebra severa do filme passivo, seja por motivos de elevado potencial ou dissolução local do óxido e o mesmo não puder se refazer, ocorrerá uma corrosão localizada acelerada do metal, o processo é denominado de corrosão localizada por pite, que é a forma de corrosão mais observada e estudada nos aços inoxidáveis duplex.

Uma forma empírica para avaliar o desempenho dos inoxidáveis duplex quanto à corrosão por pite é o PREn, a sigla PREn em inglês significa "*Pitting Resistance Equivalent number*" [15,25]. O PREn é obtido através de uma fórmula que leva em consideração a concentração de elementos considerados passivantes, ou seja, elementos que atuam diretamente na estabilização da camada de passivação, além da capacidade que cada um desses elementos possuem para a promoção do efeito de estabilização. Diversas expressões do PREn já foram propostas, mas a mais comumente expressão é apresentada abaixo:

$$\text{PREn} = \%Cr + 3,3.[(\%Mo) + (\%W)] + x.(\%N) \quad (2.1)$$

Onde, x é tipicamente dado tanto por 16 ou 30. Todas as composições são dadas em porcentagem em peso [26].

O valor de PREn para o aços inoxidáveis duplex geralmente ultrapassam o valor de 31, já para os aços inoxidáveis superduplex esse valor deve ultrapassar o valor de 40 [25].

Precipitações de fases ou compostos intermetálicos, ricos em elementos passivantes, reduzem a capacidade de formação da camada passivadora do material. O empobrecimento localizado de elementos passivantes favorece a formação rápida de sítios suscetíveis ao ataque, ocorrendo a nucleação e crescimentos de pites. Garantir que não haja

empobrecimento de elementos passivantes, por meio de ajustes dos teores de Cr, Mo e N, tanto localizado como na composição geral da matriz é essencial para a proteção da liga [15].

O processo de corrosão dos aços inoxidáveis duplex mais comum é a corrosão localizada por pite, no entanto, outras formas de corrosão podem ocorrer. A corrosão generalizada em AID é pouco discutida por se assemelhar à corrosão dos aços austeníticos e ferríticos. Um aspecto que as vezes é considerado é em relação ao efeito galvânico gerado pelo contato elétrico entre as duas fases, promovendo uma corrosão seletiva, porém, a dissolução preferencial de uma fase ou de outra, dependem dos potenciais eletroquímicos associados e das concentrações dos meios a que os aços são expostos. Normalmente, em baixos potenciais de corrosão e em meios ácidos redutores ocorrerá a dissolução preferencial da fase ferrita, por outro lado, em altos potenciais eletroquímicos ou meios oxidantes ocorrerá a dissolução preferencial da fase austenita. Outros aspectos que também podem ser levados em consideração para o ataque seletivo das fases, é o aspecto microestrutural, como diferenças cristalográficas, largura de bandas e área de interfaces das fases [27].

2.5 Sistema Fe-Cr-Ni

A microestrutura e a quantidade de fases presentes dos aços inoxidáveis duplex são altamente dependentes da composição química e dos tratamentos térmicos empregados. A microestrutura tem um papel fundamental sobre as propriedades de desempenho do material. Para obter um balanço adequado das fases é necessário que existam modelos ou ferramentas que possam auxiliar no processo de elaboração dos aços. São vários fatores que podem influenciar a microestrutura final da liga e devido à complexidade de fatores envolvidos, várias tentativas de representações simplificadas já foram elaboradas desde então.

Schaeffler e DeLong [28,29] desenvolveram um diagrama com um dos enfoques mais bem sucedidos para previsão das fases. Embora, o diagrama tenha sido elaborado para prever o teor de ferrita para metais de adição em

solda, foi aos poucos, sendo aplicados para ligas fundidas e resfriadas rapidamente. O diagrama pode ser visto na Figura 2.4 e leva em consideração a composição química da liga, separando-os em elementos estabilizadores da fase ferrita, computados pela expressão de cromo equivalente, equação 2.2, e em elementos estabilizadores da fase austenita, computados pela expressão de níquel equivalente, equação 2.3.

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,5 \times \%Si + \%Mo \quad (2.2)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \times (\%C + \%N) + 0,5 \times (\%Mn + \%Cu + \%Co) \quad (2.3)$$

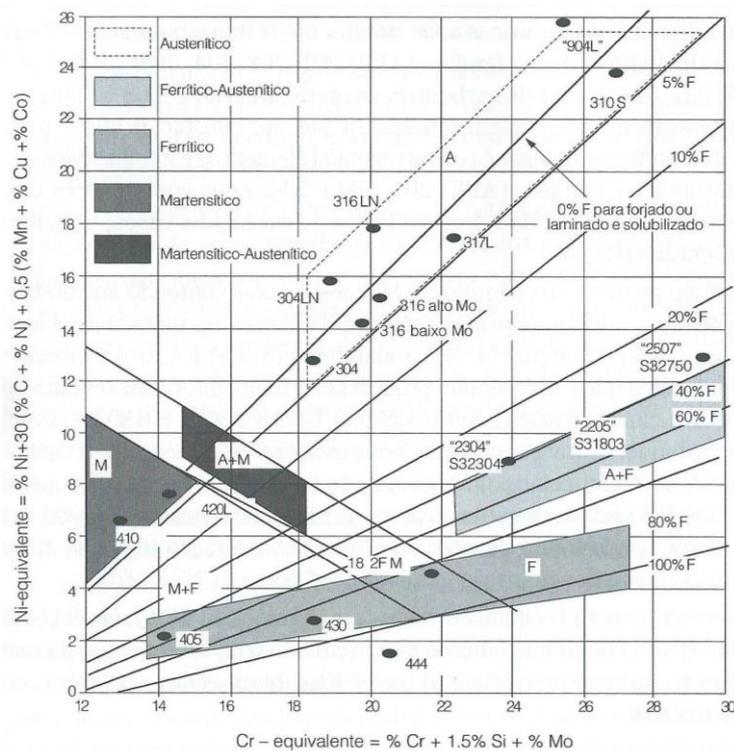


Figura 2.4 - Diagrama de Schaeffler-Delong modificado com a indicação das diferentes famílias de aços inoxidáveis [15].

A produção dos aços inoxidáveis duplex e seus processos metalúrgicos podem ser melhor compreendidas, pela análise de diagramas pseudo-binários do sistema Fe-Cr-Ni. A Figura 2.5 mostra dois diagramas de equilíbrio de fases, o primeiro com teor de 18% de cromo e o segundo com 27%Cr. Os teores abrangem a faixa de cromo dos aços inoxidáveis duplex mais comuns.

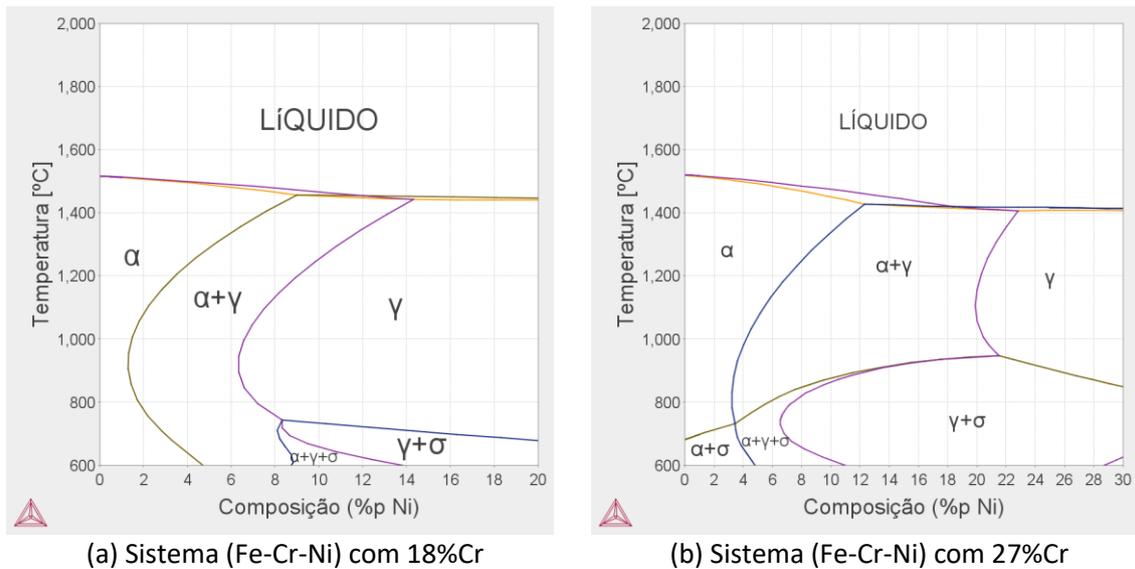


Figura 2.5 - Diagramas de equilíbrio de fases. (a) Sistema Fe-Cr-Ni com 18%Cr, (b) Sistema Fe-Cr-Ni com 27%Cr.

A avaliação desses diagramas reforça alguns aspectos importantes das características metalúrgicas dos aços inoxidáveis duplex. O aumento da concentração do níquel causa estabilização da fase austenítica. A solidificação pode começar tanto em regiões ferríticas, como regiões austeníticas, ou até mesmo, pode ser iniciada pela formação conjunta dessas fases, dependendo dos elementos de ligas adicionados. O balanço entre proporções similares das fases ferrita e austenita depende da composição inicial da liga, que deve estar na região bifásica (austenita e ferrita) e da temperatura de tratamento de solubilização. Aços inoxidáveis são geralmente tratados a, aproximadamente, 1050°C e resfriados rapidamente, preservando estruturas metaestáveis [15].

O tratamento térmico de solubilização dos aços inoxidáveis duplex é de extrema importância, não somente para ajuste das proporções das fases, mas também para evitar a formação de fases ditas deletérias, como exemplo, a fase sigma. Maiores detalhes podem ser observados na Figura 2.6, onde são apresentadas duas seções isotérmicas do diagrama Fe-Cr-Ni. A primeira a 1000°C apresenta somente o equilíbrio entre as fases ferrita e austenita, geralmente é nessa faixa que os aços recebem o tratamento de solubilização. A segunda seção isotérmica refere-se à temperatura de 600°C, observa-se a presença da fase sigma quando é atingido o equilíbrio, dessa forma destaca-se a importância de uma dinâmica de solidificação onde inclua tratamentos

térmicos e resfriamento suficientemente rápidos, evitando a ocorrência de formação da fase sigma.

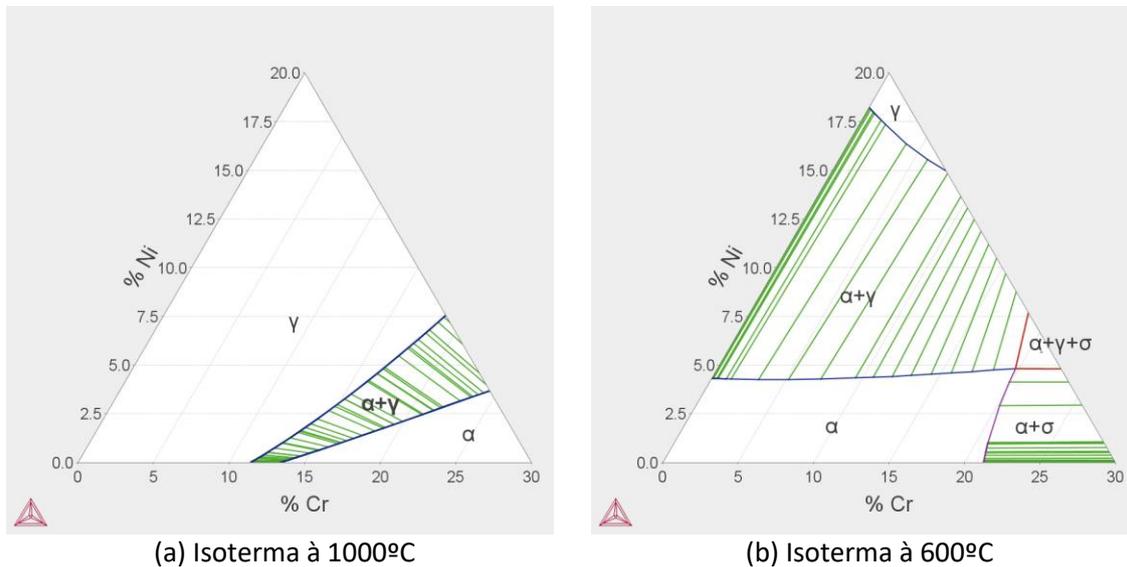


Figura 2.6 – Seções isotérmicas do diagrama Fe-Cr-Ni.

A comparação entre os dois diagramas da Figura 2.5 também mostra que o aumento de elementos de liga em aços inoxidáveis duplex, acelera a cinética de precipitação da fase sigma. Há a presença da fase sigma a maiores temperaturas. Desta forma, quanto mais elementos de ligas forem adicionados, maiores devem ser os cuidados nos processos de solidificação. Segundo Izamendia [18], a precipitação de fases deletérias, além de originado na solidificação, também pode ocorrer no recozimento, na deformação plástica ou durante o envelhecimento em serviço.

O estudo de diagramas de fases do sistema Fe-Cr-Ni é de grande valia para uma avaliação rápida e simplificada dos aços inoxidáveis duplex, porém, esses diagramas passam a ser muito limitados quando há uma grande variedade de elementos de liga, causando muitas vezes resultados insatisfatórios. Para considerar o efeito de múltiplos elementos, há a necessidade de ferramentas mais completas e abrangentes. Dessa forma, surgem programas computacionais baseados em leis termodinâmicas com uma variedade de bancos de dados que facilitam o desenvolvimento de diagramas de equilíbrio de fases com bastante precisão, mesmo para aços de grande

complexidade composicional, de tal forma que a microestrutura esperada destes aços pode ser prevista.

2.6 Software Thermo-Calc®

Atualmente uma das maneiras mais precisas e utilizadas para estudo da solidificação de novas ligas é a utilização de softwares de simulação termodinâmica, como exemplo o software Thermo-Calc®, o qual foi utilizado no presente projeto e vêm sendo utilizado com êxito pelo grupo de Metais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa-UFSCar. O software Thermo-Calc®, nos últimos 30 anos tem ganhado reputação mundial como um dos melhores e mais poderoso software para cálculos termodinâmicos.

O software utiliza cálculos baseados em leis termodinâmicas que são fornecidas em bancos de dados de alta qualidade. Os bancos de dados são elaborados por peritos que utilizam de avaliações críticas e sistemáticas de dados obtidos experimentalmente e de dados teóricos, seguindo a técnica CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*).

A técnica CALPHAD visa promover a área da termodinâmica computacional. Utiliza o desenvolvimento de modelos para descrever propriedades termodinâmicas das fases e conseqüentemente permitir a previsão das propriedades em sistemas multicomponentes. A previsão é feita através de subsistemas binários e ternários, utilizando bancos de dados e software avançado para otimização e derivação dos parâmetros termodinâmicos. Todo conjunto é utilizado para promover uma melhor compreensão de vários processos industriais e tecnológicos.

O software Thermo-Calc® é amplamente utilizado para uma variedade de cálculos, incluindo cálculos de equilíbrio de fase heterogênea estável e meta-estável, cálculo de quantidades de fases e suas composições, simulações de diagramas de fases (binário, ternário e multi-componente), solidificação aplicando o modelo Scheil, propriedades termodinâmicas das reações químicas, dados termoquímicos como entalpias, capacidade térmica, atividades, temperaturas de transformação, tais como *liquidus* e *solidus*, força motriz para transformações de fase, dentre outras.

Neste trabalho, as principais ferramentas e cálculos utilizados no Thermo-Calc® foram: simulações de diagramas de fases (binários, ternários e multicomponentes), indicando as prováveis fases de cada composição; cálculos para análise de alterações da quantidade de cada fase com a variação da temperatura no estado de equilíbrio; e verificação das prováveis fases e quantidades por cálculos usando o modelo de Scheil.

O modelo de Scheil, em específico, é muito utilizado na previsão de fases em resfriamento fora do equilíbrio, quando as taxas de resfriamento são elevadas. Neste modelo, a solidificação ocorre sem difusão da porção solidificada para o líquido, porém, a difusão dentro do líquido é rápida o suficiente para ser considerada uma composição uniforme [30].

Todas as ferramentas foram utilizadas com um grande número de composições de interesse ao objetivo do trabalho.

2.7 Resistência ao desgaste de ligas modificadas com boro

Os aços inoxidáveis duplex apesar de serem ótimos candidatos para atuarem em meios agressivos, são caracterizados por possuírem propriedades de resistência ao desgaste muito baixa, limitando o seu uso. Mesmo assim, devido a sua elevada resistência à corrosão, são frequentemente requeridos e utilizados em meios sujeito ao desgaste [3].

Neste sentido, foi observado em trabalho realizado por Silva [31], que ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B, constituída pela adição de boro em ligas comerciais superduplex e processados por aspersão térmica HVOF, produziu recobrimentos com uma microestrutura parcialmente amorfa, contendo boretos finamente dispersos. Através de ensaios de desgaste abrasivo foi observado uma resistência semelhante à liga ARMACOR (liga consagrada na utilização de recobrimentos resistentes ao desgaste).

Beraldo [32], utilizando liga similar de aço inoxidável superduplex, adicionou 3,7%p. do elemento boro, processado por conformação por spray, obteve ótimos resultados de resistência ao desgaste em depósito contendo uma microestrutura com boretos refinados, a liga apresentou resistência ao

desgaste superior a liga Stellite 1016, uma liga Cr-Co também consagrada por sua resistência ao desgaste.

Berger et. al. [33] verificaram que o aumento da quantidade de nanocristais de boretos, em recobrimentos obtidos por aspensão térmica HVOF da liga superduplex com 3% de boro, atuou na proteção da liga ao desgaste. A superfície do recobrimento parcialmente amorfo com maior porcentagem de fase cristalina apresentou menor desgaste superficial após o ensaio de desgaste abrasivo, demonstrando a forte influência da presença dos nanocristais de boretos para proteção da liga.

Em recente trabalho elaborado por Lopes [34], foi demonstrado que a composição contendo aproximadamente 1% de boro em ligas superduplex, representa uma composição eutética, na qual a microestrutura obtida por conformação por spray apresenta uma rede tridimensional de boretos interconectados, maiores concentrações de boro formaram boretos primários na estrutura. A Figura 2.7 mostra o caso para os boretos eutéticos e para os boretos primários.

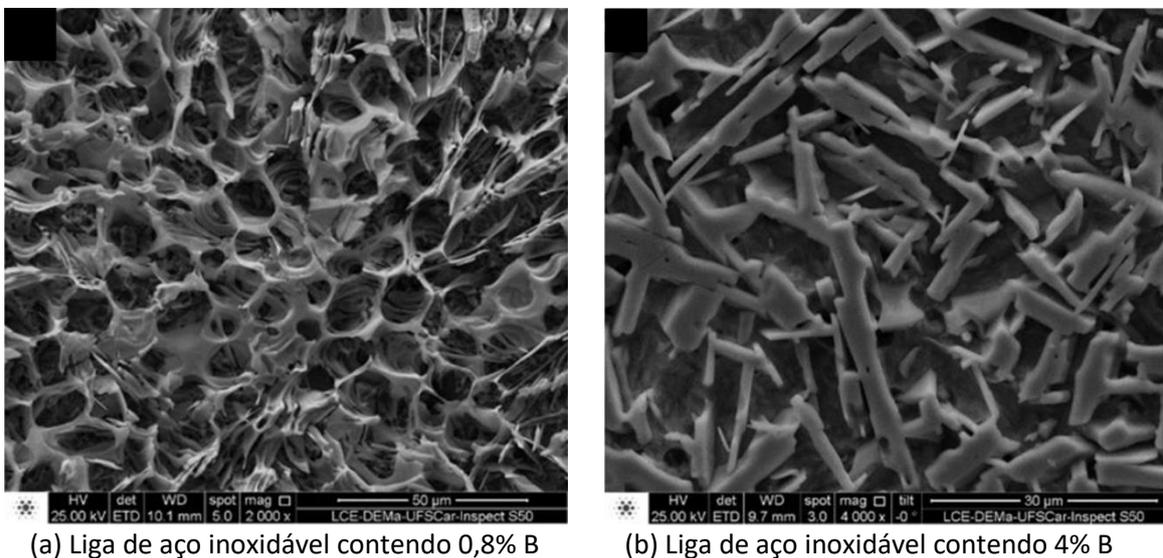


Figura 2.7 – Imagens por MEV da morfologia dos boretos M_2B após ataque profundo [34].

Vale destacar que a resistência ao desgaste dos metais depende de uma série de fatores. Sare [35] e Fulcher et. al. [36] mostraram que a resistência ao desgaste não depende somente da dureza, ou da presença de

partículas duras, dependem também do refinamento microestrutural. Existe uma relação entre o tamanho da partícula abrasiva e a distância média entre as partículas duras, de tal modo que, se a distância entre os precipitados for menor que a partícula abrasiva, haverá uma proteção efetiva do material. Kasama et. al. [37] também demonstrou a importância da tenacidade da matriz para a resistência ao desgaste, uma matriz tenaz apresenta maior resistência contra o desprendimento dos precipitados duros que protegem a sua superfície.

2.8 Metais Amorfos – formação e propriedades

Na seção anterior pode-se verificar a importância da adição do boro para o aumento da resistência ao desgaste das ligas inoxidáveis duplex, porém, outra característica de total relevância adquirida com a adição do boro nos aços inoxidáveis duplex foi a possibilidade de fornecer uma estrutura amorfa a esses aços, quando da utilização de altas taxas de resfriamento. Neste sentido, será discutido brevemente, algumas características e mecanismos de formação da estrutura amorfa e após será abordado algumas consequências da utilização dessa estrutura nos aços inoxidáveis duplex.

Os metais amorfos correspondem a um sólido cuja configuração atômica do líquido é mantida. Apresentam uma estrutura carente de arranjo atômico regular e sistemático ao longo de grandes distâncias atômicas [38], no entanto, apresentam uma configuração altamente ordenada a curto alcance, formando estruturas denominadas *cluster* [39]. A Figura 2.8 mostra esquematicamente a diferença de arranjos atômicos entre um metal cristalino e um metal amorfo.

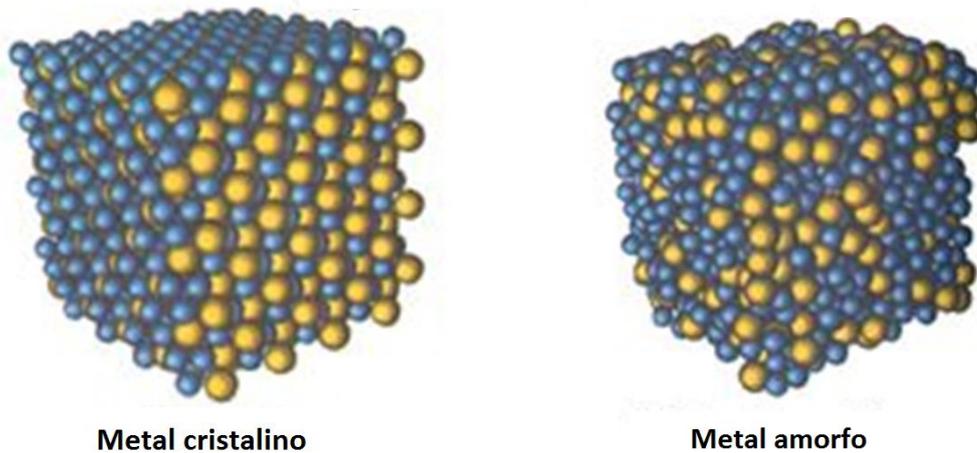


Figura 2.8 – Representação esquemática do arranjo atômico de um metal cristalino e de um metal amorfo.

A capacidade de amorfização de uma liga metálica depende de uma série de parâmetros termodinâmicos e cinéticos, todos baseados em um aumento da restrição de processos de nucleação e crescimento das fases cristalinas durante a solidificação [40,41]. Inoue [42] propôs regras básicas para a obtenção de ligas amorfas, baseadas num modelo de ocupação espacial de átomos no estado líquido, descrito como “*dense random packing*” ou empacotamento aleatório denso.

Neste modelo, espécies químicas de tamanhos diferentes maximizam as interações atômicas, o calor de mistura entre os átomos se torna altamente negativo, a viscosidade do material e a tensão interfacial cristal/líquido aumenta drasticamente, dificultando a difusão dos átomos e o rearranjo atômico, dessa forma o processo de cristalização é suprimido e um sólido amorfo é formado [41,42].

A Figura 2.9 mostra uma técnica muito conhecida e bastante eficaz para produção de amostras de metais amorfos, conhecida como *melt-spinning*. Essa técnica apresenta uma taxa muito elevada de resfriamento, sendo suficiente para produção de ligas amorfas. Um jato de metal fundido é impulsionado contra a superfície de uma roda cilíndrica de cobre que se encontra a elevada rotação e é mantida a baixas temperaturas (temperatura ambiente ou inferior). O metal fundido é conformado na forma de um filme fino ou fita, de espessura aproximada de 50 μm . Devido à fina espessura adquirida

pela liga em contato com o cobre que possui alta condutividade térmica, o metal resfria-se e se solidifica instantaneamente. O metal sólido é impulsionado pela roda de cobre na forma de fita contínua a uma velocidade superior a 1 Km/min. Uma queda de temperatura de cerca de 1000 K é realizada em cerca de um milissegundo, ou seja, taxas de resfriamento na ordem de 10^6 K/s são alcançadas [39].

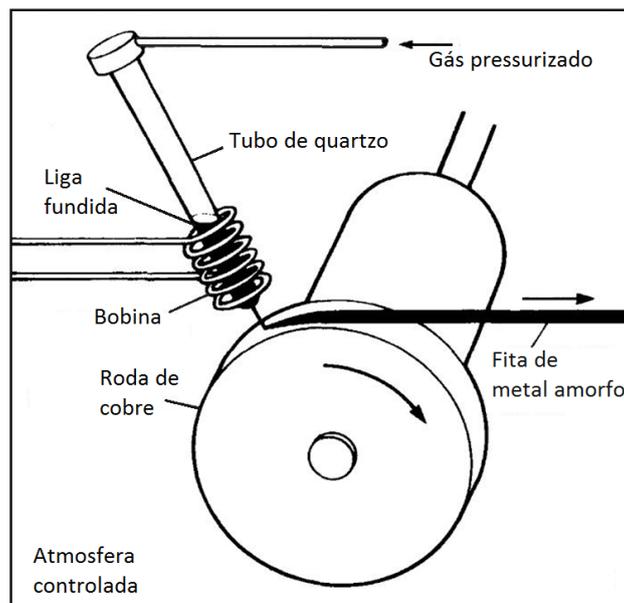


Figura 2.9 – Representação esquemática da produção de fita amorfa em equipamento *melt-spinning*.

Assim, um parâmetro essencial para obtenção de metais com estrutura amorfa é a taxa de resfriamento. O processo de solidificação de um determinado material pode ocorrer por meio de duas rotas, indicadas nas curvas de volume específico em função da temperatura na Figura 2.10.

A primeira opção é a rota de solidificação em equilíbrio, rota 1, a temperatura do líquido é abaixado até T_f , ocorrendo uma abrupta queda de volume específico que conduz à formação de fases cristalinas, porém a cristalização leva um certo tempo, no qual centros cristalinos devem ser formados, pelo processo de nucleação e então crescer por propagação externa das interfaces cristal/líquido.

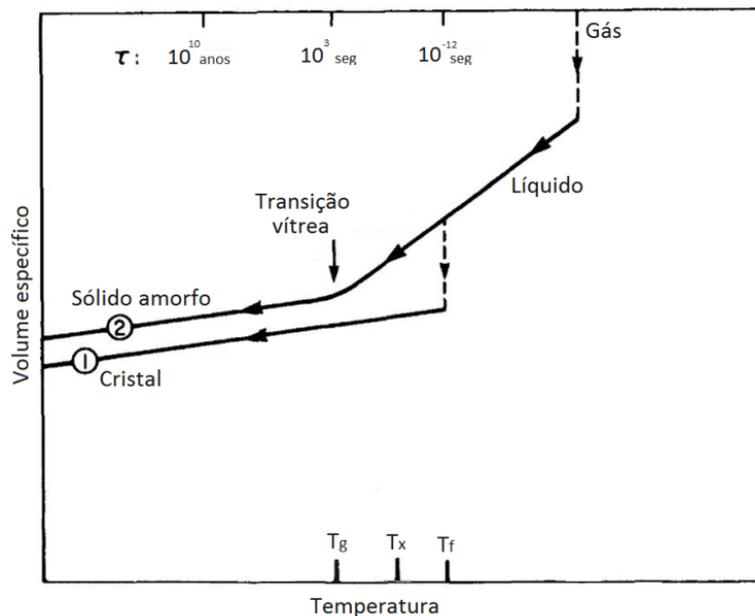


Figura 2.10 – Curvas da variação do volume específico em função da temperatura para sólido amorfo e cristalino [39].

A segunda opção é quando o líquido é resfriado por meio da imposição de elevadas taxas, o líquido pode estar presente abaixo da temperatura T_f , que suavemente continua o trajeto ao longo da curva 2. Indicando um processo de solidificação em condições de não-equilíbrio. No intervalo de temperatura entre T_f e T_g , o líquido é referido como o líquido super-resfriado, e ao longo desse intervalo o líquido está numa condição meta-estável em relação à nucleação e crescimento de cristalitos. Se o material atravessar o intervalo entre T_f e T_g rápido o suficiente, atingindo temperaturas abaixo de T_g antes da ocorrência da cristalização, o líquido super-resfriado solidifica, tornando-se um sólido amorfo.

A formação de um sólido amorfo, portanto, é uma questão de contornar a cristalização. A nucleação e o crescimento de fases cristalinas são restringidos. Em contraste com a cristalização, que é heterogênea (diversas regiões do líquido formam porções de fase sólida e crescem), no processo de amorfização a transformação ocorre de forma homogênea em todo o material [39].

Vale destacar que existe uma diferença entre os metais amorfos e metais vítreos. Para os metais amorfos, durante o aquecimento, a reação de cristalização ocorrerá no mesmo ponto ou em ponto anterior a T_g . Já para os metais vítreos a temperatura da reação de cristalização só ocorre em

temperaturas superiores a T_g , onde durante o aquecimento, verifica-se uma diminuição gradativa da viscosidade, sendo que a formação de fases cristalinas só ocorrerá em temperaturas T_x (temperatura de reação de cristalização) [43].

O resfriamento rápido o suficiente, pode ser, para muitos materiais, com taxas muito menores que as taxas no equipamento *melt-spinning*. Diversas pesquisas vêm sendo realizadas na busca de novas composições que possuam alta tendência de formação de estrutura amorfa (TFA) [43]. Essas novas composições podem formar as ligas amorfas de grande volume, sendo necessárias taxas críticas de resfriamento mais baixas, como o resfriamento em água ou utilizando técnicas de coquilhamento [44]. Alguns exemplos de ligas com elevada TFA são: a liga à base de ferro Fe-Co-Zr-Mo-W-B com amostras atingindo espessura de 6 mm [45] e a liga Pd-Cu-Ni-P com amostra de até 72 mm de espessura [46]. Buscas por novas composições com alta TFA ainda é uma das principais dificuldades na utilização dos metais amorfos, a estabilização da estrutura amorfa em peças de grande volume ampliaria significativamente o uso desses materiais.

A produção e estudo dos metais amorfos têm motivado os setores industriais. Diversas ligas já são utilizadas comercialmente em diversos campos, principalmente pelas características ímpares e elevadas propriedades que esses materiais apresentam [43].

As ligas amorfas apresentam uma grande homogeneidade composicional, química e física, sua microestrutura não apresenta discordâncias, grãos e tampouco contornos de grãos, tais características conferem a esses materiais propriedades bastante peculiares como: elevada resistência mecânica, baixa densidade, alta elasticidade, excelentes propriedades magnéticas e excelentes propriedades de resistência à corrosão.

A resistência mecânica das ligas amorfas pode ser comparada com a resistência dos melhores aços, com a vantagem de possuir menor densidade devido ao seu menor ordenamento estrutural, possibilitando a produção de peças mais leves ou de menor espessura. A elevada resistência mecânica ocorre devido à microestrutura não possuir os clássicos mecanismos de deformação, não há a movimentação de discordâncias e tampouco as

interações com partículas, precipitados, contornos de grãos ou entre elas mesmas. O processo de deformação das ligas amorfas ocorre em um número limitado de planos, através de bandas de cisalhamento, que se movimentam após a quebra de um elevado número de ligações atômicas a elevadas tensões, dessa forma o limite de escoamento de ligas amorfas podem chegar na ordem de 1GPa [47].

Metais amorfos são também caracterizados por um reduzido módulo elástico e elevada deformação elástica quando comparados aos metais e ligas cristalinas convencionais, o limite de elasticidade das ligas amorfas podem ser comparados aos dos polímeros [38].

As ligas amorfas à base de ferro possuem atraentes propriedades para utilização em núcleos de transformadores e amplificadores magnéticos, pois apresentam excelentes propriedades de materiais magnéticos moles, possui elevada magnetização de saturação com a aplicação de campos baixos, sendo magnetizado e desmagnetizado rapidamente com baixa perda de energia por histerese [38,48].

Em relação às propriedades de resistência à corrosão os metais amorfos geram uma série de propriedades e características peculiares, os quais serão mais bem detalhados na seção subsequente.

2.9 Resistência à corrosão de ligas amorfizáveis e sua utilização em revestimentos

A estrutura das ligas amorfas podem fornecer elevadas propriedades de resistência à corrosão quando combinado a uma composição química adequada, essa característica pode ser atribuída devido à homogeneidade química da liga, ausência de imperfeições cristalográficas, tais como, grãos, contornos de grãos, discordâncias, elementos de segunda fase, precipitados e segregações. Todas essas imperfeições podem atuar como sítios mais suscetíveis ao ataque em estruturas cristalinas [49-51].

Deve ser ressaltado também que, comparando ligas cristalinas e ligas amorfas com teores de cromo similares, o filme passivo formado pela liga com estrutura amorfa, apresenta maior concentração de cátions de cromo,

conferindo uma maior estabilidade e capacidade protetiva [52]. Essa característica se deve à maior atividade da estrutura amorfa, o qual conduz o rápido enriquecimento de cromo na interface metal/eletrólito e a rápida formação do filme passivo [52].

A composição química da liga desempenha um papel importante na resistência à corrosão. Zhou et. al. [53] chama a atenção para a importância da adição de elementos de liga benéficos para a melhora das propriedades de corrosão. Em alguns casos, a composição da liga é mais importante para a resistência à corrosão do que a própria estrutura amorfa.

Botta et. al. [54] confirmou o importante papel do Cr para as propriedades de corrosão de ligas amorfas à base de Fe, relatando excelentes propriedades de corrosão para o sistema Fe-Cr-Ni-B em soluções neutras, ácidas ou alcalinas, todas contendo íons cloreto. Ligas amorfas a base de Fe que não continham elementos passivantes apresentaram baixa resistência à corrosão.

Em trabalho realizado por Berger et. al. [33], foram obtidos revestimentos metálicos pela técnica de aspersão térmica HVOF, utilizando liga Superduplex SAF2507 com adição de 3,5% de boro. Foi observado que quanto maior a porcentagem da fase amorfa nos revestimentos, melhores foram as propriedades de resistência à corrosão. Essa tendência também pode ser observada por Zhang et. al. [55], que produziu revestimentos parcialmente amorfos à base de Fe por processo HVOF, os revestimentos mostraram no teste de polarização dinâmica, em solução salina, uma densidade de corrente de corrosão da ordem de 10^{-6} A/cm², com melhores resultados para os revestimentos com maior porcentagem de fase amorfa.

Geralmente, as propriedades de corrosão dos revestimentos são sensíveis à composição da liga e são devidas ao efeito combinado de oxidação, porosidade e quantidade de fase amorfa dos revestimentos [53,55,56].

Zhang et. al. [55] destaca as variações das propriedades de corrosão em revestimentos ao efeito de molhabilidade da superfície, no qual quanto maior o ângulo de contato, maior é o caráter hidrofóbico da superfície, o qual

previne a superfície do contato de íons conduzindo a uma melhor resistência à corrosão. A molhabilidade dos revestimentos está relacionada à porosidade, rugosidade e quantidade de oxigênio.

Berger et. al. [33] destaca a importância do equilíbrio entre as propriedades de resistência a corrosão e ao desgaste. Revestimentos contendo 60% de fase amorfa apresentaram em sua estrutura, nanocristais de boretos, garantindo uma melhora significativa na resistência ao desgaste. A perda volumétrica dos revestimentos em ensaio abrasivo foi de aproximadamente três vezes inferior à perda volumétrica da liga comercial Superduplex SAF2507, utilizada como matéria prima, porém as taxas de corrosão foram similares. É importante notar que o aumento da resistência à corrosão foi gradual e não abrupta. Demonstrando, assim, tratar-se de um sistema bastante promissor, podendo ser estabelecido um bom equilíbrio entre a resistência à corrosão e a resistência ao desgaste dos revestimentos.

Vários trabalhos [53,55-59] relatam as vantagens do uso das técnicas de aspersão térmica para produção de revestimentos com excelentes propriedades de corrosão. As densidades de corrente de corrosão são tipicamente na ordem de 10^{-5} e 10^{-6} A/cm² em testes de polarização dinâmica em solução salina.

Trabalhos de investigação sobre indicadores de patentes apontam tendências tecnológicas interessantes para o uso de ligas metálicas amorfas em revestimentos, tais indicadores são fortes fontes de informação para apoiar novos projetos de financiamento de P&D. O interesse no desenvolvimento tecnológico de ligas com propriedades amorfas aumentaram em termos de importância em relação às ligas metálicas em geral e isto está sendo gerado, principalmente, pelo alto interesse de empresas em promover essas ligas em aplicações industriais. Os resultados desses estudos indicam que o uso de técnicas de aspersão térmica na obtenção de revestimentos metálicos amorfos ainda está emergindo e que desenvolvimentos futuros dependem e estão entrelaçados com avanços realizados por universidades e pesquisadores de instituto, pois são, ultimamente, os que mais aumentam seus números de patentes na área [60-62].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em três partes, a saber:

1ª Parte: Desenvolvimento e análise da liga superduplex com adições de boro utilizando o software Thermo-Calc®.

2ª Parte: Evolução da formação dos boretos durante tratamento térmico e faixa formadora do boreto de Ferro (Fe_3B).

3ª Parte: Variação da concentração de cromo e porcentagem de cristalização em ligas amorfas do sistema Fe-Cr-Ni-B.

3.1 1ª Parte: Desenvolvimento e análise da liga superduplex com adições de boro utilizando o software Thermo-Calc®

3.1.1 Seleção das ligas:

O estudo inicia-se com ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B, mais especificamente o sistema Fe-25Cr-7Ni-xB ($x = 3,5; 4,5; 5,5$) já conhecido pela elevada capacidade de amorfização [31,54]. A partir desse sistema foram realizadas simulações no software Thermo-Calc® em busca de novas composições com a finalidade de que durante a solidificação as fases ferrita, austenita e boretos, estivessem presentes desde o início do processo de solidificação.

Além do ajuste para a formação de fase duplex e boretos, também foi considerado o aumento da concentração de elementos passivantes (Cr, Mo, N) para que o *Pren* (*Pitting Resistance Equivalent number*) ficasse acima do valor de 40, valor mínimo para que a liga seja classificada como aço inoxidável superduplex, garantindo elevada resistência à corrosão pela estabilidade do filme passivo.

As composições selecionadas após simulações foram as listadas a seguir. As ligas estão descritas em porcentagem em peso e o elemento ferro é o balanço.

A escolha dessas composições será discutida na seção 4.1.1.

(Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B)

(Fe-26Cr-11,5Ni-1B)

(Fe-26Cr-9Ni-1,5B)
 (Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B)
 (Fe-26Cr-4Ni-3,5B)
 (Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B)
 (Fe-26Cr-1Ni-5,5B)

Após o processo de simulação e seleção, todas as composições foram preparadas experimentalmente.

Além das composições simuladas também foram preparadas experimentalmente as ligas (Fe-26Cr-7Ni-3,5B), (Fe-26Cr-7Ni-4,5B), (Fe-26Cr-7Ni-5,5B), para utilização como referência em comparação as ligas desenvolvidas nas simulações.

Os materiais utilizados na elaboração das ligas foram as ligas comerciais Superduplex SAF2507, liga Fe-B, Liga Fe-Mo e elementos de elevada pureza, tais como: Fe, Cr e Ni. As composições químicas das ligas e elementos estão listadas nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1 - Composição das ligas utilizadas para elaboração das fitas (% em peso).

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	S	P	B	Fe
SAF 2507	0,026	0,47	1,5	24,8	7,0	4,0	0,3	0,009	0,027	-	Balanço
Fe-B	0,3	0,57	-	-	-	-	-	0,002	0,034	16,5	Balanço
Fe-Mo	0,028	2,2	-	-	-	62,5	-	0,028	0,100	-	Balanço

Tabela 3.2 - Materiais de elevada pureza utilizados na elaboração das fitas.

Elementos	Pureza e procedência
Fe	99,97% (Alfa Aesar)
Cr	99,5% (ACL METALS LTDA)
Ni	99,9% (ACL METALS LTDA)

3.1.2 Simulação, preparação e caracterização das ligas

Para o processo de simulação utilizou-se o software Thermo-Calc®, versão 4.0, e a base de dados selecionada para a execução dos cálculos foi a

TCFe7, que compreende aços e materiais ferrosos (teor de Fe > 50%) [63]. O software permite a partir da inserção da composição química da liga e de parâmetros como temperatura e pressão, uma série de cálculos termodinâmicos, auxiliando, por exemplo: tanto na previsão de fases e suas propriedades, quanto nas propriedades termodinâmicas gerais da liga, sendo possível simular inúmeras condições, facilitando de forma significativa a pesquisa básica e industrial pela redução de custo e tempo para resoluções de diversos problemas específicos. No entanto, a qualidade dos resultados depende e muito da base de dados termodinâmicos fornecidos ao software. O banco de dados TCFe7, utilizado neste trabalho, contém a limitação de possuir dados termodinâmicos confiáveis apenas para traços de boro, isto é, na ordem de ppm. Contudo, as ligas utilizadas neste presente trabalho apresentaram concentrações de boro muito superior. Desta forma, durante a realização das simulações, os resultados obtidos foram confrontados com os resultados experimentais e inferências sobre as limitações e restrições da base de dados puderam ser deduzidas. O software licenciado utilizado é disponível no Laboratório de Caracterização Estrutura do DEMa/UFSCar (LCE).

Durante a simulação no Thermo-Calc® foram retiradas algumas fases que não são formadas nos sistemas estudados como o gás, a cementita, grafite e por fim o diamante, para que não interferissem nos resultados. Fases deletérias de aços inoxidáveis, que praticamente não surgem nos processos de elevado resfriamento utilizados neste trabalho, foram incluídas como dormente (suprimidas dos gráficos, porém não dos cálculos), para facilitar o estudo da proporção das fases ferrita e austenita na matriz.

Para que o valor do Pren fosse maior que 40, o elemento cromo foi fixado em 26% em peso, o elemento molibdênio em 3,5% em peso e o nitrogênio em 0,2% em peso. O elemento boro foi variado nas seguintes proporções (0,5%B; 1,0%B; 1,5%B; 2,5%B; 3,5%B; 4,5%B e 5,5%B) e em seguida foi necessário variar a porcentagem do elemento níquel para que na região de solidificação as fases ferrita e austenita estivessem presentes. Todos os cálculos termodinâmicos foram realizados para sistemas com 1 mol e 1 atm de pressão.

As ligas selecionadas foram preparadas no Laboratório de Metais Amorfos e Nanoestruturados do DEMa/UFSCar (LabNano). Após ajuste estequiométrico das respectivas composições, usando as ligas comerciais e elementos puros, as ligas foram fundidas em um forno a arco elétrico (Arc-Melter, Hechingen D72329), foram realizados cinco processos de refusão até sua total homogeneização, formando uma pré-liga de aproximadamente 20 gramas, a perda de material foi inferior a 0,5% em peso para todas as ligas. Aproximadamente 10 gramas de cada pré-liga, foi utilizada na preparação de fita metálica através da utilização do equipamento *melt-spinning* fabricado pela Johanna-Otto GmbH da Alemanha, a rotação da roda de cobre utilizada foi de 5400 rpm em ambiente controlado com argônio.

As amostras de fitas metálicas foram caracterizadas estruturalmente por DRX, termicamente pelo DSC e eletroquimicamente pelo potenciostato através de curvas de polarização.

Um fluxograma dos procedimentos adotados nesta 1ª parte do trabalho é apresentado na Figura 3.1.

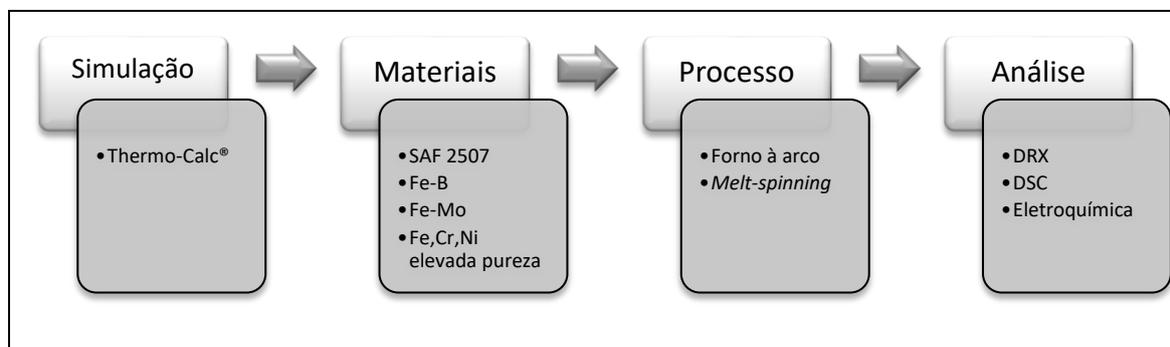


Figura 3.1 – Fluxograma da 1ª parte do trabalho.

3.2 2ª Parte: Evolução da formação dos boretos durante tratamento térmico e faixa formadora do boreto de Ferro (Fe₃B)

3.2.1 Tratamento térmico das fitas super-resfriadas

Todas as fitas elaboradas por *melt-spinning* na seção anterior (Seção 3.1 - 1ª Parte) foram tratadas termicamente em forno à vácuo projetado para suportar um vácuo na ordem de 10⁻⁴ mbar. O forno consiste de uma câmara de aço inoxidável acoplado a uma bomba de vácuo e também a um medidor de

vácuo conectado ao sensor. O cilindro é encaixado perfeitamente em um forno mufla cilíndrico e o comando da temperatura é realizado por um controlador de temperatura independente ligado ao termopar, cuja extremidade localiza-se próxima à base interna da câmara.

As fitas foram tratadas em diferentes temperaturas, a depender da composição e dos dados obtidos dos termogramas de cada liga. A rampa de aquecimento foi de aproximadamente 20K/min. As fitas permanecem durante 10 minutos na temperatura desejada sendo considerado o acréscimo de temperatura devida à inércia térmica do forno que é dependente da temperatura do tratamento térmico. Logo em seguida, o vácuo do forno foi imediatamente quebrado, sendo as fitas resfriadas ao ar.

As fitas tratadas foram caracterizadas estruturalmente por DRX e eletroquimicamente pelo potenciostato através de curvas de polarização.

Análise de microscopia de transmissão e ASTAR foram realizadas para a liga de composição Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tanto da fita amorfa quanto das fitas tratadas, devido a mais nítida formação dos boretos de interesse nesta composição.

Um fluxograma dos procedimentos adotados nesta 1ª parte do trabalho é apresentado na Figura 3.2.

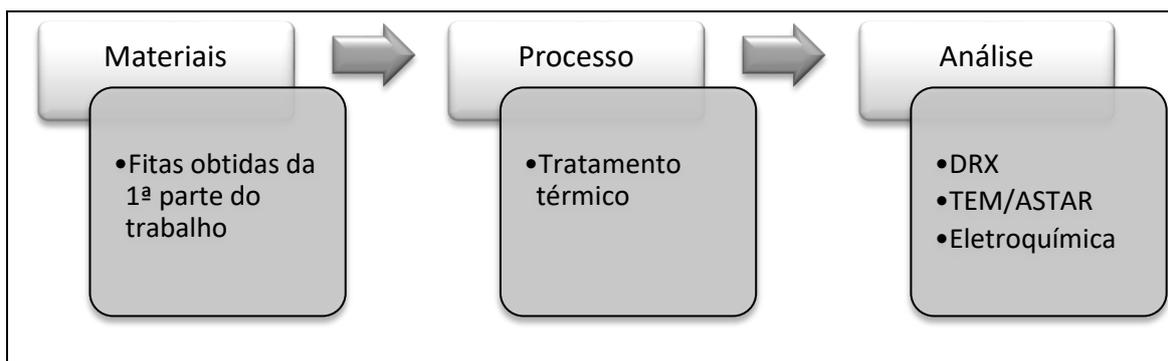


Figura 3.2 - Fluxograma da 2ª parte do trabalho.

3.3 3ª Parte: Variação da concentração de cromo e porcentagem de cristalização em ligas amorfas do sistema Fe-Cr-Ni-B

3.3.1 Seleção das ligas:

As ligas utilizadas para o estudo da variação da porcentagem de cromo em ligas amorfas do sistema Fe-Cr-Ni-B, foram ligas de composição obtida seguindo a relação aproximada de 3 Ferro : 1 Boro atômico, fixando a concentração de boro em aproximadamente 4,5% em peso. As concentrações de cromo, em peso, utilizadas nas ligas foram 0%Cr, 6%Cr, 11%Cr, 17%Cr, 26%Cr e 33%Cr. Por fim, para completar a composição da liga, adicionou-se o elemento níquel.

Seguindo-se apenas essas regras, as composições utilizadas foram:

Fe-25Ni-4,5B	abreviada por	FeNiB
Fe-6Cr-17Ni-4,5B	abreviada por	FeNiB + 6%Cr
Fe-11Cr-12Ni-4,5B	abreviada por	FeNiB + 11%Cr
Fe-17Cr-6Ni-4,5B	abreviada por	FeNiB + 17%Cr
Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B	abreviada por	FeNiB + 26%Cr
Fe-33Cr-1Ni-4,5B	abreviada por	FeNiB + 33%Cr

Os materiais utilizados na elaboração das ligas foram a liga Fe-B e elementos de elevada pureza, tais como: Fe, Cr e Ni. A composição química da liga Fe-B e elementos estão listados nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Para o estudo de cristalização parcial foi utilizada a fita da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, obtida na seção 3.1(1ª Parte).

3.3.2 Preparação, tratamento térmico e caracterização das ligas

As ligas selecionadas para o estudo da variação da concentração do elemento cromo foram preparadas no LabNano. Após ajuste estequiométrico das respectivas composições, as ligas foram fundidas no forno a arco elétrico com cinco processos de refusão até sua total homogeneização, formando uma pré-liga de aproximadamente 20 gramas, a perda de material foi inferior a 0,5% em peso para todas as composições. Aproximadamente 10 gramas de cada pré-liga, foi utilizada na preparação de fita metálica através da utilização do

melt-spinning, a rotação da roda de cobre utilizada foi de 5400 rpm em ambiente controlado com argônio.

As amostras de fitas metálicas foram caracterizadas estruturalmente por DRX, termicamente pelo DSC e eletroquimicamente pelo potenciostato através de curvas de polarização.

Para o estudo de cristalização parcial, a fita de composição Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B já preparada na seção 3.1 (1ª Parte), foi tratada termicamente em forno à vácuo. As temperaturas utilizadas foram: 500°C, 525°C, 550°C e 600°C, tais temperaturas são próximas à temperatura de reação de cristalização da liga, obtida pelo seu termograma. As fitas permaneceram durante 1 minuto próximo a temperatura desejada e logo em seguida, o vácuo do forno foi imediatamente quebrado, sendo as fitas resfriadas ao ar.

As fitas tratadas foram caracterizadas estruturalmente por DRX, termicamente pelo DSC e eletroquimicamente pelo potenciostato através de curvas de polarização.

Um fluxograma dos procedimentos adotados nesta 1ª parte do trabalho é apresentado na Figura 3.3.

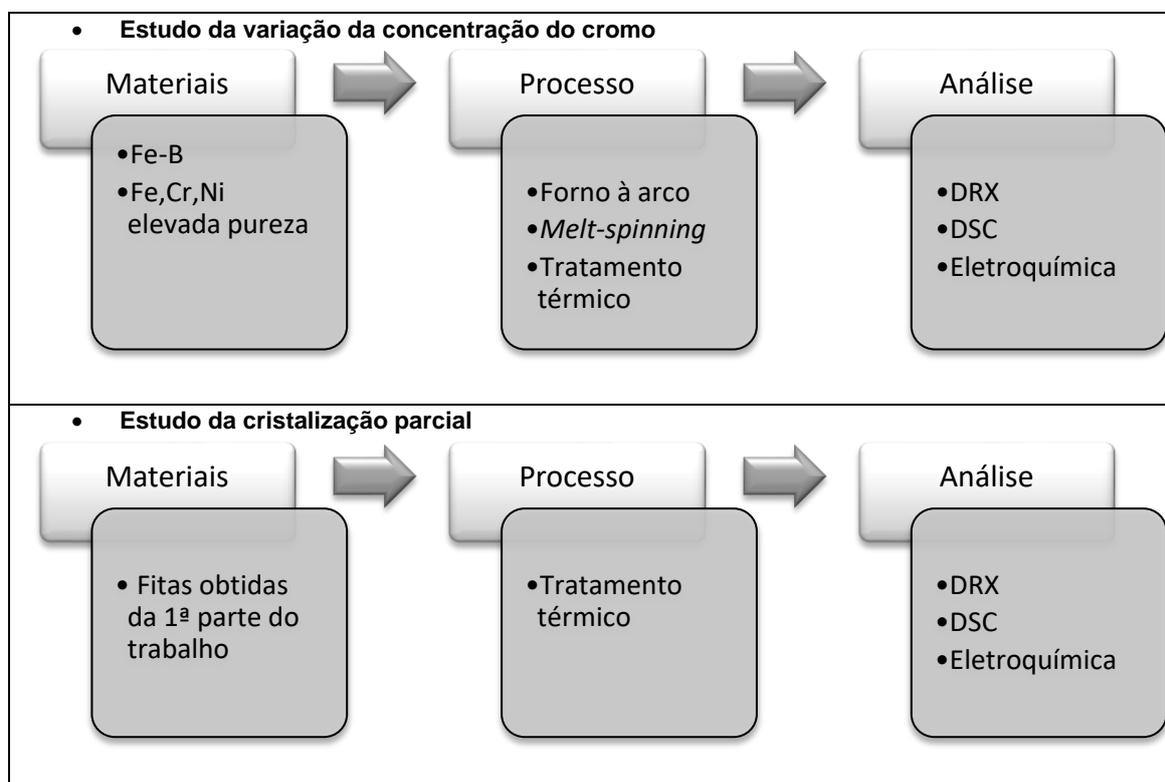


Figura 3.3 - Fluxograma da 3ª parte do trabalho.

3.4 Análises de caracterização

As caracterizações e parâmetros de análise utilizadas nas ligas foram:

3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X permite identificar picos de fases cristalinas e/ou presença de halo típico de fases amorfas. A análise foi realizada em difratômetro Bruker XRD 8 Advance, 1000W de potência, com radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). Detector digital de 160 canais em modo SSD160 1D. As fichas cristalográficas utilizadas para identificação das fases foram obtidas na base de dados ICSD FIZ Karlsruhe, Tabela 3.3. Análise realizada no LCE.

Tabela 3.3 – Fichas cristalográficas.

Fase	Estrutura Cristalina	Parâmetro de rede [Å]	Ficha cristalográfica
Ferrita (α)	CCC	a=b=c=2,8662	64998-ICSD
Austenita (γ)	CFC	a=b=c=3,6468	44862-ICSD
Fe ₂ B	Tetragonal	a=b=5,1204 c=4,2588	391328-ICSD
Cr ₂ B	Ortorrômbica	a=4,275 b=7,452 c=14,795	418163-ICSD
Fe ₃ B	Tetragonal	a=b=8,647 c=4,282	613889-ICSD
MoB ₃	Hexagonal	a=b=5,2026 c=6,3489	16319-ICSD

3.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise por DSC possibilita a detecção de reações, sejam elas exotérmicas, como de cristalização, ou endotérmicas, como de fusão. Assim, o objetivo principal da caracterização por DSC é a confirmação ou não da presença de fase amorfa nas ligas analisadas, através da presença de picos exotérmicos em determinadas faixas de temperatura e a sua quantificação porcentual. Essa quantificação é realizada através da relação entre a

quantidade de energia de cristalização desprendida pela amostra com a quantidade desprendida pela fita considerada 100% amorfa, que neste caso é a fita obtida por *melt-spinning*. As análises térmicas foram realizadas no equipamento NETZSCH 404 acoplado ao controlador tasc 414/4, empregando cadinho de alumina, atmosfera de argônio ultrapuro, taxa de aquecimento de 40 K/min e massa de aproximadamente 10 mg. Análise realizada no Laboratório de Hidrogênio em Metais do DEMa/UFSCar.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura (MET/MEV)

De nosso interesse, a análise por MET permite a observação da presença ou não de cristais na estrutura da liga. É possível a identificação morfológica, quantitativa e estrutural dos cristais presentes, além do estudo de sua formação e localização. A preparação das amostras foi realizada pelo polimento iônico das fitas, utilizando equipamento Bal-Tec RES 010. Para as análises utilizaram-se um MET CM120 Philips, com voltagem de aceleração de 120 kV, e um MET FEI Tecnai G2, com voltagem de aceleração de 200 kV, equipado com uma unidade para mapeamento automático de fase e de orientação ASTAR, NanoMEGAS.

O ASTAR é um sistema muito rápido podendo realizar uma aquisição entre 5 a 10 minutos em uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ (500x500 pontos) com a câmera CCD dedicada. É possível obter um mapa do índice de confiabilidade, um mapa do índice de correlação, mapa de orientação e mapa de fases. Os arquivos são analisados no programa TSL OIM Analysis, o qual utiliza um critério de cálculo da estrutura de materiais mais próxima dos limites de grão com o método de votação tripla, que emparelha com o índice de confiança.

A interpretação das análises convencionais de difração de elétrons foi feita com o auxílio do software de cristalografia JEMS. Além disso, todas as informações cristalográficas relativas às fases indexadas foram obtidas na base de dados ICSD FIZ Karlsruhe, Tabela 3.3. Análise realizada no LCE.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS): A técnica foi utilizada para observação morfológica das fases presentes nas ligas. A caracterização foi realizada em MEV Quanta 400 FEI o qual está acoplado um analisador EDS

Inca 250 Oxford. Análise realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) do DEMa/UFSCar.

3.4.4 Ensaio de corrosão (curvas de polarização)

As curvas de polarização surgem de diagramas (diagrama de Evans), os quais são gráficos do potencial aplicado pelo logaritmo da densidade de corrente. Foram desenvolvidos originalmente por Ulick Richardson Evans na Universidade de Cambridge, na Inglaterra, que reconheceu a utilidade de tais diagramas para prever o comportamento de corrosão [64].

A obtenção de um diagrama ou curva de polarização é realizada por um clássico sistema de três eletrodos. Constituído por um eletrodo de trabalho, que se refere à liga em estudo, por um eletrodo de referência para medições do potencial do sistema próximo à superfície da amostra e por um eletrodo inerte, chamado de contra-eleto, geralmente feito de platina ou carbono. Um esquema [65] de célula eletroquímica usada em muitos laboratórios de corrosão é mostrado na Figura 3.4.

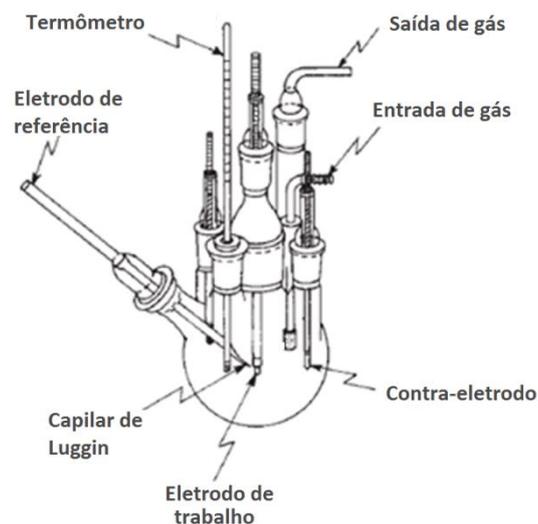


Figura 3.4 - Esquema da célula eletroquímica de três eletrodos [65].

As medições são feitas geralmente usando um potenciostato, um instrumento que, automaticamente, mantém o potencial desejado entre o eletrodo de trabalho e de referência, passando a corrente apropriada entre os mesmos. Vários circuitos eletrônicos para esquematizar o potenciostato são

apresentados na literatura e suas aplicações para estudos de corrosão têm sido discutidas [66].

A Figura 3.5 mostra um esquema completo da curva de polarização geralmente observada para os aços inoxidáveis.

As curvas de polarização são constituídas por uma região catódica e uma região anódica, a separação dessas regiões se dá através do potencial de corrosão E_{cor} , sendo este parâmetro o primeiro a ser determinado experimentalmente, o E_{cor} é obtido quando a amostra é imersa no eletrólito em circuito aberto, no qual a corrente medida no sistema é zero. Após essa medida, a amostra é varrida a diferentes potenciais e suas respostas na forma de corrente são registradas pelo equipamento.

A curva de polarização da região anódica, região no qual o eletrodo de trabalho apresenta correntes positivas (se oxida), são importantes auxiliares para o estudo e identificação de sistemas metal/meio passiváveis para os aços inoxidáveis.

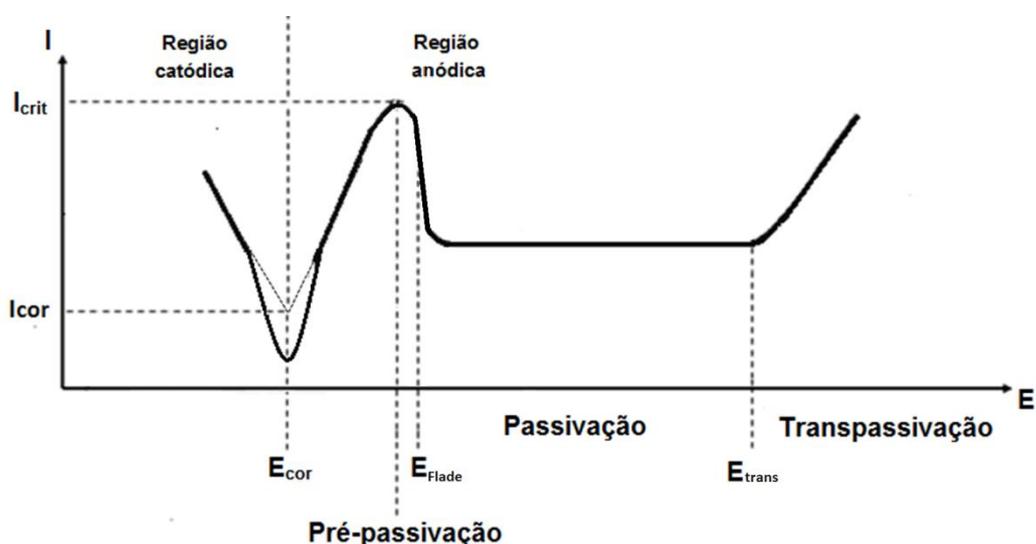


Figura 3.5 - Representação esquemática de uma curva de polarização completa e indicações de suas regiões.

Os principais parâmetros de interesse nessas curvas são: o potencial de corrosão (E_{cor}), a densidade de corrente de corrosão (I_{cor}). E para as situações onde ocorre o fenômeno de passivação: a corrente crítica do pico de transição ativo-passivo (I_{crit}), o potencial de flade (E_{flade}) e o potencial de

transpassivação (E_{trans}). Alguns desses parâmetros serão utilizados ao longo deste trabalho, dependendo do caso apresentado. Abaixo, segue uma breve descrição das características de cada parâmetro.

O potencial de corrosão (E_{cor}) é o potencial de equilíbrio termodinâmico entre metal e eletrólito. Maiores potenciais indicam uma liga mais nobre, menos ativa, ou seja, apresentam menor capacidade de perda de elétrons na presença de um eletrólito.

A densidade de corrente de corrosão (I_{cor}) é a corrente presente no potencial de corrosão (E_{cor}), referente apenas a parte anódica do sistema. É importante salientar que a corrente medida pelo potenciostato no potencial de corrosão (E_{cor}) é zero, porém, isto não indica que não haja corrosão, a corrente zero observada neste caso é referente ao equilíbrio das reações anódicas e catódicas do sistema, ou seja, corrente anódica é igual a corrente catódica ($I_{anódica} = I_{catódica}$) [65].

No entanto, este efeito de medição de corrente zero só é observado para potenciais próximos a E_{cor} , para potenciais superiores a 100 mV do potencial de corrosão, as reações inversas são desprezíveis [67]. Assim, para polarização anódica, $I_{medido} \approx I_{anódico}$, e, similarmente, para a polarização catódica, $I_{medido} \approx I_{catódico}$.

Contudo, podemos medir a corrente de corrosão (I_{cor}) através do método de extrapolação da reta de Tafel [24]. Extrapolamos, através de linhas tangentes ao trecho reto do início da polarização por concentração tanto da curva anódica quanto da curva catódica e prolongamos as linhas até passarem pelo potencial de corrosão (E_{cor}). A corrente de corrosão (I_{cor}) pode ser determinada para a condição de que $A_a = A_c$ (área do anodo = área do cátodo), como extrapolado na Figura 3.5.

A partir da corrente de corrosão (I_{cor}) facilmente podemos calcular a taxa de corrosão pela equação.

$$taxa\ de\ corrosão = \frac{I_{cor} \cdot N \cdot 3,15 \cdot 10^8}{Area \cdot F \cdot z \cdot \rho} \quad (3.1)$$

Onde, I_{cor} = corrente de corrosão dado em Amperes, N = massa molecular, $Area$ = área exposta em cm^2 , F = constante de Faraday, z = número de mols de elétrons, ρ = densidade em g/cm^3 . A taxa de corrosão é dada por mm/ano [24].

Em geral os metais são classificados em três grupos de acordo com a taxa de corrosão [65]:

- 1) Menor que 0,15 mm/ano – Metais dessa categoria tem boa resistência à corrosão, são adequados para aplicações críticas, por exemplo: vedação de válvulas, molas, eixo de bombas e impulsores.
- 2) Entre 0,15 a 1,5 mm/ano – Metais desse grupo são satisfatoriamente utilizados se uma maior taxa de corrosão pode ser tolerada, por exemplo: carcaças, tanques e encanamentos.
- 3) Maior que 1,5 mm/ano - Normalmente não são utilizados.

A corrente crítica (I_{crit}) é a corrente que precisa ser atingida durante a polarização para que o metal sofra passivação. Quanto menor I_{crit} , mais facilmente o metal passiva.

O Potencial de Flade (E_{flade}) ou potencial de passivação, ocorre após a corrente passar por um valor máximo, I_{crit} . Haverá uma diminuição apreciável do valor da densidade de corrente. Essa diminuição da corrente é caracterizada pelo potencial de Flade, e indica o início da região passiva na curva de polarização. Quanto mais próximo E_{flade} estiver de E_{cor} menor será a polarização de que o metal necessita para se passivar [68].

Na região de passivação, o valor da densidade de corrente pode variar dependendo da liga, dos óxidos formados e das condições do meio; normalmente o valor da densidade de corrente é da ordem de 0,1 a 10 $\mu A/cm^2$. Caso sejam registrados valores muito maiores, não haverá a proteção efetiva e a corrosão deixa de ser desprezível, ocorrendo o fenômeno denominado de pseudo-passividade.

O potencial de transpassivação (E_{trans}) é o potencial onde ocorre um aumento significativo da densidade de corrente, indicando o término da região de passivação da curva de passivação. Para a maioria das ligas esse potencial também é conhecido por potencial de pite (E_{pite}) e representa o potencial onde

ocorre a ruptura localizada do filme passivo, formando um pite estável e um ataque localizado na superfície metálica. No entanto, a transpassivação pode ocorrer por outros efeitos como: corrosão por frestas, corrosão sob tensão, oxidação da água e dissolução do óxido de passivação [20].

A corrosão por frestas ocorre apenas por fatores geométricos, onde não são tomados os cuidados necessários na confecção do eletrodo de trabalho. Deve-se evitar a ocorrência de frestas pelo isolamento de possíveis bordas presentes na amostra.

A corrosão sob tensão gera aumento da corrente devido ação sinérgica entre a tensão mecânica e o meio corrosivo e dependem de fatores como: tensão, meio, temperatura e material.

O aumento de corrente originado por oxidação da água decorre de, na situação experimental, ser atingido um potencial que provoca a decomposição da água. Neste caso, a liga não apresenta nenhum dano de corrosão em sua superfície. A reação de oxidação da água é descrita a seguir:



O último caso para ocorrência do término da região de passivação é o fenômeno de dissolução dos óxidos, no qual, a elevados potenciais, o óxido da camada de passivação se transforma em um óxido solúvel ou íons solúveis. Como exemplo, temos as ligas contendo cromo, o filme de óxido de cromo pode se dissolver formando íon cromato ou bicromato, normalmente observa-se a oxidação da água antes que tais potenciais sejam atingidos. Este processo também ocorre em ligas contendo molibdênio, tungstênio e vanádio.

Se o aumento de corrente observado é consequência de quebra do filme de passivação (pite, fresta, corrosão sob tensão, dissolução do óxido) ou simplesmente, de oxidação da água, isto pode ser comprovado mediante observação da superfície do eletrodo de trabalho após o ensaio, para verificação da ocorrência ou não da corrosão [20].

Neste presente trabalho, os ensaios de corrosão foram realizados para caracterizar e verificar o desempenho das ligas na presença do meio neutro,

altamente salino, contendo 35 g/L de NaCl, simulando um ambiente de águas marinhas, obtendo importantes informações sobre as propriedades de resistência à corrosão. A análise eletroquímica utilizou o típico sistema de três eletrodos (eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e contra-eletrodo) imersos em solução eletrolítica. O equipamento utilizado foi o potenciostato, modelo Interface1000 da Gamry Instruments, utilizando os softwares Gamry Framework e Gamry Echem Analyst, versão 7.05. O eletrodo de trabalho utilizado foi a amostra na forma de fita das composições específicas no presente trabalho, a área imersa possuía aproximadamente 1 cm^2 , o contra-eletrodo utilizado foi o de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS). As superfícies das amostras de fitas foram previamente lixadas mecanicamente com lixas de grana #1200 e em seguida limpas com álcool isopropílico PA (99,5%).

Foram realizadas análises de circuito aberto durante 30 minutos para ajuste do potencial de equilíbrio da liga e solução, e logo em seguida, é elaborada a análise potenciodinâmica, obtendo a curva de polarização da liga, sendo o potencial de início de 30 mV abaixo do potencial de equilíbrio até que a corrente alcance um valor de 1 mA/cm^2 , finalizando a análise; a velocidade de varredura é de 1mV/s. Todas as curvas de polarização foram obtidas em triplicata. Os principais dados das curvas de polarização são obtidos através da análise das curvas nos próprios softwares dos equipamentos e a densidade de corrente de corrosão é obtida pelo método de extrapolação da reta de Tafel. Análise realizada no Laboratório de Hidrogênio em Metais do DEMa/UFSCar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 1ª Parte: Desenvolvimento e análise da liga superduplex com adições de boro utilizando o software Thermo-Calc®.

4.1.1 Simulações Thermo-Calc®

A liga de partida para o estudo foi a do sistema Fe-25Cr-7Ni-xB ($x = 3,5; 4,5; 5,5$), bastante conhecida pelo grupo de pesquisa de metais amorfos e nanoestruturados do DEMa/UFSCar, destaca-se principalmente pelas propriedades de amorfização, de resistência à corrosão e também de resistência ao desgaste quando há a presença de nanocristais de boretos; tal sistema e propriedades já foram referenciados em alguns artigos publicados pelo grupo [31,54]. Mais especificamente, a liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B tem se destacado, pela sua maior capacidade de amorfização e melhores resultados. O sistema trata-se resumidamente da incorporação do elemento boro a uma matriz de aço inoxidável superduplex, promovendo uma série de alterações estruturais devido à formação de estrutura amorfa e semi-cristalina pela formação de nanoboretos, fornecendo uma variedade de propriedades únicas a liga, tais como: elevada resistência mecânica, de desgaste e à corrosão, porém, os consecutivos estudos do sistema tem revelado que a liga dificilmente é formada por uma matriz de aço inoxidável duplex. Pode ser visto pelo padrão de DRX da liga elaborada em forno à arco (Figura 4.1), que a detecção da fase ferrita é muito restrita, no presente padrão de DRX não foi possível nem ao menos identificar os picos cristalinos desta fase. As ligas provenientes desse sistema têm resultado em um aço inoxidável basicamente austenítico, mesmo em condições de solidificação em equilíbrio, revelando que a incorporação do elemento boro tem suprimido ou deslocado a região da fase ferrítica no diagrama de fases para as composições desse sistema.

Utilizando o software de simulação Thermo-Calc® foi elaborado previamente um diagrama de fases em equilíbrio (porcentagem em massa de boro em função da temperatura) do sistema Fe-25Cr-7Ni-xB utilizado pelo grupo (Figura 4.2). Uma primeira observação, pode ser feita analisando a região das composições limitadas entre 3,5% a 5,5% de boro, referentes às

ligas Fe-25Cr-7Ni-xB, no qual as temperaturas de fusão no Thermo-Calc® não estão coerentes com as experimentais. Pela análise do DSC da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (Figura 4.1), observa-se que a faixa do pico de solidificação está entre aproximadamente 1200°C a 1300°C, já pela simulação do software observa-se que a solidificação do líquido ocorre entre as faixas de temperaturas de aproximadamente 1300°C a 1900°C.

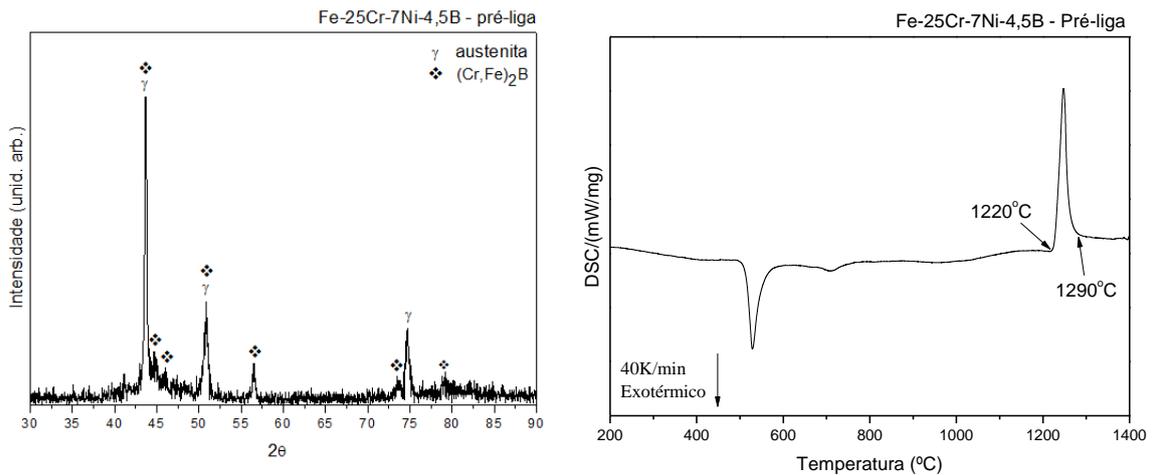


Figura 4.1 – Padrão de DRX e termograma DSC da pré-liga de composição Fe-25Cr-7Ni-4,5B elaborada em forno à arco.

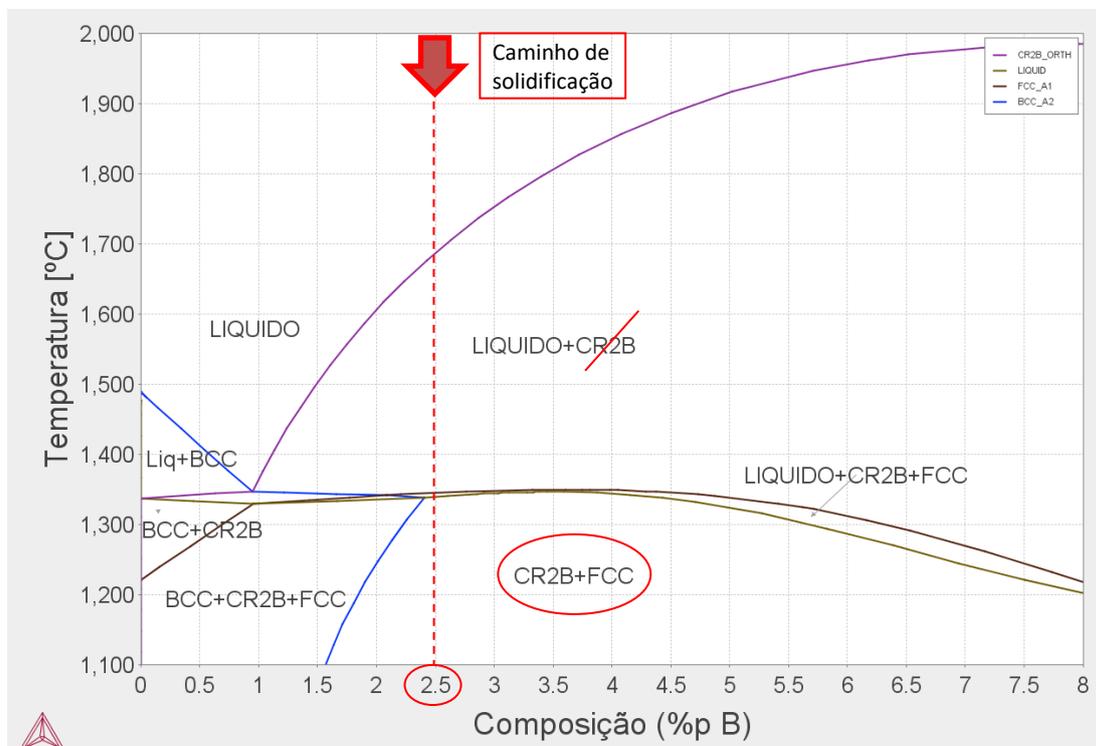


Figura 4.2 – Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-25Cr-7Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 2,5%B.

Embora a temperatura de início de solidificação (curva *liquidus*) seja bastante diferente, o final da solidificação (curva *solidus*) ocorre em temperaturas mais próximas. A divergência identificada pode ser reflexo da limitação da base de dados TCF_{e7} (traços de boro) já mencionada na seção de Materiais e Métodos.

Deste modo, a fim de satisfazer as observações experimentais, a região bifásica (Líquido+Cr₂B) observada no diagrama da Figura 4.2, bem como em todos os próximos diagramas de fases simulados neste trabalho, será considerada como uma região monofásica (Líquido). Apesar das faixas de temperaturas de solidificação, principalmente de início (curvas *liquidus*), nos diagramas simulados, não coincidirem com a experimental, o processo de simulação mostrou-se muito útil para previsão das fases a serem formadas, o que poderá ser comprovado em resultados subsequentes.

A análise mais importante fornecida pelo diagrama de fases da Figura 4.2, referente ao sistema Fe-25Cr-7Ni-xB, é em relação a ausência da fase ferrítica nos processos de solidificação, para as ligas com concentrações de boro acima de aproximadamente 2,5% observa-se somente a formação de um aço inoxidável austenítico e boretos, identificado pela região bifásica (Cr₂B+FCC), região a direita da linha tracejada e abaixo da curva *solidus*. A linha tracejada em vermelho indica o caminho de solidificação para a liga Fe-25Cr7Ni-2,5B.

O intuito desta primeira etapa de estudo é a obtenção de uma liga do sistema Fe-Cr-Ni-B, no qual a matriz, mesmo que em pequenas porcentagens referente à parte cristalina da liga semi-cristalinas, seja considerada uma liga inoxidável superduplex, para a obtenção das propriedades referentes a essa microestrutura. As propriedades de uma matriz superduplex podem ser utilizadas em situações específicas, a depender das condições e solicitações impostas ao material. Normalmente em comparação à matriz austenítica, a matriz superduplex fornece as ligas propriedades mecânicas e eletroquímicas mais elevadas, seção 2.3 e 2.4.

Dessa forma, para obtermos a liga com a estrutura pretendida superduplex, é necessário que ao menos na região logo abaixo da temperatura

final de solidificação, curvas *solidus*, no diagrama de fases, estejam presentes uma região trifásica, fases: ferrita, austenita e boretos. Esta condição é devida à característica de processamento de ligas inoxidáveis, as quais devem passar por uma última etapa de tratamento térmico com resfriamento rápido, evitando precipitação de fases indesejáveis, as fases finais da liga tendem a ser as fases contidas logo abaixo da curva *solidus*, não havendo significativas alterações estruturais nas temperaturas mais baixas.

Assim, algumas modificações foram feitas para que as ligas possuísem uma matriz com fases ferrita e austenita. Primeiramente, foram estudadas algumas variações na porcentagem de boro nas ligas. As concentrações utilizadas neste estudo foram: 0,5%B; 1,0%B; 1,5%B; 2,5%B; 3,5%B; 4,5%B e 5,5%B, todas as porcentagens são em peso. Pela utilização de diversas simulações no software Thermo-Calc®, variando-se a concentração dos elementos constituintes da liga, pode-se observar que a modificação da concentração do elemento níquel era o principal responsável pelo deslocamento das linhas referentes à região trifásica (BCC+FCC+boretos), abaixo da curva *solidus*, dessa forma, foi possível ajustar uma concentração do elemento níquel adequada para cada concentração do elemento boro.

Outra modificação realizada foi o ajuste do valor do PREn, para que as ligas possuísem um valor acima de 40, o qual, segundo a literatura [25] é o valor correspondente para que uma liga seja considerada superduplex. Como o valor do PREn depende basicamente da concentração dos elementos Cr, Mo e N, elevou-se levemente a concentração dos elementos cromo e molibdênio nas ligas, resultando em um PREn aproximado de 40. Assim, os elementos Cr, Mo e N foram adicionados com praticamente as mesmas concentrações, em peso, em todas as ligas, sendo de aproximadamente 26% de cromo, 3,5% de molibdênio e 0,2% de nitrogênio.

Por questão de simplificação as ligas serão apresentadas conforme a estequiometria do sistema Fe-26Cr-yNi-xB, onde x e y variam conforme a liga, porém, vale destacar que as ligas possuem a adição de aproximadamente 3,5% de molibdênio, 0,2% de nitrogênio e traços de elementos de impurezas, a

maioria dessas concentrações são advindas das ligas comerciais que foram utilizada para estudo e posterior confecção das ligas.

Para a concentração de 0,5% de boro a liga foi ajustada para a composição de Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B em peso. O diagrama obtido para esta liga é apresentado na Figura 4.3, observa-se na região de 0,5%B (linha tracejada em vermelho) o caminho de solidificação partindo de elevadas temperaturas (indicado pela seta vermelha), também conhecida como linha isopleta. Logo abaixo da temperatura *solidus* (aproximadamente 1300°C na simulação) há uma região trifásica, onde as fases ferrita e austenita estão presentes com o boreto Cr₂B. Cabe destacar que o diagrama é referente a um diagrama de fases em equilíbrio e durante o resfriamento rápido, possíveis modificações e concentrações das fases podem ocorrer. Tal diagrama é utilizado como guia para as possíveis fases que possam surgir durante o processo de solidificação rápida. Neste sentido, também é mostrado nas Figuras 4.4 e 4.5, obtidos pelo software Thermo-Calc®, os diagramas de quantidade de cada fase formada por temperatura e o diagrama de solidificação das ligas pelo modelo de Scheil, respectivamente. Nas simulações também levou-se em conta os resultados obtidos desses diagramas para a escolha das composições, em ambos, é possível observar a formação quase que simultânea das fases ferrita e austenita. Assim, é possível observar e prever a formação das mesmas fases em todos os diagramas simulados.

Vale destacar que, para melhor visualização, todos os diagramas de fases apresentados aqui foram simplificados. Foram ocultadas as fases formadas pelo nitrogênio e impurezas. Observou-se que os resultados não se alteravam pela simplificação e ainda facilitavam as interpretações. Porém, os diagramas da quantidade de cada fase formada pela temperatura e o diagrama de solidificação pelo modelo de Scheil não foram simplificados.

Em todos os diagramas aparecem a formação do boreto de cromo (Cr₂B), porém, a formação e características desse e de outros diferentes boretos, serão melhor exploradas na seção 4.2.

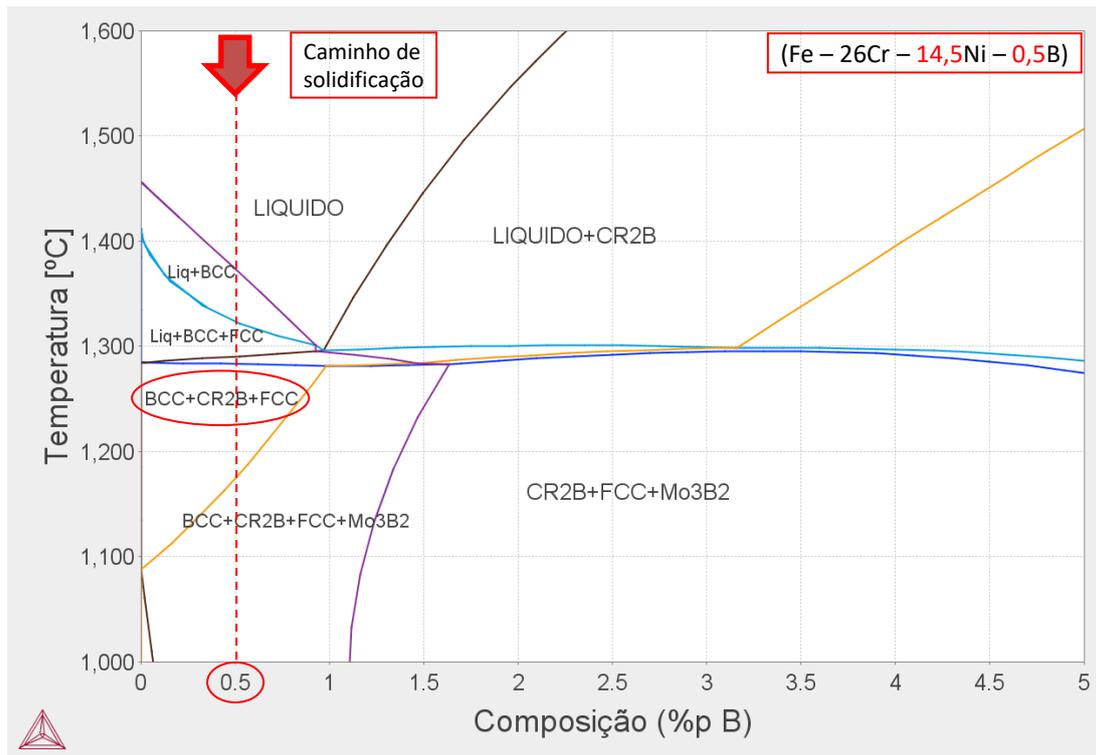


Figura 4.3 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-14,5Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 0,5%B.

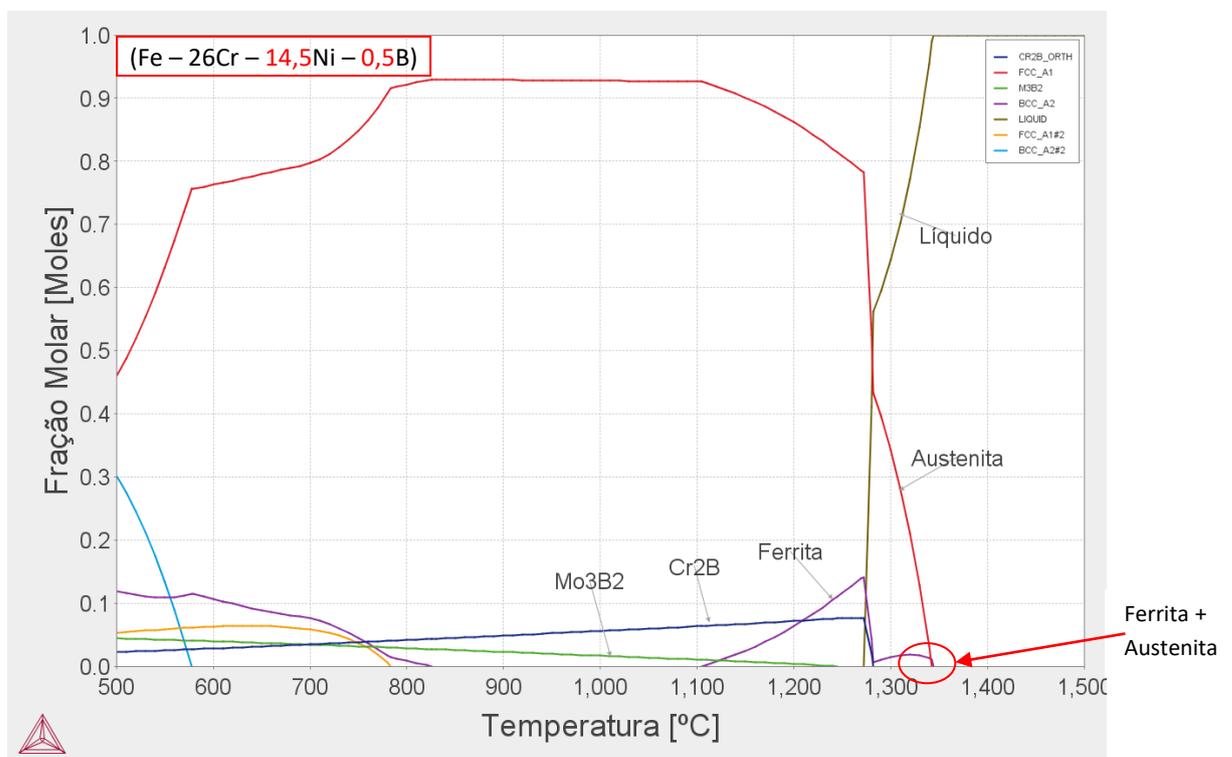


Figura 4.4 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B.

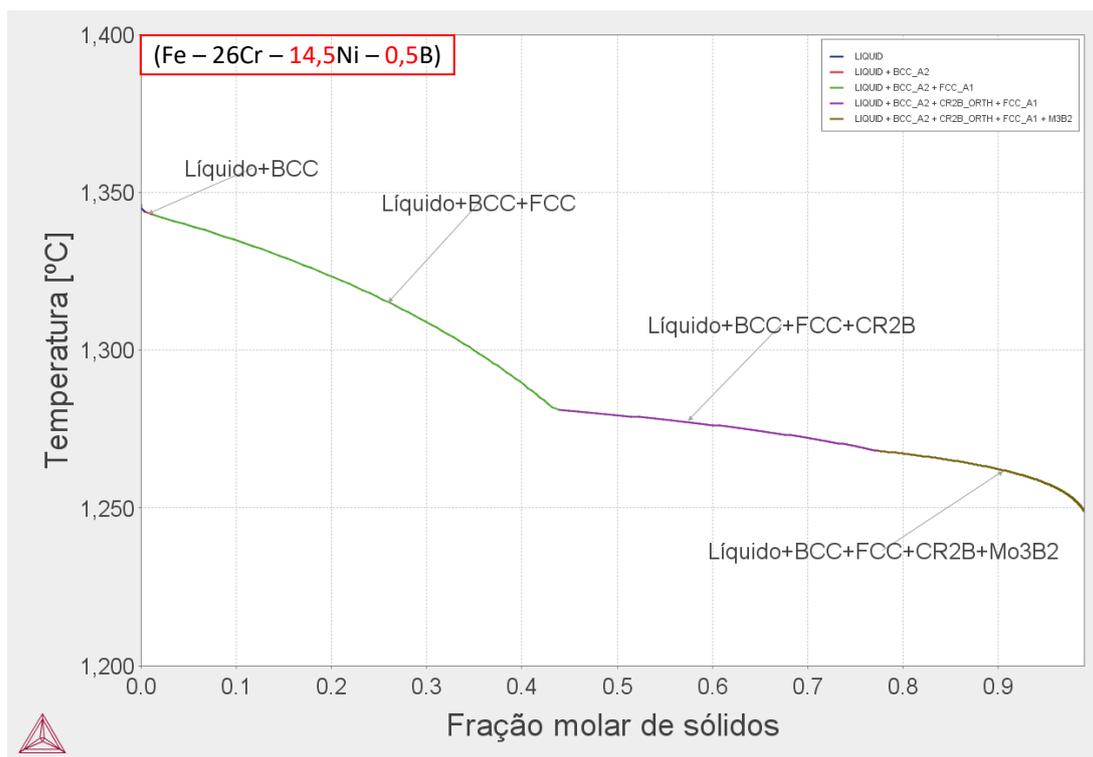


Figura 4.5 – Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B.

Para a concentração de 1,0% de boro a liga foi ajustada para a composição de Fe-26Cr-11,5Ni-1B. O diagrama obtido para esta liga e a isopleta a 1,0%B são apresentados na Figura 4.6. Logo abaixo da curva *solidus*, observa-se a região trifásica, contendo as fases ferrita, austenita e boreto Cr_2B .

Os diagramas das Figuras 4.7 e 4.8, também obtidas pelo software Thermo-Calc® mostram a fração molar das fases formadas pela temperatura e a solidificação pelo modelo de Scheil, respectivamente. Observa-se que além da formação das fases previstas no diagrama da Figura 4.6, há um início de formação de uma pequena fração molar do boreto de molibdênio em temperaturas próximas a temperatura *solidus*.

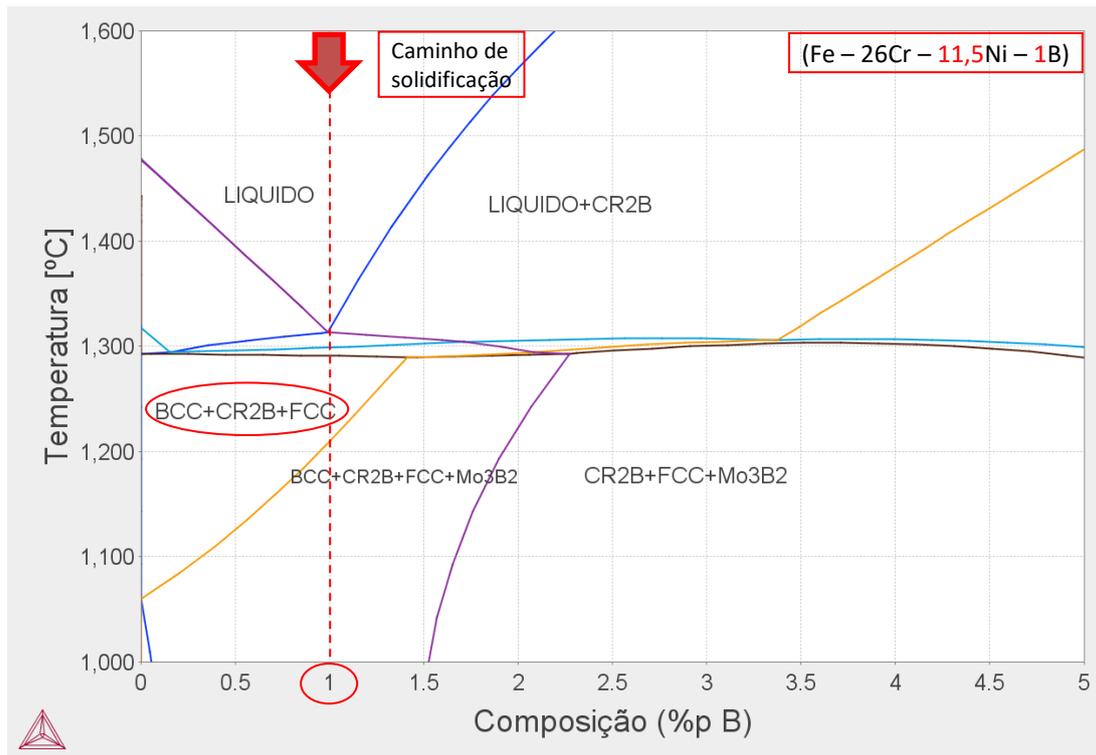


Figura 4.6 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-11,5Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 1,0%B.

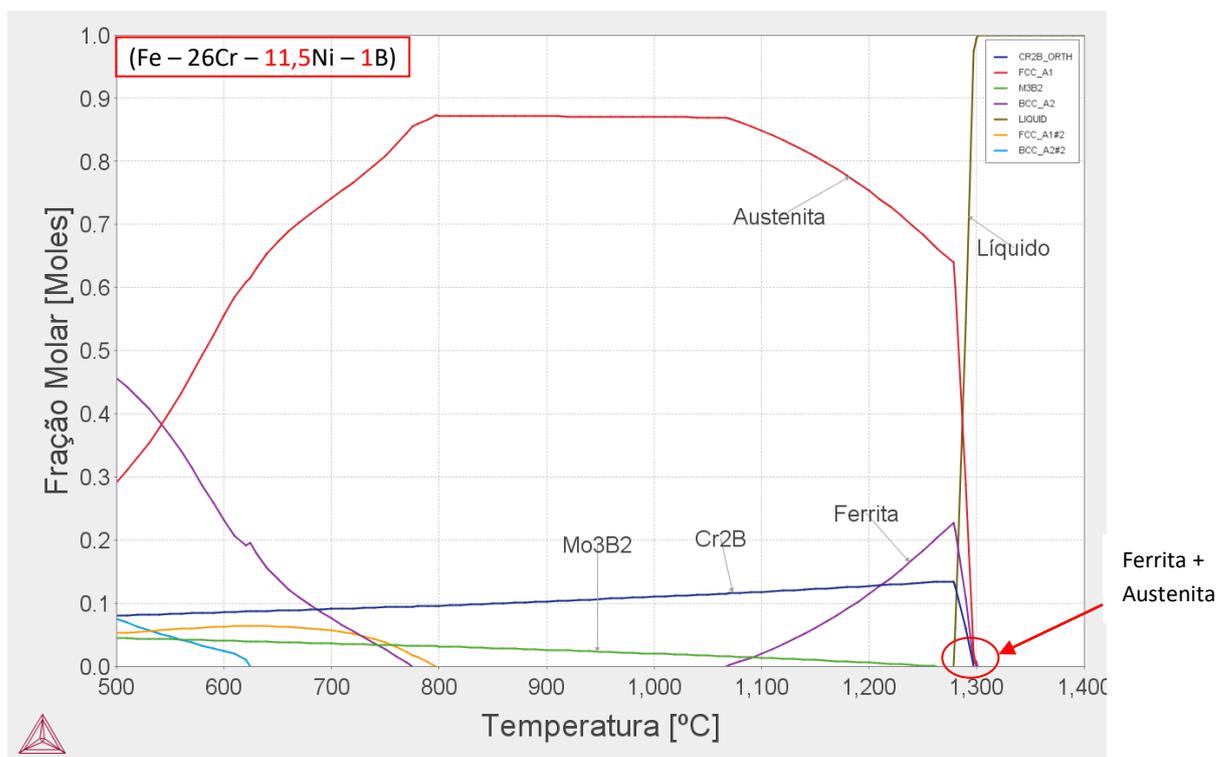


Figura 4.7 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-11,5Ni-1B.

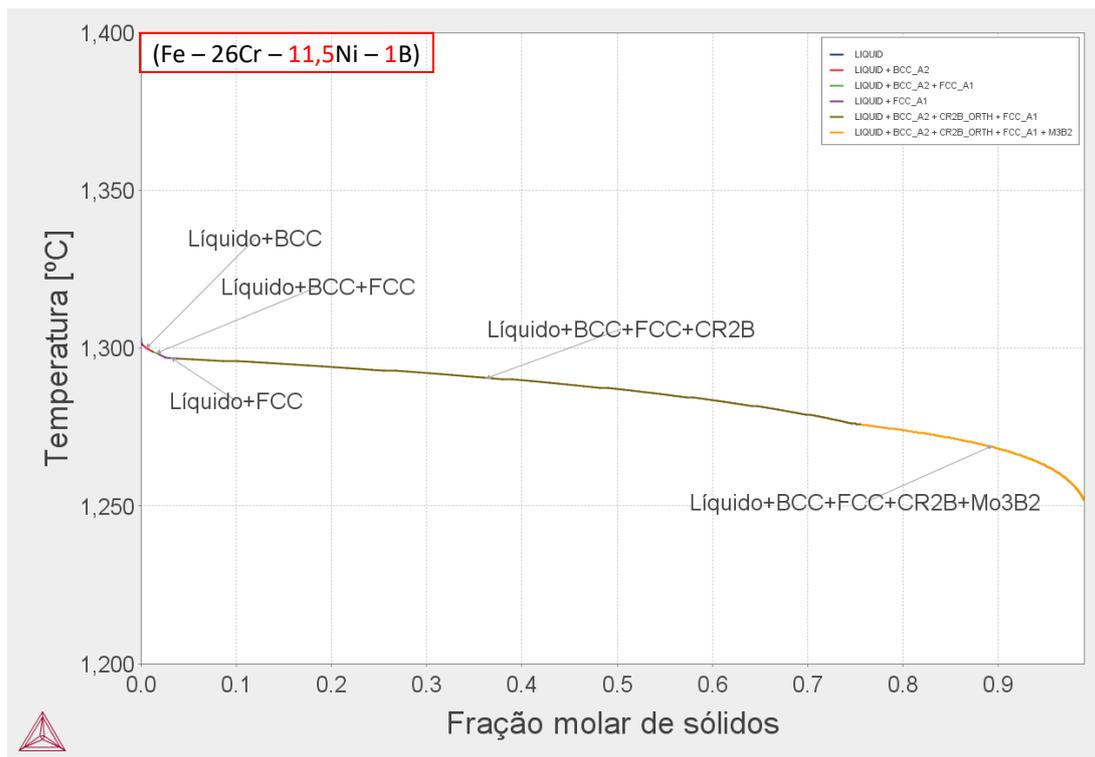


Figura 4.8 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-11,5Ni-1B.

Para a concentração de 1,5% de boro a liga foi ajustada para a composição de Fe-26Cr-9Ni-1,5B. O diagrama obtido para esta liga e a isopleta a 1,5%B são apresentados na Figura 4.9. Logo abaixo da curva *solidus*, observa-se a região trifásica, onde as fases ferrita e austenita estão presentes com o boreto Cr_2B .

Os diagramas das Figuras 4.10 e 4.11 mostram a fração molar pela temperatura e a solidificação pelo modelo de Scheil, respectivamente. É possível observar a formação das fases discutidas pelo diagrama da Figura 4.9 e o início de formação de uma pequena fração molar do boreto de molibdênio em temperaturas próximas a temperatura *solidus*. Da mesma forma que no diagrama de fases, desconsidera-se a formação das fases em temperaturas acima de aproximadamente 1300°C , devido às divergências com as temperaturas de início de solidificação experimentais, advindas da limitação da base de dados termodinâmicos do elemento boro.

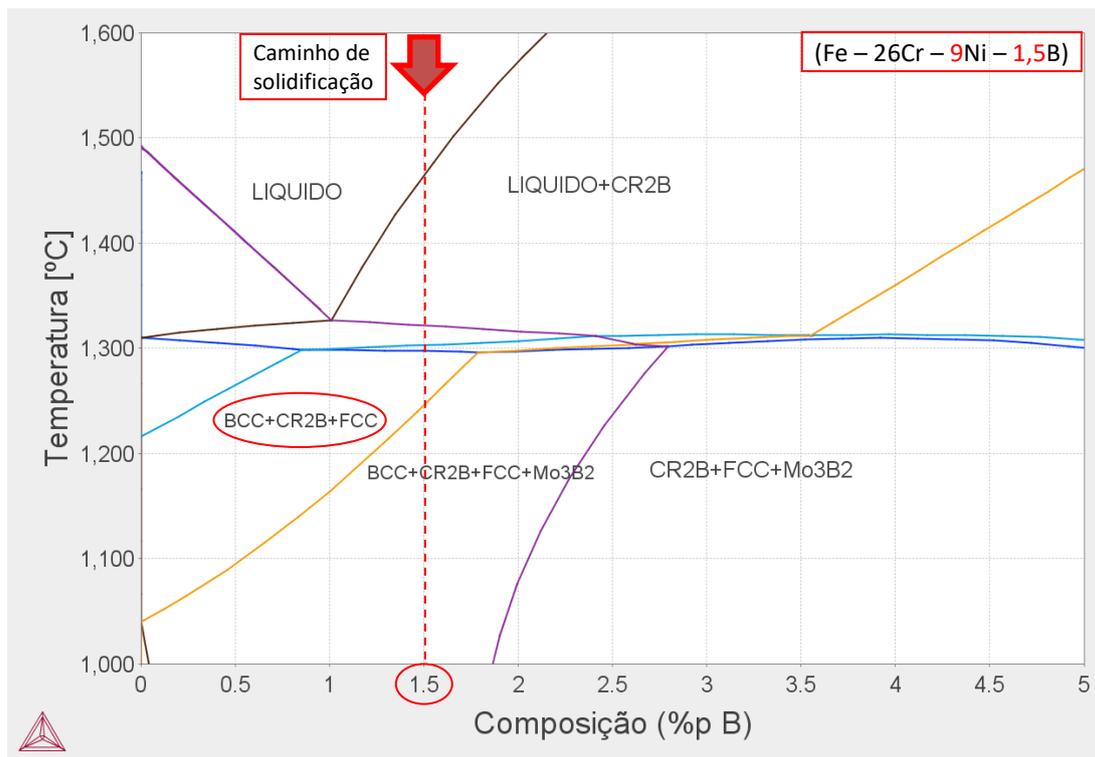


Figura 4.9 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-9Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 1,5%B.

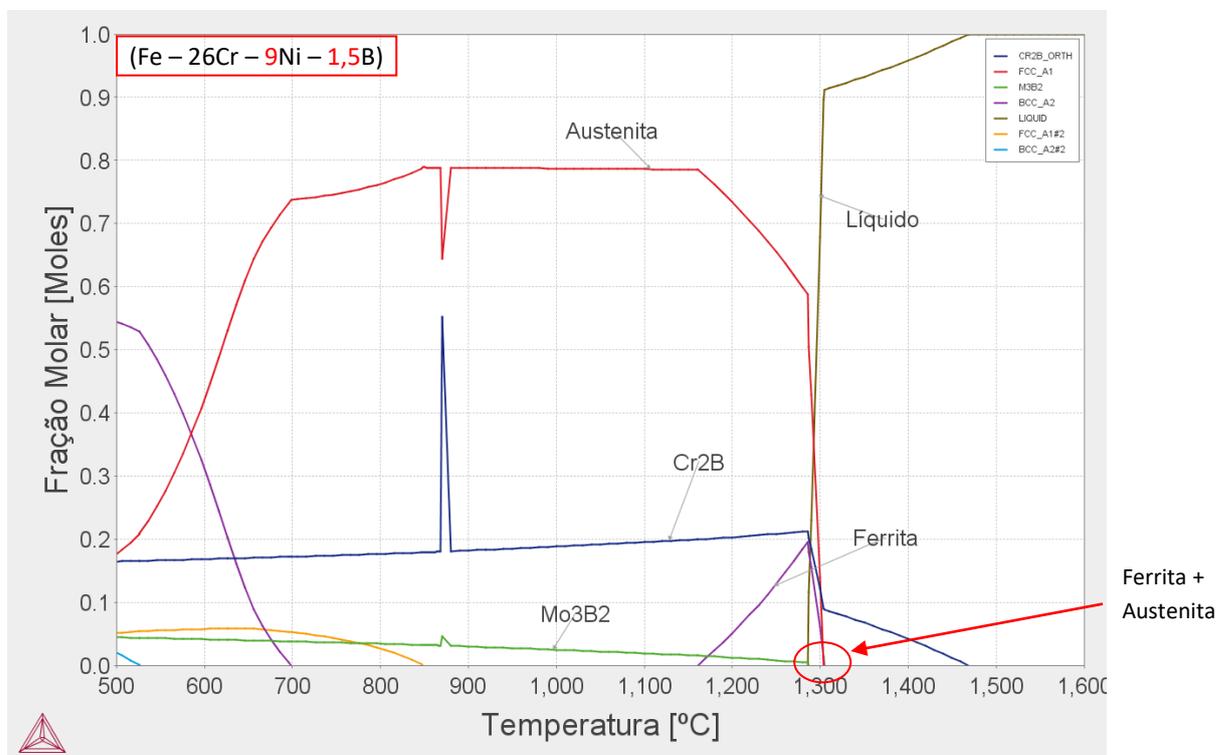


Figura 4.10 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-9Ni-1,5B.

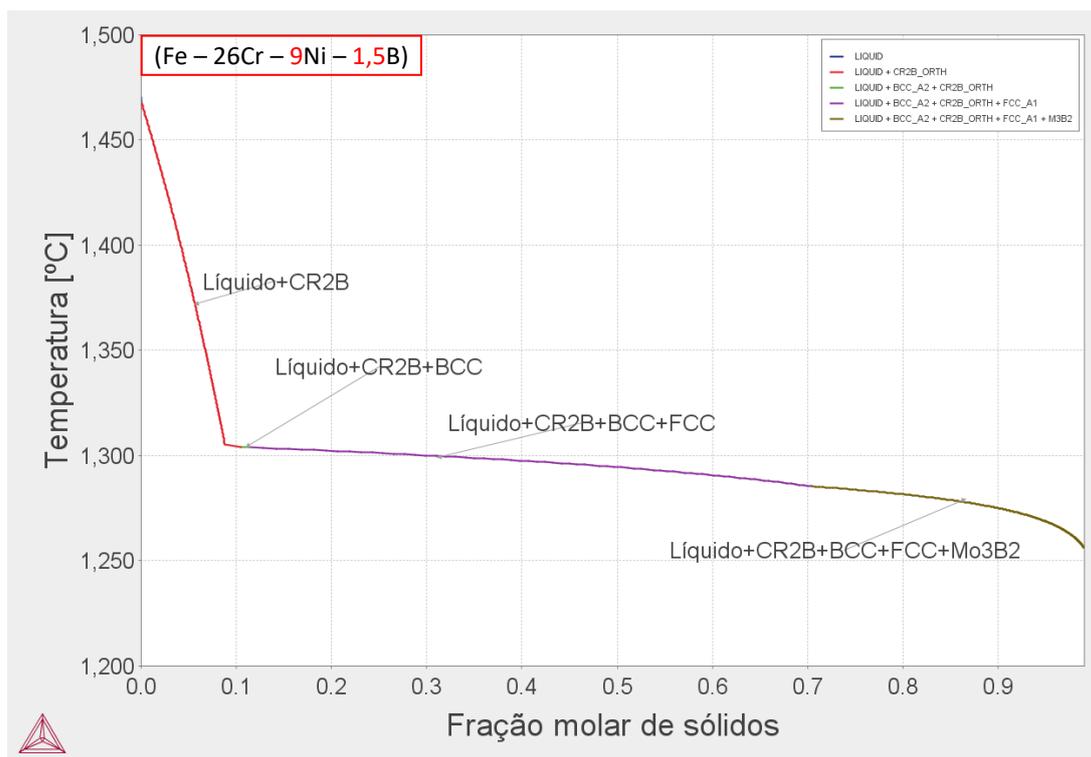


Figura 4.11 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-9Ni-1,5B.

Para a concentração de 2,5% de boro a liga foi ajustada para a composição de Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B. O diagrama obtido para esta liga e a isopleta a 2,5%B são apresentados na Figura 4.12. Logo abaixo da curva *solidus*, observa-se a região formada pelas fases ferrita, austenita, boreto Cr_2B e boreto Mo_3B_2 .

Os diagramas das Figuras 4.13 e 4.14 mostram a fração molar das fases pela temperatura e a solidificação pelo modelo de Scheil, respectivamente. Nos dois diagramas é possível observar e prever a formação das mesmas fases discutidas pelo diagrama de fases da Figura 4.12.

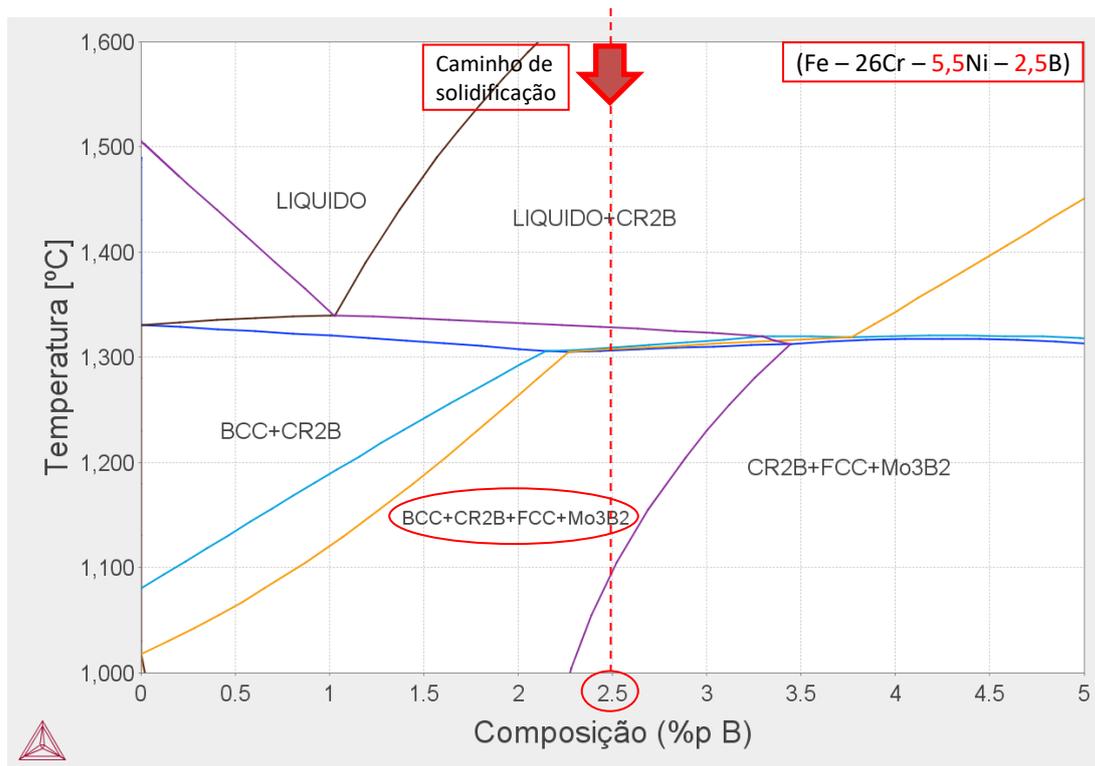


Figura 4.12 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-5,5Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 2,5%B.

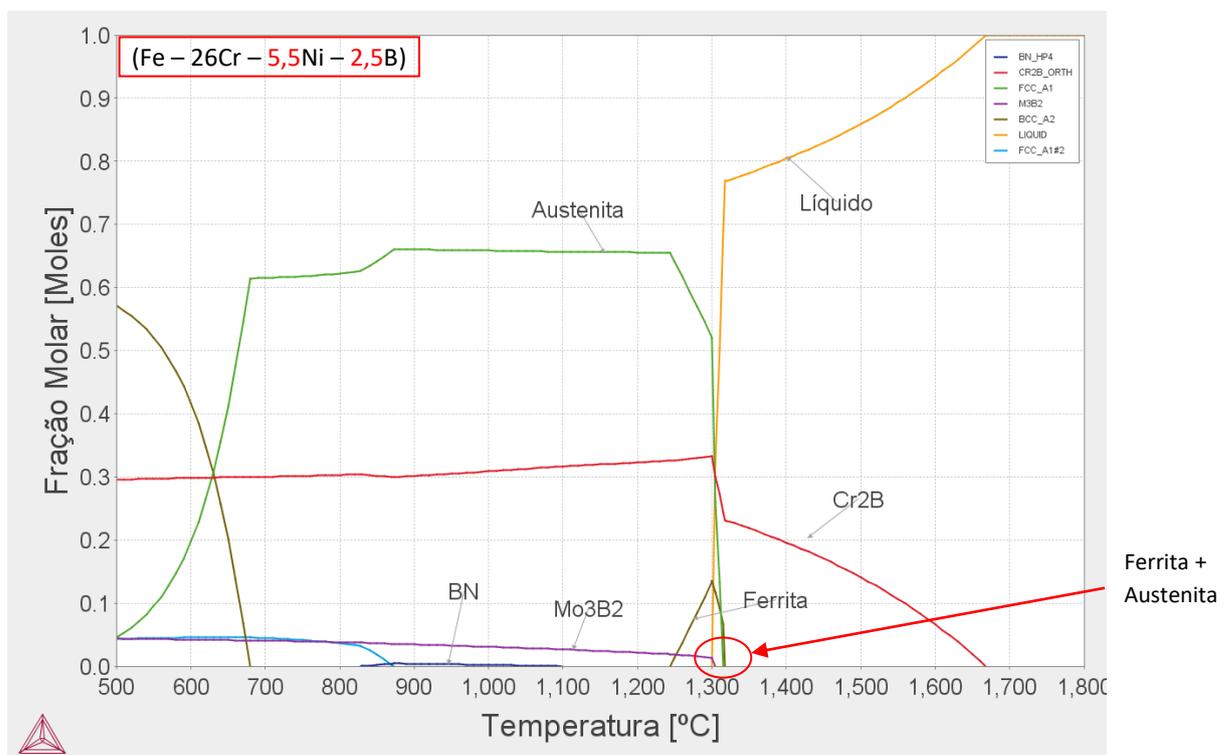


Figura 4.13 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B.

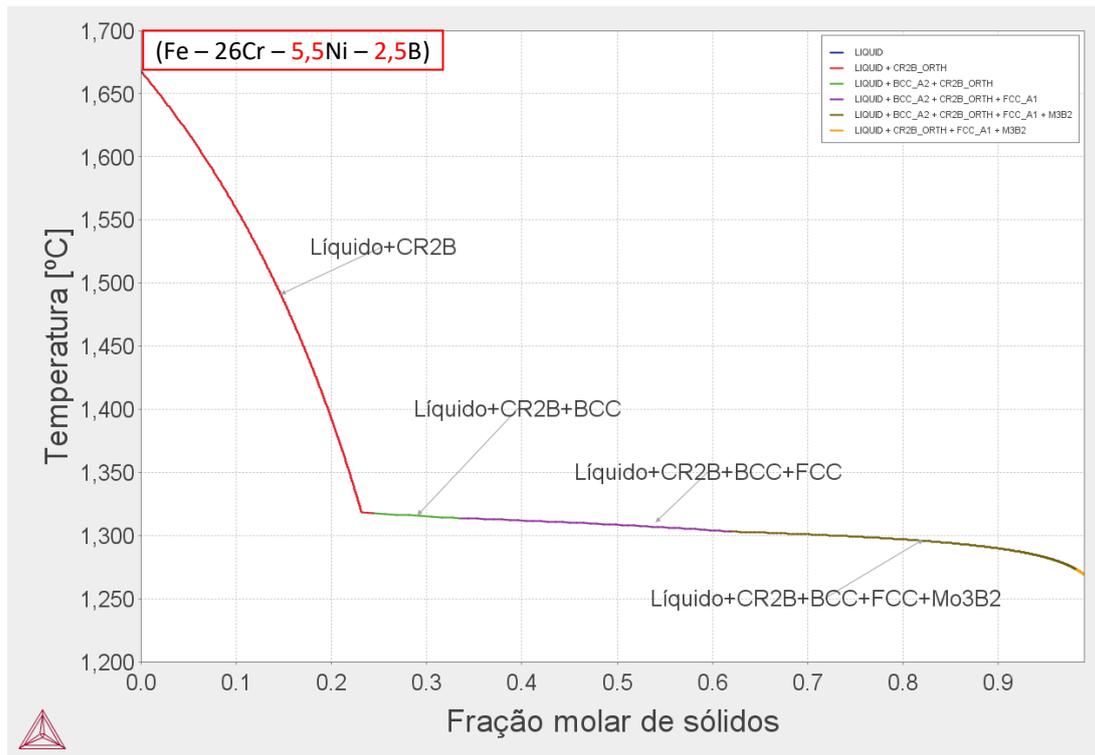


Figura 4.14 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B.

Para a concentração de 3,5% de boro a liga foi ajustada para a composição de Fe-26Cr-4Ni-3,5B. O diagrama obtido para esta liga e a isopleta a 3,5%B são apresentados na Figura 4.15. Logo abaixo da curva *solidus*, observa-se a região formada pelas fases ferrita, austenita, boreto Cr_2B e boreto Mo_3B_2 .

Os diagramas das Figuras 4.16 e 4.17 mostram a fração molar pela temperatura e a solidificação pelo modelo de Scheil, respectivamente. Ambos mostram as fases previstas no diagrama da Figura 4.15, além do início de formação de uma pequena fração molar do nitreto de boro em temperaturas próximas a temperatura *solidus*.

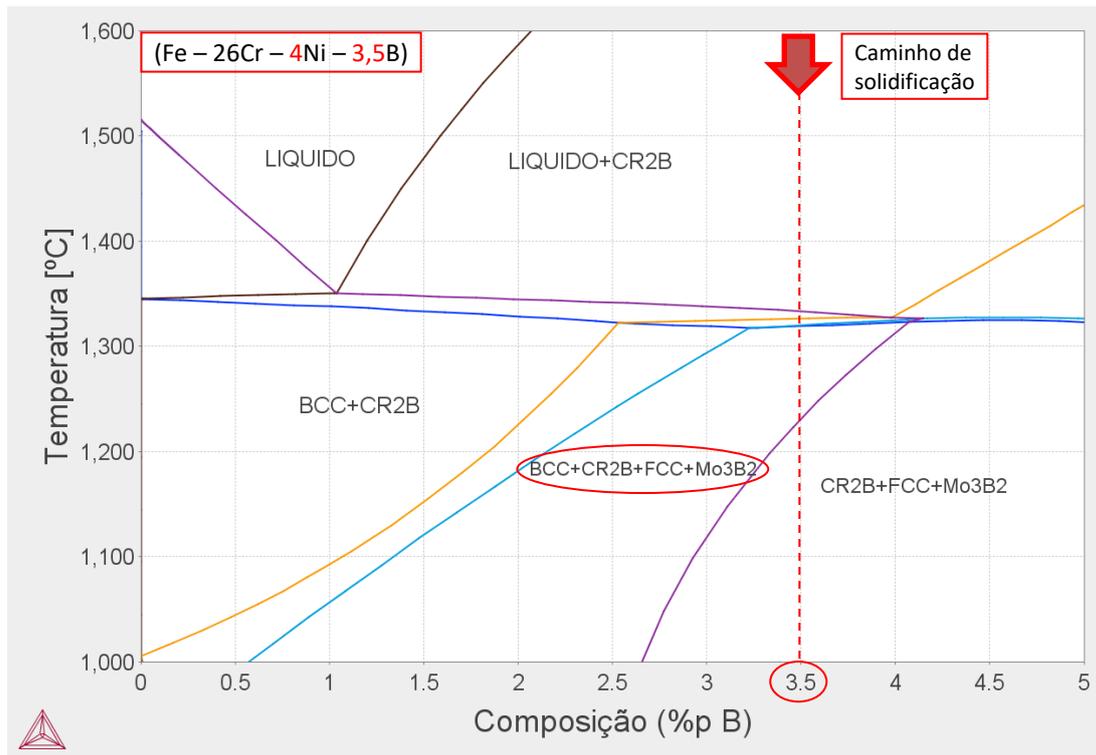


Figura 4.15 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-4Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 3,5%B.

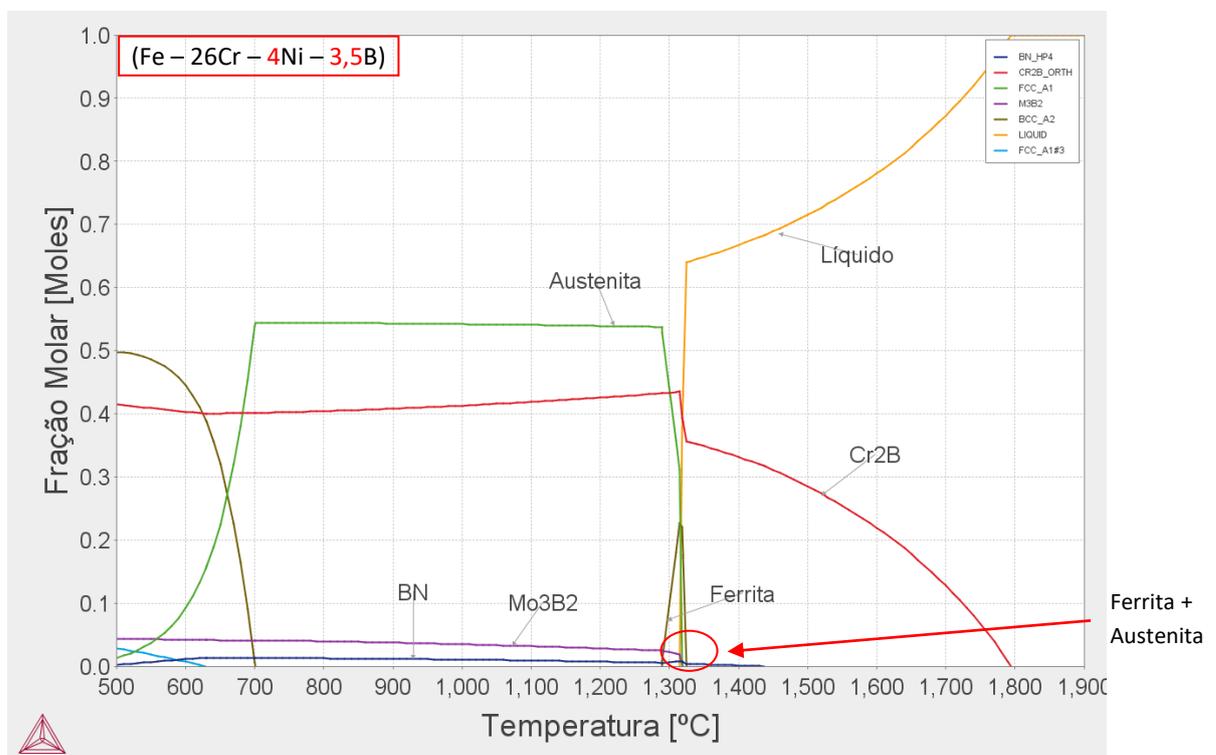


Figura 4.16 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-4Ni-3,5B.

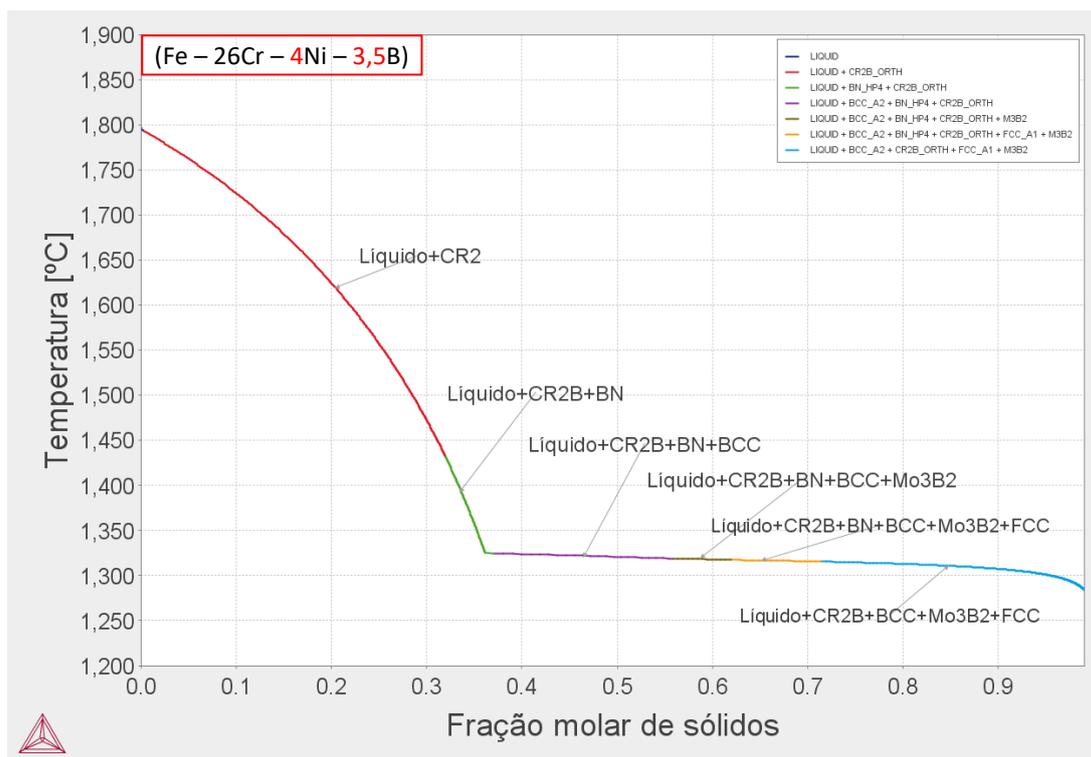


Figura 4.17 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-4Ni-3,5B.

Para a concentração de 4,5% de boro a liga foi ajustada para a composição de Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B. O diagrama obtido para esta liga e a isopleta a 4,5%B são apresentados na Figura 4.18. Logo abaixo da curva *solidus*, observa-se a região formada pelas fases ferrita, austenita, boreto Cr_2B e boreto Mo_3B_2 .

Os diagramas das Figuras 4.19 e 4.20 mostram a fração molar pela temperatura e a solidificação pelo modelo de Scheil, respectivamente. Observam-se as fases previstas no diagrama da Figura 4.18, e o início de formação de uma pequena fração molar do nitreto de boro em temperaturas próximas a temperatura *solidus*.

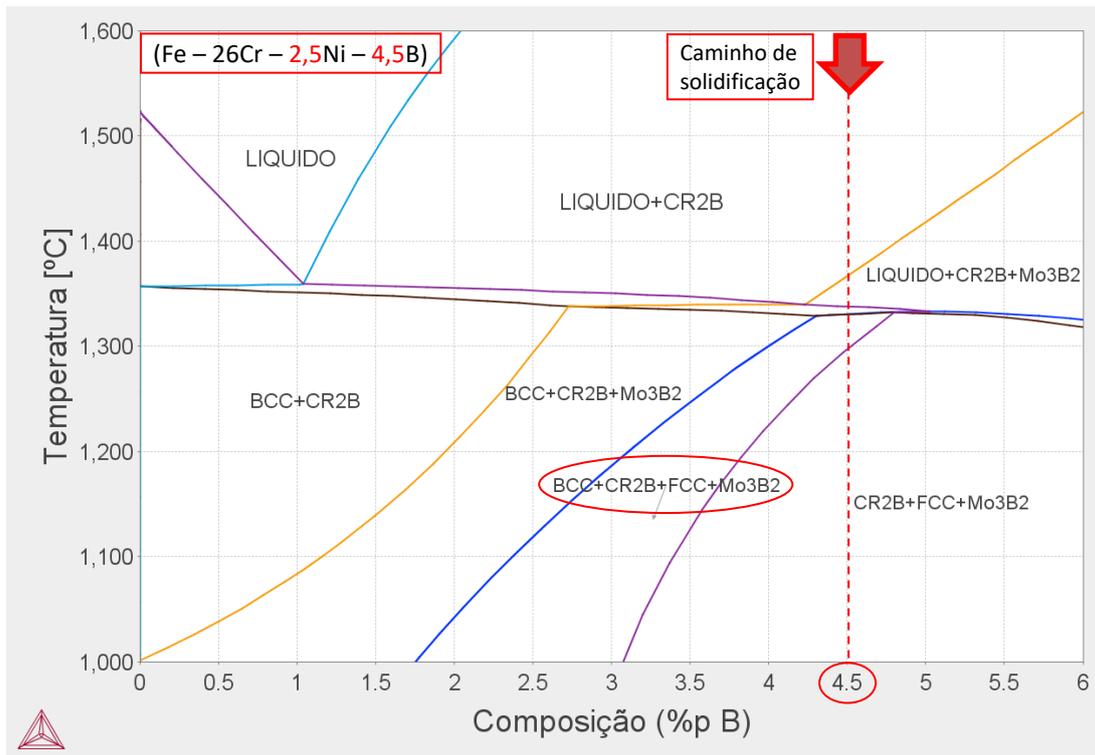


Figura 4.18 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-2,5Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 4,5%B.

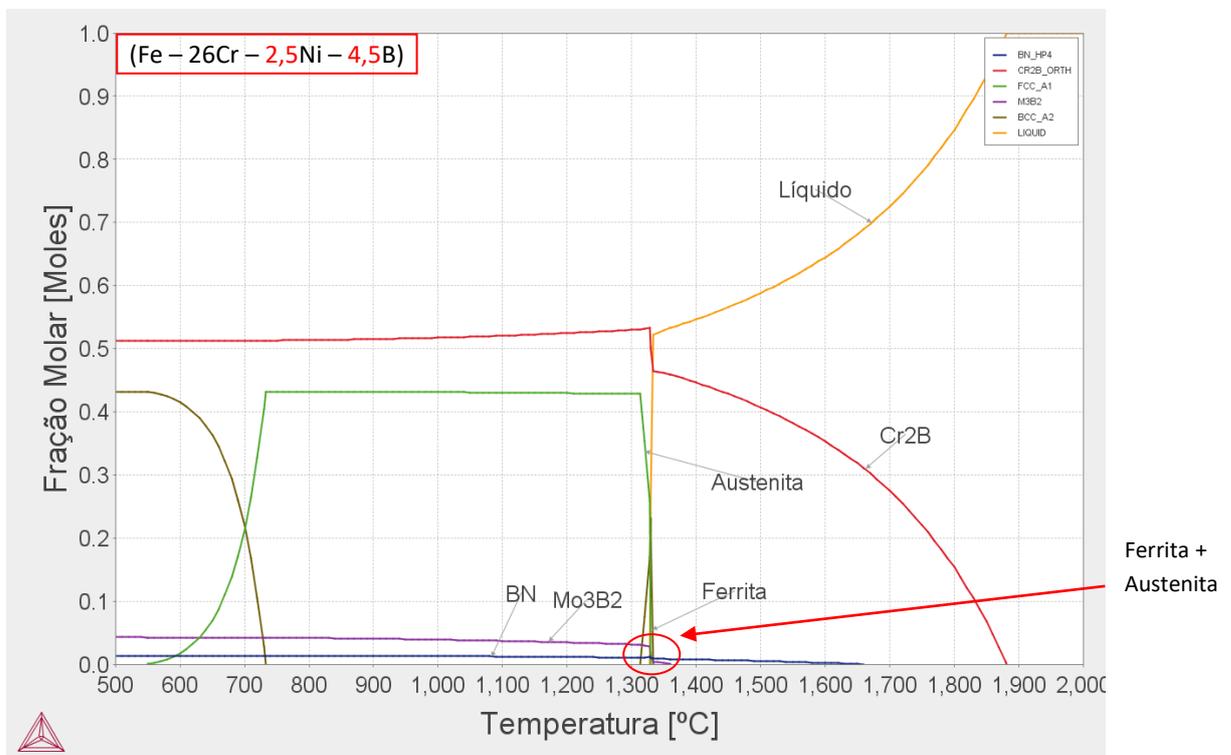


Figura 4.19 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B.

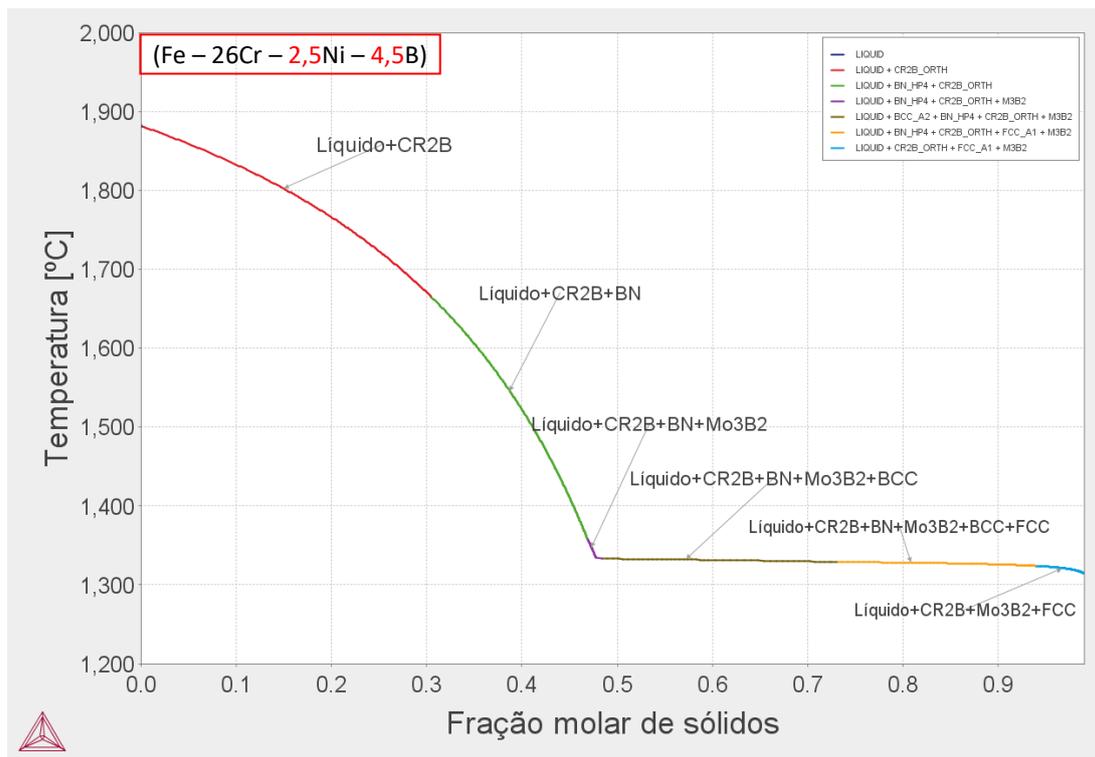


Figura 4.20 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B.

Para a concentração de 5,5% de boro a liga foi ajustada para a composição de Fe-26Cr-1Ni-5,5B. O diagrama obtido para esta liga e a isopleta a 5,5%B são apresentados na Figura 4.21. Apesar da região estreita, ainda assim, é possível observar que logo abaixo da curva *solidus* na região de 5,5%B, há a região formada pelas fases ferrita, austenita, boreto Cr_2B e boreto M_3B_2 .

Os diagramas das Figuras 4.22 e 4.23 mostram a fração molar das fases pela temperatura e a solidificação pelo modelo de Scheil, respectivamente. Além da formação das fases previstas no diagrama da Figura 4.21, também há um início de formação de uma pequena fração molar do nitrato de boro em temperaturas próximas a temperatura *solidus*.

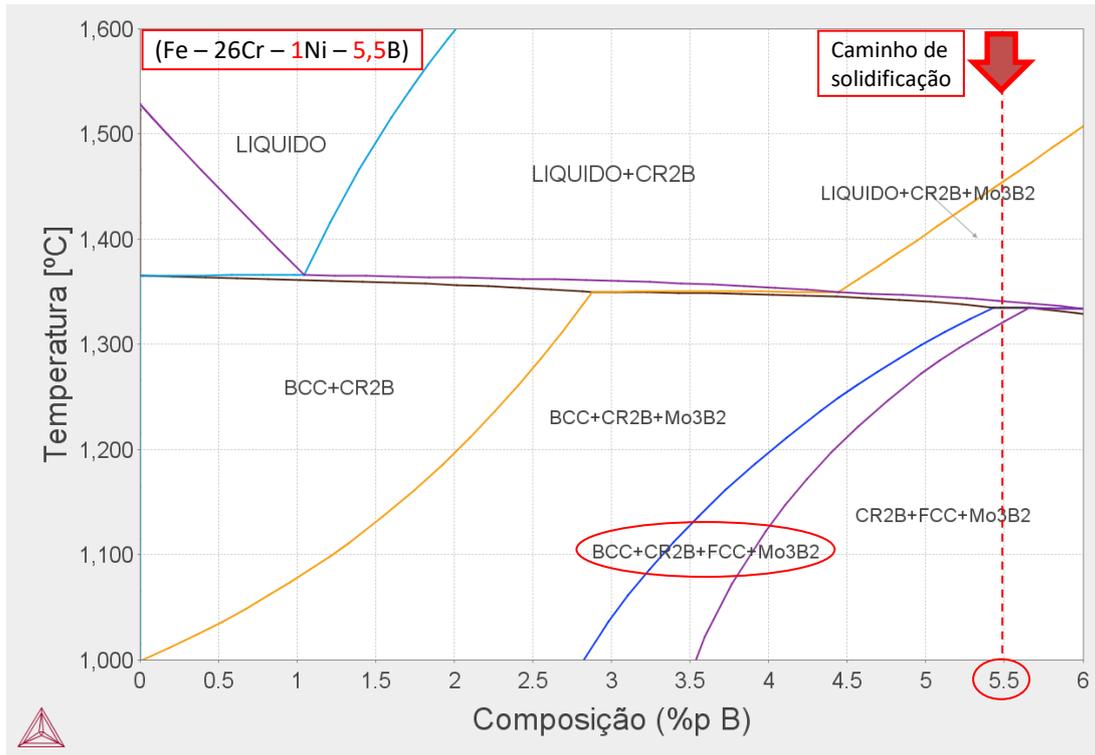


Figura 4.21 - Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-26Cr-1Ni-xB. Linha tracejada indica o caminho de solidificação para a composição contendo 5,5%B.

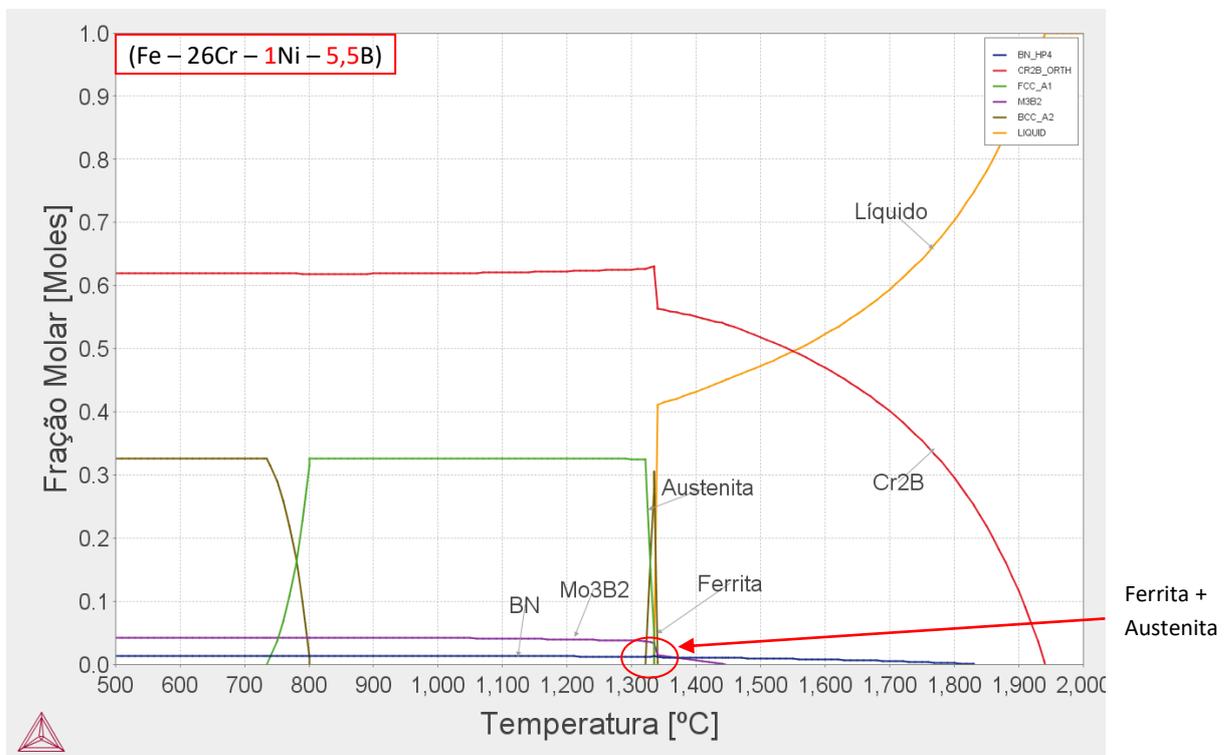


Figura 4.22 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do sistema Fe-26Cr-1Ni-5,5B.

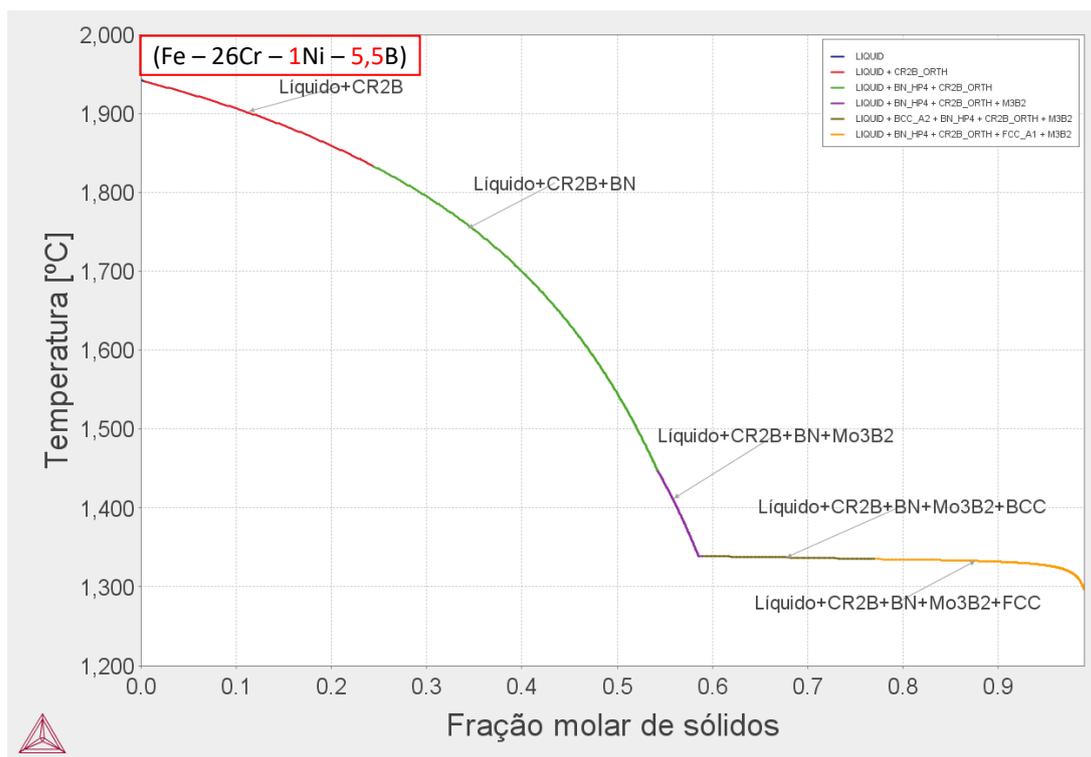


Figura 4.23 - Solidificação pelo modelo Scheil do sistema Fe-26Cr-1Ni-5,5B.

Apenas como um breve resumo, na Tabela 4.1 estão listadas todas as ligas e composições simuladas nos diagramas anteriores.

Tabela 4.1 – Ligas simuladas no software Thermo-Calc®.

Porcentagem em peso de Boro	Liga
0,5% B	Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B
1,0% B	Fe-26Cr-11,5Ni-1B
1,5% B	Fe-26Cr-9Ni-1,5B
2,5% B	Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B
3,5% B	Fe-26Cr-4Ni-3,5B
4,5% B	Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B
5,5% B	Fe-26Cr-1Ni-5,5B

4.1.2 Elaboração e caracterização das composições simuladas

Após as simulações das composições desejadas e fixação de suas concentrações, todas as composições foram preparadas em forno à vácuo utilizando estequiometricamente as ligas comerciais SAF2507, liga Fe-B, liga Fe-Mo e elementos puros de cromo e níquel, segundo as concentrações de cada elemento, vale lembrar que principalmente para o ajuste do valor do P_{ren} , as ligas produzidas possuem a adição de aproximadamente 3,5% de molibdênio, 0,2% de nitrogênio e traços de elementos de impurezas, a maioria dessas concentrações são advindas das ligas comerciais que foram utilizadas na confecção das ligas. A composição química de cada liga está descrita na seção Materiais e Métodos. A perda de material foi inferior a 0,5% em peso para todas as ligas após cinco processos de refusão para completa homogeneização.

As identificações das fases, após fusão em forno à arco, foram obtidas por padrões de DRX, contidos na Figura 4.24. É possível observar em todos os padrões de DRX, picos referentes à estrutura do boreto $(Cr,Fe)_2B$, da fase ferrita e da fase austenita e para as ligas com maiores concentração de elemento boro, a fase do boreto de molibdênio, porém com estrutura MoB_3 hexagonal, sendo diferente da estrutura M_3B_2 tetragonal como suposto nas simulações.

Observa-se que a intensidade relativa de cada fase, difere de liga para liga, porém, todas apresentaram com sucesso as três fases pretendidas: ferrita, austenita e boreto. Tais resultados demonstram a eficiência e credibilidade do software Thermo-Calc® na previsão e obtenção das fases, mesmo com a limitação do banco de dados termodinâmicos para o elemento boro.

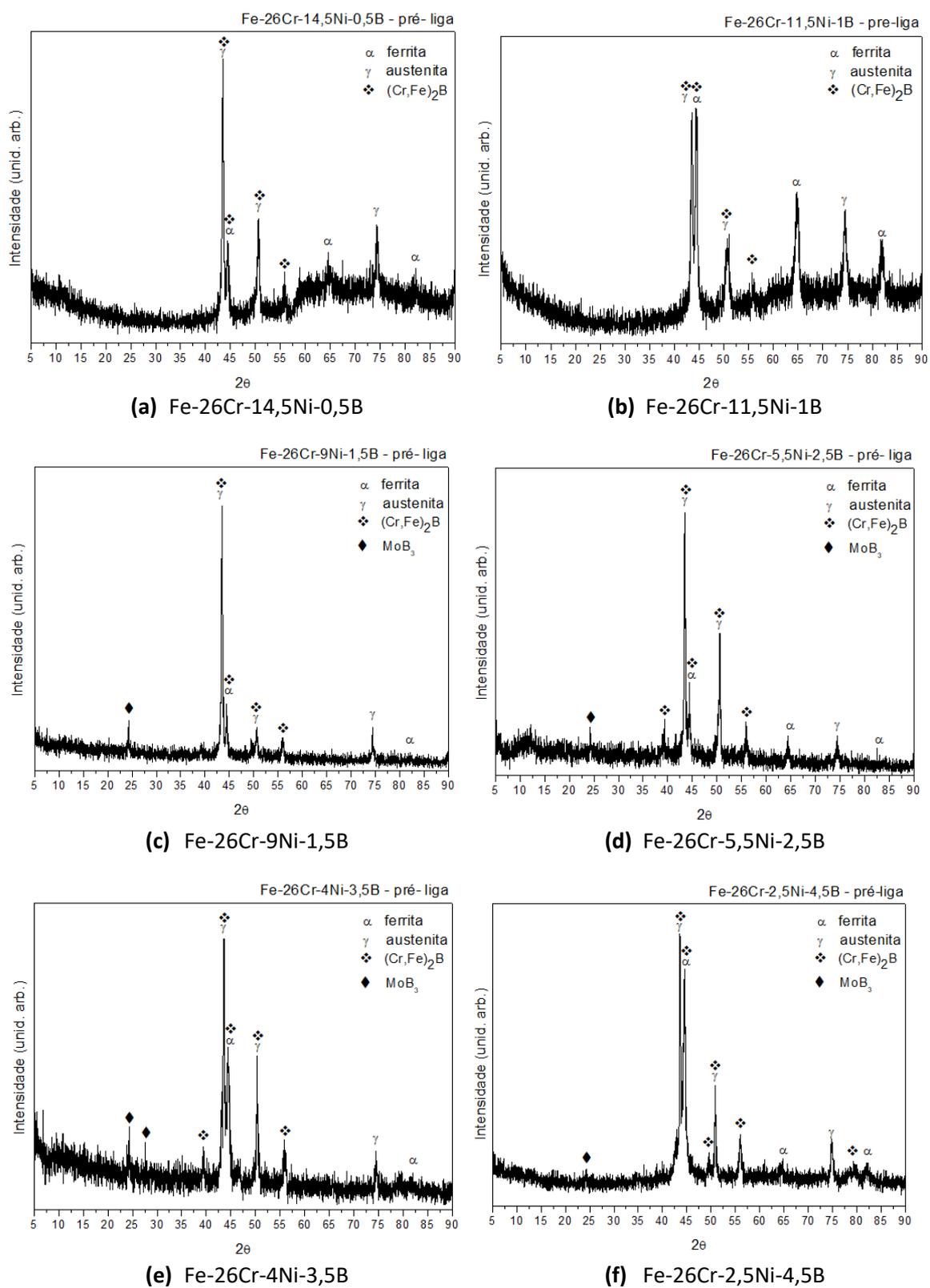


Figura 4.24 – Continua*

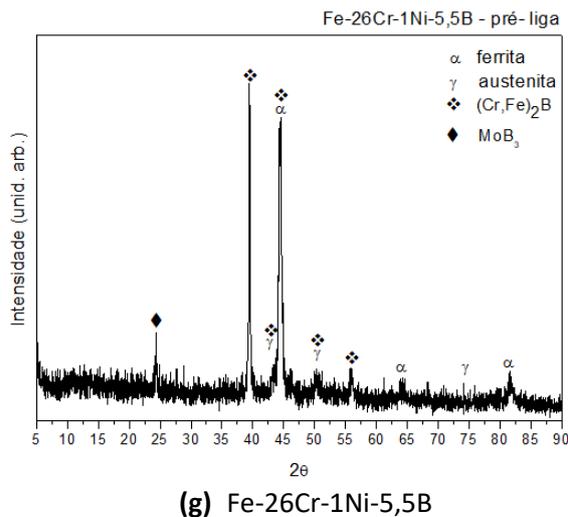


Figura 4.24 – Padrões de DRX das pré-ligas de todas as composições simuladas no Thermo-Calc®. Presença de ferrita, austenita e boretos em todas as ligas.

Com a finalidade de analisar a capacidade de amorfização das composições propostas na simulação, foram elaboradas fitas de todas as composições em equipamento *melt-spinning*, a rotação da roda de cobre foi de 5400 rpm, promovendo uma elevada taxa de resfriamento. As fitas produzidas apresentaram em média uma largura de 2,0 mm e espessura de 30 μm . Todas as fitas foram caracterizadas estruturalmente por DRX. A Figura 4.25 mostra os padrões de DRX de todas as composições das amostras de fitas obtidas no *melt-spinning* e as indicações das fases formadas.

Pode-se observar o seguinte padrão estrutural das ligas: para as ligas com porcentagens de elemento boro menor que 2,5%, há a presença de picos cristalinos da fase ferrita e da fase dos boretos, quanto menor a concentração do elemento boro, maior a facilidade da identificação de picos cristalinos nos padrões de DRX, porém, os picos cristalinos dos boretos apresentam baixa intensidade; já para as ligas com porcentagem do elemento boro maior que 2,5%, observa-se a banda de difração difusa típica de estruturas amorfas, destacando a capacidade de amorfização de tais composições.

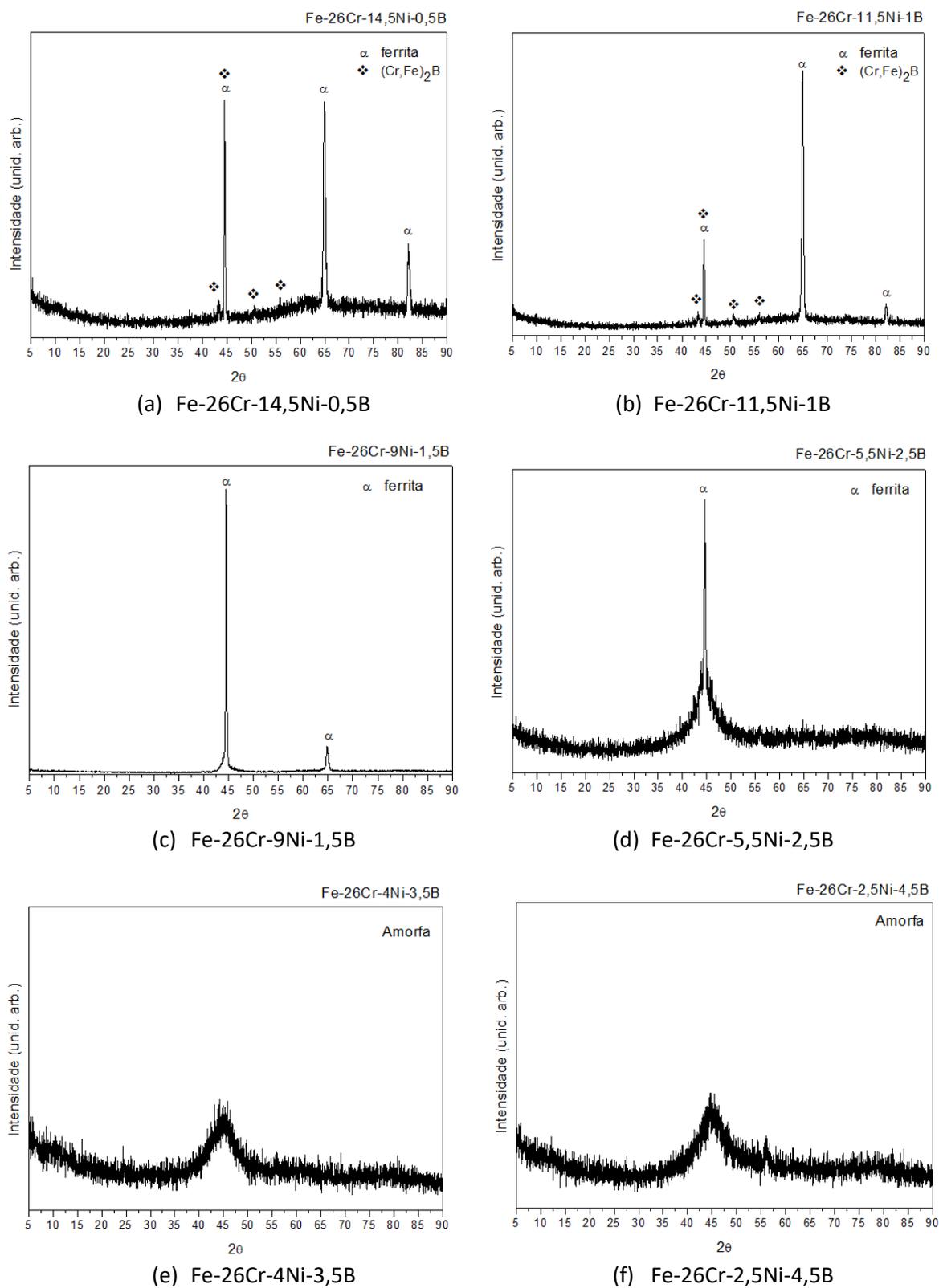


Figura 4.25 – Continua*

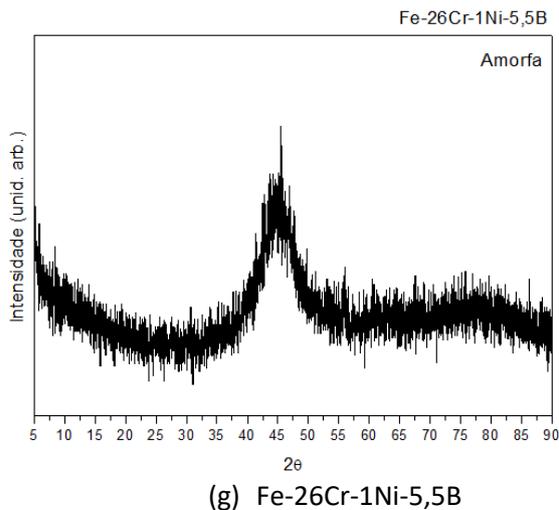


Figura 4.25 – Padrões de DRX de todas as composições das ligas obtidas no *melt-spinning*.

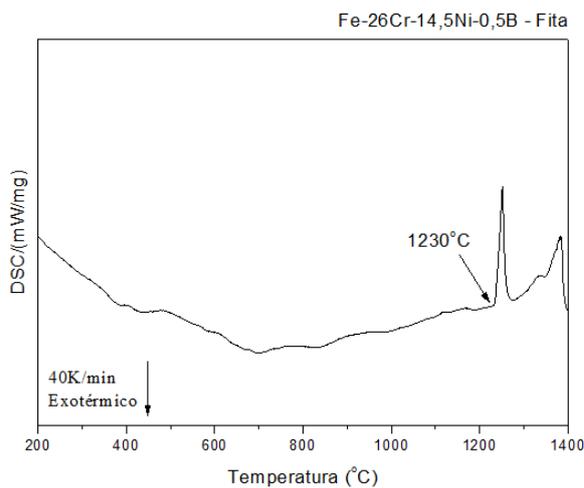
A Figura 4.26 mostra os termogramas DSC de todas as composições das amostras de fitas obtidas no *melt-spinning*, ao lado de cada termograma é mostrada, em detalhe, a área referente ao pico exotérmico da reação de cristalização, se existente, com o respectivo valor da energia liberada durante a reação.

Verifica-se que a liga com porcentagem do elemento boro de 0,5% não possui reação de cristalização, indicando estrutura totalmente cristalina. A partir de concentrações do elemento boro de 1,0%, há a presença do pico exotérmico referente à liberação de energia da reação de cristalização, aumentando gradativamente com o aumento da concentração do elemento boro, passando de estrutura parcialmente cristalina para estrutura amorfa, como verificado também nos padrões de DRX da Figura 4.25. A maior liberação de energia foi verificada para a liga com concentração de boro de 4,5%. Para a liga com concentração de 5,5% de boro há uma redução de liberação de energia devido à perda de capacidade de amorfização da liga a altas concentrações de boro neste sistema.

Um resultado bastante pertinente, obtido a partir dos termogramas DSC da Figura 4.26 é em relação às temperaturas de início da fusão de cada composição, observa-se que há uma leve diminuição da temperatura de início da reação de fusão, no sentido de maior porcentagem do elemento boro,

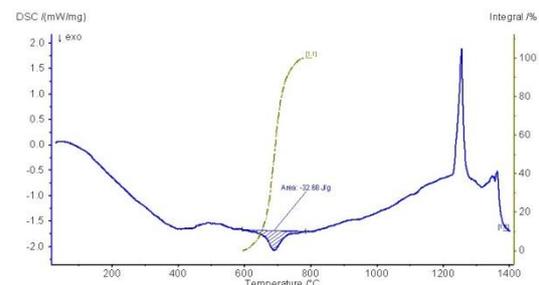
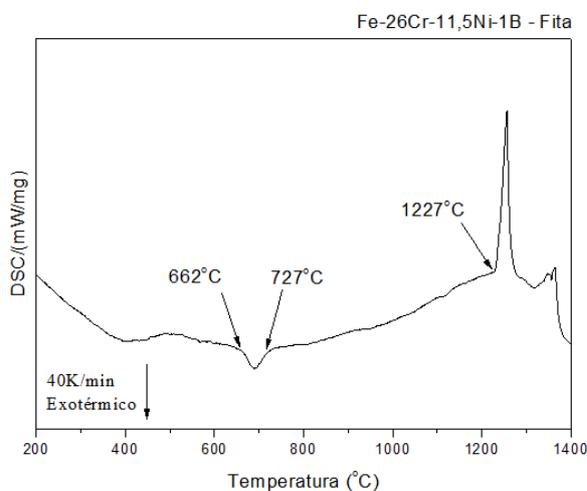
variando de 1230°C para 0,5% de boro a 1177°C para 5,5% de boro. Este resultado apresenta a mesma tendência observada nos diagramas de fases simulados no Thermo-Calc®, o qual indica uma menor temperatura da curva *solidus* quanto maior a porcentagem do elemento boro.

Observou-se também, nos termogramas DSC da Figura 4.26, principalmente para a composição com 4,5% de boro, um pico bastante nítido de uma reação exotérmica entre as temperaturas 750°C a 830°C. E para as composições com 2,5 e 3,5% de boro um pico duplo exotérmico referente à reação de cristalização. Estas duas características destacadas acima serão objeto de estudo e serão mais bem detalhadas em seção posterior (Seção 4.2.1).



Não há reação de cristalização significativa

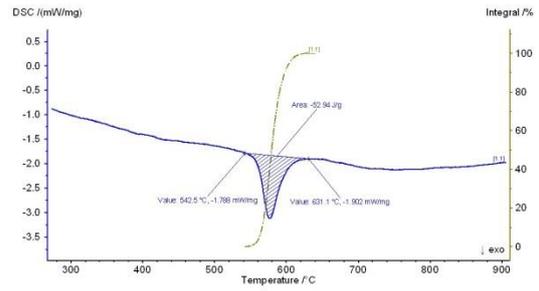
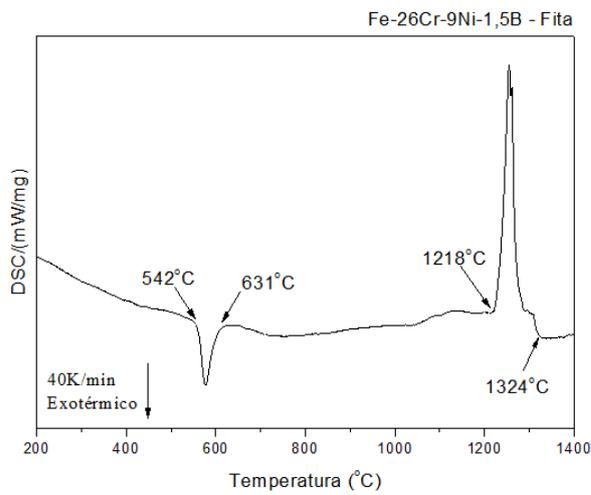
(a) Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B



-32,68 J/g

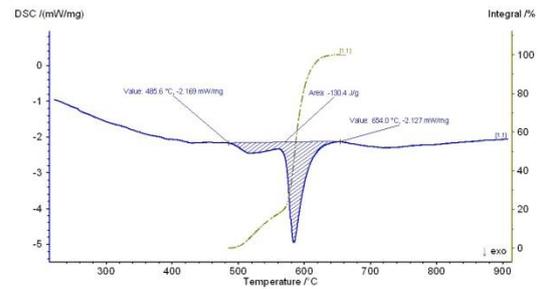
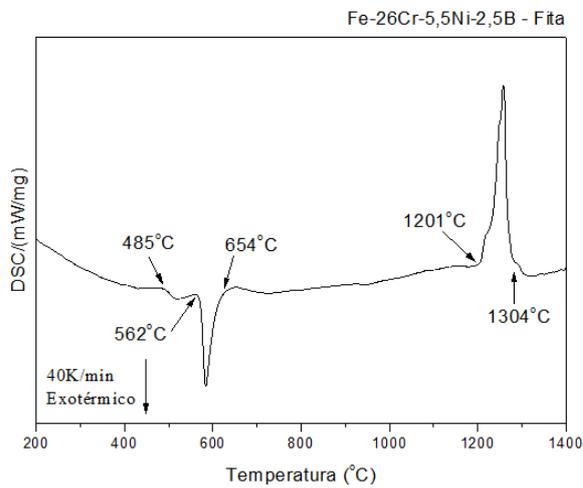
(b) Fe-26Cr-11,5Ni-1B

Figura 4.26 – Continua*



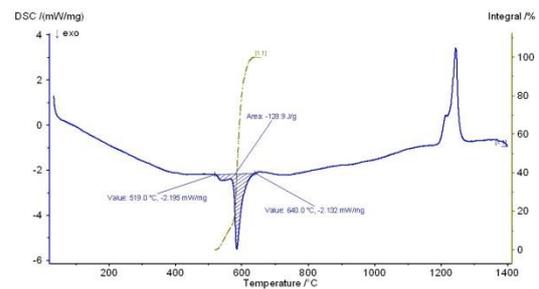
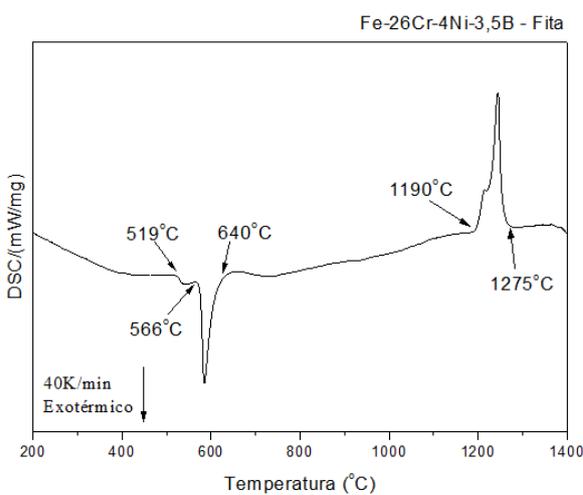
-52,94 J/g

(c) Fe-26Cr-9Ni-1,5B



-130,4 J/g

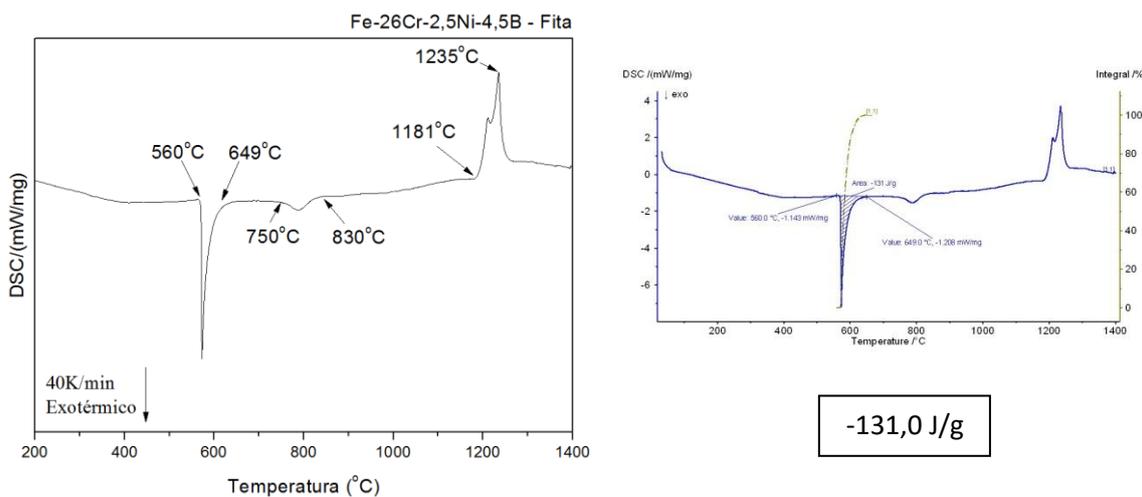
(d) Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B



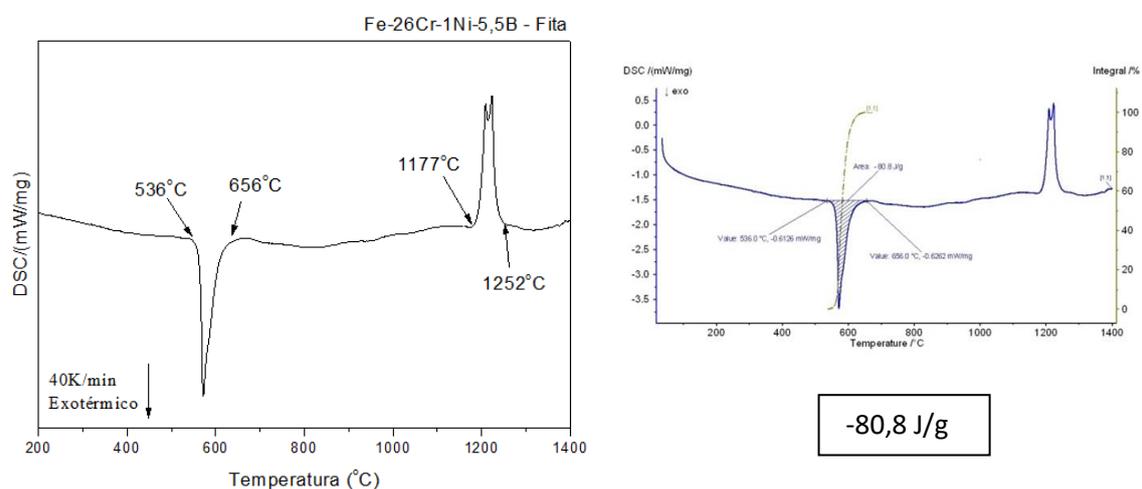
-128,9 J/g

(e) Fe-26Cr-4Ni-3,5B

Figura 4.26 – Continua*



(f) Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B



(g) Fe-26Cr-1Ni-5,5B

Figura 4.26 - Termogramas de DSC de todas as composições das amostras de fitas obtidas no *melt-spinning*. Em detalhe é mostrado a área do pico exotérmico referente à reação de cristalização.

4.1.3 Análise eletroquímica das composições simuladas

Por fim avaliou-se as propriedades eletroquímicas das ligas pela análise das curvas de polarização em eletrólito neutro com 35 g/L de NaCl. Pode-se verificar grande similaridade em todas as composições. Ligas 100% cristalinas com pouca porcentagem de boretos, porém, super-resfriadas, apresentaram comportamento similar às ligas 100% amorfas. Figura 4.27 mostra as curvas de polarização das fitas para todas as composições elaboradas, juntamente com a curva de uma amostra de platina, a qual foi utilizada como referência para

obtenção do potencial de evolução do oxigênio. Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.2.

Apesar das curvas de polarização apresentarem resultados como E_{cor} , I_{cor} , E_{flade} , E_{trans} e taxa de corrosão similares, ainda assim, verifica-se algumas diferenças relativas. Como exemplo, ligas com maiores porcentagens de boro e menores porcentagens de níquel, apresentaram maiores densidades de corrente de corrosão e por consequência, maiores taxas de corrosão. Mesmo dentro das ligas amorfas (3,5%B, 4,5%B e 5,5%B), foi observada essa relação. Vale lembrar que a corrente de corrosão é referente à resultante do equilíbrio dinâmico das reações entre a liga e o eletrólito, e mesmo em ligas amorfas há a presença nanométrica de clusters e suas interações, e essas diferenças composicionais e estruturais interferem na reatividade química geral das ligas amorfas, dessa forma de modo geral, quanto maior foi a quantidade de boro e menor quantidade de níquel, maior foi a reatividade química da liga.

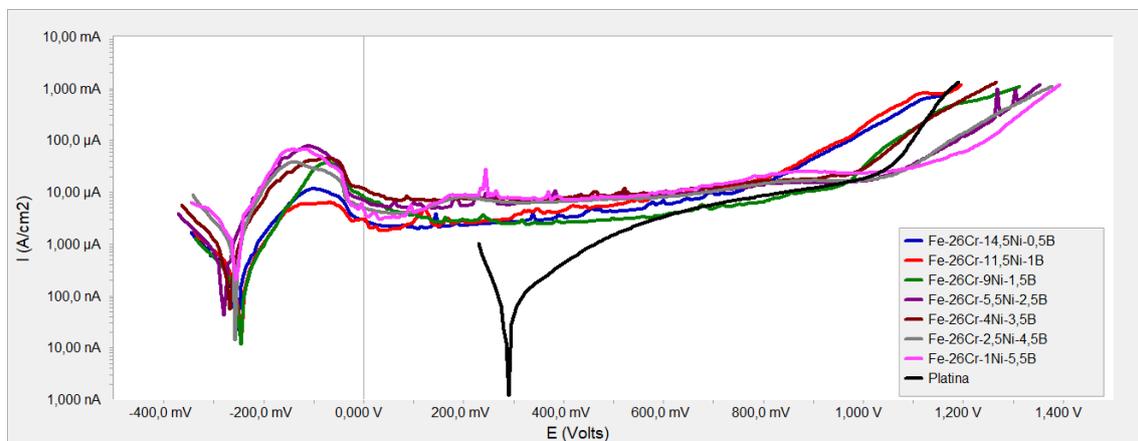


Figura 4.27 - Curvas de polarização de todas as composições das amostras de fitas obtidas no *melt-spinning* e da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.2 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.27.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B	-254	242	2,8E-03	-36	754	11,7
Fe-26Cr-11,5Ni-1B	-244	220	2,5E-03	-14	806	6,6
Fe-26Cr-9Ni-1,5B	-246	190	2,2E-03	-1	959	38,7
Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B	-280	504	5,8E-03	-31	1049	79,2
Fe-26Cr-4Ni-3,5B	-271	581	6,7E-03	-28	1005	45,7
Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B	-257	954	1,1E-02	-32	1048	38,6
Fe-26Cr-1Ni-5,5B	-258	1205	1,4E-02	-30	1079	77,2
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

Com a finalidade de separação das interferências dos elementos boro e níquel nas propriedades de corrosão das ligas amorfas foram elaboradas mais duas ligas amorfas do sistema (Fe-26Cr-7Ni-xB) ($x=3,5$ e $5,5$), assim comparou-se as curvas de polarização em relação a variação de quantidade de boro (liga Fe-26Cr-7Ni-3,5B e liga Fe-26Cr-7Ni-5,5B) e em relação a quantidade de níquel (liga Fe-26Cr-7Ni-3,5B e liga Fe-26Cr-4Ni-3,5B), Figura 4.28. Verificou-se que pela variação da quantidade de boro nas ligas, as taxas de corrosão foram similares, já o aumento da quantidade de níquel apresentou uma maior variação nas taxas de corrosão. Dessa forma, pode-se inferir que a diferença entre as taxas de corrosão das ligas amorfas na Tabela 4.3 são mais provenientes da variação do elemento níquel do que da variação do elemento boro.

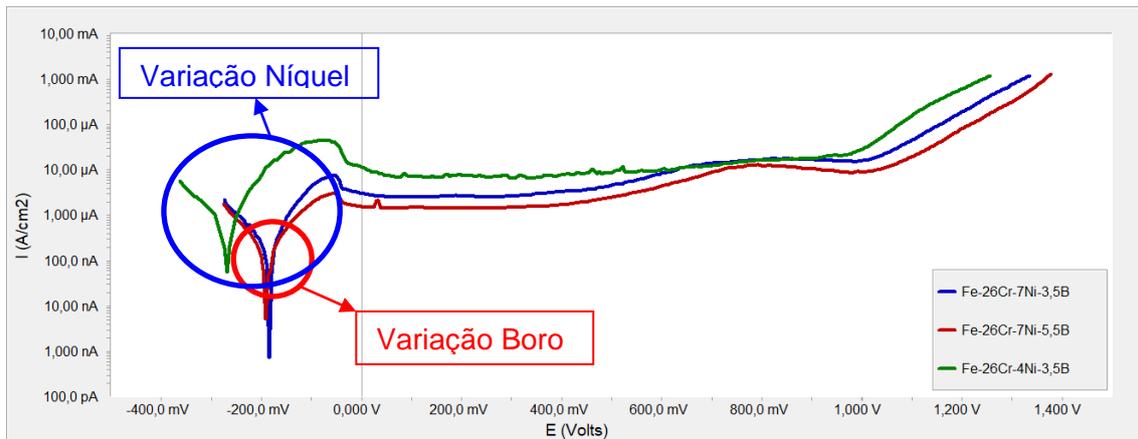


Figura 4.28 - Curvas de polarização das amostras de fitas obtidas por *melt-spinning*, das ligas Fe-26Cr-7Ni-3,5B; Fe-26Cr-7Ni-5,5B e Fe-26Cr-4Ni-3,5B. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.3 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.28.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
Fe-26Cr-7Ni-3,5B	-184	138	1,6E-03	-40	1015	7,7
Fe-26Cr-7Ni-5,5B	-190	123	1,4E-03	-39	1036	3,0
Fe-26Cr-4Ni-3,5B	-271	581	6,7E-03	-28	1005	45,7

Logo, a redução do níquel nas ligas com capacidade de amorfização do sistema aqui simulado em comparação ao sistema anterior Fe-25Cr-7Ni-xB, com a finalidade do surgimento da fase ferrítica em cristalizações parciais e totais, prejudicou de forma moderada as propriedades de resistência à corrosão, no qual observou-se um leve aumento da densidade de corrente de corrosão e conseqüentemente da taxa de corrosão média, em meio neutro contendo 35g/L da NaCl.

Vale destacar também que para o potencial de transpassivação as ligas amorfas apresentaram maior estabilidade da camada de passivação, sendo que o potencial de transpassivação foi praticamente similar ao potencial de transpassivação da platina, indicando que o aumento da corrente para as ligas amorfas se deu devido à evolução do oxigênio e não devido à quebra do filme passivo. Confirma-se, desse modo, que a estabilidade do filme passivo também

é altamente influenciada pela presença da estrutura amorfa da liga, além do tradicional valor de PREn que considera as concentrações de elementos passivantes.

Em relação a corrente crítica para transição da região ativa para a região passiva, observa-se uma leve tendência de menor corrente crítica para as ligas com menor concentração do elemento boro, indicando maior facilidade para a formação do filme de passivação nestas composições.

4.2 2ª Parte: Evolução da formação dos boretos durante tratamento térmico e faixa formadora do boreto de Ferro (Fe_3B).

4.2.1 Alterações estruturais por tratamento térmico

O intuito desta 2ª Parte é o estudo da formação dos boretos a partir das ligas super-resfriadas obtidas na 1ª Parte do presente trabalho. Pretendeu-se identificar os boretos presentes, analisar sua composição e estrutura, além de possíveis transformações estruturais e avaliar a interferência média nas propriedades eletroquímicas das ligas.

Como pode ser observada nas análises térmicas das fitas elaboradas por *melt-spinning*, seção anterior, Figura 4.26, houve fitas totalmente amorfas, fitas parcialmente amorfas e fitas totalmente cristalinas, a depender da composição. Desta forma, para o estudo da cristalização, formação dos boretos e possíveis alterações estruturais, foram realizados diferentes tratamentos térmicos em cada composição, sendo que a escolha das temperaturas de tratamentos térmicos foram determinadas pela análise dos termogramas DSC e também em temperaturas onde possam ocorrer possíveis padrões de alteração estrutural do sistema Fe-26Cr-yNi-xB, os quais serão determinados pela própria observação experimental.

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno à vácuo com taxa de aquecimento de 20K/min, as amostras foram deixadas por alguns minutos em temperatura próxima ao desejado. Logo após, o vácuo no forno é rapidamente quebrado e a amostra é resfriada ao ar.

Primeiramente, vamos demonstrar as mudanças estruturais obtidas em cada composição devido a diferentes tratamentos térmicos e em seguida discutiremos as alterações estruturais obtidas e suas prováveis explicações para tal comportamento.

Fita de composição Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B

Destaca-se na Figura 4.29, a análise térmica por DSC da liga Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B super-resfriada obtida pelo *melt-spinning*, revelando não haver uma reação significativa de cristalização, há apenas reações levemente exotérmicas e endotérmicas referentes a mudanças estruturais da liga. Desta forma, foram realizados diferentes tratamentos térmicos, variando a temperatura a cada 200°C, em busca de alterações estruturais, observadas pelas análises dos padrões de DRX. Sendo que as alterações mais significativas puderam ser observadas após o tratamento térmico a 700°C e a 900°C. Os demais tratamentos térmicos não revelaram alterações estruturais significativas.

Pelas análises dos padrões de DRX da Figura 4.29, partindo da liga super-resfriada, observa-se uma liga cristalina com matriz ferrítica e a presença de pequenos picos referentes ao boreto $(Cr,Fe)_2B$, essa estrutura pode ser referente tanto ao boreto Fe_2B de estrutura tetragonal, como ao boreto Cr_2B de estrutura ortorrômbica, ou ainda mais, uma transição entre essas duas estruturas e boretos, respeitando a estequiometria 1 Boro : 2 M (M = Cr e/ou Fe). Os principais picos cristalinos de alta intensidade para essas duas estruturas, Fe_2B e Cr_2B , são coincidentes em diversos ângulos 2θ , desse modo, a indexação na forma $(Cr,Fe)_2B$ a torna mais confiável, além de ser a mais correta devido a coexistência de ambas as estruturas, o que será visto mais a frente durante a discussão.

Após o tratamento térmico a 700°C observa-se que parte da matriz ferrítica, converte-se para matriz austenítica, coexistindo as duas fases na matriz, além da presença do boreto $(Cr,Fe)_2B$.

No entanto, para o tratamento térmico realizado a 900°C, observa-se que a liga é basicamente de aço inoxidável austenítico, além da presença do boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$.

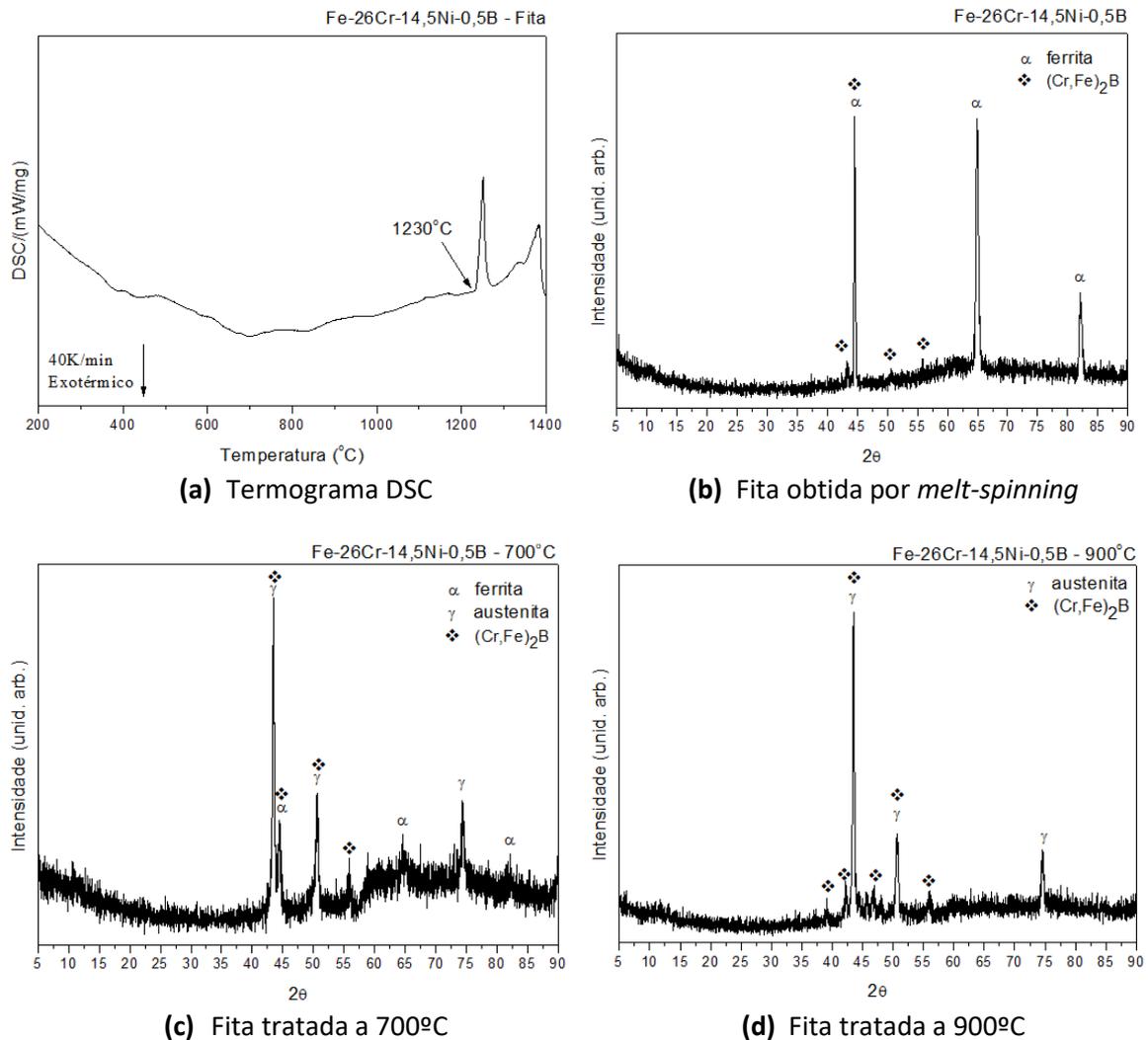


Figura 4.29 – Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.

Fita Fe-26Cr-11,5Ni-1B

Na Figura 4.30, a análise térmica DSC revela um pronunciado pico exotérmico da reação de cristalização, da liga Fe-26Cr-11,5Ni-1B super-resfriada obtida por *melt-spinning*, entre as temperaturas 662°C a 727°C. No entanto, o padrão de DRX da mesma liga, revela picos cristalinos da estrutura ferrita e do boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$, desta forma, ambos resultados aliados demonstram o caráter semi-cristalino da liga. Os tratamentos térmicos

utilizados para essa liga também foram a 700°C e 900°C. Os respectivos padrões de DRX são mostrados na Figura 4.30.

Para o tratamento térmico a 700°C, temperatura após o início da reação de cristalização, verifica-se o surgimento da fase austenita, além das fases já presentes antes do tratamento: ferrita e boreto (Cr,Fe)₂B.

Já para o tratamento térmico a 900°C, observou-se o mesmo comportamento da liga com 0,5% de boro, a liga passa a ser basicamente inoxidável austenítica com a presença do boreto (Cr,Fe)₂B.

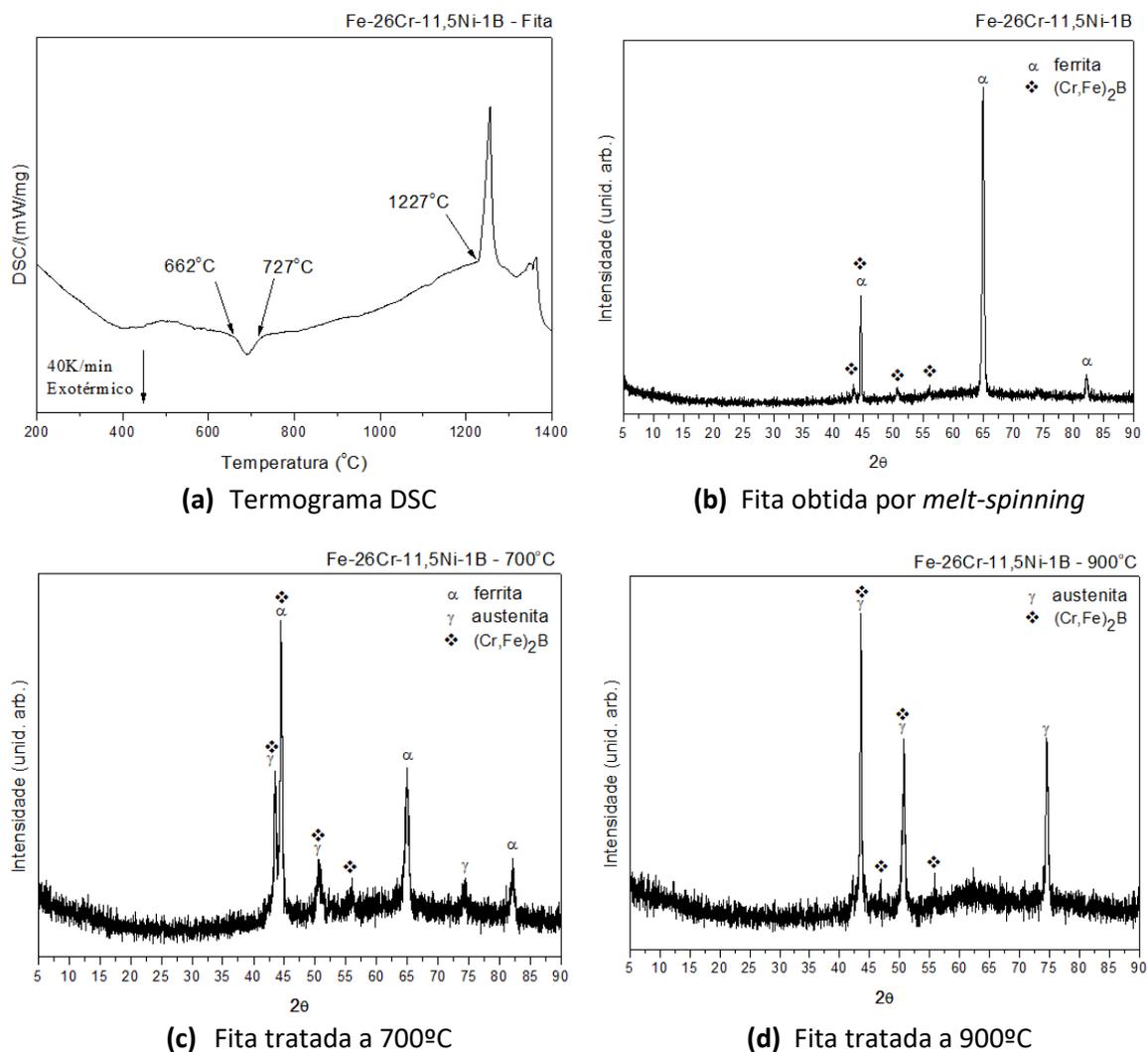


Figura 4.30 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-11,5Ni-1B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.

Fita Fe-26Cr-9Ni-1,5B

O termograma DSC da liga super-resfriada com 1,5%B, também mostrado na Figura 4.31, revela uma temperatura da reação de cristalização mais reduzida comparada com a liga contendo 1,0%B. A temperatura de início da reação de cristalização foi de 542°C. Esta liga também apresentou picos cristalinos no padrão de DRX, ambos resultados indicam a semi-cristalinidade da liga. Neste caso, as temperaturas dos tratamentos térmicos utilizados para avaliação das mudanças estruturais nesta liga foram de 600°C e de 900°C. Os respectivos padrões de DRX são mostrados na Figura 4.31.

O padrão de DRX para a liga super-resfriada obtido por *melt-spinning*, apresentou uma estrutura ferrítica, porém neste caso, a estrutura dos boretos não foi detectada.

Para o tratamento térmico a 600°C, temperatura após o início da reação de cristalização, observou-se que além das estruturas formadas nas ligas anteriores: ferrita, austenita e boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$, formou-se também a estrutura do boreto Fe_3B de estrutura tetragonal.

No entanto, para o tratamento térmico a 900°C, a estrutura final foi a mesma já obtida nas ligas anteriores, sendo uma matriz inoxidável austenítica com a presença do boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$.

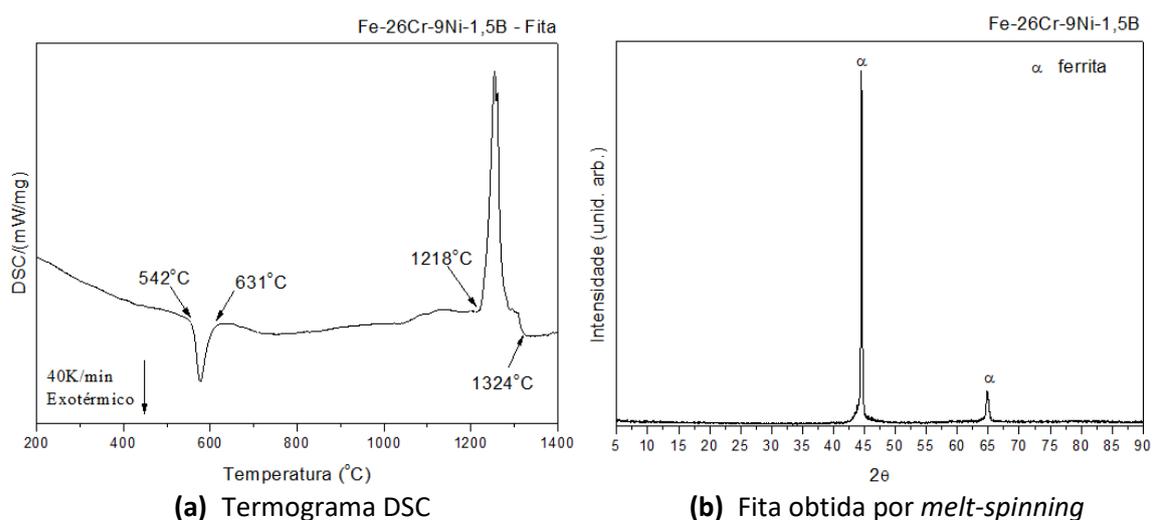


Figura 4.31 – Continua*

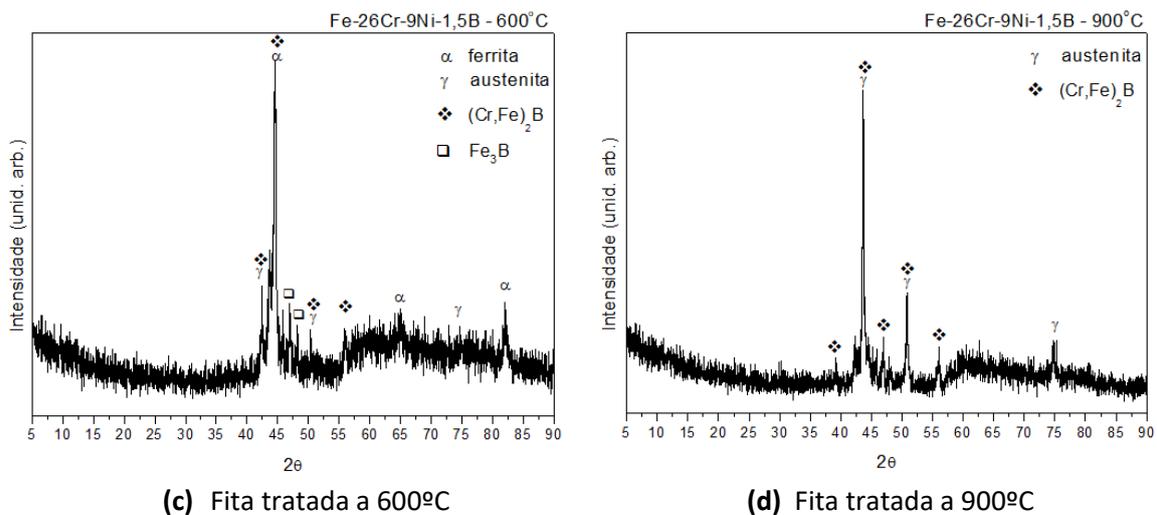


Figura 4.31 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-9Ni-1,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.

Fita Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B

Nesta composição, observa-se no termograma DSC, Figura 4.32, um comportamento diferenciado durante a reação de cristalização, o qual está dividido em dois picos exotérmicos o primeiro a 485°C até 562°C e o segundo a 562°C até 654°C. Os tratamentos térmicos realizados para esta liga foram: a 530°C (região do primeiro pico exotérmico), a 600°C (região do segundo pico exotérmico) e a 900°C. Os respectivos padrões de DRX são mostrados na Figura 4.32.

O padrão de DRX para a liga Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B super-resfriada obtida por *melt-spinning*, mostra apenas o pico cristalino referente ao plano (011) da estrutura ferrita, porém, a energia liberada da reação de cristalização é muito próxima às ligas que apresentaram estrutura amorfa, observada na Figura 4.26 – seção 4.1, desta forma a liga está quase totalmente amorfizada.

O padrão de DRX da liga após o tratamento térmico a 530°C, ou seja, após o primeiro pico exotérmico, revela uma leve alteração estrutural, além dos picos da estrutura ferrita, é possível detectar discretos picos das estruturas austenita e do boreto (Cr,Fe)₂B.

No entanto, para o tratamento térmico a 600°C, após o segundo pico exotérmico, o padrão DRX revela somente a presença de uma matriz inoxidável ferrítica com os boretos (Cr,Fe)₂B e Fe₃B.

A presença de dois picos exotérmicos na reação de cristalização no termograma DSC, refere-se basicamente a pequenas diferenças de energia de ativação na formação do boreto Fe_3B e das outras fases. Como foi visto até aqui e será observado nas próximas ligas, a formação do boreto Fe_3B se deu em temperaturas próximas a 560°C , por outro lado, tanto a formação do boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$, como das fases austenita e ferrita se deram em temperaturas bastante variadas, dependendo da composição das ligas e se já possuíam frações cristalizadas.

Por último, o tratamento térmico a 900°C , o padrão de DRX é muito similar a todas as outras ligas vistas anteriormente, sendo de uma matriz basicamente inoxidável austenítica com boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$.

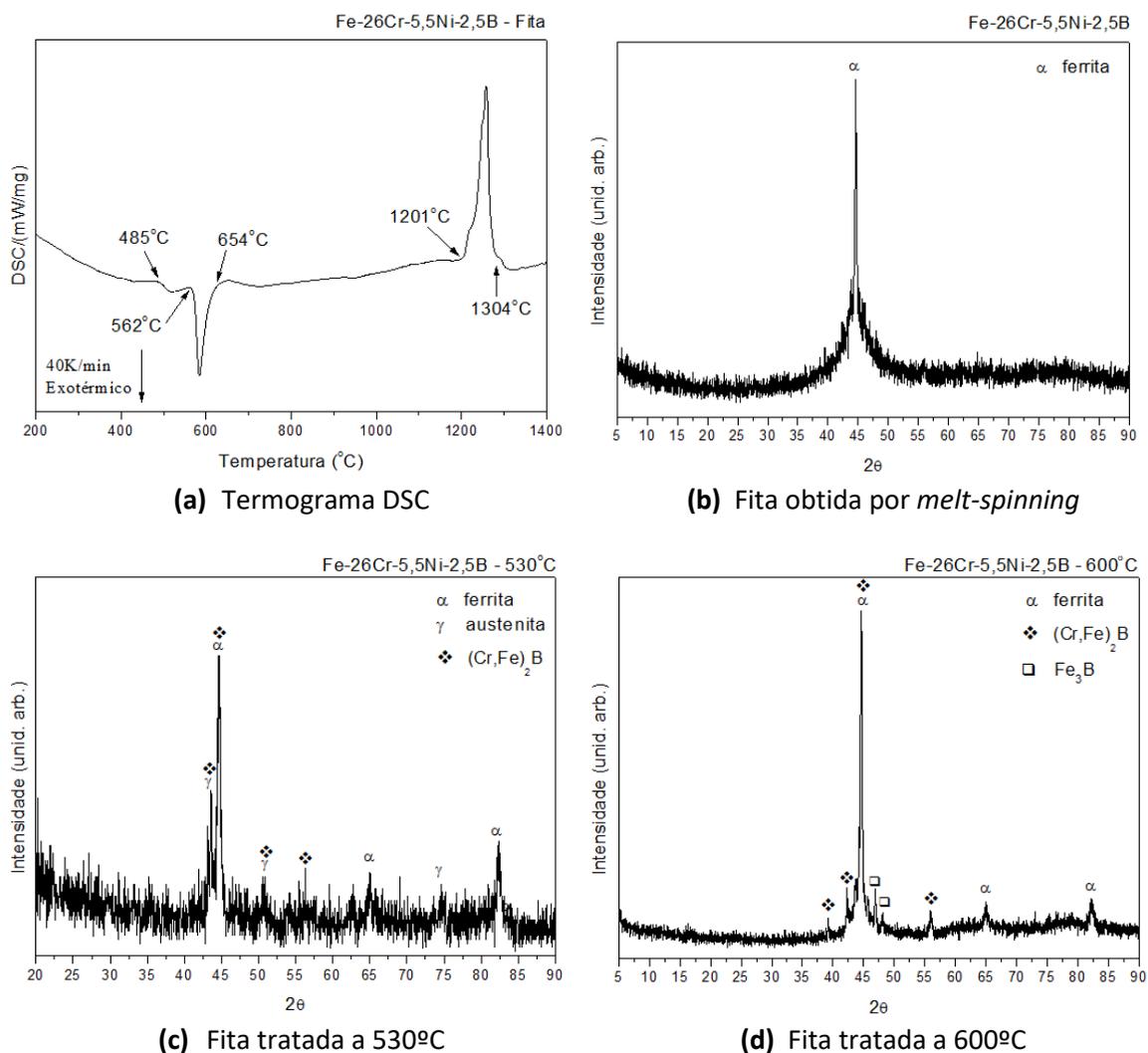
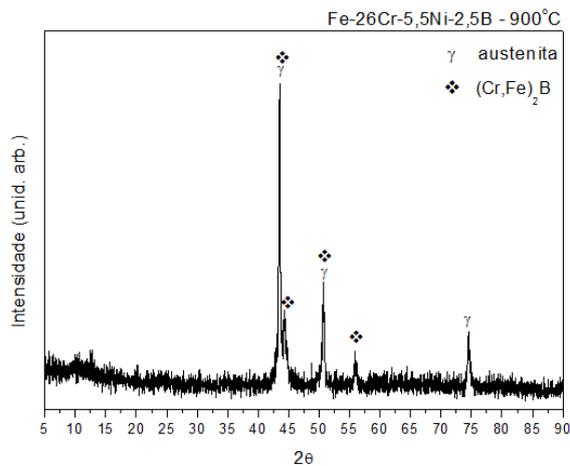


Figura 4.32 - Continua*



(e) Fita tratada a 900°C

Figura 4.32 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.

Fita Fe-26Cr-4Ni-3,5B

O termograma DSC da liga de composição Fe-26Cr-4Ni-3,5B, Figura 4.33, mostra um comportamento muito similar ao analisado no termograma DSC da composição anterior contendo 2,5%B. Há a presença de dois picos exotérmicos na reação de cristalização, sendo o primeiro em temperaturas compreendidas entre 519°C a 566°C e o segundo entre 566°C a 640°C. Foram analisados novamente três tratamentos térmicos: 530°C, 600°C e 900°C. Os respectivos padrões de DRX são mostrados na Figura 4.33.

Primeiramente, o padrão de DRX da liga Fe-26Cr-4Ni-3,5B super-resfriada obtida por *melt-spinning*, mostra o padrão característico de uma liga de estrutura amorfa, não há picos cristalinos, somente se observa a banda de difração difusa característica de ligas amorfas.

Para o tratamento térmico a 530°C, referente à reação do primeiro pico exotérmico, o padrão de DRX revela praticamente a mesma alteração estrutural da liga com 2,5%B, surgem picos referente à estrutura ferrítica e picos discretos das fases austenita e do boreto (Cr,Fe)₂B.

Para o tratamento térmico a 600°C, referente à reação do segundo pico exotérmico, o padrão de DRX, mostra novamente a presença de uma matriz inoxidável ferrítica com boretos Fe₃B e (Cr,Fe)₂B.

No entanto, para o tratamento térmico a 900°C, o padrão de DRX mostra pela primeira vez, nesta temperatura de tratamento térmico, uma matriz inoxidável austenítica e ferrítica, juntamente com a presença do boreto ($\text{Cr,Fe}_2\text{B}$).

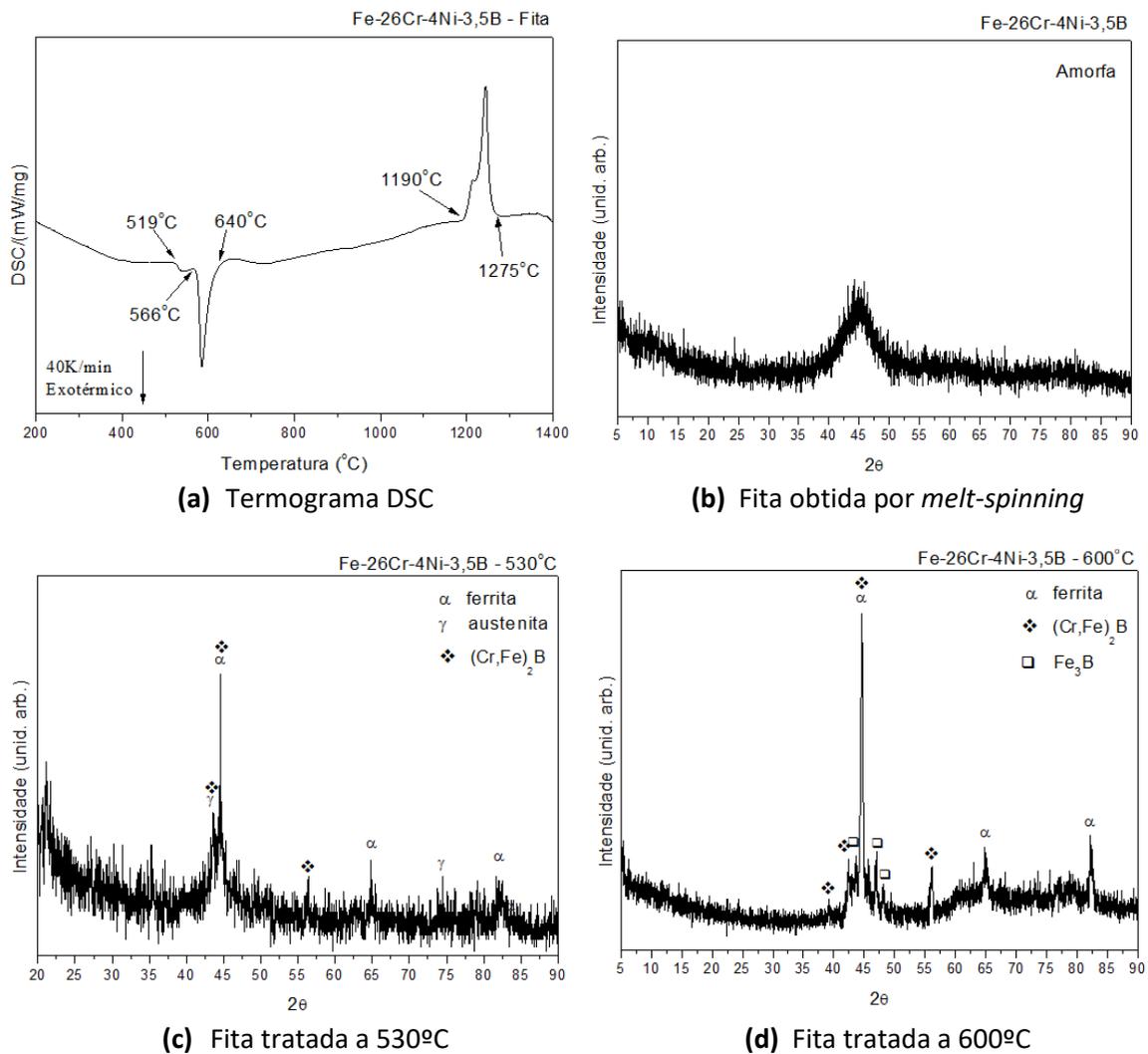
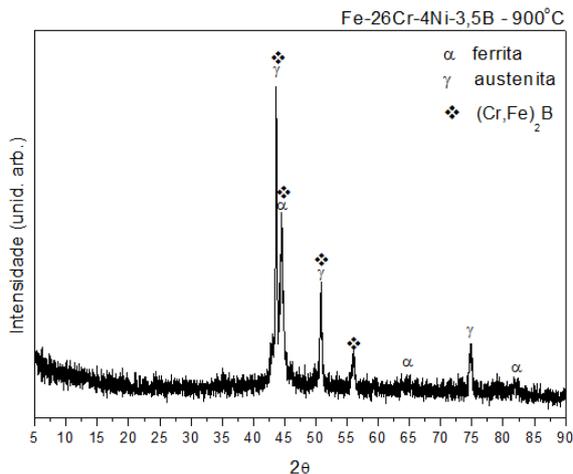


Figura 4.33 – Continua*



(e) Fita tratada a 900°C

Figura 4.33 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-4Ni-3,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.

Fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B

Para a composição Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, o termograma DSC, Figura 4.34, mostra um pico exotérmico bem definido, referente à reação de cristalização com temperatura de início a 560°C e término a 649°C e um segundo pico exotérmico entre as temperaturas 750°C a 830°C, referente à transformação estruturais da liga. Os tratamentos térmicos analisados para esta liga foram a 600°C e a 900°C. Os respectivos padrões de DRX são mostrados na Figura 4.34.

O padrão de DRX da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B super-resfriada obtida por *melt-spinning*, mostra a banda de difração difusa típica de estruturas amorfas.

Para o tratamento térmico a 600°C, ou seja, após início da reação de cristalização, o padrão de DRX revela a estrutura de um aço inoxidável ferrítico com a detecção de somente o boreto Fe₃B. Nota-se que os picos cristalinos da estrutura do boreto Fe₃B estão bem definidos em praticamente todos os ângulos 2θ, indicando a elevada presença e formação dessa estrutura.

Por fim, para o tratamento térmico a 900°C, após o segundo pico exotérmico, o padrão de DRX revela a estrutura de aço inoxidável ferrítico e austenítico, além da presença do boreto (Cr,Fe)₂B e pela primeira vez detecta-se uma discreta presença do boreto MoB₃. Observa-se também, que pela

primeira vez nessa temperatura os picos cristalinos são mais intensos para a matriz ferrítica que austenítica.

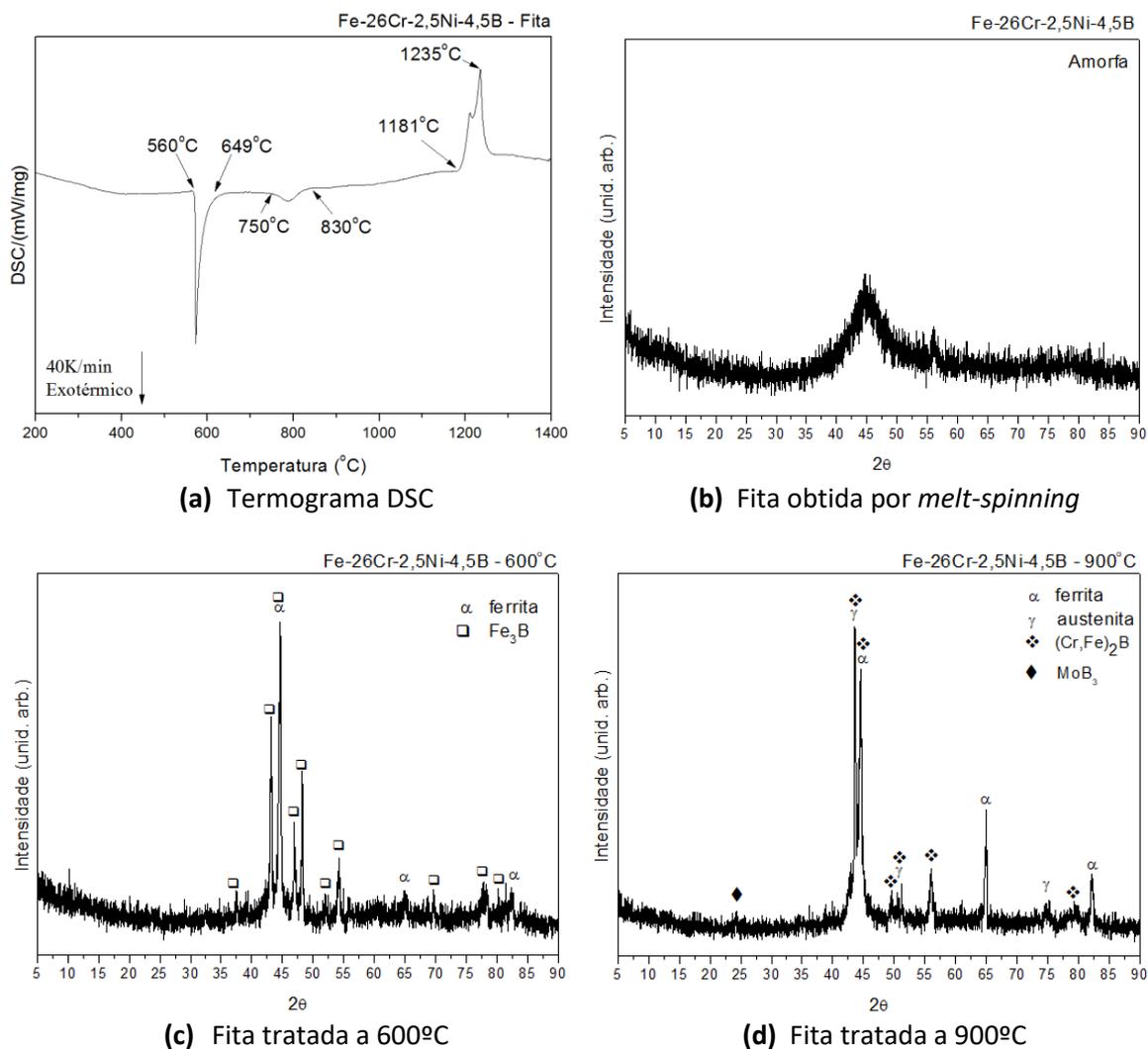


Figura 4.34 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.

Fita Fe-26Cr-1Ni-5,5B

E finalmente, para a última composição em estudo, o termograma DSC da liga Fe-26Cr-1Ni-5,5B, Figura 4.35, revela somente a presença de um pico exotérmico entre as temperaturas de 536°C a 656°C, referente à reação de cristalização. Foram analisados dois tratamentos térmicos, um a 600°C e outro a 900°C. Os respectivos padrões de DRX são mostrados na Figura 4.35.

O padrão de DRX da liga Fe-26Cr-1Ni-5,5B super-resfriada obtida por *melt-spinning*, revelou a estrutura típica de ligas amorfas, com a presença da banda amorfa característica.

Para o tratamento térmico a 600°C, o padrão de DRX revela uma estrutura de aço ferrítico com a presença dos boretos $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ e MoB_3 .

Por fim, para o tratamento térmico a 900°C, o padrão de DRX revela praticamente a mesma estrutura do tratamento térmico a 600°C, aço inoxidável ferrítico com a presença dos boretos $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ e MoB_3 .

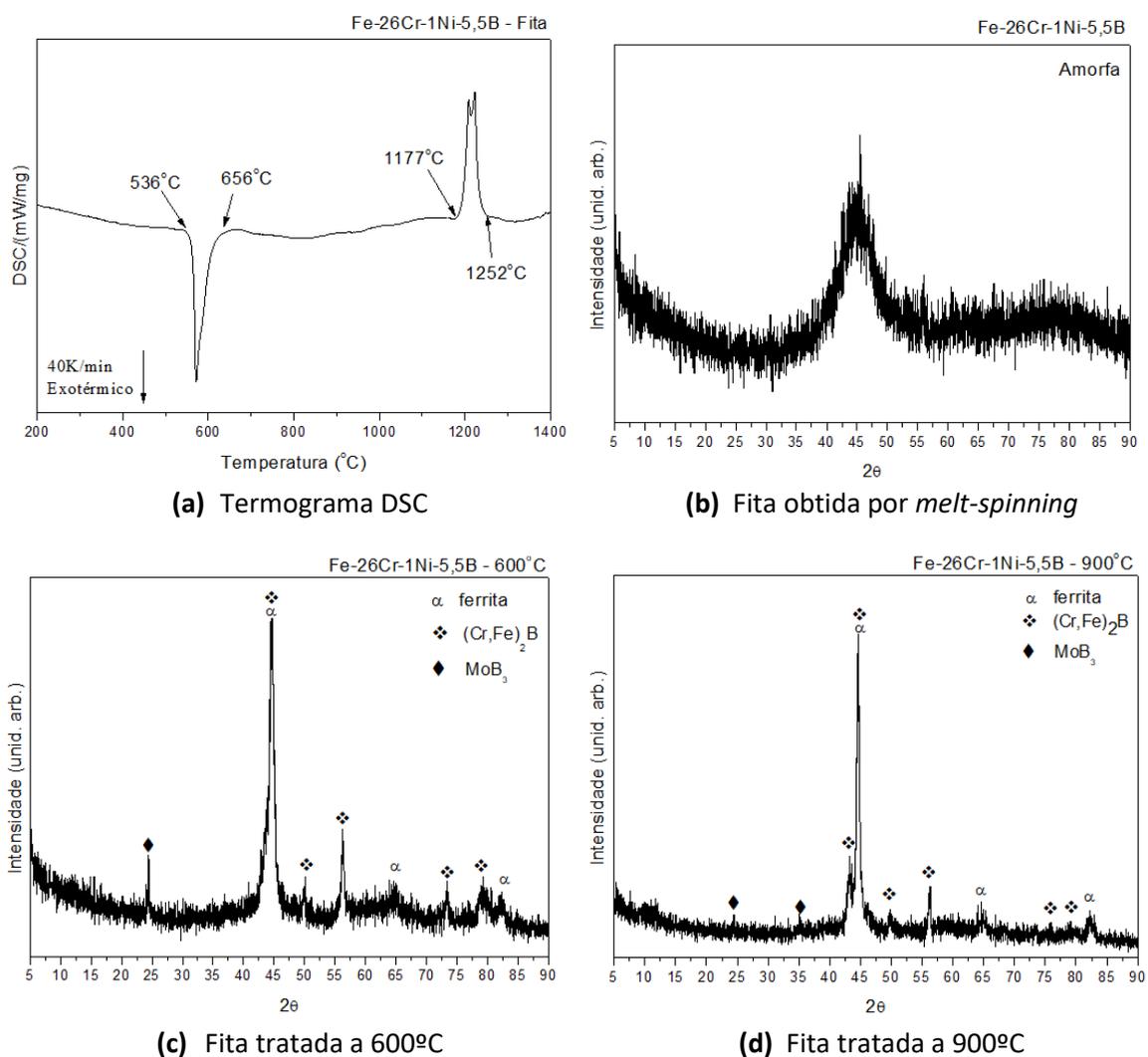


Figura 4.35 - Modificações estruturais da fita Fe-26Cr-1Ni-5,5B. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.

É importante destacar que todos os tratamentos térmicos realizados a temperaturas intermediárias dos picos contidos nos termogramas DSC referente às reações de cristalização, foram suficientes para a completa cristalização da estrutura. Após cada tratamento térmico realizou-se uma breve corrida de análise térmica confirmando a ausência de picos referentes às reações de cristalização. As únicas exceções foram para o tratamento térmico realizado nas ligas Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B e Fe-26Cr-4Ni-3,5B referente ao primeiro pico exotérmico da reação de cristalização, devido ao carácter bastante pontual da temperatura de tratamento térmico, o mesmo foi realizado dentro do equipamento DSC verificando com precisão o término da reação de cristalização antes do surgimento do segundo pico exotérmico de cristalização.

4.2.2 Particularidade da evolução estrutural

A partir dos resultados obtidos para as diferentes composições analisadas é possível destacar um padrão de etapas de cristalização observado para as ligas.

O resfriamento mais moderado das ligas ocorrido no forno à arco, no qual as ligas estão em contato com uma base de cobre eletrolítico, foi visto na seção 4.1.2 – Figura 4.24. Todas as ligas apresentaram uma matriz de aço inoxidável ferrítico e austenítico contendo o boreto $(Cr,Fe)_2B$ e nas ligas com maior concentração de boro também foi possível detectar o boreto MoB_3 nos padrões de DRX.

Já para o resfriamento rápido realizado no *melt-spinning*, as ligas apresentam diferentes comportamentos. Ligas com a porcentagem de boro mais elevadas, acima de 2,5%B, apresentaram grande capacidade de amorfização, no entanto, ao se reduzir a porcentagem de boro, abaixo dos 2,5%B, as ligas são formadas por estruturas semi-cristalinas, e quanto menor a porcentagem de boro, menor a capacidade de amorfização, ao passo que a liga com 0,5%B não apresenta qualquer quantidade de fração amorfa detectável.

Foi possível observar uma importante relação para as ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B, aqui em estudo. Observou-se que quanto mais próxima do valor 3

estava a relação Fe/B atômico, maior foi a capacidade de amorfização da liga e de formação da estrutura Fe_3B após os tratamentos térmicos realizados a $600^\circ C$ nas ligas amorfas, ou seja, após a reação de cristalização. Desta forma, foi calculado o valor da relação Fe/B atômico, para todas as composições elaboradas nesta seção.

A Tabela 4.4, mostra as porcentagens em peso e as porcentagens atômica de cada liga e a relação Fe/B atômico de cada composição. Nota-se que a liga com a relação mais próxima do valor 3 é a liga com 4,5%B e segundo os resultados nos padrões de DRX, essa liga foi a que mais apresentou a estrutura do boreto Fe_3B de forma bem definida e também foi a liga que liberou maior quantidade de energia no termograma DSC, visto na Figura 4.26, seção 4.1.2. Ao se afastar dessa relação, quanto maior o valor da relação Fe/B, menor foi a capacidade da liga em formar o boreto Fe_3B . Também se observou que a liga com a relação Fe/B menor que 3, no caso a liga com 5,5%B, rapidamente perdeu a capacidade de formação da estrutura do boreto Fe_3B .

Tabela 4.4 - Porcentagens em peso e atômica de cada liga e a relação Fe/B atômico de cada composição.

Liga	Porcentagem em peso				Porcentagem atômica				Fe/B
	Fe	Cr	Ni	B	Fe	Cr	Ni	B	
Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B	59,0	26,0	14,5	0,5	57,1	27,0	13,4	2,5	22,8
Fe-26Cr-11,5Ni-1B	61,5	26,0	11,5	1,0	58,3	26,5	10,4	4,9	11,9
Fe-26Cr-9Ni-1,5B	63,5	26,0	9,0	1,5	58,9	25,9	7,9	7,2	8,2
Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B	66,0	26,0	5,5	2,5	58,9	24,9	4,7	11,5	5,1
Fe-26Cr-4Ni-3,5B	66,5	26,0	4,0	3,5	57,2	24,0	3,3	15,5	3,7
Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B	67,0	26,0	2,5	4,5	55,6	23,2	2,0	19,3	2,9
Fe-26Cr-1Ni-5,5B	67,5	26,0	1,0	5,5	54,1	22,4	0,8	22,8	2,4

Com esses resultados pode-se afirmar que a capacidade de amorfização das ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B aumenta quanto mais próximo do valor 3 for a relação Fe/B atômico, justificando a formação do boreto Fe_3B após

reação de cristalização. Para valores de Fe/B menores que 3, neste caso, para a liga com 5,5%B, também observou-se a formação da estrutura amorfa, mesmo sem a formação da estrutura do boreto Fe_3B , porém observou-se uma redução significativa de liberação de energia no termograma DSC, indicando menor capacidade de amorfização.

Vale destacar que apesar da formação da estrutura amorfa da liga com 5,5%B, a porcentagem de boro acrescentada é relativamente alta tornando a liga frágil e de difícil manuseio. Devido a grande quantidade de boro, a fusão da liga no forno à arco é muito reativa e ao entrar em contato com o arco de plasma a mesma reage fortemente, fazendo com que grande quantidade de liga seja perdida nas paredes do forno, assim a fusão dessa liga se mostrou ser um processo bastante cauteloso e dispendioso em termos de tempo.

A relação 3 Ferro : 1 Boro (atômico) e consequente formação da estrutura Fe_3B após a reação de cristalização, mostrou ser um forte indicador da capacidade de amorfização das ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B, indicando ser as composições mais aconselháveis quando o objetivo é obtenção de ligas amorfas.

A formação do boreto Fe_3B em cristalizações parciais e totais traz consigo propriedades distintas e que devem ser estudadas para completa compreensão das características e propriedades das ligas formadas no sistema Fe-Cr-Ni-B.

4.2.3 Formação e evolução estrutural dos boretos nas ligas amorfas

Uma melhor compreensão da evolução das estruturas dos boretos formados nas ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B pode ser obtida pelas análises de técnicas de microscopia de transmissão, na qual realiza-se a análise dos cristalitos tanto morfológicamente, como estruturalmente. A liga utilizada para a análise no MET será a liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, sendo a liga que apresentou a maior capacidade de amorfização, uma melhor relação da proporção 3 Ferro : 1 Boro atômico e consequentemente a presença de picos cristalinos da estrutura do boreto Fe_3B mais bem definidos no padrão de DRX.

Para tanto, o foco nesta seção será, principalmente, nas alterações estruturais dos boretos advindo de ligas amorfas em relação à evolução da temperatura nos tratamentos térmicos. Foi visto na seção anterior que a sequência de evolução dos boretos advindo das composições amorfizáveis, pode ser resumida na seguinte forma: estrutura amorfa → estrutura contendo boreto Fe_3B → estrutura contendo boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$.

Inicialmente a liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B super-resfriada obtida pelo *melt-spinning*, revela uma estrutura amorfa. O padrão de difração no MET realizado na amostra, Figura 4.36, revela halos contínuos, largos e difusos, indicando ausência de qualquer estrutura cristalina. As imagens de campo claro indicam ausência total de cristalitos.

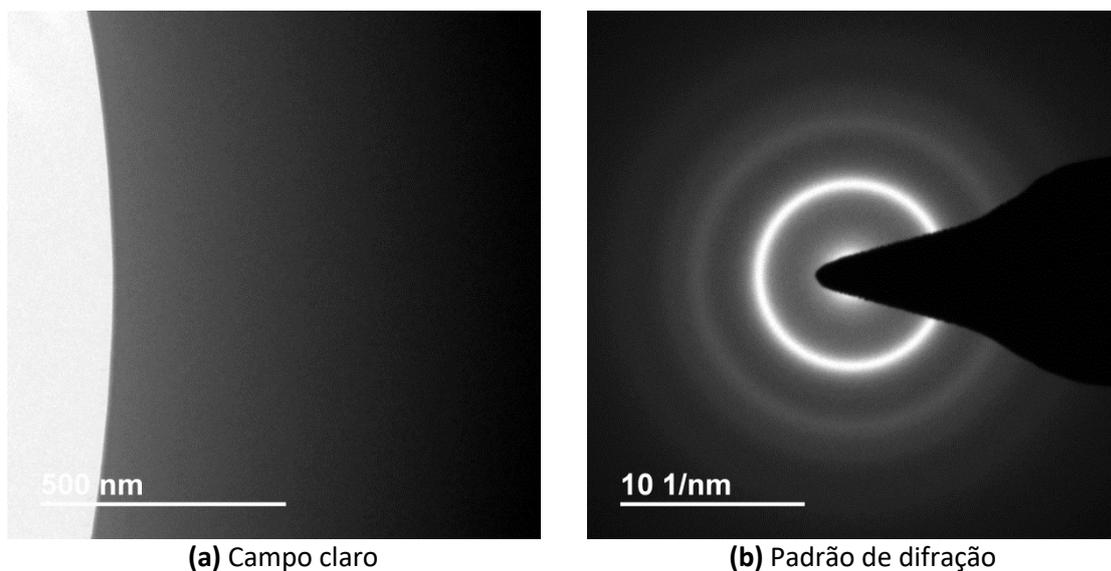
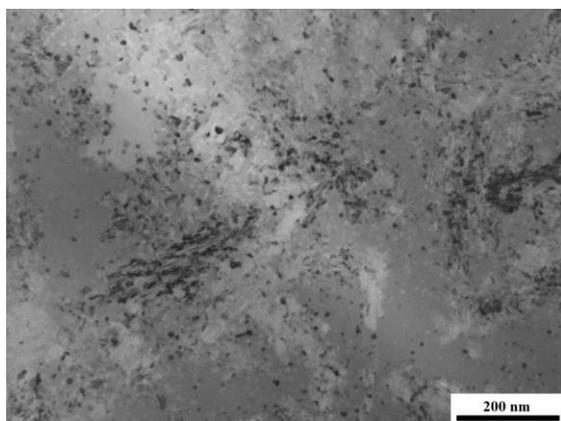


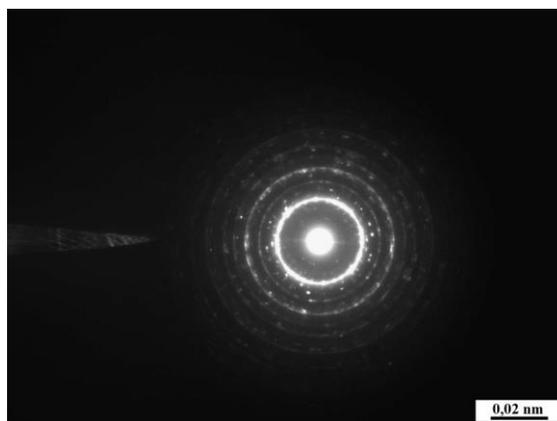
Figura 4.36 – Imagens em (a) campo claro e (b) padrão de difração em MET da amostra de fita da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, obtida por *melt-spinning*. Estrutura amorfa.

O início da formação dos boretos pode ser observado por um tratamento térmico realizado a 500°C. Na Figura 4.37, é possível observar em campo claro (a) e (e) pequenos cristais imersos numa matriz amorfa, o padrão de difração (b) demonstra a presença de anéis contínuos finos e presença de pontos de feixes difratados referentes às estruturas dos cristalitos, a indexação (c) revela a presença de duas estruturas a da ferrita e do boreto Fe_3B , demonstrando compatibilidade com o padrão de DRX realizado após o início da

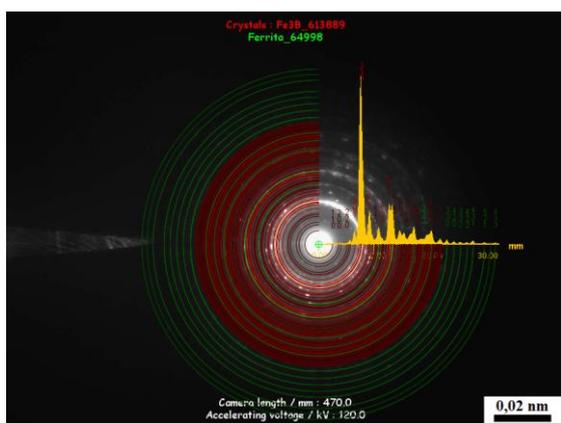
reação de cristalização. As imagens de campo escuro associadas aos pontos de feixes difratados ou *spots* da estrutura do boreto Fe_3B são mostradas nas imagens (d) e (f), destacando a morfologia do boreto Fe_3B formado.



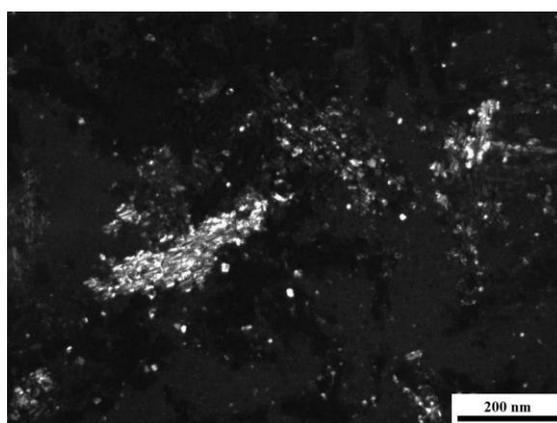
(a) Campo claro.



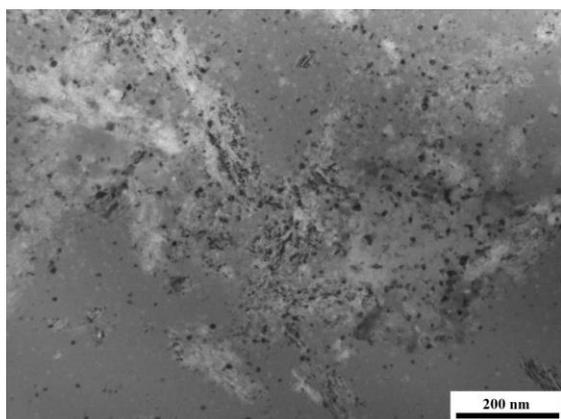
(b) Padrão de difração de (a).



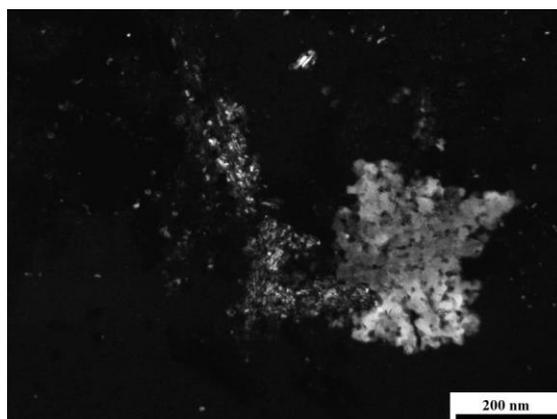
(c) Indexação do padrão de difração de (b).



(d) Campo escuro de (a) associado a spot do boreto Fe_3B .



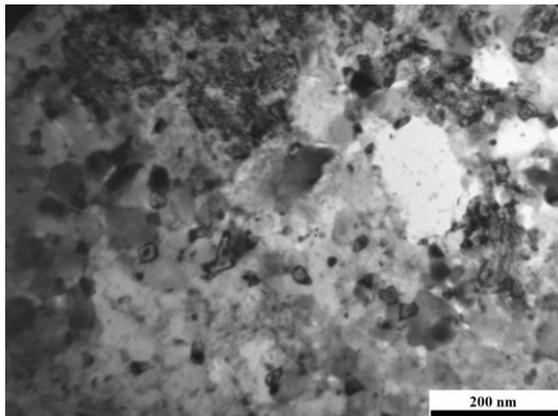
(e) Campo claro.



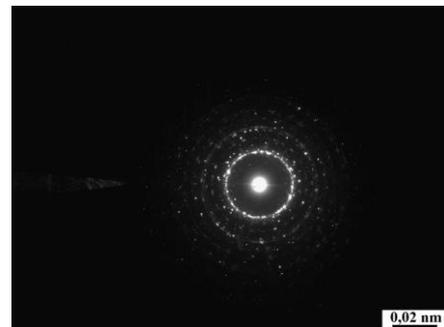
(f) Campo escuro de (e) associado a spot do boreto Fe_3B .

Figura 4.37 – Imagens de MET da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 500°C.

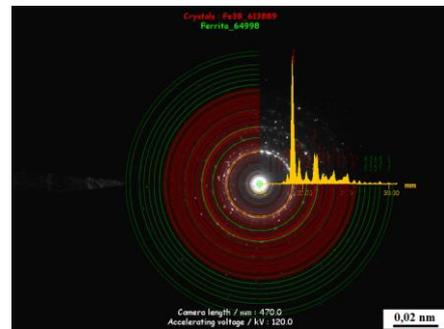
A completa cristalização se deu após o tratamento térmico realizado a 600°C. A imagem em campo claro é mostrada na Figura 4.38 (a). O padrão de difração em tela cheia (b) mostra anéis descontínuos e alguns pontos de feixe difratado, a indexação (c) revelou novamente a presença da ferrita e do boreto Fe_3B . As imagens em campo escuro (f) e (g) foram obtidas de spots referentes à estrutura do boreto e revelam sua morfologia e localização. Foi possível também obter um padrão de difração de área selecionada DAS de um cristalito de boreto (d), o qual formou um padrão de difração monocristalino, a indexação do padrão de difração (e) confirmou a compatibilidade do padrão com a estrutura do boreto Fe_3B , demonstrando alta confiabilidade de indexação.



(a) Campo claro.

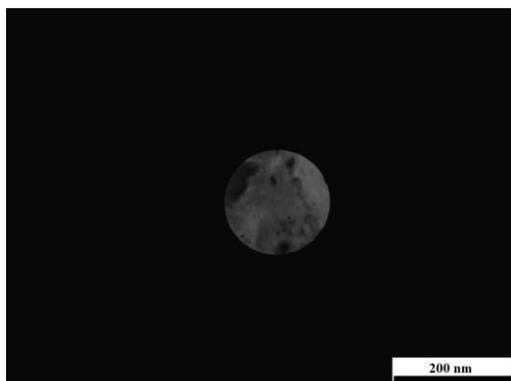


(b) Padrão de difração tela cheia de (a).

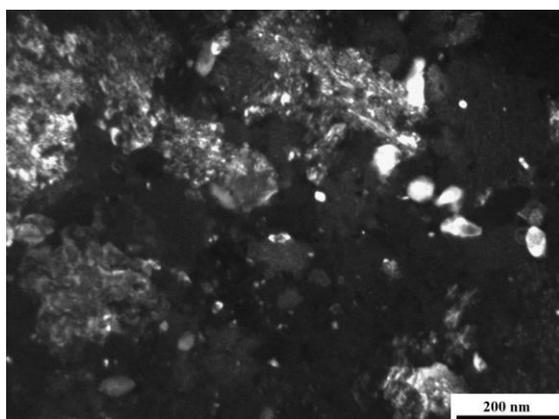


(c) Indexação do padrão de difração de (b).

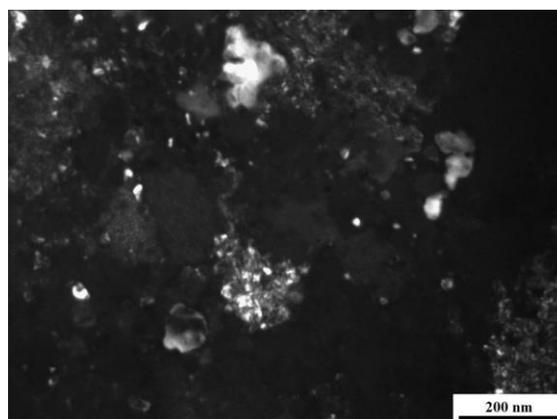
Figura 4.38 – Continua*



(d) área selecionada de (a).

(e) Indexação do padrão de DAS de (d).
Boreto Fe_3B .

(f) Campo escuro, reflexão posicionada a 7 horas da DAS de (e).

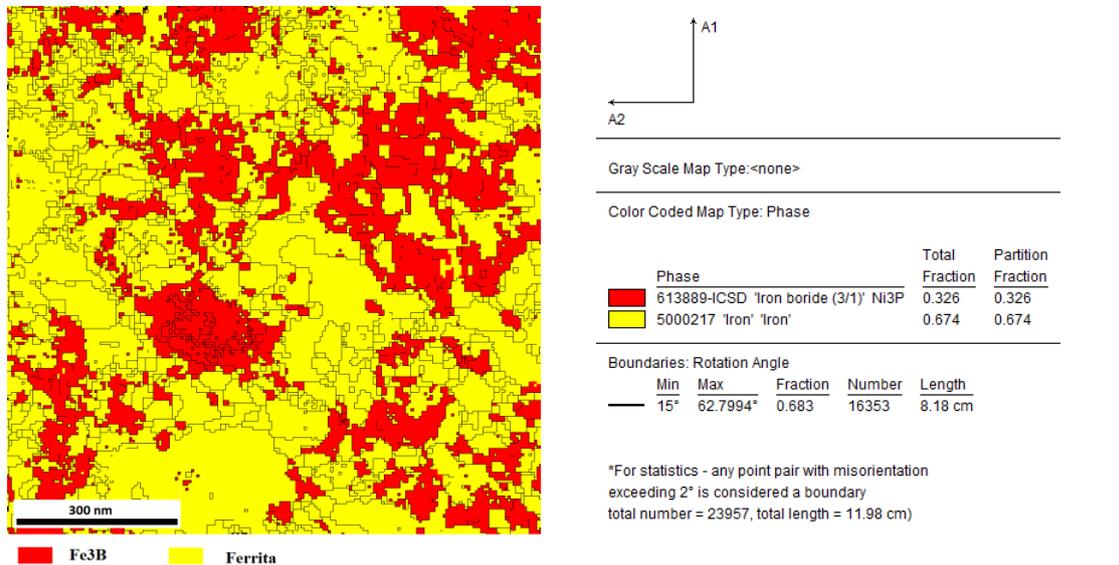


(g) Campo escuro, reflexão posicionada a 11 horas da DAS de (e).

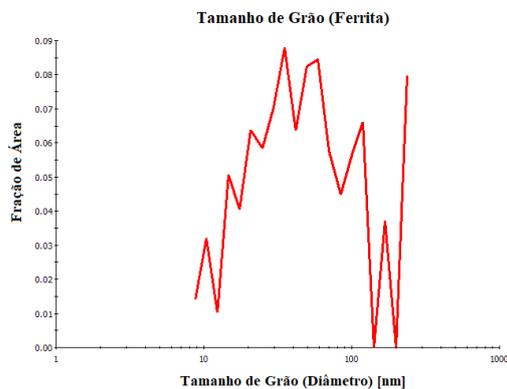
Figura 4.38 - Imagens de MET da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 600°C.

Para melhor análise estrutural também foi possível a utilização da técnica ASTAR (Mapeamento e orientação cristalográfica automática de fases), realizado em microscópio de transmissão. Essa técnica fornece resultados bastante precisos e úteis para caracterização estrutural. Foi realizado o mapeamento cristalográfico em duas regiões da amostra fornecendo resultados praticamente idênticos, na Figura 4.39 são mostradas as imagens obtidas por essa técnica. É possível observar a morfologia e localização de cada estrutura indexada na região, dessa forma foram identificadas duas estruturas cristalográficas: a ferrita (quantidade de 67% e diâmetro médio de grão de 20,2

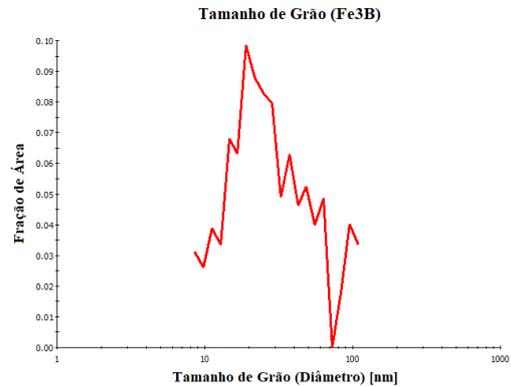
nm) e o boreto Fe_3B (quantidade de 33% e diâmetro médio de grãos de 16,4 nm).



(a) Identificação e quantificação das fases.



(b) Diâmetro médio de grão da ferrita.



(c) Diâmetro médio de grão do boreto Fe_3B .

Figura 4.39 – Resultados obtidos pelo MET/ASTAR da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 600°C.

Na temperatura de tratamento térmico próximo a 750°C, tem-se o início a reação de transformação do boreto de ferro (Fe_3B) em boreto de cromo e ferro ($(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$), reação vista no termograma DSC, Figura 4.34. Neste sentido, foi analisada no microscópio de transmissão a amostra de fita da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B tratada a 900°C.

A Figura 4.40 (a) e (b) mostra a imagem obtida em campo claro da amostra tratada a 900°C, parte dos cristalitos apresenta característica típica de franjas. Este aspecto é típico em estruturas de boretos M_2B [69,70], encontrado

em ligas à base de ferro contendo boretos. As franjas são resultado das falhas de empilhamento na estrutura do boreto.

Os boretos M_2B são bem conhecidos na literatura por apresentarem esse tipo de característica, sendo assim, a detecção dos boretos é facilitada por essa morfologia. O padrão de difração (c) mostra anéis descontínuos e bastante quantidade de pontos de feixe difratados, a indexação (d) revela a presença de quatro estruturas: ferrita, austenita, boreto Fe_2B tetragonal e boreto Cr_2B ortorrômbico. Foram obtidas imagens em campo escuro de *spots* associados às estruturas dos boretos (e) e (f), sendo possível observar seu tamanho e disposição, as falhas de empilhamento também foram possíveis de serem observadas em campo escuro.

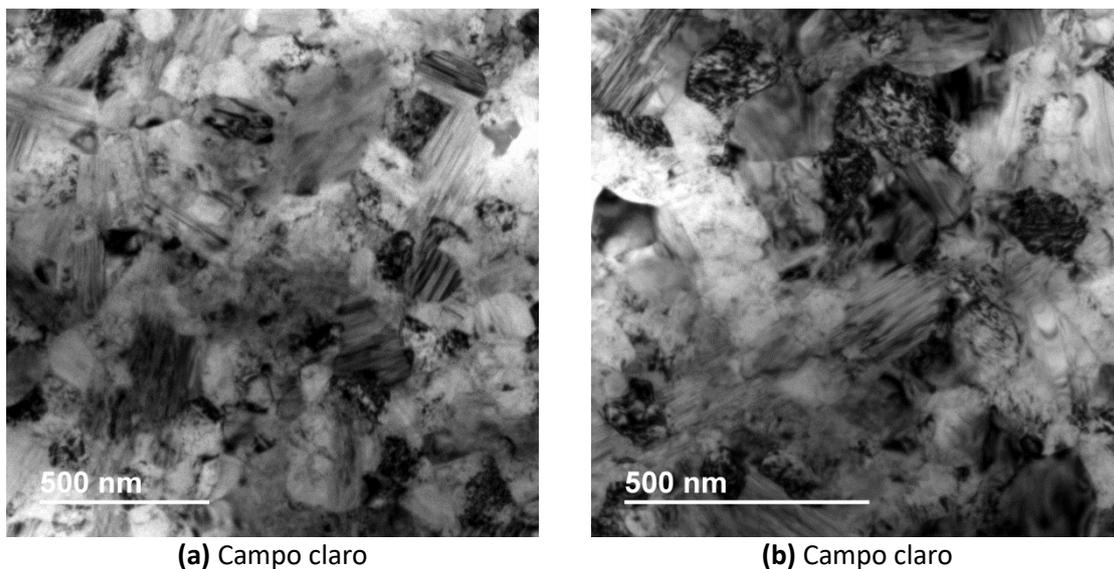
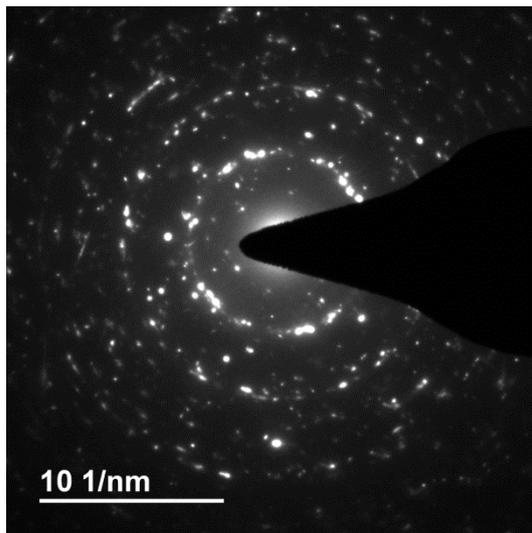
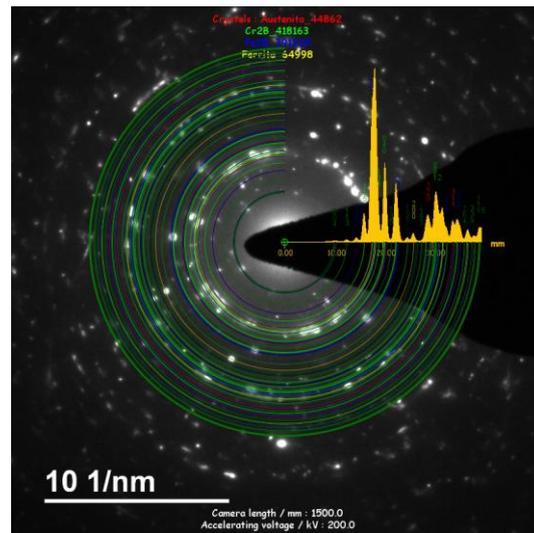


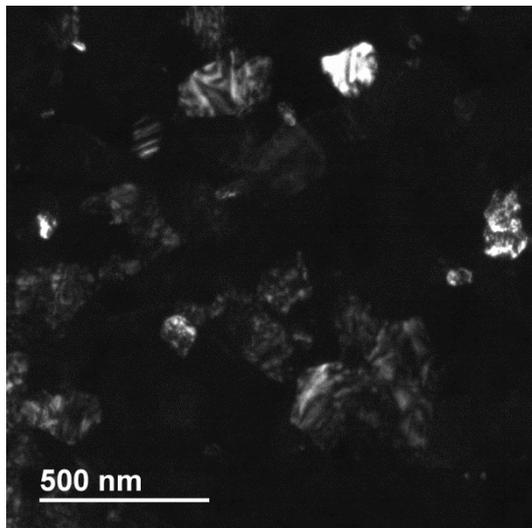
Figura 4.40 – Continua*



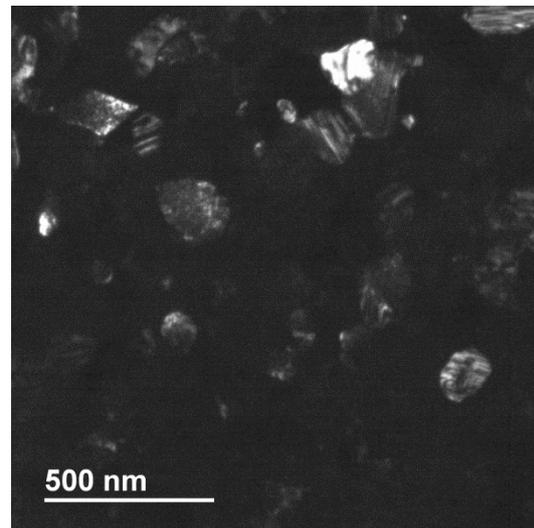
(c) Padrão de difração tela cheia de (b).



(d) Indexação do padrão de difração de (c).



(e) Campo escuro de (b) associado a spot dos boretos.



(f) Campo escuro de (b) associado a spot dos boretos.

Figura 4.40 - Imagens de MET da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 900°C.

O aspecto típico das falhas de empilhamento da estrutura M_2B pode ser explicado, segundo Lin et. al. [71], devido ao empilhamento atômico encontrado no Cr_2B consistir de quatro seções: A,B,C,D alinhados ao longo do eixo a, como mostrado na Figura 4.41, enquanto que para o Fe_2B pode ser visto como um arranjo das mesmas seções A e C (apenas um pequeno ajuste dos átomos de boro é necessário). Neste sentido a estrutura do Fe_2B pode ser vista como uma falha de empilhamento da estrutura Cr_2B e deduz-se que a estrutura Fe_2B

coexiste na estrutura do Cr_2B como finas lâminas entre os planos (100) do Cr_2B , no sentido de redução da energia interfacial.

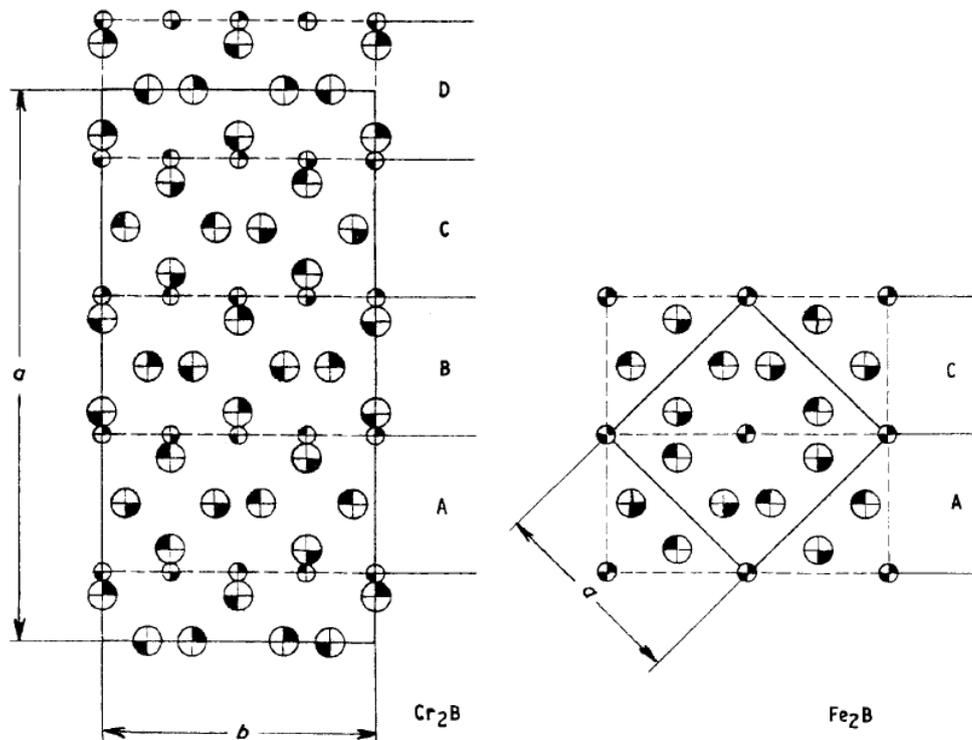


Figura 4.41 - Esquema do empilhamento atômico da estrutura Cr_2B e Fe_2B [71].

As imagens obtidas na forma de franjas no MET relativo às falhas de empilhamento surgem devido ao efeito de deslocamento entre os planos refletidos e o plano de falha, Figura 4.42. Em geral, o contraste de uma falha de empilhamento não será uniformemente claro ou escuro, como seria o caso se os planos fossem paralelos à superfície, mas na forma de franjas de interferências paralelas construtivas e destrutivas do feixe difratado que oscila com a profundidade do plano do cristal [72]. Constata-se também da possibilidade de invisibilidade de algumas falhas de empilhamento no contraste da imagem de transmissão, devido à ausência da interferência das ondas do feixe difratado na região da falha de empilhamento. A invisibilidade pode ocorrer quando a distância entre os planos deslocados da falha de empilhamento gera uma interferência igual à interferência causada por um valor múltiplo do espaçamento planar no plano do cristal [72].

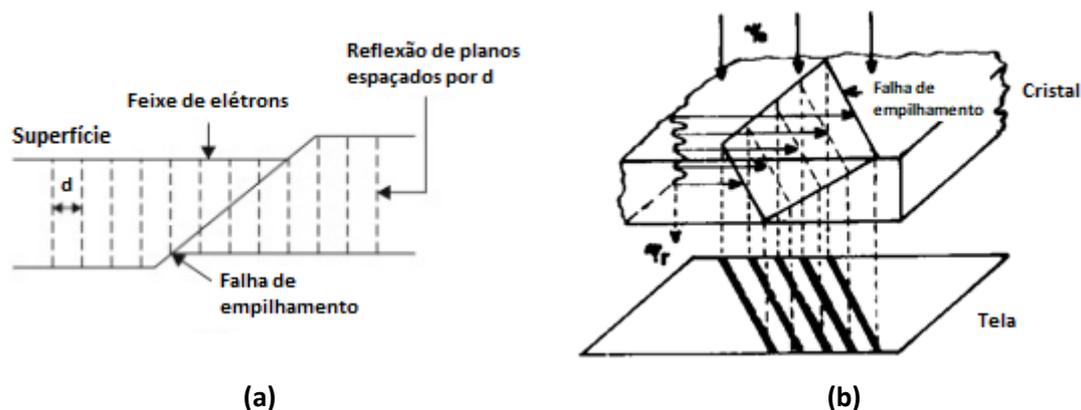


Figura 4.42 – Diagrama esquemático mostrando (a) deslocamento entre os planos refletidos e o plano da falha, adaptado de [72]. (b) construção da imagem em campo claro, adaptado de [73].

Em trabalho publicado por Berger et. al. [33], utilizando uma amostra de recobrimento metálico semicristalino da liga de composição Fe-25Cr-7Ni-4,5B, bastante similar a liga estudada nesta seção, realizou-se a análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) em MET, Figura 4.43, na superfície de um cristalito referente a estrutura do boreto M_2B e na matriz próxima ao cristalito. Observa-se que o cristalito possui as mesmas características do boreto observado na Figura 4.40, com as típicas falhas de empilhamento. Nesta análise observou-se que o boreto apresenta concentrações próximas do elemento ferro e cromo e nenhuma concentração do elemento níquel (o elemento boro não foi detectado devido a limitações da técnica para elementos de baixo peso molecular). Este resultado pode confirmar a presença do elemento cromo e ferro na estrutura do boreto M_2B em ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B e suas prováveis concentrações, sendo que as estruturas dos boretos de ferro (Fe_2B) e do boreto de cromo (Cr_2B) podem coexistir no mesmo cristal na forma de falhas de empilhamento.

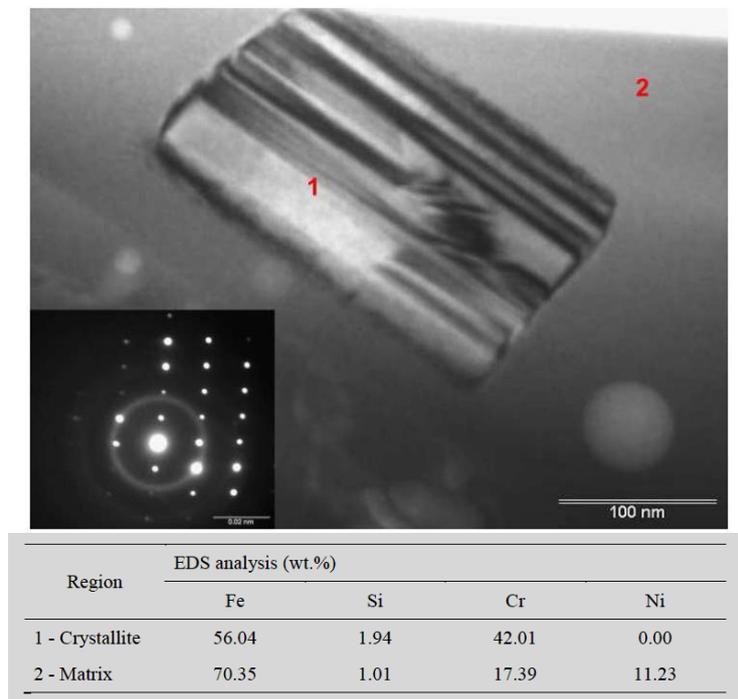


Figura 4.43 – Imagem em campo claro e microanálise EDS do boreto M_2B , retirado do artigo [33], liga de composição Fe-25Cr-7Ni-4,5B, solidificada por aspersão térmica HVOF (high velocity oxy-fuel).

Segundo Lin et al. [71], a altas temperaturas o boreto de cromo Cr_2B é mais estável que o boreto de ferro Fe_2B (ponto de fusão do Cr_2B é de $1873^\circ C$ enquanto o do Fe_2B é de $1391^\circ C$). Assim, com o aumento da temperatura, mais e mais átomos de Cr irão difundir da matriz para os boretos e devido à baixa solubilidade do Cr em boreto de ferro Fe_2B (somente de 16% at., enquanto a solubilidade de Fe em boreto de cromo Cr_2B é muito maior), os mesmo irão substituir o Fe formando Cr_2B , assim um equilíbrio coexistente entre Fe_2B e Cr_2B irá surgir.

Neste sentido haverá uma maior tendência de formação da estrutura Cr_2B a altas temperaturas e maior tendência de formação de boretos de ferro Fe_2B em temperaturas inferiores à aproximadamente $750^\circ C$, contudo as duas estruturas coexistem mesmo em pequenas proporções de ferro ou de cromo ao longo de ampla faixa de temperaturas e sua indexação e nomenclatura mais plausível a ser utilizada neste presente trabalho, é a do boreto de cromo e ferro $(Cr,Fe)_2B$.

A coexistência do boreto de ferro (Fe_2B) e do boreto de cromo (Cr_2B) no mesmo cristal na forma de falhas de empilhamento, se torna ainda mais evidente pela análise dos resultados da técnica ASTAR realizado no MET.

Foi analisado pela técnica ASTAR duas regiões distintas da amostra de fita da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B tratada termicamente a 900°C, fornecendo resultados bastante similares nas duas regiões. Detectaram-se quatro diferentes estruturas cristalográficas na análise, sendo elas: ferrita, austenita, boreto de ferro Fe_2B e boreto de cromo Cr_2B . As regiões indexadas como ferrita e austenita apresentaram grande confiabilidade. A Figura 4.44(b), mostra uma imagem referente à confiabilidade dos resultados de indexações das fases por esta técnica. Em resumo, nesta imagem as regiões ou cristais que apresentam regularidade de coloração e contraste indicam grande confiabilidade de resultado, este é o caso observado nos cristais referentes às estruturas da austenita e da ferrita. Porém, não foi o caso referente aos cristais de boretos onde observa-se uma descontinuidade nítida de coloração e contraste, indicando não haver grande confiabilidade de resultados na fase indexada.

A dificuldade de indexação das fases dos boretos pelo ASTAR pode ser explicada pela análise dos valores *index* de cada fase, os quais apresentaram um elevado valor para as duas estruturas (Fe_2B e Cr_2B) para uma mesma região relativa aos cristais de boretos. Dessa forma, o software apresenta dúvida da indexação de um boreto ou do outro, nesta região. Tal resultado entra em acordo com a teoria das falhas de empilhamento, pois há uma sobreposição dos padrões de difração das duas estruturas, devido ao efeito de deslocamento entre os planos que não estão necessariamente perpendiculares ao plano do feixe, dificultado a análise e decisão do software. Na imagem da Figura 4.44(c), é possível até observar em certas regiões dos boretos, pequenas listras que remetem ao mesmo efeito das franjas observadas em campo claro e escuro.

Com a finalidade de quantificar as fases e os boretos e obter o tamanho de grão médio, foi subtraído da análise uma das duas fases de boretos (Fe_2B ou Cr_2B), apenas para finalidade de análise no software. Subtraiu-se a fase

Fe_2B , porém, a subtração da fase Cr_2B promoveu o mesmo resultado final. Desta forma obteve-se a quantidade de boreto formada que foi de 37,9% com tamanho médio dos cristalitos de 18,75 nm. Para a ferrita obteve-se a quantidade de 57,9% com tamanho médio de 32,63 nm e finalmente para a austenita obteve-se a quantidade de 4,2% com tamanho médio de 18,71 nm.

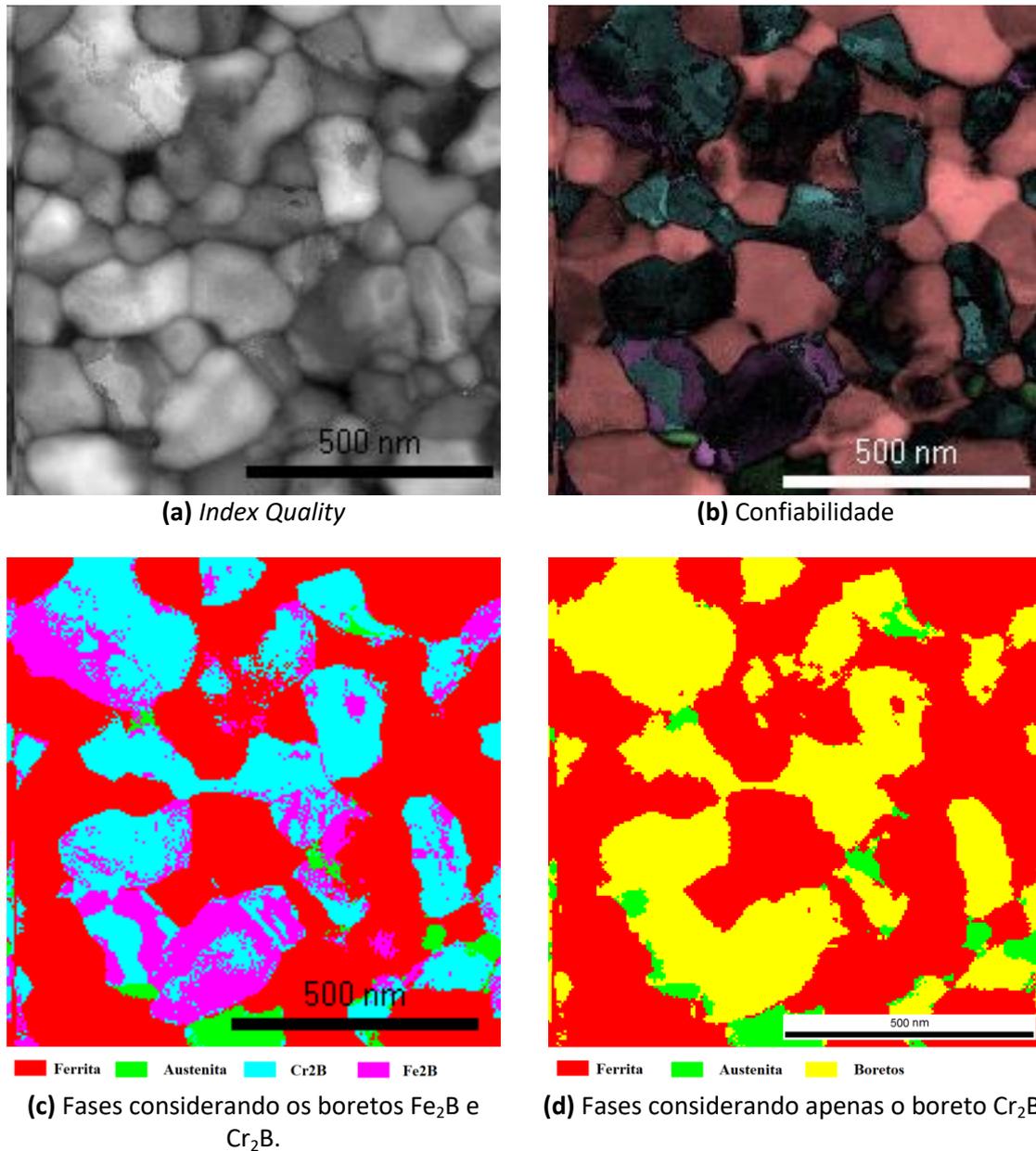
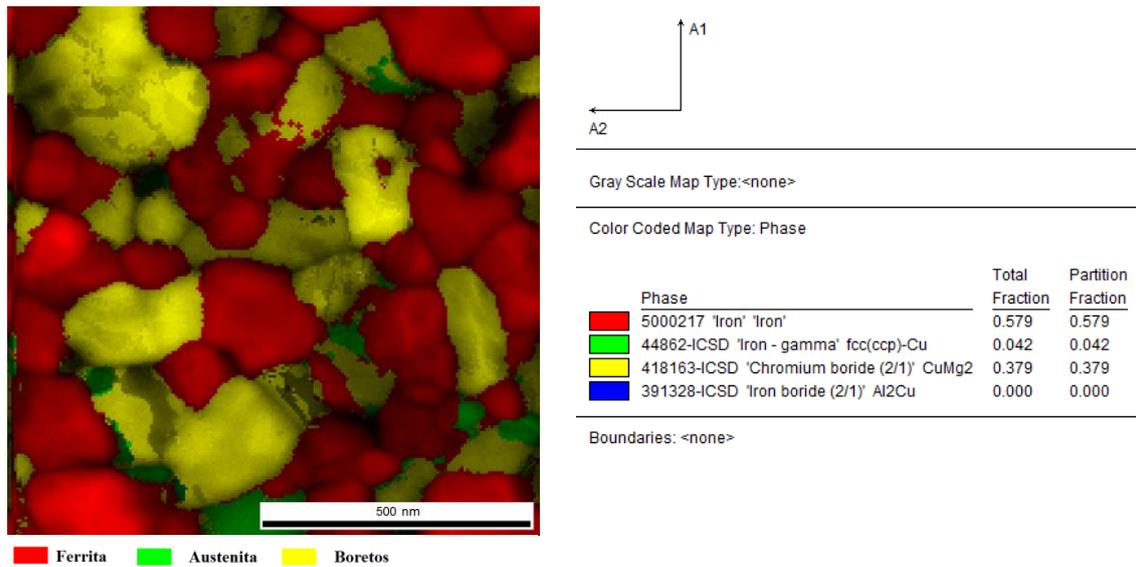
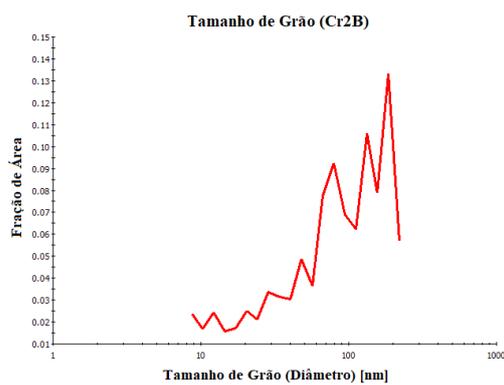


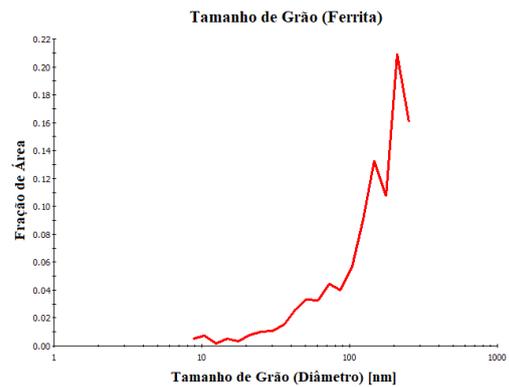
Figura 4.44 – Continua*



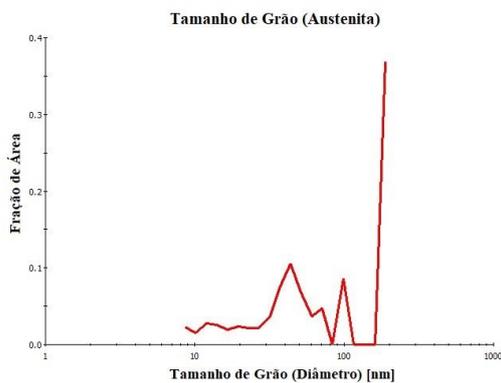
(e) Identificação e quantificação das fases, considerando apenas o boreto Cr_2B .



(f) Diâmetro médio de grão do boreto.



(g) Diâmetro médio de grão da ferrita.



(h) Diâmetro médio de grão da austenita.

Figura 4.44 - Resultados obtidos pelo MET/ASTAR da amostra de fita Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, tratada a 900°C.

4.2.4 Evolução estrutural das fases da matriz

Além dos padrões observados na evolução estrutural dos boretos durante os tratamentos térmicos, é possível destacarmos também, os padrões observados para as evoluções das fases presentes na matriz durante os tratamentos térmicos.

Para as fitas super-resfriadas obtidas por *melt-spinning*, a matriz ou era ferrítica ou era amorfa. Já para as amostras de fitas tratadas termicamente nota-se a tendência de formação de uma matriz mais austenítica para as ligas com menores concentrações de boretos e maiores concentrações de níquel. Com a redução da concentração de níquel e aumento da concentração dos boretos a matriz tende a ser mais ferrítica. O efeito da temperatura de tratamento térmico também interfere nas fases presentes, pois há uma tendência de maior formação de matriz austenítica para altas temperaturas.

A Tabela 4.5 mostra um resumo das fases presentes apenas na matriz de cada fita tratadas termicamente. Nesta tabela há os resultados qualitativos obtidos a partir dos padrões de DRX, indicando apenas as fases detectadas em cada tratamento térmico. Também são mostrados na Tabela 4.5, os resultados quantitativos normalizados das concentrações de cada fase apenas para a matriz, obtidos para as mesmas temperaturas de tratamento térmico nas simulações realizadas por Thermo-Calc® (diagramas apresentados na 1ª Parte- Seção 4.1.1).

Observa-se que houve uma previsão bastante satisfatória para as composições com menor concentração de boro, ligas abaixo de 2,5%B. Os resultados qualitativos experimentais com os quantitativos simulados são bastante pertinentes. No entanto, para as ligas com concentrações de boro maior que 2,5%, aparecem algumas contradições, principalmente na temperatura de tratamento térmico a 900°C. Tal contradição advém do fato do software utilizar a concentração do boreto Cr_2B , ao invés do real boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$, dessa forma há mais cromo no boreto e menos cromo na matriz que deveria, e isso é mais notável para as ligas com maiores concentrações de boretos.

É possível observar que para as ligas contendo 2,5%B, 3,5%B e 4,5%B, a 600°C, a simulação forneceu além da estrutura ferrítica, a estrutura austenítica que não foi detectada nos padrões de DRX, porém, nota-se que a simulação forneceu maiores concentrações para a estrutura ferrita, indicando um erro previsto devido a menor concentração de cromo na matriz, como discutido acima.

Tabela 4.5 – Comparação entre as fases qualitativas obtidas pelos padrões de DRX e quantitativas obtidas pela simulação no Thermo-Calc®. Considerando apenas as fases da matriz.

Liga	Tratamento a 600°C ou *700°C			Tratamento a 900°C		
	Padrões DRX (qualitativo)	Thermo-Calc®		Padrões DRX (qualitativo)	Thermo-Calc®	
		Austenita	Ferrita		Austenita	Ferrita
0,5%B	Austenita + Ferrita	92	8	Austenita	100	0
1,0%B	Austenita + Ferrita	91	9	Austenita	100	0
1,5%B	Austenita + Ferrita	61	39	Austenita	100	0
2,5%B	Ferrita	37	63	Austenita	100	0
3,5%B	Ferrita	18	82	Austenita + Ferrita	100	0
4,5%B	Ferrita	4	96	Austenita + Ferrita	100	0
5,5%B	Ferrita	0	100	Ferrita	100	0

*Para as ligas contendo 0,5%B e 1,0%B.

Porém, nota-se uma incompatibilidade de resultados para as ligas contendo 3,5%B, 4,5%B e 5,5%B tratadas a 900°C, principalmente para a liga contendo 5,5%B, os resultados da simulação foram opostos ao observado no padrão de DRX. Provavelmente nessas ligas, a junção de menor quantidade de cromo na matriz na simulação, unida ao efeito da transformação de fases a altas temperaturas, guiou o software a fornecer somente a estrutura austenítica, no entanto, é possível que mesmo a altas temperaturas a quantidade de cromo na matriz ainda seja suficiente para manter uma estrutura ferrítica.

Com o intuito de prever corretamente as fases da matriz nas ligas contendo 3,5%B, 4,5%B e 5,5%B em tratamentos a 900°C, realizou-se uma

simulação no Thermo-Calc®, só com os elementos prováveis que permaneceram na matriz retirando os elementos utilizados nos boretos.

Algumas condições foram assumidas para facilitar os cálculos, pois a realização do cálculo exato, só poderia ser realizada com a obtenção de dados experimentais das concentrações dos elementos na matriz, eliminando a presença dos boretos, o que pode ser uma tarefa difícil de se realizar.

As condições para a simulação foram:

Assume-se que os boretos formados foram os boretos de cromo e ferro $(Cr,Fe)_2B$ e o boreto de molibdênio (MoB_3), como indicado nos padrões de DRX. Assume-se para o boreto $(Cr,Fe)_2B$ que a proporção de cromo e ferro é de $Fe_{1,2}Cr_{0,8}B$ (baseado em valor aproximado de resultados obtidos pela análise EDS do boreto $(Cr,Fe)_2B$ em artigo publicado contendo similar composição da liga [33]). Elimina-se a concentração dos elementos utilizados para formação dos boretos e assume-se que o restante permaneceu na matriz.

Assume-se também que o elemento boro é utilizado totalmente para a formação dos boretos, não permanecendo solubilizado na matriz (solubilidade do boro em aço $< 0,008\%p$ [74]) e que a quantidade de cada boreto formada foi obtida pela média ponderada entre as concentrações dos elementos Fe, Cr e Mo, para a formação dos respectivos boretos.

A Tabela 4.6 mostra os resultados dos cálculos realizados para obtenção das concentrações dos elementos prováveis que permaneceram na matriz retirando a concentração dos elementos utilizados nos boretos, conforme as condições descritas.

Tabela 4.6 – Concentração dos elementos que permanecem na matriz, segundo os critérios adotados.

Liga	Tratamento a 900°C							
	Porcentagem atômica				Porcentagem em peso			
	Fe	Cr	Ni	Mo	Fe	Cr	Ni	Mo
Fe-26Cr-4Ni-3,5B	36,4	12,0	3,3	1,7	67,5	20,7	6,5	5,3
Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B	30,4	8,2	2,0	1,6	71,0	17,8	4,9	6,3
Fe-26Cr-1Ni-5,5B	24,8	4,6	0,8	1,5	76,4	13,2	2,5	7,9

A partir desses valores, foram simulados no Thermo-Calc®, os diagramas de quantidade de fases por temperatura. Os diagramas são apresentados na Figura 4.45, com a indicação da quantidade de cada fase presente na matriz na temperatura de 900°C. A Tabela 4.7 mostra o comparativo experimental com a nova simulação realizada para as ligas consideradas. Nota-se que a simulação, considerando somente a concentração dos elementos que permanecem na matriz, forneceu resultados satisfatórios para as ligas que apresentaram incompatibilidade de resultados anteriormente. Deste modo, para as ligas com elevada concentração de boretos e a tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, a simulação realizada nessas condições se demonstrou a mais correta. Para as outras condições de concentração de boretos e temperaturas, os resultados da simulação realizada na seção 4.1.1 (1ª Parte) não demonstrou um desvio significativo das fases presentes na matriz.

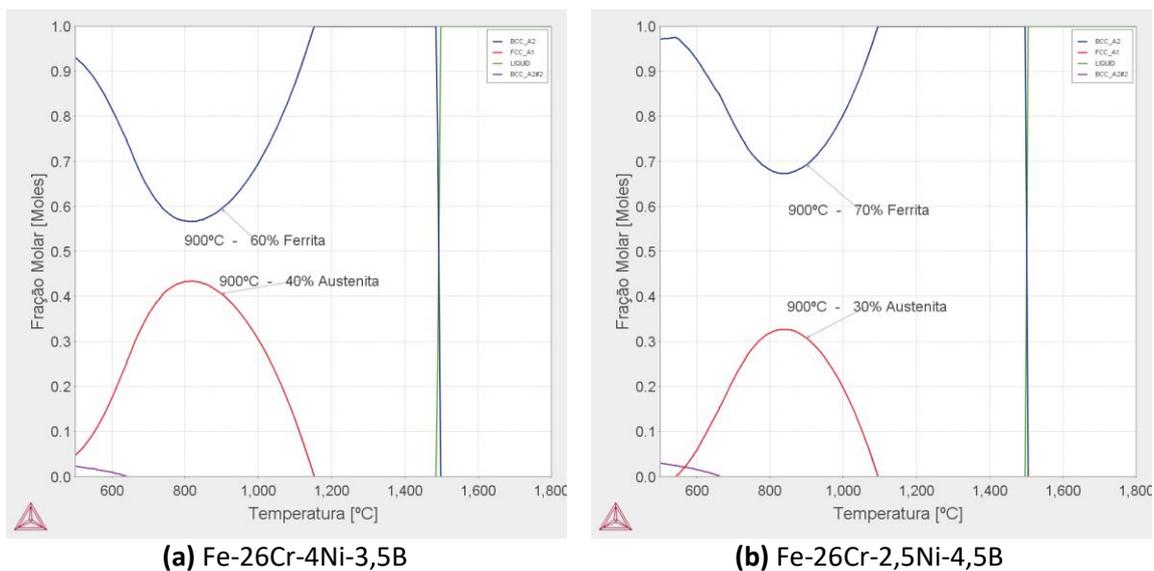
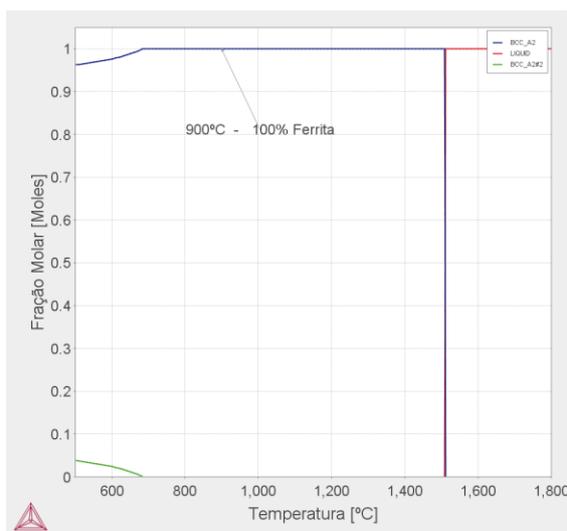


Figura 4.45 – Continua*



(c) Fe -26Cr-1Ni-5,5B

Figura 4.45 - Diagrama de fração de fases da matriz em equilíbrio em função da temperatura para os sistemas (a) Fe-26Cr-4Ni-3,5B, (b) Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B e (c) Fe-26Cr-1Ni-5,5B.

Tabela 4.7 - Comparação entre as fases qualitativas obtidas pelos padrões de DRX e quantitativas obtidas pela alternativa simulação no Thermo-Calc®, considerando apenas as fases da matriz.

Liga	Tratamento a 900°C		
	Padrões DRX (qualitativo)	Thermo-Calc®	
		Austenita	Ferrita
3,5%B	Austenita + Ferrita	40	60
4,5%B	Austenita + Ferrita	30	70
5,5%B	Ferrita	0	100

Assim, as alterações das fases e estruturas presentes na matriz são altamente dependentes da mudança composicional dos boretos e conseqüentemente da mudança composicional da matriz durante a realização dos diferentes tratamentos térmicos, e quanto maior a quantidade de boretos, maior será as mudanças estruturais percebidas.

Em resumo, para as fitas tratadas a 600°C há bastante cromo e molibdênio na matriz, devido à baixa concentração desses elementos nos boretos nesta temperatura, os mesmos sendo elementos alfacênicos, deslocam o equilíbrio na direção da formação de uma matriz ferrítica. Ao tratar as fitas a 900°C, além da maior estabilidade da austenita a altas temperaturas,

o cromo e o molibdênio substituem o ferro na estrutura do boreto, diminuindo os elementos alfacênicos na matriz, deslocando o equilíbrio ainda mais para formação de uma matriz austenítica. Para as liga que continham grande quantidade de boreto, mesmo a altas temperaturas e diminuição dos elementos alfacênicos na matriz, ainda assim, a reduzida concentração dos elementos gamagênicos, fez com que a matriz mantivesse uma estrutura basicamente ferrítica.

4.2.5 Análise eletroquímica das fitas tratadas termicamente

Foram avaliadas as propriedades eletroquímicas pela análise das curvas de polarização em eletrólito neutro com 35g/L de NaCl de todas as amostras tratadas termicamente a fim de determinar a influência da evolução estrutural das ligas nas propriedades de resistência à corrosão.

A Figura 4.46 mostra as curvas de polarização referente à liga Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B nas condições da fita super-resfriada por *melt-spinning* (curva em azul), para a fita tratada a 700°C (curva em vermelho) e para a fita tratada a 900°C (curva em verde). Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.8. É importante lembrar que as fitas nas três condições são cristalinas e possuem a mesma fração de boretos, a evolução estrutural segue o sentido de diminuição de cromo da matriz e aumento de cromo nos boretos.

Observa-se que o potencial de transpassivação nas três condições foi pouco afetado e estão próximos ao potencial de evolução de oxigênio. As taxas de corrosão nas três condições também foram pouco afetadas, estando na ordem de 10^{-3} mm/ano. Observa-se na liga tratada a 700°C um leve aumento do potencial de transpassivação, provavelmente devido a um melhor balanceamento do cromo na matriz e nos boretos e uma leve melhora no potencial de corrosão, provavelmente devido ao surgimento da fase austenita e aumento de cromo no boreto. Já para a amostra tratada a 900°C a proteção da camada de passivação foi afetada surgindo o fenômeno de pseudopassivação, que ocorre quando a densidade de corrente de passivação alcança a ordem de 10^{-5} A, fornecendo uma taxa de corrosão da ordem de 10^{-1} mm/ano, desta

forma, o filme passivo não fornece uma proteção adequada ao material, isto deve ter ocorrido devido à elevada perda de cromo da matriz, enfraquecendo o fenômeno de passivação.

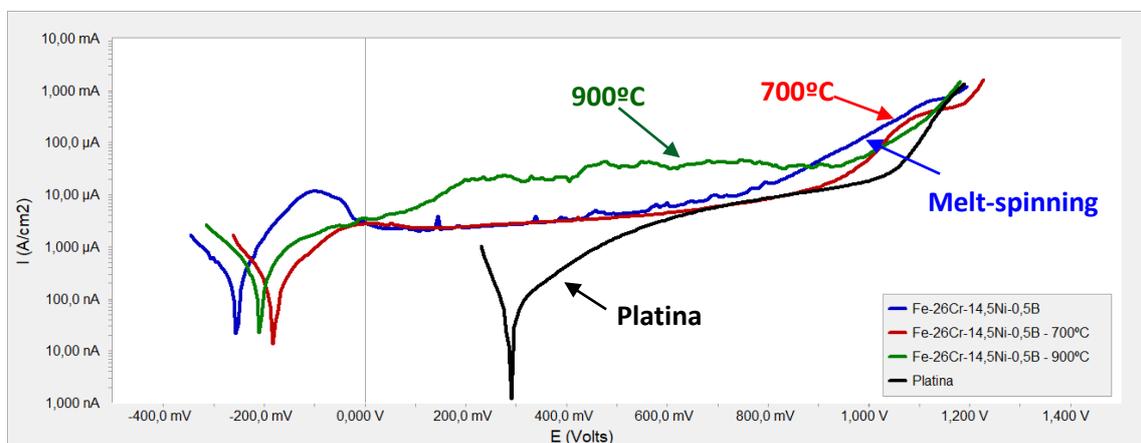


Figura 4.46 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 700°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.8 – Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.46.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B						
Super-resfriada	-254	242	2,8E-03	-36	754	11,7
Tratada à 700°C	-181	138	1,6E-03	-	952	-
Tratada à 900°C	-208	310	3,6E-03	-	-	-
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

A Figura 4.47 mostra as curvas de polarização referente à liga Fe-26Cr-11,5Ni-1B nas condições da fita super-resfriada por *melt-spinning* (curva em azul), para a fita tratada a 700°C (curva em vermelho) e para a fita tratada a 900°C (curva em verde). Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.9. É importante lembrar que a fita na condição super-resfriada é semi-cristalina e nas outras duas condições são cristalinas. A fração de boretos é a mesma para as amostras submetidas ao tratamento térmico e menor para a amostra super-resfriada.

Observa-se que as taxas de corrosão nas três condições foram pouco afetadas, estando na ordem de 10^{-3} mm/ano. Em comparação à amostra super-resfriada, há uma piora significativa na região de passivação para as duas amostras submetidas ao tratamento térmico. Na amostra tratada a 700°C , observa-se certa instabilidade na formação e dissolução do óxido formador do filme passivo, já para a amostra tratada a 900°C a ineficiência de proteção do filme passivo foi mais pronunciada com densidade de corrente de passivação muito elevada. A perda da proteção na região de passivação deve-se à presença significativa de boretos na estrutura das amostras tratadas termicamente, além da redução significativa de cromo da matriz, principalmente para a amostra tratada a 900°C . Observa-se novamente que houve uma leve melhora no potencial de corrosão, provavelmente devido ao surgimento da fase austenítica nas amostras e aumento de cromo no boreto, porém, o aumento demasiado do cromo no boreto e perda de cromo na matriz foi seguido por uma leve diminuição do potencial de corrosão da amostra tratada a 900°C em relação à tratada a 700°C .

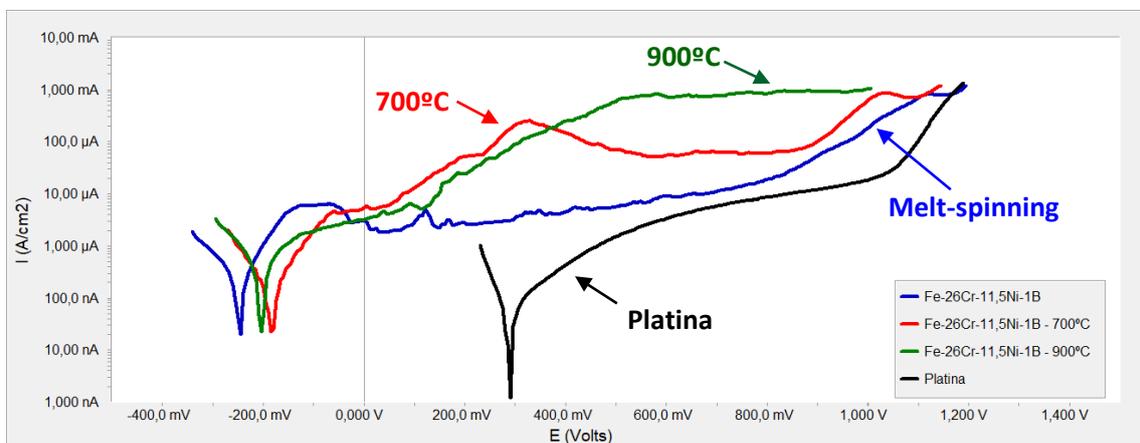


Figura 4.47 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 700°C e tratada a 900°C , referente à liga Fe-26Cr-11,5Ni-1B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.9 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.47.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
Fe-26Cr-11,5Ni-1B						
Super-resfriada	-244	220	2,5E-03	-14	806	6,6
Tratada à 700°C	-185	159	1,8E-03	-	-	-
Tratada à 900°C	-205	400	4,6E-03	-	-	-
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

As curvas de polarização para a liga Fe-26Cr-9Ni-1,5B são mostradas na Figura 4.48, para as três diferentes condições, fita super-resfriada por *melt-spinning* (curva em azul), para a fita tratada a 600°C (curva em vermelho) e para a fita tratada a 900°C (curva em verde). Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.10. Destaca-se que a fita na condição super-resfriada é semi-cristalina e possui menor fração de boretos comparado as amostras submetidas ao tratamento térmico que são cristalinas.

Observa-se que as taxas de corrosão nas três condições foram pouco afetadas, estando na ordem de 10^{-3} mm/ano. Em relação à amostra super-resfriada, há uma piora significativa na região de passivação para as duas amostras submetidas ao tratamento térmico, observa-se que a região de passivação foi drasticamente reduzida, devido a perda da fração amorfa e aumento da fração de boretos na liga, porém, nas duas condições de tratamento térmico, as regiões e correntes de passivação são similares, indicando que o balanço entre a perda de cromo na matriz e o ganho de cromo nos boretos forneceram proteções e estabilidades semelhantes do filme passivo à liga.

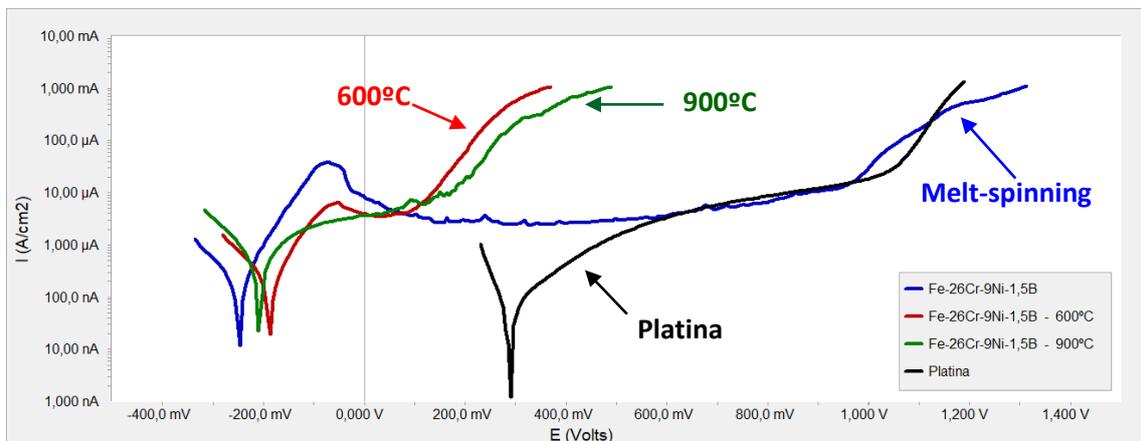


Figura 4.48 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-9Ni-1,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.10 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.48.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
Fe-26Cr-9Ni-1,5B						
Super-resfriada	-246	190	2,2E-03	-1	959	38,7
Tratada à 600°C	-187	175	2,0E-03	-25,5	94	6,5
Tratada à 900°C	-205,	438	5,0E-03	-	-	-
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

A Figura 4.49 mostra as curvas de polarização para a liga Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B, em três diferentes condições, para a fita super-resfriada por *melt-spinning* (curva em azul), para a fita tratada a 600°C (curva em vermelho) e para a fita tratada a 900°C (curva em verde). Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.11. Destaca-se que a fita na condição super-resfriada é praticamente amorfa e nas outras duas condições é cristalina.

A elevada presença de boretos e a perda da estrutura amorfa nas fitas tratadas termicamente fizeram com que a liga perdesse completamente a região de passivação e a capacidade de formação do filme passivo. Para a amostra tratada a 600°C, observa-se uma melhora da taxa de corrosão em relação à fita super-resfriada e uma melhora do potencial de corrosão, devido

ao surgimento de uma matriz menos reativa ao meio em comparação à estrutura amorfa com reduzido teor de níquel. Foi observada na seção 4.1.3 (1ª Parte) que as ligas amorfas com baixo teor de níquel possuem uma maior reatividade ao eletrólito. Para a amostra tratada a 900°C, o aumento demasiado do cromo no boreto e conseqüentemente da perda de cromo na matriz foi seguida por uma leve diminuição do potencial de corrosão e aumento da taxa de corrosão.

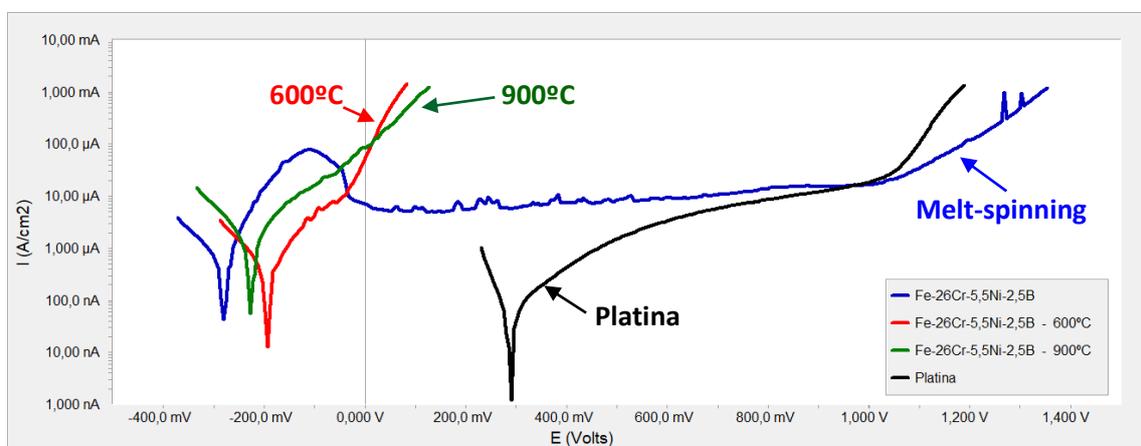


Figura 4.49 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.11 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.49.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B						
Super-resfriada	-280	504	5,8E-03	-31	1049	79,2
Tratada à 600°C	-193	300	3,5E-03	-	-	-
Tratada à 900°C	-227	750	8,7E-03	-	-	-
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

As curvas de polarização para a liga de composição Fe-26Cr-4Ni-3,5B são mostradas na Figura 4.50, as curvas de polarização em três condições são apresentadas: fita super-resfriada por *melt-spinning* (curva em azul), fita tratada a 600°C (curva em vermelho) e fita tratada a 900°C (curva em verde). Os

principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.12. É importante lembrar que a fita na condição super-resfriada possui estrutura amorfa e nas outras duas condições a estrutura é cristalina.

Novamente a elevada presença de boretos e a perda da estrutura amorfa nas fitas tratadas termicamente fizeram com que a liga perdesse completamente a região de passivação e a capacidade de formação do filme passivo. Para a amostra tratada a 600°C, observa-se uma melhora da taxa de corrosão em relação à fita super-resfriada e uma melhora do potencial de corrosão, devido ao surgimento, na condição de equilíbrio, de uma matriz menos reativa ao meio em relação à matriz amorfa com reduzido teor de níquel, porém, na amostra tratada a 900°C, a transferência demasiada do cromo da matriz para o boreto diminuiu levemente o potencial de corrosão da liga.

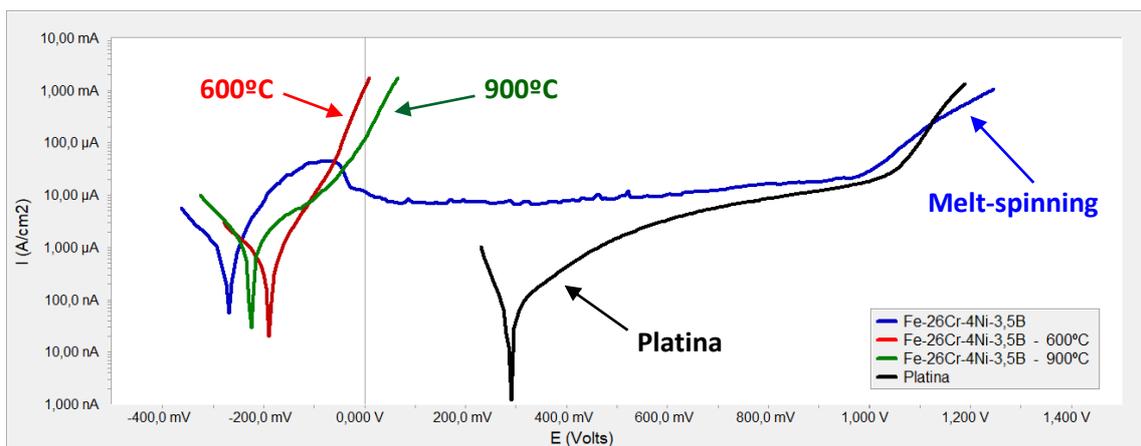


Figura 4.50 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-4Ni-3,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.12 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.50.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
Fe-26Cr-4Ni-3,5B						
Super-resfriada	-271	581	6,7E-03	-28	1005	45,7
Tratada à 600°C	-189	307	3,5E-03	-	-	-
Tratada à 900°C	-226	561	6,5E-03	-	-	-
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

A Figura 4.51, mostra as curvas de polarização para a liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B em três diferentes condições, para a fita super-resfriada por *melt-spinning* (curva em azul), para a fita tratada a 600°C (curva em vermelho) e para a fita tratada a 900°C (curva em verde). Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.13. Novamente, destaca-se que a fita na condição super-resfriada possui estrutura amorfa e nas outras duas condições a estrutura é cristalina.

As fitas tratadas termicamente não apresentaram a região de passivação devido à elevada presença de boreto e a perda da estrutura amorfa. Para a amostra tratada a 600°C, observa-se pela primeira vez uma piora relativa do potencial de corrosão em relação à fita super-resfriada, provavelmente devido a grande quantidade de boreto formada unida ao fato de baixa formação da fase austenita, porém, observa-se uma manutenção da taxa de corrosão. A amostra tratada a 900°C seguiu na mesma linha de piora do potencial de corrosão em relação à amostra tratada a 600°C, no entanto, houve um aumento da taxa de corrosão, devido ao fato que uma grande quantidade de cromo se deslocará da matriz para a estrutura dos boretos presentes.

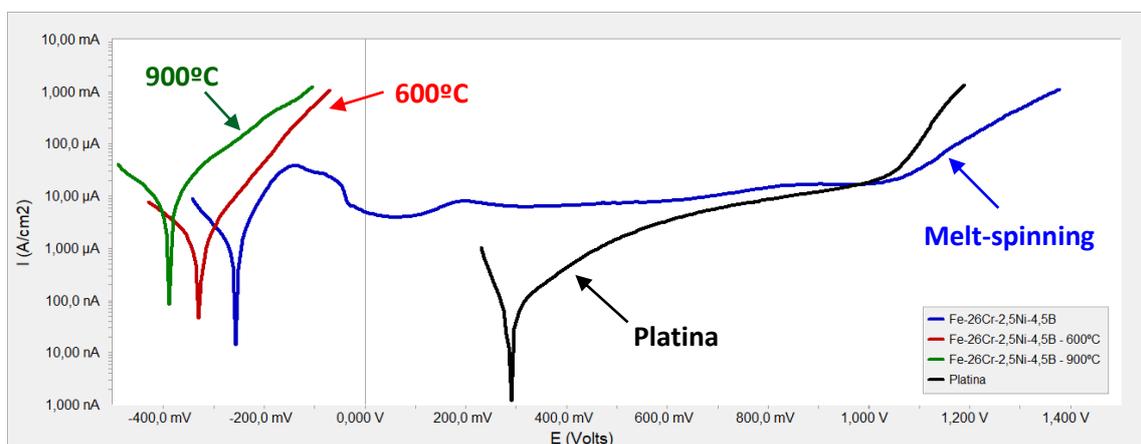


Figura 4.51 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.13 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.51.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B						
Super-resfriada	-257	954	1,1E-02	-32	1048	38,6
Tratada à 600°C	-329	1043	1,2E-02	-	-	-
Tratada à 900°C	-389	3520	4,0E-02	-	-	-
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

Para a última composição em análise, liga Fe-26Cr-1Ni-5,5B, a Figura 4.52 mostra as curvas de polarização para as três diferentes condições: fita super-resfriada por *melt-spinning* (curva em azul), fita tratada a 600°C (curva em vermelho) e fita tratada a 900°C (curva em verde). Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.14. A fita na condição super-resfriada possui estrutura amorfa e nas outras duas condições a estrutura é cristalina.

Não se observa região de passivação nas fitas tratadas termicamente devido à elevada presença de boretos e perda da estrutura amorfa. Para a amostra tratada a 600°C, observa-se novamente uma piora relativa do potencial de corrosão em relação à fita super-resfriada, provavelmente devido a grande quantidade de boreto formada unida ao fato da ausência da fase austenita, e a mesma manutenção da taxa de corrosão. A amostra tratada a 900°C seguiu na mesma linha de piora do potencial de corrosão em relação à amostra tratada a 600°C.

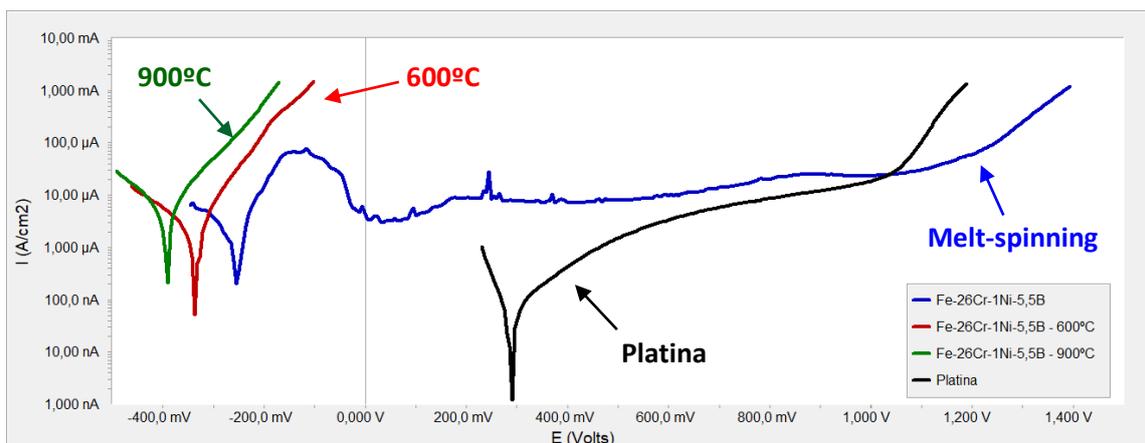


Figura 4.52 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga Fe-26Cr-1Ni-5,5B; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.14 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.52.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
Fe-26Cr-1Ni-5,5B						
Super-resfriada	-258	1205	1,4E-02	-30	1079	77,2
Tratada à 600°C	-337	1180	1,3E-02	-	-	-
Tratada à 900°C	-392	3018	3,5E-02	-	-	-
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

Para melhor visualização da tendência observada dos tratamentos térmicos das amostras de fitas, são mostradas nas Figuras 4.53 e 4.54 as curvas de polarização de todas as composições separadas pelas duas temperaturas de tratamento térmico. Os principais dados das curvas de polarização também foram colocados nas Tabelas 4.15 e 4.16.

Comparando as duas figuras observa-se o mesmo padrão de comportamento das propriedades de resistência à corrosão, no qual, quanto maior a quantidade de boreto presentes nas ligas pior foram as propriedades apresentadas e que para uma mesma composição a diferença da temperatura do tratamento térmico não é tão significativa.

Porém, como visto anteriormente, a melhor condição em relação as propriedades de resistência a corrosão é levemente inclinada para a liga tratada a temperatura mais baixa com boretos de ferro e maior concentração de cromo e molibdênio na matriz.

Nota-se também pela análise comparativa das Figuras 4.53 e 4.54, a piora significativa das ligas contendo Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B e Fe-26Cr-1Ni-5,5B em relação ao potencial de corrosão e taxa de corrosão, isto ocorreu pois além da grande quantidade de boretos presentes nessas ligas, a matriz apresenta baixa quantidade de cromo e molibdênio e baixa fração da fase austenita, prejudicando de maneira drástica as propriedades de resistência à corrosão, gerando uma liga menos nobre e de elevada dissolução do material.

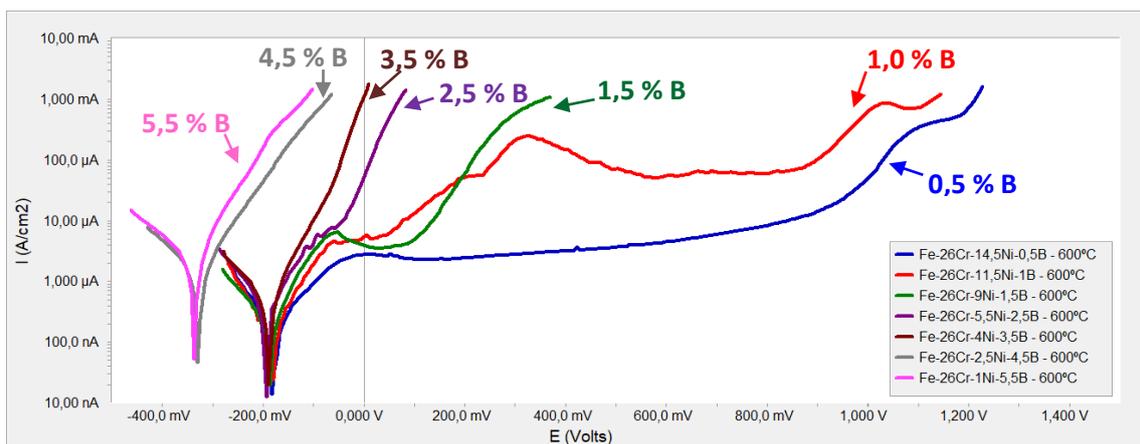


Figura 4.53 - Curvas de polarização das amostras de fitas tratadas à 600°C. *(700°C para as ligas contendo 0,5%B e 1,0%B). Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

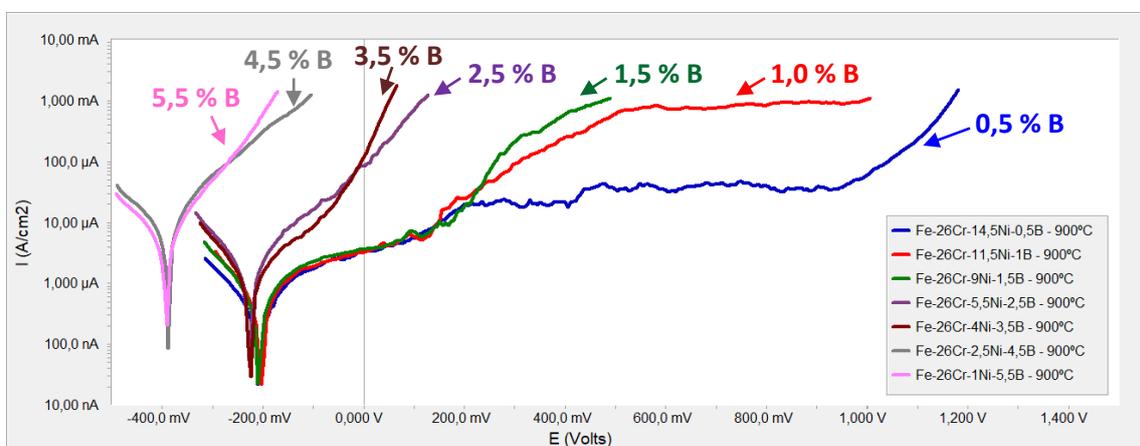


Figura 4.54 - Curvas de polarização das amostras de fitas tratadas a 900°C. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.15 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.53.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{trans} [mV]
Tratadas à 600°C				
*Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B	-181	138	1,6E-03	952
*Fe-26Cr-11,5Ni-1B	-185	159	1,8E-03	-
Fe-26Cr-9Ni-1,5B	-187	175	2,0E-03	94
Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B	-193	300	3,5E-03	-
Fe-26Cr-4Ni-3,5B	-189	307	3,5E-03	-
Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B	-329	1043	1,2E-02	-
Fe-26Cr-1Ni-5,5B	-337	1180	1,3E-02	-

*Tratamento à 700°C para as ligas contendo 0,5%B e 1,0%B.

Tabela 4.16 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.54.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{trans} [mV]
Tratadas à 900°C				
Fe-26Cr-14,5Ni-0,5B	-208	310	3,6E-03	-
Fe-26Cr-11,5Ni-1B	-205	400	4,6E-03	-
Fe-26Cr-9Ni-1,5B	-205	438	5,0E-03	-
Fe-26Cr-5,5Ni-2,5B	-227	750	8,7E-03	-
Fe-26Cr-4Ni-3,5B	-226	561	6,5E-03	-
Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B	-389	3520	4,0E-02	-
Fe-26Cr-1Ni-5,5B	-392	3018	3,5E-02	-

4.3 3ª parte: Comportamento de resistência à corrosão pela: Variação de Cromo em ligas amorfas e pela variação da porcentagem de cristalização.

4.3.1 Variação de cromo em ligas amorfas

Nos resultados das etapas anteriores foi verificada a importância para as propriedades de resistência à corrosão: a presença de estrutura amorfa, a quantidade dos boretos nas ligas, bem como da estrutura da matriz e dos boretos.

Nesta etapa serão avaliadas as influências da porcentagem de cromo em ligas amorfas e da porcentagem de fase amorfa para as propriedades de resistência à corrosão.

Para verificarmos a variação segundo a quantidade de cromo nas ligas amorfas, foram elaboradas novas composições do sistema Fe-Cr-Ni-B. Utilizando os conhecimentos adquiridos das etapas anteriores foram elaborados composições amorfizáveis, seguindo a relação aproximada de 3 Ferro : 1 Boro atômico, mantendo a concentração de boro de 4,5%B em peso e variando-se a porcentagem em peso de cromo (0%Cr, 6%Cr, 11%Cr, 17%Cr, 26%Cr e 33%Cr).

Dessa forma, com as concentrações pré-definidas dos elementos Fe, B e Cr, obteve-se conseqüentemente a concentração do elemento Ni que variou segundo a concentração de cromo de cada liga. As composições elaboradas estão listadas na Tabela 4.17:

Tabela 4.17 – Ligas elaboradas para estudo da variação de cromo em ligas amorfas.

Liga	Abreviada por:
Fe-25Ni-4,5B	FeNiB
Fe-6Cr-17Ni-4,5B	FeNiB+6%Cr
Fe-11Cr-12Ni-4,5B	FeNiB+11%Cr
Fe-17Cr-6Ni-4,5B	FeNiB+17%Cr
Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B	FeNiB+26%Cr
Fe-33Cr-1Ni-4,5B	FeNiB+33%Cr

Para tanto, foram utilizados elementos puros, os quais foram pesados estequiometricamente, sendo preparado pré-ligas em forno à arco, as pré-ligas foram processadas em equipamento *melt-spinning* para a obtenção das fitas super-resfriadas.

A Figura 4.55, mostra o padrão DRX de todas as fitas elaboradas por *melt-spinning*, com diferentes concentrações do elemento cromo. Todas as ligas amorfizaram, constatado pela banda de difração difusa típica de estruturas amorfas.

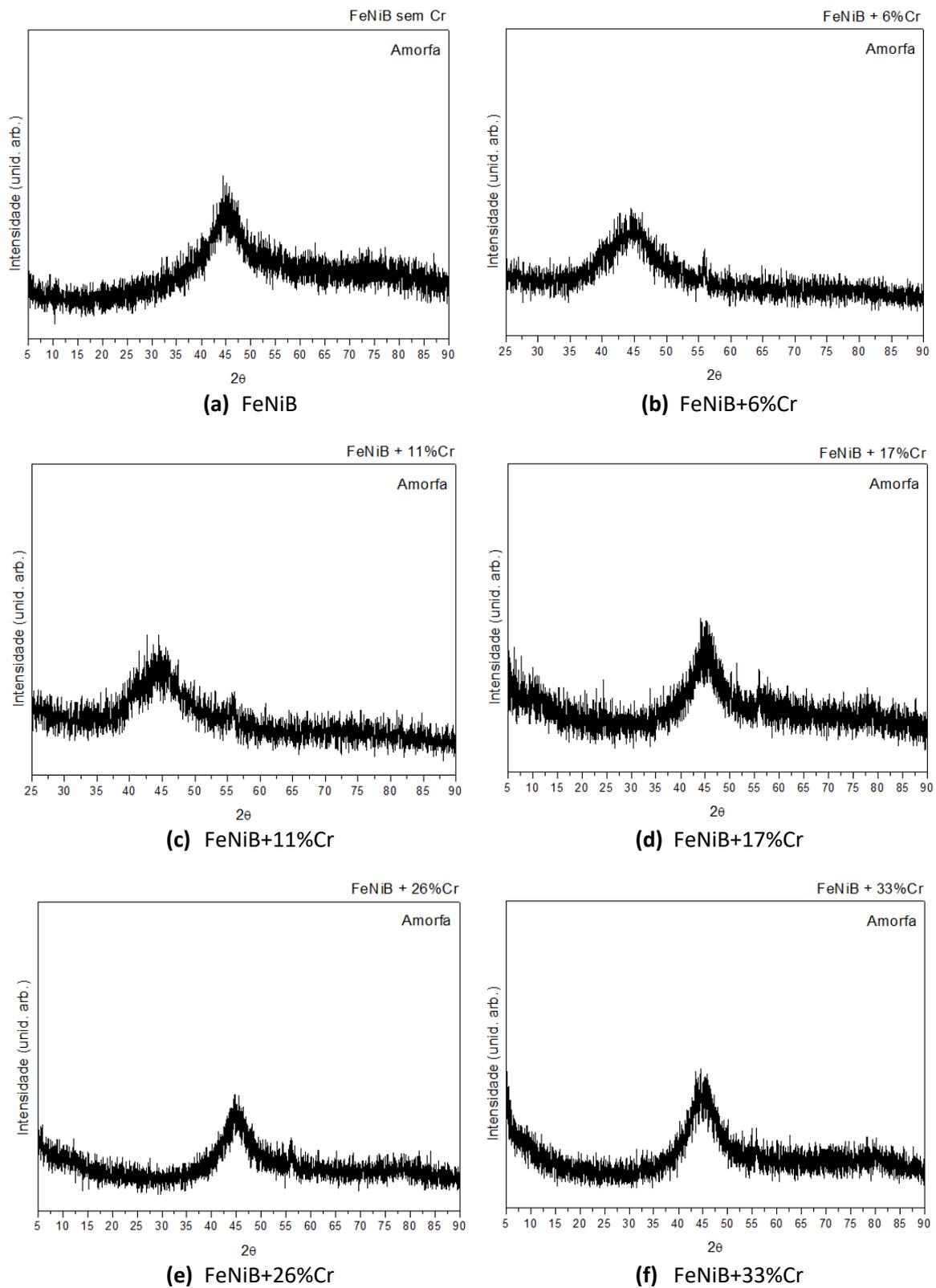


Figura 4.55 - Padrões de DRX de todas as fitas obtidas no melt-spinning, com diferentes concentrações de cromo.

Também foram obtidos os termogramas DSC destas mesmas composições, mostrado na Figura 4.56, em todos os termogramas foi possível observar o pico exotérmico da reação de cristalização e para algumas composições também foi possível identificar um segundo pico exotérmico a temperaturas próximas a 750°C relativo às transformações estruturais similares observadas na seção 4.2.1 (2ª Parte).

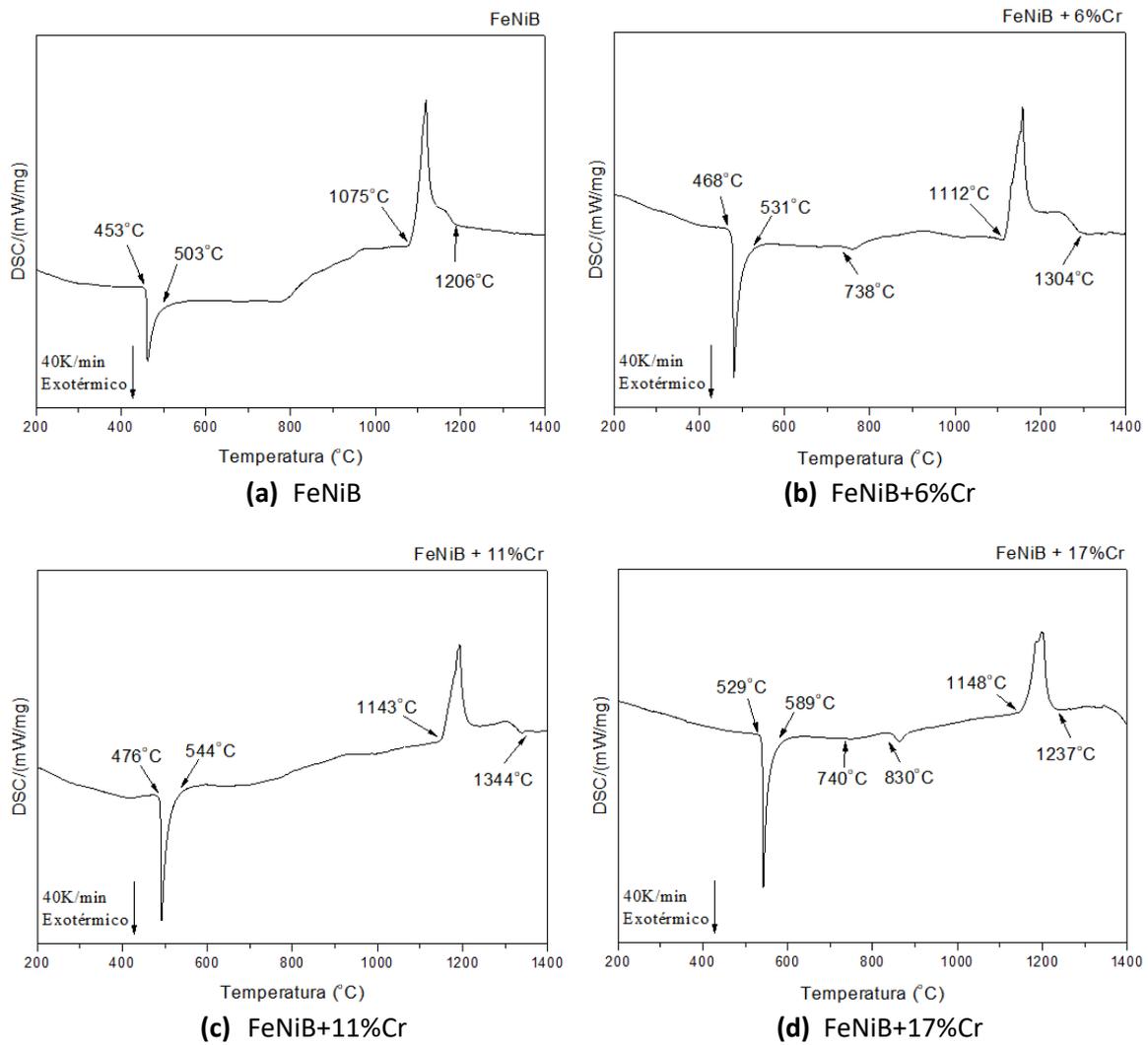


Figura 4.56 – Continua*

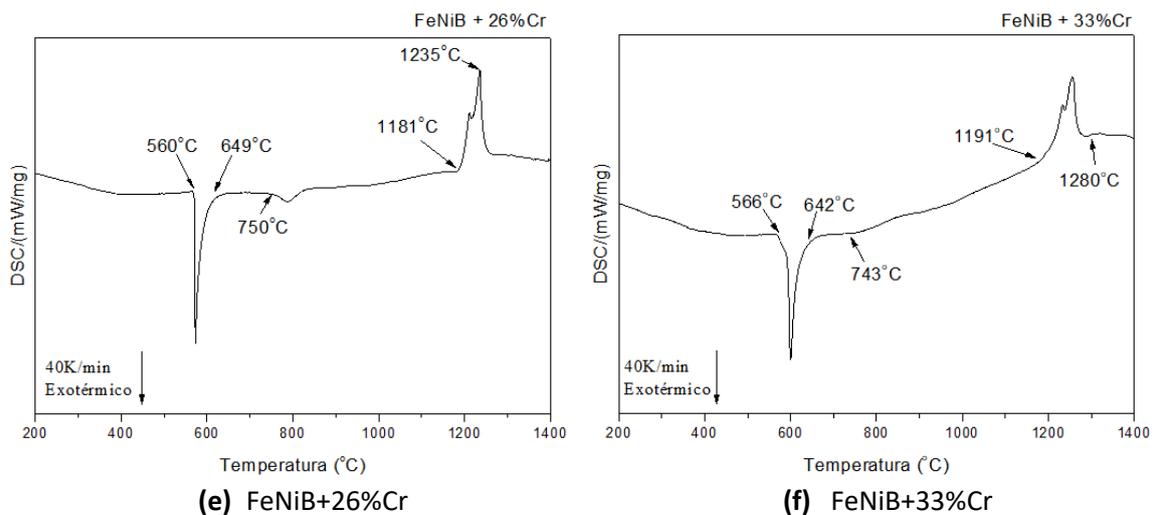


Figura 4.56 - Termogramas de DSC de todas as fitas obtidas no *melt-spinning*, com diferentes concentrações de cromo.

Para comprovação das transformações estruturais, foram realizados dois tratamentos térmicos em todas as ligas, um a 600°C e outro a 900°C. A seguir serão demonstrados apenas os resultados da liga contendo 33%Cr, sendo representativa do comportamento das demais ligas e também por questões de explanação de interessantes resultados futuros de corrosão realizados nessa liga. Após os tratamentos térmicos foram obtidos os padrões de DRX (Figura 4.57), sendo possível verificar o mesmo padrão de evolução estrutural dos boretos observado na seção 4.2.1 (2ªParte). A evolução estrutural se deu resumidamente por: Amorfo \rightarrow Fe₃B + matriz basicamente ferrítica \rightarrow (Cr,Fe)₂B + matriz ferrita e austenita.

Apesar das modificações das composições das ligas, a mesma sequencia de etapas de cristalização dos boretos ocorreu, apenas por manter-se a relação de 3 Ferro : 1 Boro atômica.

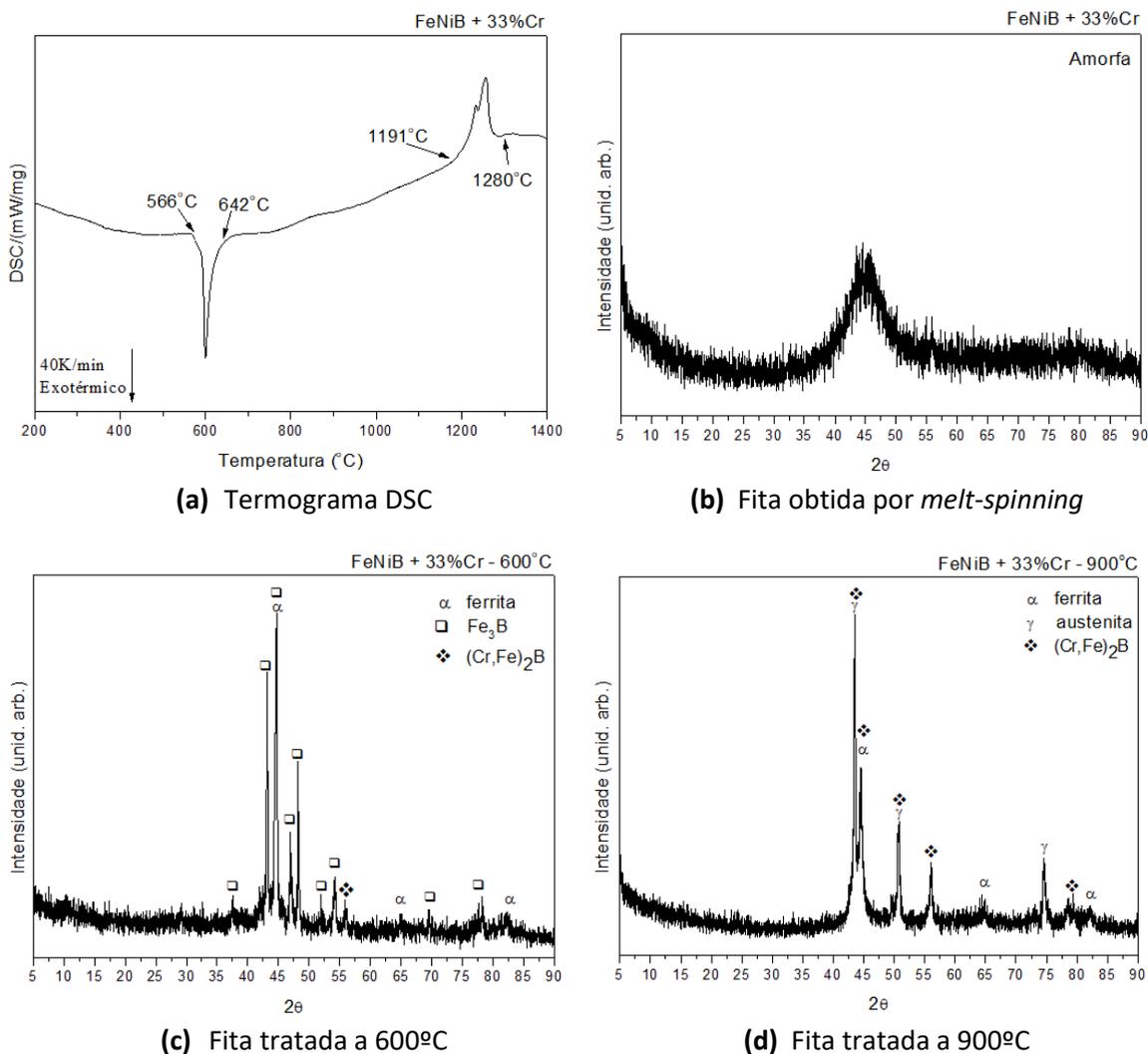


Figura 4.57 – Modificações estruturais da fita FeNiB+33%Cr. Fases presentes são indicadas nos respectivos padrões de DRX.

A resistência à corrosão das fitas com diferentes porcentagens de cromo foram avaliadas pelas curvas de polarização, Figura 4.58. Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.18. Os melhores resultados foram para as ligas com maiores porcentagens de cromo, obviamente, no entanto, a intenção era ver qual a porcentagem de cromo necessária em ligas amorfas para que houvesse a presença do patamar de passivação nas curvas de polarização em eletrólito neutro contendo 35g/L NaCl, o qual surgiu a partir da liga com 11%Cr, e a partir da liga contendo 17%Cr há uma estabilização de melhoria, acima de 17% de cromo não pode-se observar qualquer melhoria significativa da resistência à corrosão no meio

analisado. Dessa forma, obteve-se a porcentagem aproximada necessária de cromo para que a liga formasse um filme de passivação estável.

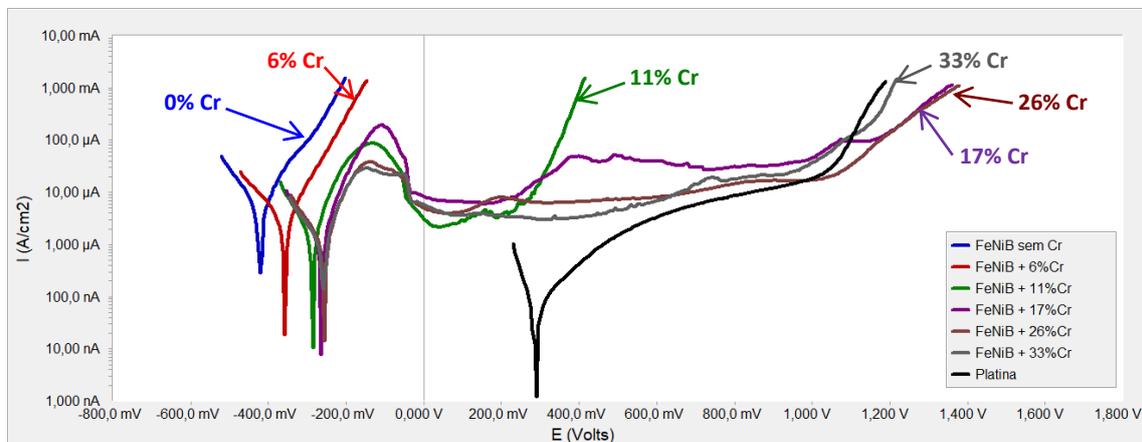


Figura 4.58 – Curvas de polarização de todas as fitas obtidas no *melt-spinning*, com diferentes concentrações de cromo da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.18 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.58.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
FeNiB	-422	3192	3,7E-02	-	-	-
FeNiB+6%Cr	-358	1811	2,1E-02	-	-	-
FeNiB+11%Cr	-286	998	1,1E-02	-36	279	88,0
FeNiB+17%Cr	-264	938	1,0E-02	-29	975	193,0
FeNiB+26%Cr	-257	954	1,1E-02	-32	1048	38,6
FeNiB+33%Cr	-259	775	9,0E-03	-32	962	28,9
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

Apenas como um resultado complementar, também realizou-se a análise eletroquímica nas amostras FeNiB+33%Cr tratadas termicamente, as curvas de polarização são mostradas na Figura 4.59. Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.19.

Apesar da elevada quantidade de boreto, praticamente a mesma da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, observa-se que as amostras tratadas termicamente obtiveram uma melhor resposta na tentativa de formação do filme passivo para

a camada de passivação. Tanto que na amostra tratada a 600°C, pode-se observar o fenômeno de pseudopassivação (passivação com elevadas taxas de densidade de corrente). Isto indica que apesar da alta transferência do cromo da matriz se transferir para o boreto, uma boa quantidade de cromo permaneceu na matriz, tal fato fez com que as ligas voltassem a apresentar a tendência de formação do filme passivo. Possivelmente, maiores concentrações de cromo, restabeleceriam completamente essa capacidade.

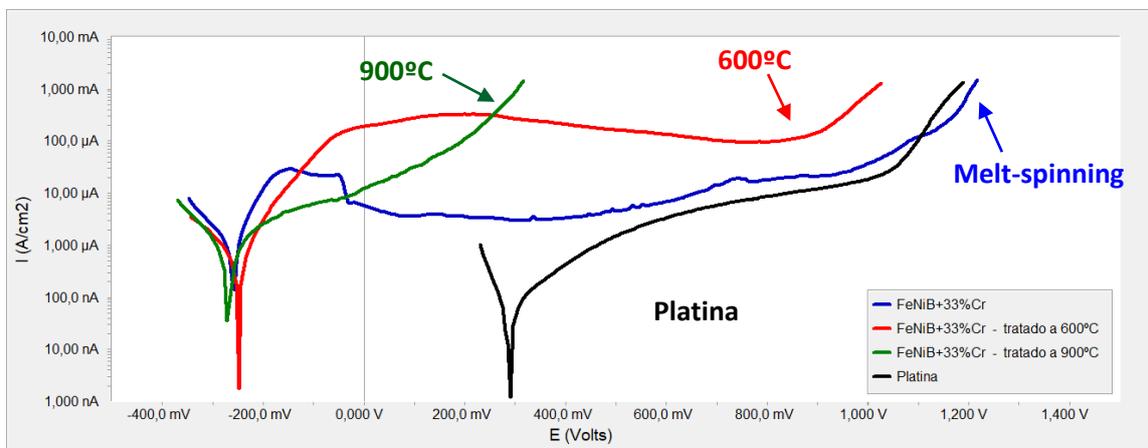


Figura 4.59 - Curvas de polarização das amostras de fitas: super-resfriada, tratada a 600°C e tratada a 900°C, referente à liga FeNiB+33%Cr; e curva de polarização da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

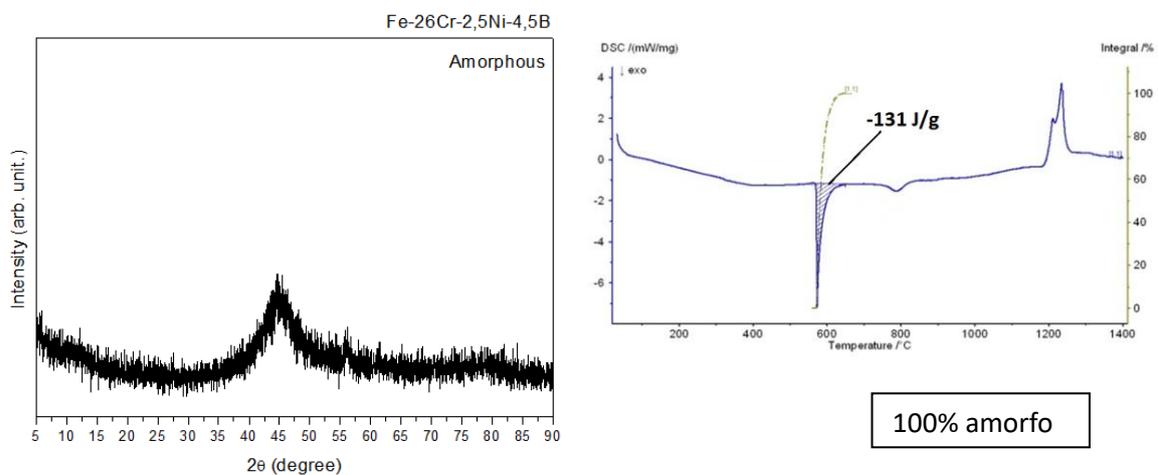
Tabela 4.19 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.59.

Liga	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
FeNiB+33%Cr						
Super-resfriada	-259	775	9,0E-03	-32	962	28,9
Tratada à 600°C	-249	397	4,6E-03	-	-	-
Tratada à 900°C	-272	583	6,7E-03	-	-	-
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

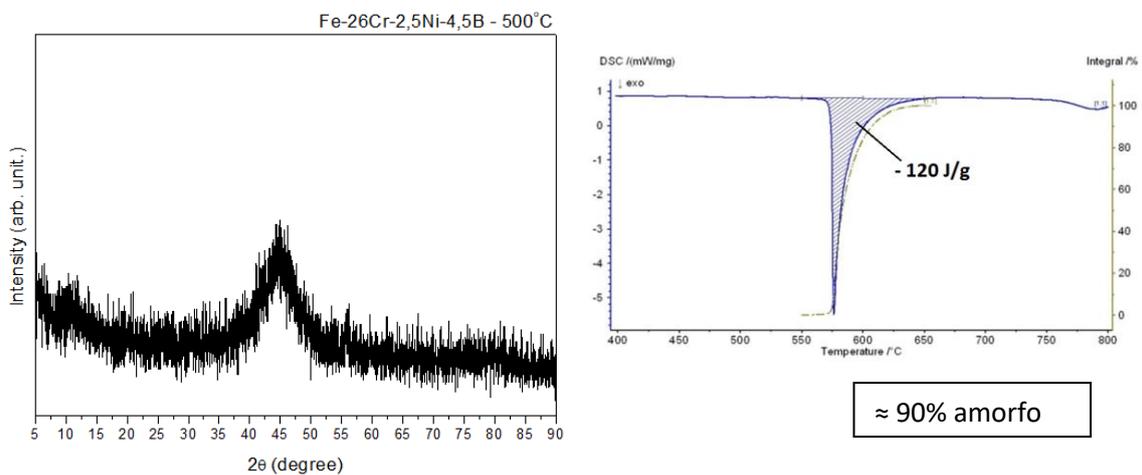
4.3.2 Variação da porcentagem de cristalização

Para a variação da porcentagem de cristalização, foi utilizada a liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B. Foram realizados diversos tratamentos térmicos em

diferentes temperaturas, obtendo fitas (90%amorfa), (70%amorfa), (50%amorfa) e (0%amorfa). Essas porcentagens foram obtidas através da relação de liberação de energia nos termogramas DSC de cada amostra com a fita 100% amorfa. Figura 4.60 mostra em cada temperatura de tratamento térmico o correspondente padrão DRX e termograma DSC com a respectiva quantidade de liberação de energia na reação de cristalização. Fitas tratadas a 600°C e 900°C não apresentaram reação de cristalização no termograma DSC.

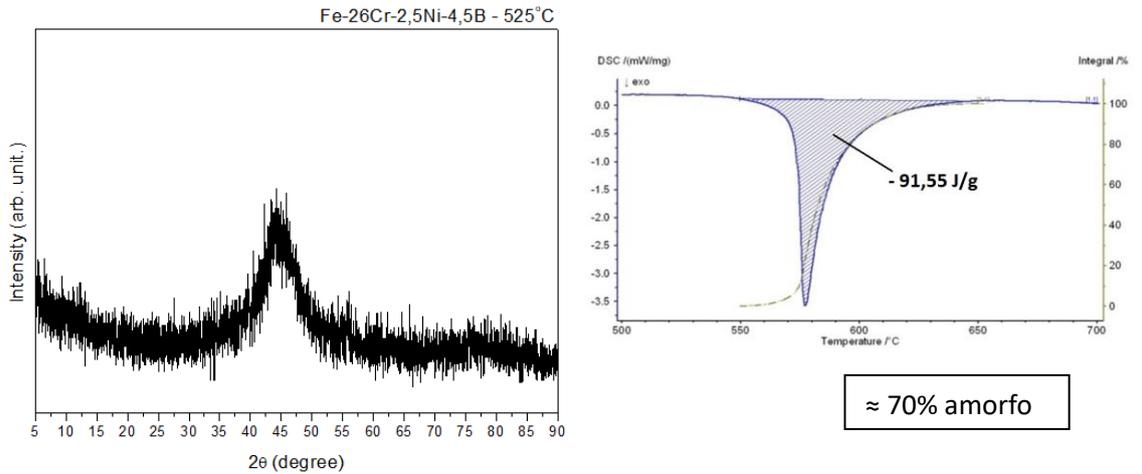


(a) Fita não tratada (100% amorfa).

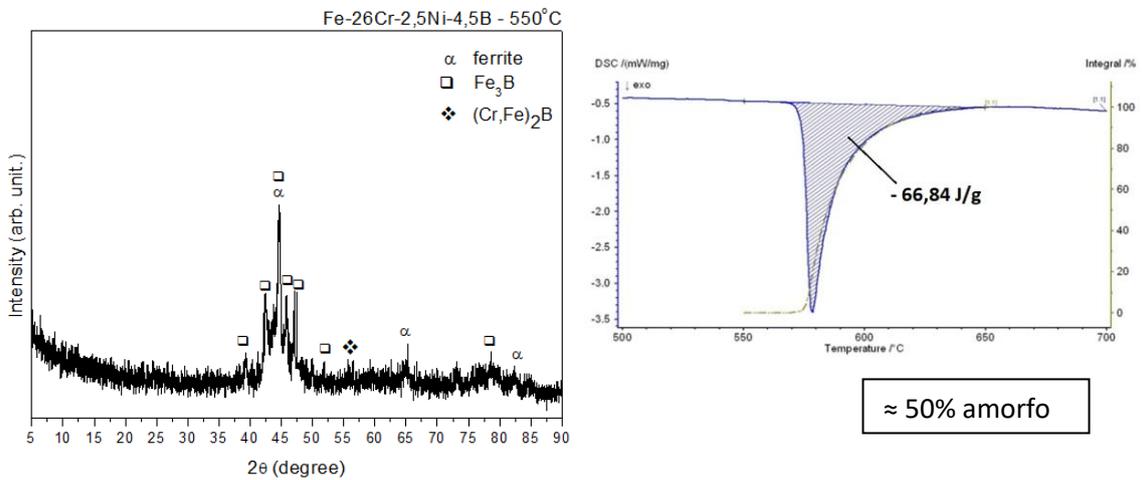


(b) Fita tratada a 500°C (90% amorfa).

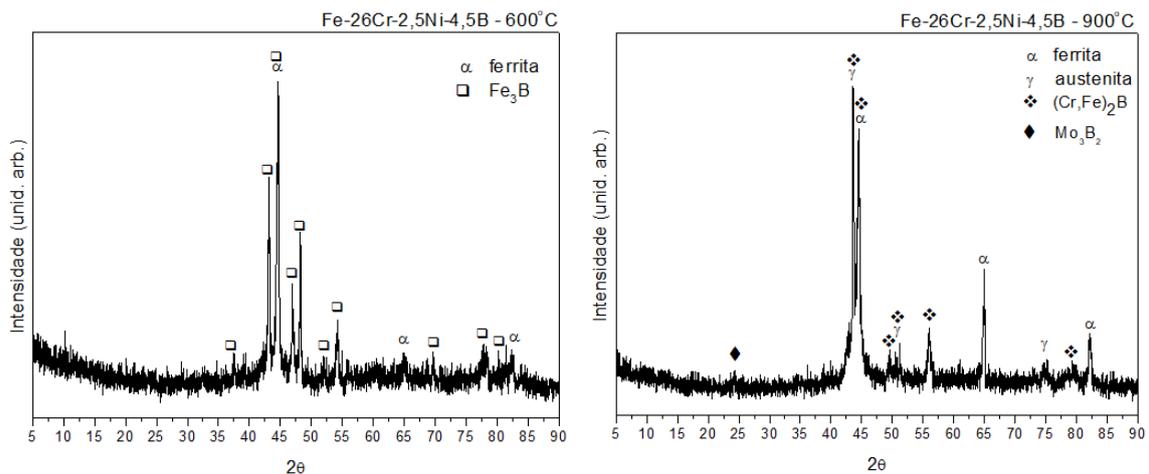
Figura 4.60 – Continua*



(c) Fita tratada a 525°C (70% amorfa).



(d) Fita tratada a 550°C (50% amorfa).



(e) Fita tratada a 600°C.

(f) Fita tratada a 900°C.

Figura 4.60 – Padrões de DRX e área do pico da reação de cristalização dos termogramas DSC para as fitas de composição Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B tratadas a diferentes temperaturas. Fitas tratadas a 600°C e 900°C não apresentaram reação de cristalização no termograma DSC.

A Figura 4.61 mostra as curvas de polarização para os diferentes graus de cristalização. Os principais dados obtidos das curvas de polarização estão listados na Tabela 4.20.

A resistência à corrosão para as amostras com diferentes porcentagens de cristalização, satisfatoriamente, demonstraram através das curvas de polarização que as ligas com até 70% de sua estrutura amorfa apresentam resultados similares à liga 100% amorfa em relação à região de passivação, mantiveram a estabilidade do filme passivo. Porém, para ligas com menores porcentagens há uma queda acentuada da capacidade de formação de filme de passivação.

Ainda mais interessante, foi observado que as ligas parcialmente amorfas foram as que apresentaram menor taxa de corrosão (destacadas em vermelho na Tabela 4.20). Uma pequena parcela de estrutura cristalina na fita 90% amorfa foi responsável pela redução de praticamente uma ordem de grandeza da taxa de corrosão. A fita 50% amorfa apresentou praticamente a mesma taxa de corrosão da liga 100% amorfa. Este resultado é bastante animador para a indústria, pois a dificuldade de produção de ligas totalmente amorfas em processos industriais, não traria um obstáculo para utilização desses materiais, já que ligas parcialmente amorfas nos conduziram a melhores taxas de corrosão que ligas amorfas e cristalinas.

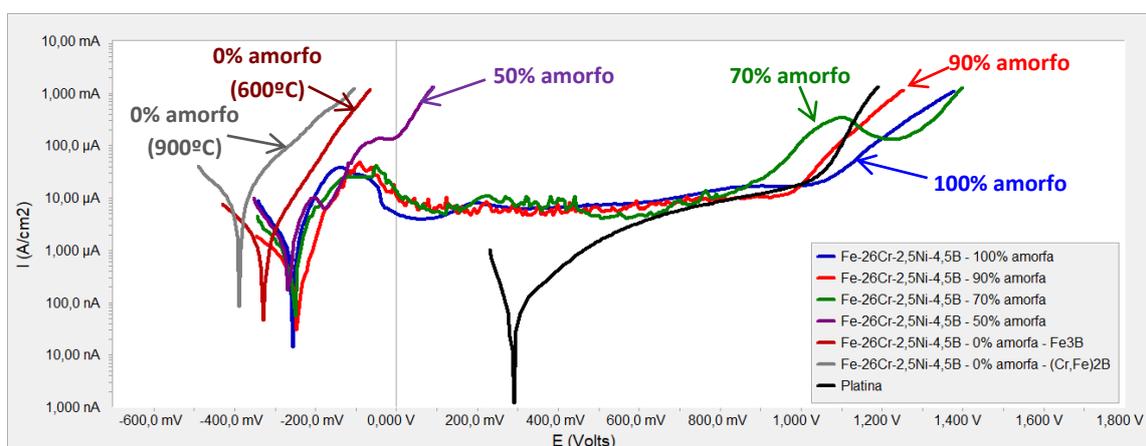


Figura 4.61 - Curvas de polarização das fitas de composição Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B com diferentes graus de cristalização e da amostra de platina. Meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano.

Tabela 4.20 - Principais dados das curvas de polarização mostradas na Figura 4.61.

Liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B	E_{cor} [mV]	I_{cor} [nA]	Taxa de corrosão [mm/ano]	E_{flade} [mV]	E_{trans} [mV]	I_{crit} [uA]
100% amorfo	-257	954	1,1E-02	-32	1048	38,6
90% amorfo	-247	240	2,7E-03	-12	977	48,6
70% amorfo	-250	589	6,8E-03	45	909	42,0
50% amorfo	-268	958	1,1E-02	-188	-168	10,1
0% amorfo Fe ₃ B	-329	1043	1,2E-02	-	-	-
0% amorfo(Cr,Fe)2B	-389	3520	4,0E-02	-	-	-
Platina	289	47	5,4E-04	-	1055	-

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho focou-se, principalmente, no estudo e mapeamento de características das ligas amorfizáveis do sistema Fe-Cr-Ni-B, em busca de variações estruturais e composicionais que refletissem num balanço adequado de resistência à corrosão pela presença da fase amorfa, de resistência mecânica pela presença da fase duplex e de resistência ao desgaste pela presença dos boretos.

O estudo detalhado pela elaboração de diversas composições com a finalidade de estabelecer tendências e comportamentos do sistema Fe-Cr-Ni-B é primordial para a projeção de composições com propriedades desejadas. Neste trabalho, foi possível a observação de uma série de características específicas desse sistema.

A princípio, como indicado pelo software Thermo-Calc®, a composição eutética do sistema Fe-26Cr-yNi-xB estava localizada próxima a concentrações de 1,0% de boro, a depender dos elementos acrescentados, indicando também uma elevação da temperatura da curva *liquidus* após esse valor, deste modo, tudo indicaria ser uma composição promissora para produção de ligas amorfizáveis. Porém, tal fato não foi comprovado experimentalmente, pois quanto maior foi a concentração de boro, notou-se uma diminuição tanto das temperaturas da curva *liquidus* como da curva *solidus*, indicando que elas possuem um caminho descendente para maiores concentrações de boro.

Em trabalho realizado por Lopes [34] foi possível ver que ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B com composição próxima a 1,0%B, realmente apresentam características de composição eutética, a análise microestrutural revela a presença de boretos interconectados formando uma rede tridimensional contínua, Figura 2.7(a). A caracterização desses boretos por MET foi indicada como uma estrutura tetragonal, contendo cromo e ferro. Tudo indica que deve existir uma reação eutética localizada próxima a concentrações de 1,0%B e que a rede tridimensional é formada prioritariamente pelos boretos tetragonais Fe_2B e como relatado durante a seção 4.2.3, o elemento cromo pode também coexistir no Fe_2B devido a uma limitada solubilidade existente, sem necessariamente substituir o Fe estrutural.

Deste modo, com o decréscimo das temperaturas tanto da curva *solidus* como da curva *liquidus*, é possível que para composições com concentrações maiores que aproximadamente 1,0% de boro, haja a formação de boretos primários e boretos eutéticos. A Figura 5.1, mostra uma imagem obtida por MEV, da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B solubilizada e resfriada no forno. É possível ver claramente a presença de boretos primários e eutéticos. Há também a presença de boretos de molibdênio e fase sigma (regiões brancas espalhadas pela matriz) devido ao resfriamento lento.

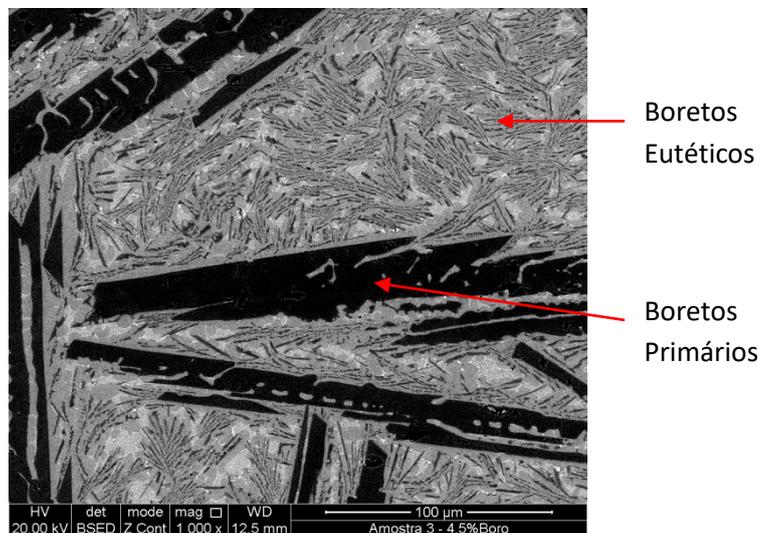


Figura 5.1 – Imagem por MEV da liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B, solubilizada e resfriada no forno.

Em relação à amorfização das ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B, é possível observar na Figura 5.2, nas regiões próximas a 3,5%B e 4,5%B, onde foram obtidas as ligas com maiores capacidade de amorfização, um estreitamento da curva *solidus* com o que seria a curva *liquidus* (considerando que a região bifásica (Cr_2B +líquido) seria apenas (líquido)), além do decréscimo conjunto das temperaturas *solidus* e *liquidus*, os dois fatores unidos, facilitam o processo de amorfização das ligas. Após essa região há um alargamento entre essas curvas, o que dificultaria o processo de amorfização, fato observado na liga 5,5%B.

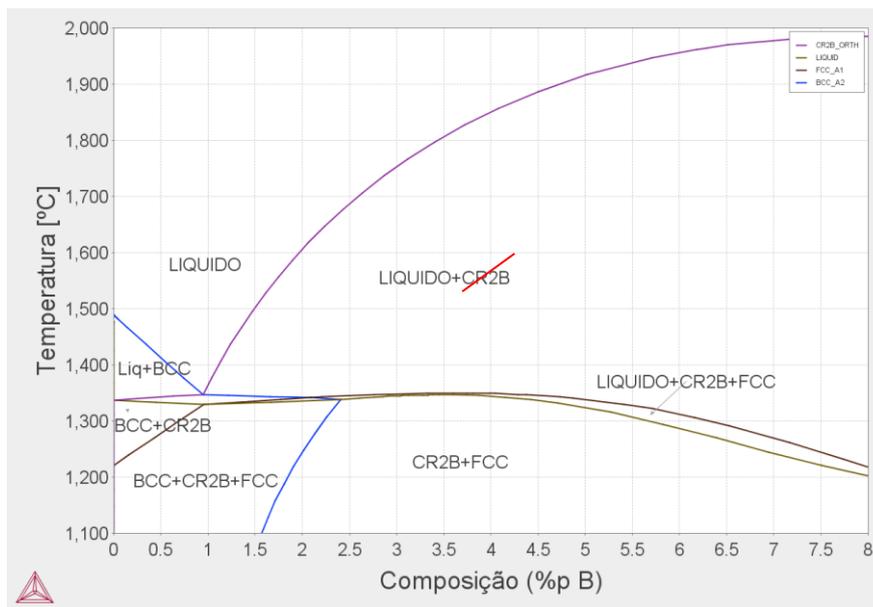


Figura 5.2 – Diagrama de fases típico de sistema Fe-Cr-Ni-B.

Em trabalho realizado por Silva [31], foi realizado um estudo mais comprovativo das capacidades de amorfização para as ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-xB de concentrações (3,5%B, 4,5%B e 5,5%B), utilizando amostras escalonadas em forno Discovery, comprovando que a liga contendo 4,5%B era a composição com maior capacidade de amorfização.

Neste trabalho comprovou-se que as ligas com composições próximas a 4,5%B eram ligas com grande capacidade de amorfização, com uma característica bastante peculiar, a da formação da estrutura do boreto Fe_3B após processo de cristalização. Verificou-se também que a liga possuía uma relação de 3 Ferro : 1 Boro atômico, justificando a formação do boreto Fe_3B .

A relação dos elementos Fe/B atômica próxima ao valor 3, em ligas a base de ferro, se demonstrou ser uma relação bastante útil para elaboração de composições amorfizáveis. Na seção 4.3 (3ªParte), foi utilizado apenas esse parâmetro para elaboração de novas composições de ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B de diferentes concentrações do elemento cromo, resultando todas em composições amorfizáveis. Apenas por comparação, outras ligas amorfizáveis à base de ferro realizadas pelo grupo de pesquisa também chegaram a uma relação Fe/B próxima a 3: (Guo et. al. [75]: $Fe_{51}Cr_{10}Nb_{20}B_{19}$, Fe/B = 2,7), (Catto [76]: $[(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$, Fe/B=2,6), (Bonavina [40]: $Fe_{66}B_{30}Nb_4$, Fe/B=2,2) e (Silva [31], $Fe_{53}Cr_{22}Ni_{5,6}B_{19}$, Fe/B=2,8).

No entanto, observou-se para a liga com concentração de boro de 5,5% em peso, relação atômica $Fe/B=2,4$ que apesar da capacidade de amorfização da liga, a elevada concentração do elemento boro, fez com que a liga apresentasse uma elevada reatividade durante fusão no forno à arco e elevada fragilidade da fita amorfa, dificultando a sua utilização prática.

Em trabalho realizado por Botta et. al. [54] verificou-se o grande benefício que a estrutura amorfa pode trazer para as propriedades de resistência à corrosão das ligas, porém, para estabilização de uma camada de filme passivo na superfície da liga, há a necessidade da presença de elementos passivantes, como exemplo, o cromo. Neste trabalho pode-se determinar qual seria a porcentagem necessária de cromo em ligas amorfas para a completa estabilização do filme passivo em eletrólito salino neutro contendo 35 g/L de NaCl, demonstrando que acima de 17% de cromo não há melhoras significativas, não havendo necessidade de maiores acréscimos, sendo que a transpassivação ocorre devido a evolução do oxigênio.

Determinou-se também qual seria a porcentagem amorfa necessária para que a liga, contendo 26% de cromo, mantivesse a estabilidade do filme de passivação similar às ligas 100% amorfas. Chegando-se ao valor de 70%, dessa forma, em meios salinos neutros contendo 35g/L de NaCl, a liga contendo 70% de estrutura amorfa apresentou região de passivação similar a ligas 100% amorfa. Baixa porcentagem de fase amorfa comprometeu demasiadamente a estabilidade do filme passivo. Observou-se um resultado bastante promissor, principalmente para a produção industrial das ligas, referente às taxas de corrosão de ligas parcialmente amorfas, as quais apresentaram as menores taxas quando comparadas as estruturas totalmente amorfas e totalmente cristalinas.

Pode-se comprovar também a importância da concentração de elementos mais nobres, como exemplo, neste trabalho, da presença do níquel na estrutura amorfa para diminuição das taxas de corrosão e aumento do potencial de corrosão. O aumento da concentração do cromo também é importante neste aspecto.

Também foi demonstrado que ligas super-resfriadas 100% cristalinas e parcialmente cristalinas apresentam grande similaridade de resistência à corrosão que as ligas amorfas, no entanto, a quantidade de boretos é relativamente menor se comparado com a capacidade de formação de boretos que as ligas amorfas possuem ao se realizar tratamentos térmicos. As ligas amorfas levam vantagem em relação à estabilidade do filme passivo.

Por fim, foi observado que os principais boretos presentes nas ligas amorfas semicristalinas são os boretos Fe_3B tetragonais e o boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ sendo formado pelos boretos Fe_2B tetragonais e Cr_2B ortorrômbico, coexistindo estruturalmente na forma de falhas de empilhamento. Em temperaturas mais baixas, a presença do Fe_2B tetragonal é mais significativa, porém, ao aumentarmos a temperatura, o cromo atinge a solubilidade máxima na estrutura do boreto Fe_2B (aproximadamente 16% atômico) [71], até que ocorre a substituição estrutural do Fe pelo Cr, formando a estrutura do Cr_2B entre os planos da estrutura Fe_2B , caracterizando a falha de empilhamento que pode ser vista pelo aspecto típico de franjas nos cristais dos boretos.

O mecanismo de substituição do elemento Fe pelo Cr na estrutura do boreto faz com que a liga diminua a concentração de elementos passivantes na matriz, por outro lado melhora as características do boreto, conseqüentemente as propriedades de resistência à corrosão geral da liga demonstra pouca alteração devido a esse balanço, porém, a estabilidade do filme passivo é um pouco melhor para as ligas tratadas a temperaturas mais baixas, com maior concentração de cromo na matriz. É possível observar também, que pequenas transferências de cromo para o boreto melhoram o potencial e corrente de corrosão e maiores transferências são prejudiciais.

Ligas contendo maior quantidade de boretos transferem maior quantidade de cromo da matriz para o boreto, sendo as mais afetadas durante tratamento térmico. A transferência prejudica de maneira significativa a resistência à corrosão da matriz, no entanto, a elaboração de liga com maiores concentrações de cromo, por exemplo, a liga $\text{FeNiB}+33\%\text{Cr}$, demonstrou que, mesmo havendo elevada transferência de cromo para o boreto, a matriz

manteve concentrações de cromo suficiente para manter a tendência de formação de filme passivo estável.

Outra consequência da transferência do cromo da matriz para o boreto é o fato da diminuição de elementos alfa-gênicos, deslocando o equilíbrio para formação da austenita. O tratamento térmico a elevadas temperaturas também desloca o equilíbrio para maior formação da fase austenítica. Amostras de fitas tratadas a elevadas temperaturas mostraram maior ductilidade, algumas podiam ser dobradas a 180° sem sinais de fratura, como mostrado na Figura 5.3.



Figura 5.3 - Amostras representativas das fitas de liga Fe-26Cr-11,5Ni-1B (esquerda) e Fe-26Cr-9Ni-1,5B (direita), após tratamento térmico a 900°C. Fitas dobradas a 180° sem sinais de fratura.

Dessa forma, deve-se voltar à atenção para as propriedades de resistência mecânica das ligas, segundo sua utilização. Uma matriz contendo ferrita melhora significativamente as propriedades de resistência mecânica, no entanto, um boreto contendo maior quantidade de cromo tende a ser mais duro, o que poderá aumentar sua resistência ao desgaste. Um equilíbrio deve ser estabelecido segundo as propriedades específicas requerida para sua utilização. Este trabalho focou nas avaliações das propriedades de resistência à corrosão, porém, estudos devem ser realizados na avaliação das propriedades de resistência mecânica das ligas.

Outra possibilidade não vista neste trabalho, porém, observada em trabalho feito por Berger et. al. [33], é a da existência do boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ com elevada concentração de cromo, que apresenta as falhas de empilhamento, imersa numa matriz parcialmente amorfa. Para isso a cristalização parcial deve ser realizada a partir do líquido fundido ou semifundido em taxas de resfriamento elevadas. Foram observados ligas até 60% amorfas contendo nanocristais de boretos $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$. Dessa forma, une-se o benefício da matriz amorfa com boretos contendo maiores concentrações de cromo, quando comparado com o boreto Fe_3B , que é formado a partir do líquido super-resfriado.

Uma última discussão, não menos importante, é em relação aos boretos de molibdênio. Devido à formação da estrutura cristalina a partir de líquido super-resfriado, foi observado pouca formação do boreto de molibdênio. Como este boreto é mais estável a altas temperaturas, quando o molibdênio substitui gradualmente o ferro estrutural nos boretos a temperaturas acima de 800°C [71], a maior parte do molibdênio manteve-se dissolvido na matriz. Observa-se grande formação de boreto de molibdênio nas pré-ligas, Figura 4.24, pois a formação da fase cristalina nestas condições se deu através do resfriamento do líquido fundido a altas temperaturas.

Não foi detectada, pelos padrões de DRX, a formação de fases deletérias em nenhuma das amostras, possivelmente devido às condições fornecidas para formação das fases cristalinas a partir do líquido super-resfriado e também ao rápido resfriamento estabelecido, tanto das pré-ligas, como das fitas tratadas termicamente.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

- O processo de simulação utilizando o software Thermo-Calc® permitiu a projeção de ligas com composições adequadas para a formação de fases e estruturas específicas para o sistema Fe-Cr-Ni-B.
- Ligas do sistema Fe-26Cr-yNi-xB com baixo teor de boro e 100% cristalinas apresentam propriedades de resistência à corrosão similares as ligas amorfas, porém, com capacidade de formação de boretos relativamente menor. Ligas amorfas são superiores em relação à estabilidade do filme passivo.
- As ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B que apresentam grande capacidade de amorfização, também apresentam a particularidade da formação da estrutura do boreto Fe_3B tetragonal a partir da cristalização do líquido super-resfriado. A relação aproximada de 3 Ferro : 1 Boro atômico, demonstrou ser um parâmetro eficiente para formação de ligas amorfizáveis. No entanto, elevadas concentrações do elemento boro, acima de aproximadamente 5,5% em peso, tornam a liga frágil e de difícil produção.
- O mecanismo de substituição do elemento ferro pelo cromo na estrutura do boreto $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ durante processos de tratamento térmico potencializa as mudanças estruturais das fases da matriz, principalmente para ligas com maior concentração do elemento boro. A transferência do cromo também torna o boreto menos reativo, porém, a matriz perde significativamente a capacidade de resistência à corrosão. Contudo, em ligas contendo elevadas concentrações de cromo, como exemplo, a liga FeNiB+33%Cr, apesar da elevada transferência do cromo para o boreto, a matriz manteve concentrações de cromo suficientes para manter a tendência de formação de filme passivo estável.

- A estabilidade do filme passivo das ligas amorfas do sistema Fe-Cr-Ni-B em meio neutro contendo 35g/L de NaCl, apresentam grande dependência da presença do elemento cromo para sua formação. No entanto, para ligas com concentrações de cromo acima de aproximadamente 17% em peso, a camada de passivação apresenta grande estabilidade, não ocorre a sua ruptura mesmo a elevados potenciais, não havendo a necessidade de maiores acréscimos de elementos passivantes. As taxas de corrosão e potenciais de corrosão em ligas amorfas também são sensíveis à presença do cromo e níquel, melhorando com seus acréscimos.
- A cristalização de até 30% da liga amorfa de composição Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B revelou não alterar significativamente as propriedades de resistência da camada de passivação em meio neutro contendo 35 g/L de NaCl. Foi possível verificar que as ligas contendo até 30% de estrutura cristalina e com a presença de boretos apresentam a capacidade de formação do filme passivo similar às ligas 100% amorfas.
- Uma pequena porcentagem de estrutura cristalina na liga Fe-26Cr-2,5Ni-4,5B melhora significativamente as taxas de corrosão em meio neutro contendo 35 g/L de NaCl. Verificou-se que 10% de estrutura cristalina reduz a taxa de corrosão em aproximadamente uma ordem de grandeza em comparação à liga 100% amorfa. A mesma taxa de corrosão da estrutura 100% amorfa foi obtida com a cristalização de 50% da estrutura. Estruturas 100% cristalinas apresentam as piores taxas de corrosão.

As conclusões acima citadas puderam abordar uma abrangente série de características, comportamentos e tendências das ligas do sistema Fe-Cr-Ni-B, onde é possível estabelecer um balanço entre propriedades específicas desejadas para determinadas aplicações. Excelentes propriedades de resistência à corrosão podem ser obtidas pelas ligas parcialmente amorfas

contendo tanto a estrutura inoxidável superduplex como partículas de boretos. Apesar das propriedades mecânicas e de desgaste não terem sido analisadas experimentalmente, é possível, com o auxílio do presente trabalho, prever composições que apresentem um balanço adequado de fases e propriedades.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar ajustes composicionais e incluir os diferentes tipos de boretos presentes no sistema Fe-Cr-Ni-B, no software Thermo-Calc®, para uma melhor previsão e balanço proporcional das fases presentes na liga final.
- Realizar testes das propriedades de resistência mecânica e resistência ao desgaste em ligas com as composições mais promissoras, verificadas tanto neste trabalho como em novas simulações termodinâmicas ajustadas, para o sistema Fe-Cr-Ni-B.
- Promover o estudo da influência das características intrínsecas dos revestimentos metálicos, obtidos por diferentes técnicas, nas propriedades gerais das ligas.
- Realização de ensaios tanto das propriedades de resistência à corrosão como de resistência ao desgaste e mecânica para condições mais específicas de utilização das ligas e que melhor simulem os meios à que esses materiais estarão submetidos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KOCH, G. et al. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Nace International Impact. Houston, TX, USA, p. A-19. 2016.
2. PETTERSSON, R.; JOHANSSON, E. Stress Corrosion Resistance of Duplex Grades. **Otokumpu Stainless AB**, Suécia, p. 10-21, 2011.
3. RUFF, A. W. Wear measurement – Friction, lubrication and wear technology.. **ASM Handbook**, v. 18, 2004.
4. HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and Corrosion Control on Oil and Gas Production**. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2011.
5. GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybody**. Dordrecht: Springer- Verlag, v. 368, 2010.
6. CRAIG, B. D. Selection guidelines for corrosion resistant alloys in the oil gas industry, Technical Publication No. 10073. **The Nickel Development Institute**, p. 11, 1995.
7. PURVIN, G. Study on oil refining and oil markets. **Prepared for European Commission**, 2008.
8. NACE International Publication: Use of Corrosion-Resistant Alloys in Oilfield Environments., USA, v. 1F192, p. 61, 2013.
9. KANE, R. D.; CRAIG, B.; VENKATESH, A. Titanium Alloys for Oil and Gas Service: A Review. Paper no. 09078. **Nace Corrosion Conference, NACE International.**, Houston, TX, p. 21, 2009.
10. MCKEEN, L. W.; ALBERT, R.; HOFMANS, J. Corrosion Testing of Fluorocoatings for Oil/Gas Production Tubing, Paper no. 08029. **Nace corrosion Conference, NACE International**, Houston, TX, USA, p. 9, 2008.
11. KAU, C. J.; VANDERSCHUREN, L.; VEITH, C. A. Polyketone Polymers: A New Liner Material for Corrosion Control in Oil and Gas Industry, Paper no. 00787. **Nace corrosion Conference, NACE International**, Houston, TX, USA, p. 16, 2000.

12. GROYSMAN, A. **Corrosion in Systems for Transportation and Storage of Petroleum Products and Biofuels**. Dordrecht: [s.n.], 2014. 297 p.
13. FAUCHAIS, P.; VARDELLE, A. Thermal Sprayed Coatings Used Against Corrosion and Corrosive Wear. **Advanced Plasma Spray Applications**, 2012.
14. PADILHA, A. F. **Aços inoxidáveis: histórico e desenvolvimento. Aços: perspectivas para os próximos 10 anos**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2002. 129-138 p.
15. COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
16. RITONI, E. **Efeito da adição de nitrogênio e da temperatura de solubilização nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis duplex fundidos**. **Dissertação**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2010.
17. NILSSON, J. O. Overview – “Super duplex stainless steels.”. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-700, 1992.
18. IZA-MENDIA, A. et al. Microstructural and mechanical behavior of a duplex stainless steel under hot working condition. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29A, p. 2975-2985, 1998.
19. PARK, C. J.; KWON, H. S. Effects of aging at 475 C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2817-2830, 2002.
20. GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2011.
21. OLSSON, C. O. A. & L. D. Passive films on stainless steels. – Chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1093-1104, 2003.
22. FUJIMOTO, S. T. K. A. S. T. Growth and properties of Cr-rich thick and porous oxide films on type 304 stainless steel formed by Square wave potential pulse polarization. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 543-551, 2001.
23. SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films” Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2499-2513, 2000.

24. JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamento, Monitoração e Controle**. Ed. revisada. ed. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2009.
25. FARRAR, J. C. M. **The Alloy Tree: A Guide to Low-Alloy Steels, Stainless Steels and Nickel-Base Alloys**. USA: Elsevier, 2004.
26. LAMPMAN, S.; AL, E. **Corrosion in teh Petrochemical Industry**. 2. ed. USA: ASM International, 2015.
27. MAGNABOSCO, R. E. F. Relação entre a microestrutura e resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex SAF 2205. **Pesquisa & Tecnologia nº24**, 2002.
28. SCHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. **Metal Progress**, v. 56, n. 11, p. 680-680B, 1949.
29. DELONG, W. T. Ferrite in austenitic stainless steel weld metals.. **Welding Journal**, v. 53, n. 7, p. 273s-286s, 1974.
30. CHEN, S. L. et al. Solidification Simulation Using Scheil Model in Multicomponent Systems. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion.**, v. 30, p. 429-434, 2009.
31. SILVA, A. M. B. **Produção de recobrimentos metálicos a partir de liga de ferros amorfizáveis. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2011.
32. BERALDO, L. G. **Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2011.
33. BERGER, J. E. et al. Wear and corrosion properties of HVOF coatings from superduplex alloy modified with addition of boron. **Surface & Coating Technology.**, v. 309, p. 911-919, 2017.
34. LOPES, T. P. **Utilização de simulação termodinâmica para desenvolvimento de aços inoxidáveis modificados com boro conformados por spray: aplicações e limitações. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2017.

35. SARE, I. R. Abrasion resistance and fracture toughness of white cast irons. **Metals Technology.**, v. 6, p. 412-419, 1979.
36. FULCHER, J. K.; KOSEL, T. H.; FIORE, N. F. The effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons. **Wear**, v. 84, p. 313-325, 1983.
37. KASAMA, A. H. et al. Microstructure and wear resistance of spray formed high chromium white cast iron. **Materials Science and Engineering A**, v. 375-377, p. 589-594.
38. SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk Metallic Glasses. Florida:** Taylor & Francis (Publishers). [S.l.]: [s.n.], 2010.
39. ZALLEN, R. **The Physics of Amorphous Solids.** New York, USA: John Wiley & Sons, 1983.
40. BONAVINA, L. F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe66B30Nb4. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).** Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2008.
41. LU, Z. P. L. C. T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. **Acta Mater**, v. 50, p. 3501-3512, 2002.
42. INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, p. 279-306, 2000.
43. INOUE, A.; HASHIMOTO, K. **Amorphous and Nanocrystalline Materials: Preparation, Properties, and Applications.** [S.l.]: Springer, 2001.
44. INOUE, A. et al. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary system. **Acta Mater**, v. 49, p. 2645-2652, 2001.
45. INOUE, A.; ZHANG, T.; TAKEUCHI, A. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM=IV-VIII group transition metal) system. **Appl. Phys. Lett**, v. 71, p. 464, 1997.
46. INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; KIMURA, H. M. Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy cylinder of 72 mm in diameter. **Mater. Trans, JIM**, v. 38, p. 179-183, 1997.
47. INOUE, A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. **Progress in Materials Science**, v. 43, p. 365, 1998.

48. AFONSO, C. R. M. **Conformação por spray de ligas amorfizáveis a base de ferro com característica de magnetos moles. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2004.
49. GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2a Edição. ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994.
50. KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. Processing of glass former alloys by spray forming. **Mat.-wiss.u.Werkstofftech**, v. 41, 2010.
51. CACERES, J. A. S. Modelagem matemática da etapa de deposição do processo de conformação por spray para a liga Fe-6%Si. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 1998.
52. KIMINAMI, C. S. et al. Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M=Mo, Nb) alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2651-2657, 2010.
53. ZHOU, Z. et al. Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings by HVOF thermal spraying. **Surf. Coat. Technol**, v. 204, p. 563-570, 2009.
54. BOTTA, W. J. et al. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys. **J. Alloys Compd**, v. 586, p. S105-S110, 2014.
55. ZHANG, C. et al. Influence of the size of spraying powders on the microstructure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coating. **Electrochim. Acta**, v. 56, p. 6380-6388, 2011.
56. WANG, A. P. et al. Preparation and corrosion behavior of amorphous Ni-based alloy coatings. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 449-451, p. 277-280, 2007.
57. KOGA, G. H. et al. Production and corrosion resistance of thermally sprayed Fe-based amorphous coatings from mechanically milled feedstock powders. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. xxx, p. 1 - 11, 2018.
58. KOGA, G. Y. et al. Characterization and corrosion resistance of boron-containing-austenitic stainless steels produced by rapid solidification techniques. **Materials**, v. 11, p. 1-16, 2018.
59. KOGA, G. Y. et al. Corrosion and wear properties of FeCrMnCoSi HVOF

- coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 357, p. 993-1003, 2019.
60. MILANEZ, D. H. et al. Assessing technological developments in amorphous/glassy metallic alloys using patent indicators.. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 716, p. 330-335, 2017.
61. MILANEZ, D. H. et al. Assessing Collaboration and Knowledge Flow on Coatings of Metallic Glasses Obtained From Thermal Spraying Processes Using Bibliometrics and Science Mapping. **Materials Research**, v. 20, p. 71-80, 2017.
62. OLIVEIRA, B. S. et al. Thermal Spraying Processes and Amorphous Alloys: Macro-Indicators of Patent Activity. **Materials Research**, v. 20, p. 89-95, 2017.
63. SUNDMAN, B.; JANSSON, B.; ANDERSON, J.-O. **Thermo-Calc databanksystem, Calphad.**, p. 153-190, 1985.
64. EVANS, U. R. . **J. Franklin Inst.** **208**, v. 45, 1929.
65. REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, INC., Publication, 2008.
66. MANSFELD, F.; INMAN, R. V. A Versatile, Inexpensive Potentiostat for Corrosion Studies. **Corrosion The Journal of Science & Engineering**, v. 35 (1), p. 21-23, 1979.
67. KELLY, R. G. et al. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. 1. ed. New York: Taylor & Francis Group, 2003.
68. BOCKRIS, J. **Electrochemical Materials Science**. New York, USA: Springer Science & Business Media, v. 4, 2013.
69. HU, X. B.; ZHU, Y. L.; MA, X. L. Crystallographic account of nano-scaled intergrowth of M₂B-type borides in nickel-based superalloys. **Acta Materialia**, v. 68, p. 70-81, 2014.
70. GARCIA, A. B. TEM-studies on the borides formed in an austenitic steel with 38 ppm boron. **Scripta Metallurgica**, Cidade do México, v. 19, p. 57-62, 1985.
71. LIN, Y.; HU, J. Borides in microcrystalline Fe-Cr-Mo-B-Si alloys. **Journal of**

- Materials Science**, v. 26, p. 2833-2840, 1991.
72. SMALLMAN, R. E.; A.H.W., N. **Modern Physical Metallurgy**. 8. ed. Reino Unido: Elsevier, 2014.
73. BÓRQUEZ, A. G. TEM-STUDIES ON THE BORIDES FORMED IN AN AUSTENITIC STEEL WITH 38 PPM BORON. **Scripta metallurgica**, v. 19, p. 57-62, 1985.
74. AZARKEVICH, A. A.; KOVALENKO, L. V.; KRASNOPOLSKII, V. M. The optimum content of boron in steel. **Met. Sci. Heat Treat.**, v. 37, p. 22–24, 1995.
75. GUO, Y. et al. Experimental and thermodynamic investigation of the microstructural evolution of a boron-rich Fe-Cr-Nb-B alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 713, p. 119-124, 2017.
76. CATTO, F. L. **Resistência ao Desgaste abrasivo da liga Fe66B30Nb4 com adições de Ti processada por conformação por spray. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais).** Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2009.