

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

ESTRATÉGIAS VISANDO A FORMAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE NITRETO
DE BORO HEXAGONAL EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Vinicius Antonio de Oliveira

São Carlos-SP

2021

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

**ESTRATÉGIAS VISANDO A FORMAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE NITRETO
DE BORO HEXAGONAL EM AÇOS INOXIDÁVEIS**

Vinicius Antonio de Oliveira

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

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.334648/2019-00

Agência Financiadora: FAPESP - Processo: 2018/23810-1

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

À Iraci, Eliana, Érick, Leandro e Karina, com carinho.

VITAE

Engenheiro de Materiais e Manufatura pela Universidade de São Paulo (2018).



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

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Vinicius Antonio de Oliveira, realizada em 25/02/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (UFSCar)

Prof. Dr. Alexander Hiroshi Kasama (Petrobras)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Claudemiro Bolfarini, pela orientação e ajuda para realização deste trabalho.

À minha família, Iraci, Eliana, Érick e Leandro, pelo apoio incondicional durante todo o tempo.

À minha namorada, Karina, pela paciência e parceria em todos os momentos.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pela excelente infraestrutura física, profissional e técnica que auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores com quem tive contato no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) durante este tempo, em especial aos Professores Dr. Guilherme Zepon e Dr. Guilherme Yuuki Koga, pelas conversas enriquecedoras e prestativas, além de ajuda nos procedimentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos meus amigos e colegas de trabalho que fizeram parte dessa minha trajetória, Brenda Juliet Martins Freitas em especial.

Aos técnicos dos laboratórios do DEMa pela ajuda na realização dos procedimentos experimentais deste trabalho.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro no início da realização desse trabalho, processo nº 88887.334648/2019-00.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro para realização desse trabalho, processo nº 2018/23810-1.

E por último, e mais importante, a Deus.

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

RESUMO

Há vários exemplos da importância do petróleo em nossa sociedade, tais como, fabricação de materiais, produção de combustíveis e total relevância na economia do país. No cenário da exploração desse produto, alguns desafios são encontrados, principalmente, relacionados às condições as quais os equipamentos envolvidos estão sujeitos em ambiente marinho. Pode-se citar o exemplo dos tubos utilizados na perfuração e exploração de poços de petróleo, os chamados *risers*. Esses tubos são geralmente feitos de aços laminados a quente e possuem resistência à corrosão adequada, porém, sob algumas circunstâncias, insuficiente resistência ao desgaste. Nosso grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em parceria com a Petrobras, vem desenvolvendo diversos trabalhos acerca desse assunto, e conseguindo obter importantes resultados. Em projetos recentes, foi possível notar o efeito benéfico na resistência ao desgaste que partículas duras (boretos) podem promover em aços inoxidáveis modificados com adições de boro. Nesse contexto, este projeto destinou-se a dar continuidade a essas pesquisas, e estudar a viabilidade da formação/incorporação, em adição dos boretos, de nitreto de boro hexagonal (h-BN) em aços inoxidáveis. Almeja-se a partir da presença desses nitretos na microestrutura, que o coeficiente de atrito seja reduzido, possibilitando dessa forma, uma redução no desgaste proporcionado pelo contato entre as partes envolvidas no processo de extração de petróleo. A partir de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX), foi possível notar que algumas estratégias de processamento por fundição não se mostraram eficientes em relação à formação/incorporação do h-BN nas ligas de aço inoxidável. Entretanto, as estratégias que estiveram relacionadas a processamento de pós se mostraram eficientes, fato que pode abrir caminho para produção de revestimentos de ligas de aço com presença de h-BN e boretos em sua microestrutura.

Palavras-chave: Aço inoxidável superduplex; Nitreto de boro hexagonal; Coeficiente de atrito; Resistência ao desgaste.

ABSTRACT

STRATEGIES AIMING AT THE FORMATION AND INCORPORATION OF HEXAGONAL BORON NITRIDE IN STAINLESS STEELS

There are many examples of the oil relevance in today's society, such as, manufacturing of materials, fuels production and huge significance on the country's economy. Concerning the exploration of this product some challenges are found, mainly related to the conditions that the equipment are susceptible on the sea environment. Some examples are associated with pipes that are used in drilling and oil exploration, called risers. These pipes are generally made of hot rolled steels and have high corrosion resistance, however, in some situations, they exhibit insufficient wear resistance and high friction coefficient. Our research group in the Materials Engineering Department at Federal University of São Carlos (UFSCar), in partnership with Petrobras, has been developing many researches about this subject and achieving important outcomes. In recent projects it was possible to verify a positive influence on the wear resistance promoted by hard particles (boride) in stainless steels modified with boron addition. On this context, this project aims at keeping the studies and explore the viability of hexagonal boron nitride (h-BN) formation/incorporation in stainless steels. Through the presence of these nitrides in the microstructure, it is expected that the coefficient of friction reduces, resulting in a decrease of the damages caused by contact between the parts involved in the oil exploration process. From scanning electronic microscopy analysis and X-ray diffraction analysis, it was possible to note that some casting process strategies were not efficient related to h-BN formation/incorporation in stainless steel alloys. However, strategies that were related to powder processing appeared to be efficient, being able to open opportunities to produce coatings made of steels alloys in the presence of h-BN and borides in the microstructure.

Keywords: Superduplex stainless steel; Hexagonal boron nitride; Friction coefficient; Wear resistance.

PUBLICAÇÕES

- **OLIVEIRA, V.A.**, BOLFARINI, C., Influência da adição de boro nas transformações austeníticas e ferríticas baseado em simulações termodinâmicas. INOXCORR 2019 – Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis como solução contra a corrosão, São Paulo, Brasil. Resumo.
- **OLIVEIRA, V.A.**, BOLFARINI, C., Thermodynamic simulations for the investigation of solidification paths and phases formation in boron-modified superduplex stainless steel. SBPMat – XVIII Brazilian Materials Research Society Meeting, 2019, Balneário Camboriú, Brasil. Resumo.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1 Aços inoxidáveis	7
3.1.1 Martensíticos.....	8
3.1.2 Ferríticos	9
3.1.3 Austeníticos.....	10
3.1.4 Endurecíveis por precipitação	11
3.1.5 Duplex e Superduplex	11
3.2 Aços inoxidáveis modificados com boro e processados via conformação por spray	15
3.2.1 Conformação por spray	16
3.2.2 Principais resultados dos estudos realizados	19
3.3 Coeficiente de atrito	27
3.4 Nitreto de boro hexagonal	32
3.5 Aços inoxidáveis modificados com nitrogênio	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Estratégias admitidas.....	41
4.1.1 Primeira estratégia.....	45
4.1.2 Segunda estratégia.....	47
4.1.3 Terceira estratégia	48

4.1.4	Quarta estratégia	49
4.1.5	Quinta estratégia.....	52
4.1.6	Sexta estratégia	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	Primeira estratégia.....	57
5.1.1	Cálculos termodinâmicos.....	57
5.1.2	Análise microestrutural	60
5.1.3	Difração de raios-X	63
5.2	Segunda estratégia.....	64
5.2.1	Cálculos termodinâmicos.....	64
5.3	Terceira estratégia	68
5.3.1	Análise microestrutural	68
5.3.2	Difração de raios-X	72
5.4	Quarta estratégia	73
5.4.1	Análise microestrutural	73
5.4.2	Difração de raios-X.....	75
5.5	Quinta estratégia.....	76
5.5.1	Análise microestrutural	76
5.5.2	Difração de raios-X	77
5.6	Sexta estratégia	78
5.6.1	Análise microestrutural	78
5.6.2	Difração de raios-X.....	78
5.6.3	Análise microestrutural - amostras embutidas.....	80
5.7	Discussão final	84
6	CONCLUSÕES	87
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	89
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 – Estudos realizados pelo grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar na área de aços inoxidáveis modificados com boro e fabricados via CS.....	15
Tabela 3.2 – Comparação entre dureza das ligas estudadas por Sigolo [39]. .	26
Tabela 4.1 - Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados para a Liga Fe-B-N.	45
Tabela 4.2 – Composição química (%p.) da liga produzida baseada no cálculo de carga.....	46
Tabela 4.3 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados para a Liga Fe-Cr-N-B.	47
Tabela 4.4 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados na terceira estratégia.	48
Tabela 4.5 - Composição química (%p.) da liga produzida baseada no cálculo de carga e desconsiderando a quantidade de h-BN adicionada.	48
Tabela 4.6 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados na quarta estratégia.	50
Tabela 4.7 – Parâmetros utilizados no processo de CS.....	50
Tabela 4.8 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados na quinta estratégia.	52
Tabela 4.9 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados na sexta estratégia.	53
Tabela 4.10 – Parâmetros empregados no processo de moagem de alta energia.	53
Tabela 5.1 – Massas de pó obtidas de acordo com as faixas granulométricas utilizadas durante peneiramento.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – Representação esquemática de um <i>riser</i> (a) e dos principais componentes da coluna de perfuração (b) [6].....	2
Figura 1.2 – Contato existente entre <i>riser</i> e <i>tool joints</i> [6].	2
Figura 3.1 – Diagrama de Schaeffler evidenciando diferentes grupos de aços inoxidáveis [13].....	8
Figura 3.2 – Principais fases formadas na microestrutura de AID e AISD [13].	13
Figura 3.3 – Processo esquemático de funcionamento de um equipamento de CS [46].	16
Figura 3.4 – Evidência da presença de boretos em matriz duplex com aumento de 500x (A) e com aumento de 2000x (B) [32].	20
Figura 3.5 – Comparação de perda volumétrica (apresentada na forma de barras) e dureza (apresentada na forma de pontos) entre as ligas estudadas por Soyama [33].	21
Figura 3.6 – Comparação da resistência ao desgaste entre as ligas estudadas por Zepon, a partir de ensaio de desgaste de pino sobre disco [34].....	22
Figura 3.7 – Comparação da perda volumétrica entre aços modificados com boro e alguns aços comerciais [35].....	23
Figura 3.8 – a) Comparação entre a dureza das ligas estudadas por Nascimento [38]. b) Comparação entre a perda volumétrica das ligas estudadas por Nascimento [38].....	24
Figura 3.9 – Comparação entre a perda volumétrica das ligas estudadas por Sigolo durante ensaio de areia seca em roda de borracha [39].	26
Figura 3.10 – Efeito da temperatura de sulfurização no coeficiente de atrito de revestimentos fabricados por difusão térmica em um AIA 316 [60].	28
Figura 3.11 – Comparação entre dureza (a), resistência ao desgaste (b) e coeficiente de atrito (c) do aço 316L com teores variados de h-BN e sinterizados em diferentes temperaturas [61].	30
Figura 3.12 – Comparação entre o coeficiente de atrito (a) e taxa específica de desgaste (b) dos compostos contendo diferentes teores de h-BN, MoS ₂ e do aço inoxidável 316L [63].....	31

Figura 3.13 – Tipos de estruturas cristalinas encontradas no nitreto de boro. (a) Hexagonal (h-BN); (b) romboédrico (r-BN); (c) Cúbico (c-BN); wurtzita (w-NB). (átomos verdes = boro e átomos cinzas = nitrogênio) [43].	33
Figura 3.14 – Estrutura do nitreto de boro hexagonal (h-BN) [67].	34
Figura 3.15 – Comparação entre o coeficiente de atrito de alguns sólidos lubrificantes em relação à temperatura [74].	35
Figura 3.16 - Efeito do nitrogênio na tensão de escoamento e no limite de resistência à tração da liga estudada por Simmons [83].	36
Figura 3.17 - Efeito do teor de nitrogênio na dureza a resistência ao desgaste em um AIA [87].	37
Figura 3.18 – a) Efeito do aumento da pressão na solubilidade do aço [88]. b) Efeito da presença de alguns elementos químicos na solubilidade do nitrogênio no aço, normalizados pelo efeito cromo [88].	38
Figura 3.19 – Representação ilustrativa dos interstícios octaedrais (a) e tetraedrais (b) nas estruturas CFC e CCC, respectivamente [91].	38
Figura 3.20 – Solubilidade do nitrogênio durante solidificação à pressão de 1 bar [91].	39
Figura 3.21 – Principais efeitos de alguns elementos químicos em relação ao nitrogênio [93].	39
Figura 4.1 – Esquema ilustrativo das estratégias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.	41
Figura 4.2 – Parte do diagrama do sistema Fe-B-N em elevadas temperaturas [102].	42
Figura 4.3 – Diagrama de estabilidade de fases do sistema nitrogênio-boro relacionando temperatura e pressão [110].	44
Figura 4.4 – Esquema do processo para obtenção da Liga Fe-B-N.	46
Figura 4.5 – Ilustração esquematizando o equipamento de CS do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar com seus componentes externos (a) e internos (b).	51
Figura 5.1 – Micrografias a partir de MEV das partículas de h-BN puro utilizando SE (a) e BSE (b).	55
Figura 5.2 – Padrão de DRX das partículas de h-BN puras.	56

Figura 5.3 – Diagrama Fe-B [107].	57
Figura 5.4 – Cálculo de quantidade de fases formadas em relação à temperatura para a liga Fe-B-N em situações hipoeutética (a), eutética (b) e hipereutética (c) para 0,1 %p.N.....	59
Figura 5.5 – Micrografia obtida por microscópio ótico com aumento de 200x..	60
Figura 5.6 – Micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons secundários (SE).....	60
Figura 5.7 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 1000x (a) e 2048x (b).....	61
Figura 5.8 – Análise química por mapeamento em EDS evidenciando a região analisada no MEV com aumento de 2048x (a), presença de N (b), presença de Fe (c) e presença de B (d).	62
Figura 5.9 – Padrão de difração de raios-X da liga Fe-B-N.....	63
Figura 5.10 – Cálculo de quantidade de fases formadas em relação à temperatura para a liga Fe-Cr-N-B em teores de 6,7 %p.Cr e 0,67 %p.N (a), 20 %p.Cr e 2 %p.N (b), 30 %p.Cr e 3 %p.N (c) e 50 %p.Cr e 5 %N (d).	65
Figura 5.11 – Solubilidade de nitrogênio na fase líquida da ligas Fe-Cr [115]..	66
Figura 5.12 – Cálculo de quantidade de fases formadas em relação à temperatura para a liga Fe-Cr-N-B levando em conta a solubilidade de N para um teor 30 %p.Cr.	67
Figura 5.13 – Micrografia referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN misturados com pós de ferro, obtida por microscópio ótico com aumento de 200x.	68
Figura 5.14 – Micrografia referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN misturados com pós de ferro, obtida por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons secundários (SE).	69
Figura 5.15 – Micrografias referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN misturados com pós de ferro, obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 1172x (a) e 2146x (b).....	70

Figura 5.16 – Análise química referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN misturados com pós de ferro, por mapeamento em EDS evidenciando a região analisada no MEV com aumento de 2048x (a), presença de N (b), presença de Fe (c) e presença de B (d).....	71
Figura 5.17 – Padrão de difração de raios-X da liga obtida com inserção de pós de h-BN.....	72
Figura 5.18 – Ângulo de contato entre partículas de h-BN e diversos metais líquidos [79].	73
Figura 5.19 – Micrografias referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN sinterizados com pós de AISD-3 %B, obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 1000x (a) e 2000x (b).	74
Figura 5.20 – Padrão de difração de raios-X da liga obtida por CS a partir de inserção de pastilhas de pó de h-BN sinterizadas com pó de AISD-3 %B.	75
Figura 5.21 – Micrografias referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN sinterizados com pós de AISD-3 %B, obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons secundários (SE) com aumento de 1414x (a), 2883x (b) e 5766x (c).	76
Figura 5.22 – Padrão de difração de raios-X do revestimento obtido por moagem de alta energia utilizando o moinho do tipo SPEX.	77
Figura 5.23 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 200x (a) e 5000x (b) e elétrons secundários (SE) com aumento de 5000x (c).	78
Figura 5.24 – Padrão de difração de raios-X do pó obtido por moagem de alta energia utilizando o misturador do tipo Zoz.....	79
Figura 5.25 – Padrão de difração de raios-X no intervalo de 20-60° do pó obtido por moagem de alta energia utilizando o misturador do tipo Zoz.....	79
Figura 5.26 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 5000x (a) e elétrons secundários (SE) com aumento de 5000x (b).	81

- Figura 5.27 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 5000x (a) e elétrons secundários (SE) com aumento de 5000x (b)..... 82
- Figura 5.28 – Micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 20000x..... 83

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AID	Aço Inoxidável Duplex
AIEP	Aço Inoxidável Endurecível por Precipitação
AIF	Aço Inoxidável Ferrítico
AIM	Aço Inoxidável Martensítico
AISD	Aço Inoxidável Superduplex
AISM	Aço Inoxidável Supermartensítico
BSE	<i>Back-scattered electrons</i> (Elétrons retroespalhados)
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
CS	Conformação Por Spray
CP	Corpo-de-prova
DBTT	<i>Ductile-Brittle Transition Temperature</i> (Temperatura de Transição Dúctil-Frágil)
DRX	Difração de raios-X
MO	Microscopia Óptica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ppm	Partes por Milhão
PREn	<i>Pitting Corrosion Resistance</i> (Resistência à Corrosão por Pites)
PTA	<i>Plasma Transferred Arc</i> (Plasma com Arco Transferido)
RGM	Razão Gás Metal
SE	<i>Secondary electrons</i> (Elétrons secundários)
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
ZTA	Zona Termicamente Afetada
α'	Fase Alfa Linha
χ	Fase Chi
ε	Fase Épsilon
σ	Fase Sigma
%p.	Porcentagem em massa
%v.	Fração volumétrica

1 INTRODUÇÃO

Há cerca de quarenta anos, o petróleo brasileiro era, em sua maioria, oriundo de importações. Atualmente, o país já detém a autossuficiência dessa matéria-prima, o que faz com que a produção de petróleo no Brasil seja marcada pelo aumento acelerado do desempenho nos últimos anos, em especial nas áreas do pré-sal, hoje responsáveis por 60% da produção brasileira, acarretando em maiores investimentos em exploração e produção desse produto [1].

Situações extremas estão geralmente envolvidas nas operações de extração de petróleo em ambientes marinhos, o que faz com que seus componentes estejam sujeitos a condições severas de desgaste e corrosão. Um dos exemplos que podem ser citados se refere aos chamados *risers*, definidos como dutos de proteção e escoamento de óleo, que suportam a coluna de perfuração [2].

A coluna de perfuração é composta de tubos de aço sem costura ligados em suas extremidades por conexões cônicas conhecidas como *tool joints*. Os movimentos de rotação e deslocamento vertical para baixo da coluna de perfuração fazem com que a penetração no poço e, conseqüente extração de óleo, sejam realizadas por intermédio de uma broca que se localiza na extremidade inferior. A broca é resfriada e lubrificada por fluidos de perfuração, os quais são removidos através dos *risers* [3].

O *riser* trata-se de um tubo geralmente construído em aço, que liga a cabeça do poço de perfuração à plataforma. A coluna de perfuração, juntamente com fluidos de penetração, passa em seu interior, de modo que o retorno do fluido ocorre no espaço anular existente entre o *riser* e a coluna [4]. A principal função do *riser* é servir como caminho para que o fluido de perfuração possa ser circulado por dentro da coluna e retornar à superfície, sem que haja contato com a água do mar. Pode-se observar a figura 1.1 evidenciando o funcionamento e organização desses componentes [5, 6].

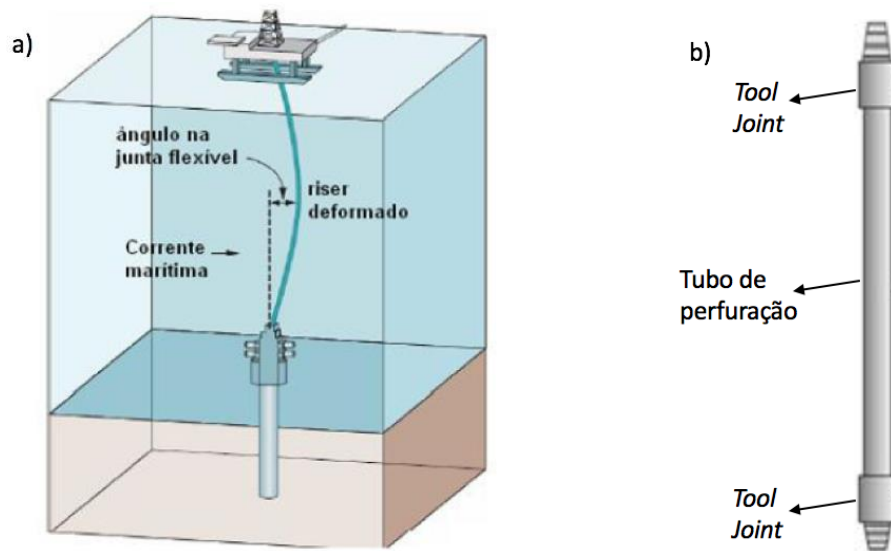


Figura 1.1 – Representação esquemática de um *riser* (a) e dos principais componentes da coluna de perfuração (b) [6].

O modelo estrutural de um *riser* pode ser admitido como uma viga delgada tracionada, sob o carregamento ambiental de correnteza marítima e ondas, e efeitos de pressão hidrostática devido ao fluido interno e externo. Essas forças fazem com que as curvaturas impostas na estrutura possam gerar contatos existentes entre os *tool joints* da coluna de perfuração e o *riser*, conforme ilustrado na figura 1.2.

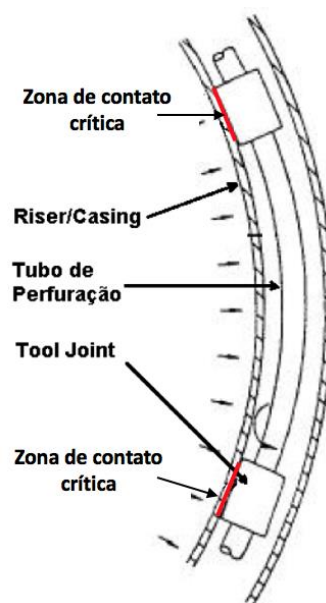


Figura 1.2 – Contato existente entre *riser* e *tool joints* [6].

Esses contatos, quando ocorridos nas situações mais intensas de rotação da coluna de perfuração, resultam em um desgaste excessivo da parede interna do *riser*, sendo capaz de levá-lo à falha em alguns casos [5, 6].

Dessa forma, pode-se observar um grande desafio no estudo e investigação de fatores que seriam capazes de minimizar essas situações de desgaste envolvidos em ambientes marinhos de extração de petróleo.

Alguns projetos vêm sendo desenvolvidos com a finalidade de reduzir o desgaste entre esses componentes e conseqüentemente aumentar a vida útil dos mesmos. Os *tool joints* são geralmente feitos de aços das séries E75, X95, G105 e S13, aumentando a resistência à corrosão, mas não apresentando efeitos significativos na resistência ao desgaste ou no coeficiente de atrito. Outras tentativas se referem a recobrimentos dos *tool joints* com materiais mais resistentes (*hardfacing*, por exemplo), o que pode, geralmente, elevar a resistência dos *tool joints*, mas agravar o desgaste das paredes internas dos *risers* [7-10].

Além disso, nosso grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em parceria com a Petrobras, vem desenvolvendo alguns trabalhos nesse campo de atuação, como os aços inoxidáveis modificados com boro, visando elevação da resistência ao desgaste da liga. Entretanto, apesar dos resultados positivos obtidos até então, evidenciarem elevação na dureza e resistência ao desgaste proporcionada pela formação de boretos duros de ferro e cromo na microestrutura dessas ligas, o coeficiente de atrito do material não é reduzido. Dessa forma, a diminuição desse coeficiente poderia levar a um efeito sinérgico, proporcionando uma redução do dano causado por desgaste durante o processo de extração de petróleo.

Nesse contexto, este projeto visa estudar a possibilidade de formação de nitreto de boro na microestrutura de aços inoxidáveis para redução do coeficiente de atrito, o que, em tese, poderia, concomitantemente ao aumento da resistência ao desgaste do par tribológico, resultante da formação de boretos de ferro e cromo, reduzir o efeito do desgaste entre as partes envolvidas no processo de extração de petróleo e a possibilidade de falha da estrutura.

2 OBJETIVOS

Com base no contexto exposto na seção anterior, o objetivo do projeto de pesquisa envolve estudar a possibilidade de formação/incorporação de nitreto de boro hexagonal (h-BN) em aços inoxidáveis.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aços inoxidáveis

Aços com teores de cromo superiores a 12 %p. são comumente designados como aços inoxidáveis, devido ao aumento da resistência à corrosão e oxidação proporcionado pela presença desse elemento de liga em sua composição. A adição de níquel nesses tipos de aços também é comum, visando contribuir na melhoria das propriedades mecânicas do material. Além disso, alguns elementos estão sempre presentes na microestrutura, geralmente provenientes de processos de fabricação dos aços, tais como, carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre [11, 12].

As adições de elementos de liga alteram a estrutura do ferro devido ao caráter austenitizante (estrutura cúbica de faces centradas - CFC) ou ferritizante (estrutura cúbica de corpo centrado - CCC) de cada um dos elementos adicionados, resultando em aços com diferentes arranjos cristalinos. Dessa forma, foram criadas, a partir de estudos experimentais, algumas expressões (descritas nas equações 3.1 e 3.2) que relacionam as porcentagens em massa (%p.) dos elementos de liga de acordo com o efeito estabilizador da ferrita ou da austenita de cada elemento. Esse fato levou a classificação do aço em famílias, de acordo com a microestrutura predominantemente estável na condição de uso, conforme pode ser exemplificado pelo Diagrama de Schaeffler na figura 3.1, muito utilizado em soldagem, para previsão da microestrutura de solidificação de uma determinada composição química [11, 12].

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \%C + 0,5 \%Mn \quad (3.1)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + \%Nb \quad (3.2)$$

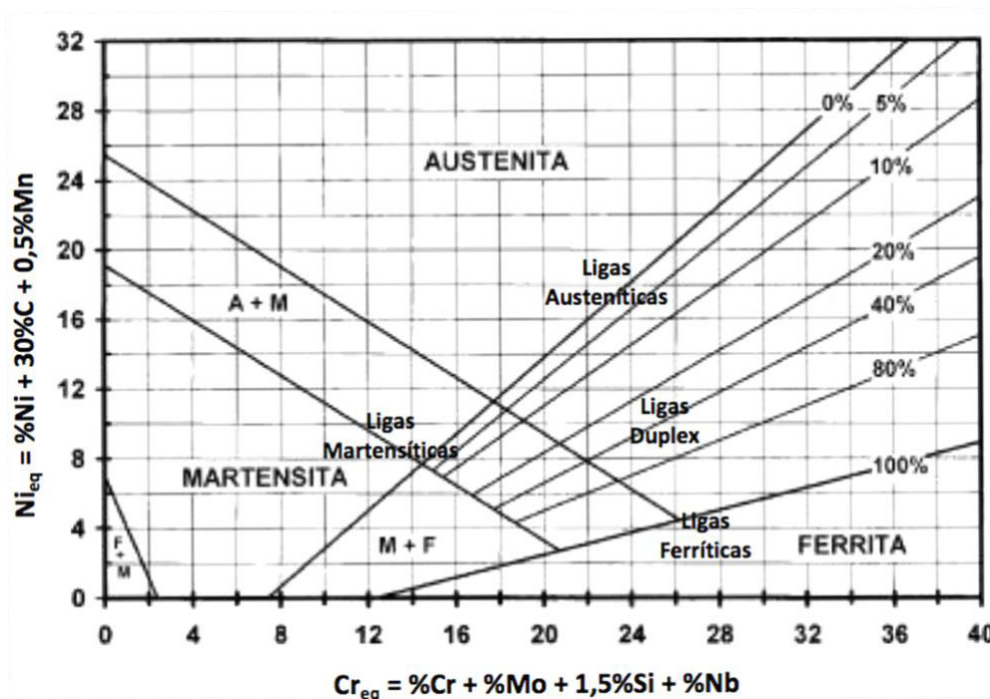


Figura 3.1 – Diagrama de Schaeffler evidenciando diferentes grupos de aços inoxidáveis [13].

As principais características de cada uma dessas famílias de aços são descritas a seguir.

3.1.1 Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos (AIM) são ligas à base de ferro e cromo com elevados teores de carbono (acima de cerca de 0,1 %p.), o que faz com que esses materiais sejam endurecíveis por tratamento térmico de têmpera. Possuem estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) e o aumento do teor de carbono conduz à maior dureza, com sacrifício da tenacidade e da soldabilidade [11].

A elevada resistência mecânica (característica da microestrutura martensítica) é a principal vantagem desses aços e é intrinsecamente dependente do processo de revenimento, ao qual o material é sujeito após têmpera, visando aumento da tenacidade [11, 15].

Durante o processo de revenimento, até cerca de 400 °C, a queda na dureza é baixa, podendo ocorrer endurecimento secundário na presença de

alguns elementos de liga. Na faixa de temperatura entre 450 °C e 500 °C, pode ocorrer perda de tenacidade devido ao fenômeno de fragilização do revenido. Acima de 500 °C (faixa de temperatura comumente empregada para obtenção das melhores combinações de propriedades mecânicas), há uma rápida redução na dureza e na resistência mecânica, acompanhada por aumento de ductilidade e tenacidade [11, 14].

Suas principais aplicações estão relacionadas com peças e componentes que demandam alta dureza, resistência mecânica e resistência à abrasão, tais como, lâminas de facas, molas de caminhão e tesouras [14, 15].

3.1.2 Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos (AIF) são ligas à base de ferro e cromo essencialmente ferríticas a todas as temperaturas e não endurecíveis por tratamento térmico. Normalmente, apresentam teores de cromo mais elevados e menores teores de carbono (com algumas exceções) em relação aos AIM, o que faz com que a estrutura ferrítica seja estabilizada. Além disso, o alumínio também pode ser utilizado como um estabilizador da ferrita (devido às interações elétricas/magnéticas com os átomos de ferro) e a adição de enxofre permite melhorar a usinabilidade (devido a sua ação, isolada ou na forma de compostos, interrompendo a matriz, facilitando a quebra de cavaco, aumentando a lubrificação da ferramenta e diminuindo os esforços de corte) [11].

As vantagens do emprego desses aços estão relacionadas com as boas características de resistência à corrosão, em especial a trincas de corrosão sob tensão, que podem ser melhoradas com adição de molibdênio, quando utilizados em ambientes na presença de cloretos [14].

Em relação às desvantagens, sabe-se que essas ligas apresentam resistência ao impacto relativamente baixa, além de dificuldades associadas à soldagem, devido ao crescimento de grão (proveniente da elevação de temperatura) na zona termicamente afetada (ZTA) e precipitação nos contornos de grão, que podem comprometer a tenacidade e resistência à corrosão do material [15].

Sendo assim, a redução dos elementos intersticiais e consequente eliminação dos precipitados nos contornos de grão, faz com que a tenacidade e a soldabilidade desse tipo de aço sejam melhoradas. Além disso, devido à microestrutura essencialmente ferrítica (CCC), esses materiais tendem a apresentarem temperatura de transição dúctil-frágil (DBTT), não sendo indicados, portanto, para aplicações em temperaturas criogênicas, por exemplo [11].

Suas principais aplicações estão relacionadas com a boa combinação entre resistência à corrosão e custo relativamente baixo, tais como, fabricação de talheres, bandejas, fogões e geladeiras [14, 15].

3.1.3 Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) são ligas à base de ferro, cromo e níquel, com microestrutura predominantemente austenítica. A estrutura austenítica é estabilizada pela adição de níquel e outros elementos austenitizantes, como manganês, por exemplo, que também pode atuar minimizando o efeito do enxofre, já que este diminui a ductilidade durante trabalho a quente. O carbono também estabiliza a austenita, entretanto, pode causar uma maior tendência à corrosão intergranular devido à sua precipitação na forma de carbonetos, reduzindo o teor de cromo da matriz a partir de um fenômeno conhecido por sensitização [11, 14, 15].

Os AIA são caracterizados por apresentarem elevada resistência à corrosão, elevada tenacidade e boa soldabilidade. Além disso, devido à microestrutura essencialmente austenítica (CFC), esses materiais tendem a não apresentarem DBTT, o que os torna especialmente interessantes para aplicações em condições criogênicas, além de apresentarem maior ductilidade quando comparados aos AIF e AIM [11, 15].

Esses aços não podem ser endurecidos por têmpera, pois para qualquer taxa de resfriamento a austenita não se transformará em martensita na temperatura ambiente. Entretanto, podem ser endurecidos por deformação, atingindo altos níveis de resistência enquanto mantêm seus níveis de ductilidade e tenacidade em valores aceitáveis [11].

Suas aplicações estão relacionadas com a necessidade de combinação de boa resistência à corrosão e alta plasticidade, tais como, peças para indústria automobilística, aeronáutica, válvulas e peças para tubulações [14, 15].

3.1.4 Endurecíveis por precipitação

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (AIEP) são ligas à base de ferro, cromo, níquel e molibdênio, contendo adições de elementos, tais como, alumínio, titânio, molibdênio e cobre, que provocam a formação de precipitados, permitindo, dessa maneira, o endurecimento da martensita de baixo carbono pela precipitação de compostos intermetálicos [11].

Esses aços combinam resistência à corrosão equivalente à dos AIA, com propriedades mecânicas elevadas, comparáveis àquelas dos AIM, quando tratados termicamente [15].

O tratamento térmico típico para esses aços é de solubilização e envelhecimento. Na solubilização, os compostos intermetálicos à base de cobre, nióbio e alumínio são dissolvidos na matriz austenítica e o aço é resfriado com uma velocidade suficientemente alta para evitar a reprecipitação desses compostos. No envelhecimento, ocorre precipitação na matriz martensítica, o que resulta no endurecimento desses materiais, a partir dos precipitados que agem como barreiras ao caminho das discordâncias [11, 15].

Desenvolvidos inicialmente para a indústria aeronáutica, estes aços vêm sendo amplamente utilizados também em outros campos, como nas indústrias de extração de petróleo, petroquímica, química e de papel de celulose [15].

3.1.5 Duplex e Superduplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) são caracterizados por uma combinação favorável das propriedades dos AIF e AIA: elevada resistência mecânica, boa tenacidade, resistência à corrosão em diversos meios e excelente resistência à corrosão sob tensão e à fadiga [11].

Essa microestrutura e propriedades são obtidas, em geral, pelo aumento dos teores de cromo e molibdênio (elementos estabilizadores da fase ferrítica) quando comparado aos AIA e AIF e com o aumento do teor de nitrogênio [16].

Os três elementos atuam no aumento da resistência à corrosão, e o nitrogênio, por atuar como um soluto intersticial, também promove uma elevação da resistência mecânica do material. Dessa forma, a concentração desses elementos é ajustada usando o diagrama de equilíbrio ternário Fe-Ni-Cr, visando obter uma microestrutura com quantidades similares de ferrita e austenita [11, 17].

Devido a essas interessantes propriedades, esses materiais fazem parte de aplicações atualmente utilizadas em larga escala nas atividades de exploração e produção de petróleo naval e *offshore* [18].

Além disso, uma das características mais significativas dos AID e AISD está relacionada com a resistência à corrosão por pites, que se refere a uma forma de ataque localizada resultando na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade [19]. Essa propriedade é melhorada, principalmente, pela presença de molibdênio e nitrogênio na estrutura (quando encontrados em solução sólida), fazendo com que o aço deixe de ser duplex e possa ser considerado superduplex, caso sua resistência à corrosão por pites (PREn), propiciada pelo aumento da concentração de cromo, molibdênio e nitrogênio, seja maior que 40, baseado na fórmula evidenciada a seguir [20, 21].

$$\text{PREn} = \%p. \text{Cr} + 3,3\%p. \text{Mo} + 16\%p. \text{N} \quad (3.3)$$

Entretanto, quando comparados a outras famílias de aços inoxidáveis, o alto teor de elementos de liga, presentes em sua composição, propicia uma maior tendência à formação de fases deletérias. Essas fases são formadas em faixas de temperaturas específicas de alguns processos de fabricação, e podem deteriorar algumas das propriedades desses materiais [22]. Algumas das principais fases formadas são evidenciadas na figura 3.2.

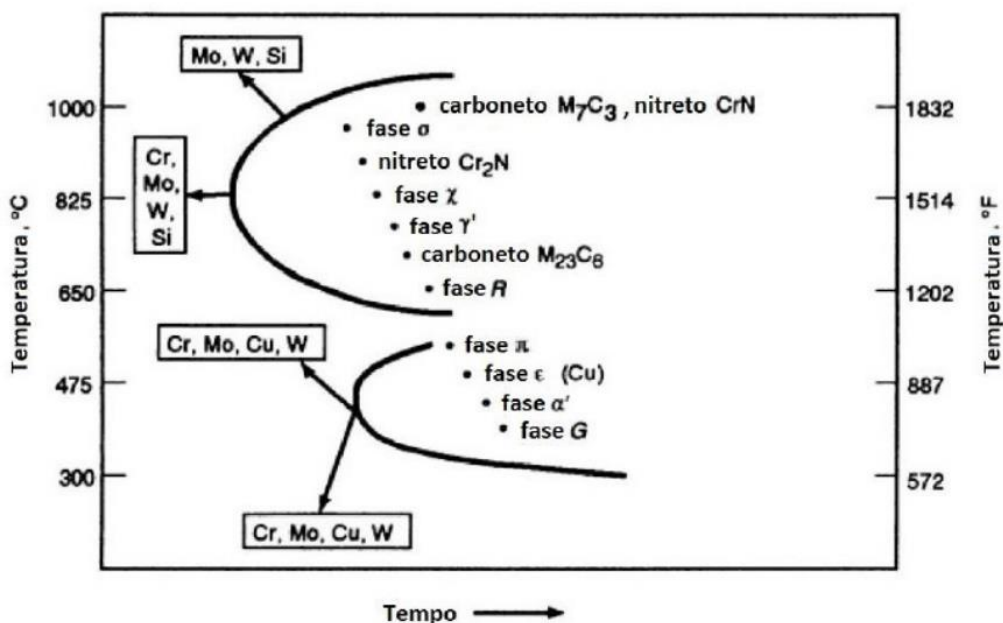


Figura 3.2 – Principais fases formadas na microestrutura de AID e AISD [13].

As fases precipitadas mais importantes são:

Carbonetos: O carboneto M_7C_3 precipita em cerca de 1000 °C. Já o carboneto $M_{23}C_6$ precipita abaixo de 950 °C. Esses carbonetos podem ser responsáveis pelo fenômeno de sensitização, que se refere ao empobrecimento de cromo na matriz do material, reduzindo sua resistência à corrosão [23, 24].

Fase chi (χ): Ocorre em faixas de temperaturas mais baixas e em menores quantidades quando comparada com a precipitação da fase sigma e está relacionada, principalmente, com o teor de molibdênio presente na composição química do aço, que deve estar acima de 3 %p. A precipitação dessa fase tem efeitos negativos em relação à resistência a corrosão e propriedades mecânicas dos aços [23 - 25].

Nitretos de cromo: O nitreto de cromo Cr_2N precipita durante resfriamento rápido, em temperaturas entre 700 °C e 900 °C, devido ao decréscimo de solubilidade do nitrogênio na ferrita com a diminuição da temperatura. Deve-se ressaltar que a formação desse precipitado pode resultar no empobrecimento de cromo da matriz, reduzindo a resistência à corrosão do material [23, 24].

Fase épsilon (ϵ): A precipitação da fase ϵ ocorre após tratamento de solubilização em temperaturas superiores a 1150 °C, resultando em um aumento da microdureza da ferrita [23, 24].

Fase alfa linha (α'): A precipitação dessa fase é responsável pelo fenômeno de fragilização a 475 °C, resultando em um aumento da DBTT e, conseqüente, redução da ductilidade do material. Tratamentos térmicos acima de 800 °C seguido de resfriamento rápido, além de aumento do teor de cromo, pode fazer com que essa fragilização seja evitada [23].

Fase sigma (σ): Dentre todos os precipitados, a fase σ é a mais comum e a de maior efeito nas propriedades mecânicas do material, reduzindo drasticamente a ductilidade e a resistência ao impacto. Ocorre entre 650 °C e 1000 °C, sendo mais rápida em AID. Nucleia-se, preferencialmente, na interface ferrita/austenita e elementos alfacênicos, tais como, Cr, Mo e Si, podem favorecer sua precipitação, que resulta em diminuição no teor de cromo na ferrita adjacente, diminuindo a resistência à corrosão [23, 24].

Tendo em vista os principais efeitos possibilitados pela presença de elementos de liga nos AID e AISD, observa-se que a resistência ao desgaste e o coeficiente de atrito não são significativamente afetados pela presença desses constituintes. Conforme visto na seção anterior, na indústria petrolífera, o desgaste dos tubos de perfuração pode comprometer a integridade dos componentes, podendo ser capaz de paralisar as atividades, quando necessitada a substituição, em caso de possíveis falhas e conseqüentes rompimentos na estrutura.

Dessa forma, estudos e pesquisas vêm sendo conduzidos a fim de encontrar maneiras pelas quais os aços inoxidáveis possam apresentar melhorias em suas propriedades tribológicas sem que outras propriedades, principalmente a resistência à corrosão, seja influenciada negativamente de uma maneira significativa. Uma das formas encontradas se refere à adição de boro em aços inoxidáveis processados via conformação por spray.

3.2 Aços inoxidáveis modificados com boro e processados via conformação por spray

A utilização de boro em aços tem como principais objetivos, o refino de grão e o aumento da temperabilidade do material [26, 27]. Nesses materiais, o teor de boro presente varia em ordens de ppm (partes por milhão). Quantidades mais elevadas desse elemento podem ser encontradas em materiais do núcleo de reatores (blindagem térmica) em usinas nucleares, devido ao seu caráter absorvedor de nêutrons, podendo ser capaz de interromper uma reação de forma urgente, caso condições inadequadas de operação forem detectadas [28]. Entretanto, o estudo aprofundado do efeito desse elemento em aços inoxidáveis fabricados via conformação por spray é um assunto que detém potencial para novas investigações e descobertas, e por isso, vem sendo desenvolvido pioneiramente pelo grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar.

Na tabela 3.1, pode-se observar diversos estudos realizados pelo grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar na área de aços inoxidáveis modificados com boro fabricados via conformação por spray (CS). Com a finalidade de contextualizar o presente trabalho, primeiramente será realizada uma abordagem a respeito do processo de CS, e em seguida, uma análise acerca dos principais resultados de cada um desses estudos.

Tabela 3.1 – Estudos realizados pelo grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar na área de aços inoxidáveis modificados com boro e fabricados via CS.

Autores	Estudos Realizados
Catto [29].	Comportamento de resistência ao desgaste da liga $Fe_{66}B_{30}N_4Ti_1$, processado via CS.
Silva [30], Melle [31].	Comportamento de resistência ao desgaste de revestimentos de aços inoxidáveis ferrítico e superduplex modificadas com boro, produzidas via CS.
Beraldo [32], Soyama, et.al., [33].	Comportamento de dureza e resistência ao desgaste de AISD modificado com boro, processado via CS.
Zepon [34] Zepon, et.al., [35, 36].	Comportamento de dureza e resistência ao desgaste de AISM modificado com boro, processado via CS.
Zepon, et.al., [37].	Comportamento de corrosão de AISM modificado com boro, processado via CS.

Nascimento [38].	Comportamento de dureza e resistência ao desgaste de AIF modificado com boro, processado via CS.
Sigolo [39, 40].	Comportamento de dureza e resistência ao desgaste de revestimentos obtidos por PTA, a partir obtenção de pós de AISD e AISM modificados com boro via CS.
Lopes [41], Lopes, et.al., [42].	Cálculos termodinâmicos de AIF e AISM modificados com boro.
Santos [43].	Estudo da viabilidade de formação de nitreto de boro em aços inoxidáveis ferríticos.

3.2.1 Conformação por spray

O método de CS é um processo capaz de produzir componentes com reduzido número de operações de processamento, e se baseia na pulverização por gás inerte de uma liga fundida e sua deposição sobre um substrato. Essa pulverização faz com que o metal se transforme em gotas que solidificam a partir de taxas que podem chegar a 10^5 K/s. Essas gotas, quando chocadas com o substrato, podem estar completamente sólidas (não se deformando com o impacto), semi-sólidas (podendo se refundirem ou se deformarem) ou líquidas (se espalhando sobre o depósito), interferindo na microestrutura do componente final. O controle do movimento da pré-forma e das condições de atomização faz com que o formato da peça desejada seja produzida [44, 45].

A figura 3.3 evidencia o funcionamento do processo.

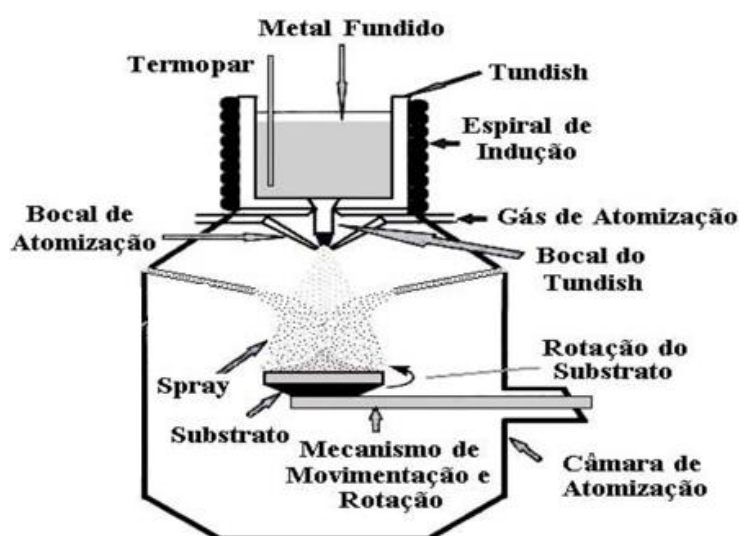


Figura 3.3 – Processo esquemático de funcionamento de um equipamento de CS [46].

Esse processo apresenta uma série de vantagens, tais como, formação de uma microestrutura refinada, consistindo-se de grãos equiaxiais, geralmente apresentando baixa segregação; processo *near net shape*, reduzindo múltiplas operações de produção, além de perigos de contaminação; introdução de particulados cerâmicos na estrutura do material visando melhoria de propriedades; flexibilidade na utilização de diversos tipos de materiais [47 - 49].

Por outro lado, as principais desvantagens estão relacionadas com a possibilidade de porosidade (podendo ser decorrente da quantidade insuficiente de líquido para preencher os poros, aprisionamento de gases ou contração de solidificação) e eficiência de 60% a 80% (visto que partes das gotas não se chocam com o substrato). Esses fatores, entretanto, podem ser minimizados controlando os parâmetros do processo [49].

Alguns dos principais parâmetros que devem ser controlados, a fim de não interferirem negativamente no processo, estão relacionados com a temperatura de vazamento, distância do bocal de atomização ao substrato, forma e tamanho do bocal de atomização, tipo e pressão do gás, e razão gás metal [50].

Em relação à temperatura de vazamento, com o aumento do superaquecimento tem-se o aumento do calor contido no metal líquido, resultando em um menor número de partículas já solidificadas na deposição sobre o substrato. Além disso, à medida que a distância do bocal de atomização ao substrato é aumentada, a quantidade de partículas solidificadas aumenta, visto que as mesmas têm mais tempo de voo para resfriamento antes do impacto com o substrato [51].

Em relação à forma e tamanho do bocal de atomização, sabe-se que a velocidade da partícula aumenta significativamente com a diminuição de seu tamanho e está diretamente relacionado ao fluxo de metal líquido do processo [51].

O tipo do gás está, principalmente, relacionado com a taxa de resfriamento, visto que diferentes gases (argônio, nitrogênio e hélio, por exemplo) apresentam valores variados de condutividade térmica, sendo que maior condutividade térmica representa uma maior taxa de resfriamento. Já a

pressão do gás tem influência no tamanho médio e velocidade das partículas, visto que maior pressão representa maior velocidade do gás, e conseqüente, menor diâmetro médio das gotas [51].

A razão entre a vazão mássica de gás e vazão mássica de metal (razão gás metal, RGM) está diretamente ligada ao mecanismo de resfriamento e ao diâmetro resultante das gotas depositadas. Quanto maior for a RGM, maior será a velocidade das gotas, portanto, maior será a perda de calor por convecção para o gás de atomização e, conseqüentemente, maior será a taxa de resfriamento. Já o diâmetro médio da gota é inversamente proporcional à velocidade do gás e à raiz quadrada da razão gás metal [49 - 52].

Em relação ao caminho de solidificação, um estudo realizado [53] propôs um modelo para a sequência de solidificação do processo de CS, baseado em condições próximas ao equilíbrio. Nesse trabalho, foram utilizados um aço ferramenta D2 e dois AISI modificados com boro (0,3 %B e 0,7 %B, respectivamente), processados via CS. O modelo propõe que as gotículas solidificadas durante o trajeto, a partir de uma maior taxa de resfriamento, apresentam microestrutura dendrítica, transformada em equiaxial refinada (devido ao impacto gerado e condições térmicas de solidificação) e servindo de nucleação heterogênea para microestrutura equiaxial do restante do depósito. A zona de deposição, formada a partir de menor taxa de resfriamento, apresenta microestrutura equiaxial e deve ser parcialmente refundida, o que resulta no fato de que as frações de fase no equilíbrio devem ser satisfeitas, de acordo com a temperatura do substrato. O modelo é validado pelo fato de que não há a presença de boretos (precipitados que foram refundidos) na microestrutura das gotículas solidificadas, além de microestrutura compatível com condições próximas ao equilíbrio, impossibilitando a caracterização do processo de CS como de solidificação rápida.

Diversos trabalhos podem ser encontrados na literatura evidenciando o ganho de propriedades pelo processo de CS devido à formação de microestrutura refinada e partículas finas e bem dispersas na matriz, combinação de fatores única e essencial para obtenção de excepcionais propriedades, conforme descrito a seguir.

Em um estudo acerca do efeito do processo de CS na microestrutura e propriedades de desgaste de ligas de alumínio-silício, Raju e Ojha [54, 55] concluíram que esse processo foi bastante eficiente na formação de uma microestrutura fina e na formação de finos particulados de silício distribuídos uniformemente pela matriz de alumínio. Além disso, apesar da considerável porosidade apresentada pelas ligas processadas via CS (relacionada ao refino da microestrutura), as taxas de desgaste encontradas para esses materiais foram menores quando comparadas com as ligas fundidas, tendo em vista os maiores valores de dureza atingidos no processo de CS.

Rodenburg, et.al. [56] investigaram a resistência ao desgaste em uma faixa de temperaturas utilizando aços rápidos produzidos via CS, metalurgia do pó e CS seguida de forjamento. Os autores concluíram que o processo de CS seguido de forjamento foi capaz de produzir o melhor desempenho em relação à resistência ao desgaste em toda a faixa de temperaturas, principalmente, devido à distribuição e tamanho dos carbeto formados.

Em outro estudo a respeito de propriedades tribológicas de ligas de alumínio e seus compósitos formados via CS, Srivastava et.al. [57] concluíram que o processo de CS facilita as modificações microestruturais de refino e formação de precipitados, afetando diretamente as propriedades do material, principalmente devido à incorporação de chumbo e carbeto de silício, afetando o coeficiente de atrito das ligas.

3.2.2 Principais resultados dos estudos realizados

Em seu trabalho de mestrado, Catto [29] obteve por CS a liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{N}_4\text{Ti}_1$, a qual apresentou resistência ao desgaste abrasivo, avaliada através de ensaio de roda de borracha contra areia seca, cerca de duas vezes maior do que a apresentada pelo ferro fundido branco alto cromo.

Silva [31], em sua dissertação de mestrado, produziu pó da liga amorfizável $\text{Fe}_{25}\text{Cr}_7\text{Ni}_{4,5}\text{B}$, o qual foi aplicado em um recobrimento via aspersão térmica HVOF (*High velocity oxy-fuel*). Tais recobrimentos apresentaram uma microestrutura composta de uma matriz amorfa com boretos finamente dispersos, o que proporcionou uma resistência ao desgaste semelhante ao da

liga ARMACOR (liga comercial consagrada na utilização de recobrimentos resistentes ao desgaste).

Em seu trabalho mais recente, Melle [32] produziu recobrimento de um aço com a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$, diretamente através do processo de CS, apresentando microestrutura extremamente refinada com a presença de boretos do tipo Fe_2B e FeNbB , resultando em uma resistência ao desgaste superior ao do recobrimento apresentado por Silva [31].

Em seu trabalho de mestrado, Beraldo [32] realizou a produção de um AISD, via CS, com adição de 3,7 %p. de boro. Nesse estudo, a dureza e resistência ao desgaste desse material foram comparadas à de um AISD sem adição de boro.

Inferiu-se que a adição de boro ao AISD aumentou consideravelmente sua dureza e resistência ao desgaste, quando comparado com o AISD sem a adição de boro, apresentando resistência ao desgaste superior à liga Stellite1016 e ao aço ferramenta AISI D2, ligas consagradas por possuírem elevada resistência ao desgaste. Esse fenômeno deve estar intimamente relacionado com a formação de boretos do tipo M_2B (de elevada dureza), em que M era composto principalmente por Fe e Cr, ancorados em uma microestrutura de matriz ferrítica/austenítica de alta tenacidade, conforme pode ser observado na figura 3.4.

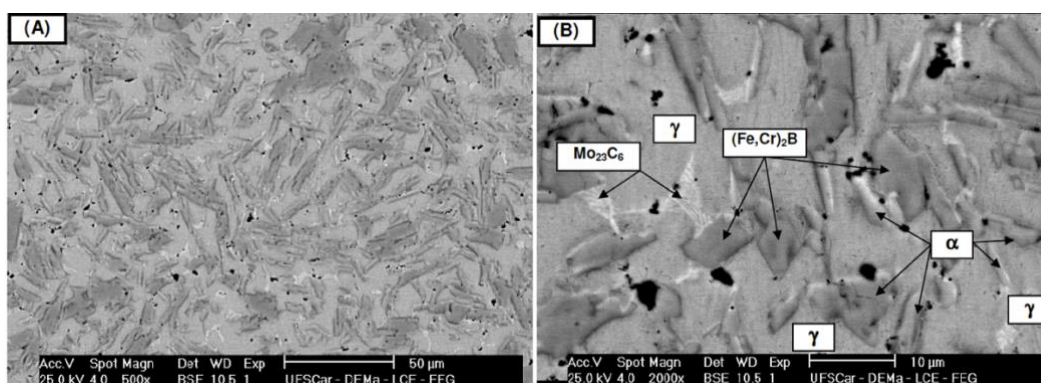


Figura 3.4 – Evidência da presença de boretos em matriz duplex com aumento de 500x (A) e com aumento de 2000x (B) [32].

Em um trabalho recente [33], Soyama confirmou o fato evidenciado por Beraldo, adicionando 3 %p. de boro em um AISD fabricado via CS e comparando sua dureza e resistência ao desgaste com um AISD utilizado comercialmente (série 6A) e com a liga Stellite 1016. Novamente, percebeu-se que o aço inoxidável com adição de boro apresentou menor perda volumétrica e dureza intermediária, conforme ilustrado na figura 3.5, devido à formação de boretos que resultam em uma maior proteção da matriz ferrítica/austenítica.

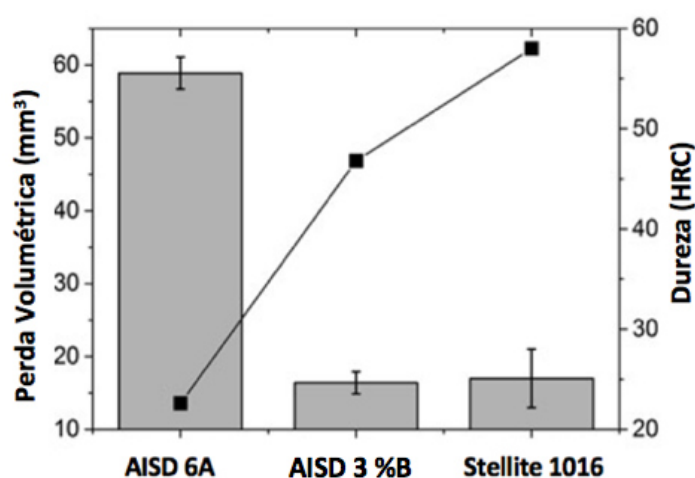


Figura 3.5 – Comparação de perda volumétrica (apresentada na forma de barras) e dureza (apresentada na forma de pontos) entre as ligas estudadas por Soyama [33].

Zepon [34], em seu mestrado, realizou a produção via CS de três aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), sendo que dois deles com adição de 0,3 e 1,0 %p. de boro. Medições de resistência ao desgaste foram feitas visando comparação de seus resultados com o aço API 5L X80 (liga usualmente utilizada na fabricação de *risers* de perfuração) e com o AISD com 3,7 %p. de boro, utilizado no estudo realizado por Beraldo.

Pôde-se perceber que as ligas contendo adição de boro apresentaram resistência ao desgaste superior quando comparadas com o AISM sem a presença de boro. Além disso, o AISM com adição de 1,0 %p. de boro (AISM - 1 %B) obteve maior resistência ao desgaste em relação ao AISM com adição de

0,3 %p. (AISM - 0,3 %B), visto a maior presença de boretos em sua microestrutura.

Notou-se que a resistência ao desgaste dos três AISM fabricados via CS foi superior à do aço API 5L X80. Observou-se também que a magnitude de resistência ao desgaste encontrada para o AISD com adição de 3,7 %p. foi a maior dentre todos os aços estudados, visto maior presença de boretos em sua microestrutura. Os valores de perda volumétrica das cinco ligas podem ser observados comparativamente na figura 3.6.

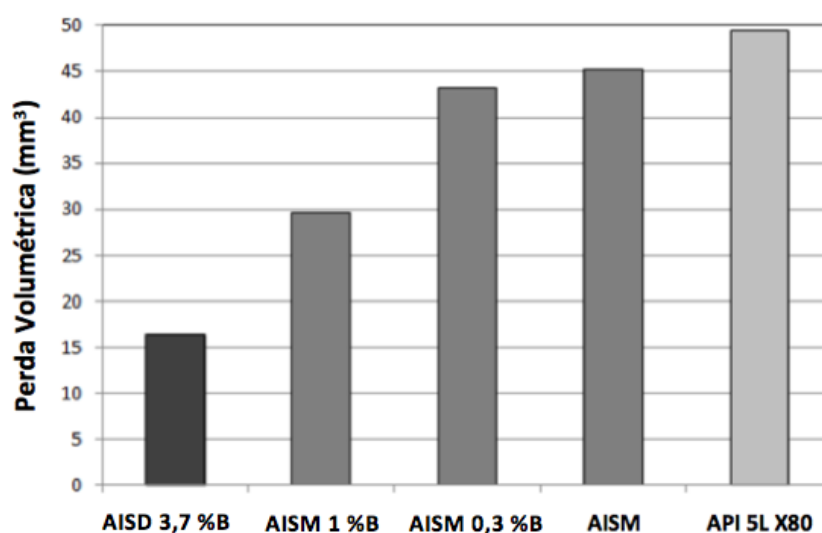


Figura 3.6 – Comparação da resistência ao desgaste entre as ligas estudadas por Zepon, a partir de ensaio de desgaste de pino sobre disco [34].

É válido ressaltar que as morfologias das superfícies desgastadas pelo ensaio de desgaste dos AISM e do API 5L X80 foram semelhantes, consistindo na deformação plástica da superfície seguida de fratura dúctil causada pelo deslizamento de partículas de areia. Em relação à micro-morfologia do AISM 1%B, verificou-se que as partículas de boretos formadas protegem a matriz martensítica, resultando em uma deformação da matriz, causada pelas partículas de areia, mais dificultada nesses casos.

Em outro trabalho [35, 36], Zepon realizou o mesmo procedimento descrito acima, avaliando a resistência ao desgaste de AISM, processados via CS, modificados com adição de boro de 0,3 %p. (AISM 0,3 %B) e 0,7 %p. (AISM

0,7 %B) e comparando seus resultados com os de AISM, processados via CS, sem adição de boro, além de aço ferramenta (AISI D2), AISD (ASTM A890) e AISD obtido no trabalho de Beraldo (AISD 3,7 %B). Os valores de perda volumétrica das cinco ligas comparadas vão de encontro com o esperado e podem ser observados na figura 3.7.

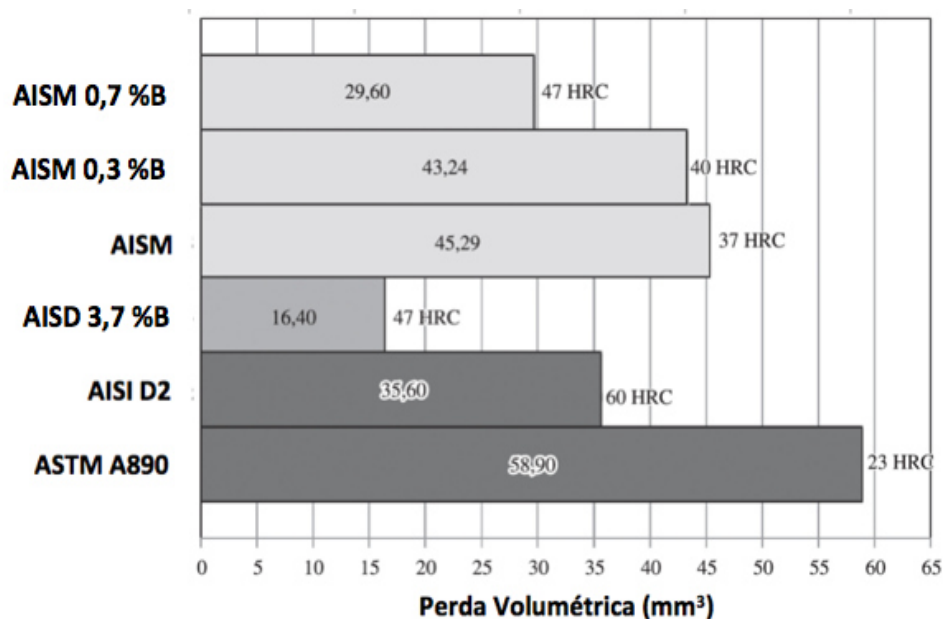


Figura 3.7 – Comparação da perda volumétrica entre aços modificados com boro e alguns aços comerciais [35].

Zepon [37] também observou o fato de que o comportamento referente à corrosão dos AISM modificados com boro se mantém de forma similar ao AISM comercial, uma vez que o teor de cromo na matriz martensítica se mantém acima de 11 %p., garantindo o fenômeno de passivação do material. A diferença resulta apenas no fato de que a repassivação, no caso dos aços modificados com boro, ocorre de forma mais lenta devido à menor velocidade característica quando os boretos estão presentes na microestrutura. Este fato, entretanto, ainda não foi evidenciado em outros tipos de aços inoxidáveis modificados com boro.

Nascimento [38], em seu mestrado, comparou a dureza e resistência ao desgaste de aços obtidos por processo de laminação a quente (API 5L X80 e AISM VSM13) com AIF AISI 430 modificados com boro nos teores de 1,0 %p.,

2,0 %p. e 4,0 %p. e obtidos por processo de CS, denominados AIF 1 %B, AIF 2 %B e AIF 4 %B, respectivamente.

Novamente, pôde-se perceber que o aumento do teor de boro na microestrutura do material mostrou-se benéfico no aumento da resistência ao desgaste, conforme observado na figura 3.8. Além disso, notou-se que a adição de boro entre 1 %p. e 2 %p. ao AIF AISI 430 provocou a formação de uma estrutura composta por dendritas de ferrita envoltas pelo produto da reação peritética que dá origem aos boretos M_2B , enquanto a adição de 4%p. deste elemento faz com que a solidificação dessa liga se inicie com a formação dos boretos M_2B seguida pela formação de austenita, que se transforma em martensita de baixo carbono.

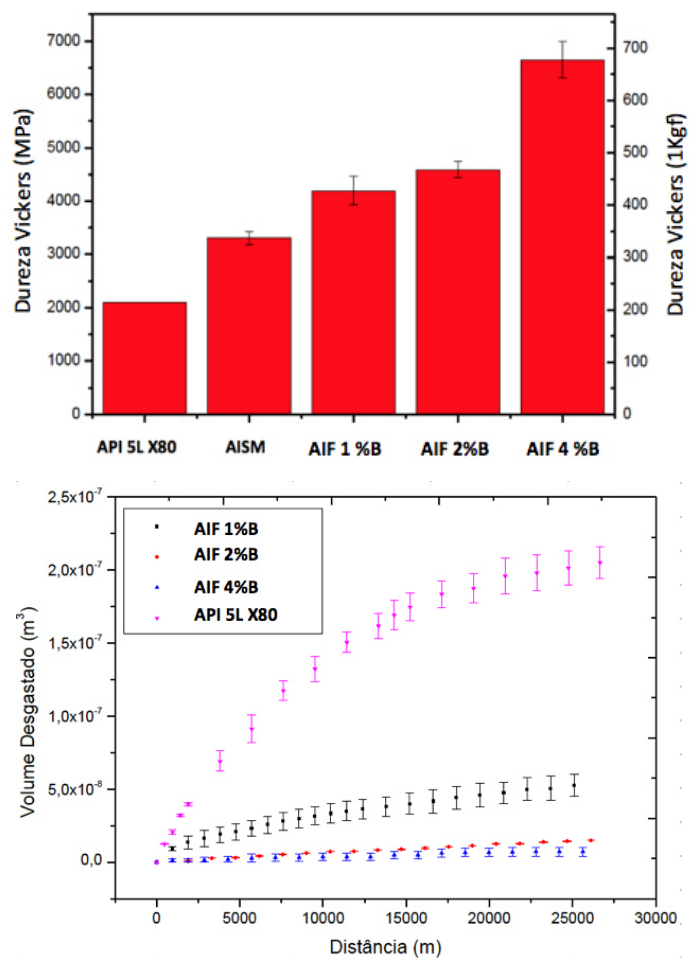


Figura 3.8 – a) Comparação entre a dureza das ligas estudadas por Nascimento [38]. b) Comparação entre a perda volumétrica das ligas estudadas por Nascimento [38].

Sigolo, durante trabalho de mestrado [39, 40], realizou um estudo baseado nas ligas de aço inoxidável desenvolvidas nos trabalhos de Beraldo [32] e Zepon [34], divididas nas categorias de AISD com adição de 3,5 %p. de boro (AISD 3,5 %B) e AISM com adição de 0,3 %p. (AISM 0,3 %B) e 1,0 %p. de boro (AISM 1 %B).

A partir dos pós obtidos por atomização para cada uma das ligas estudadas, utilizou-se o processo de plasma com arco transferido (PTA) para obtenção de revestimentos que poderiam atuar de maneira benéfica à resistência ao desgaste e à dureza do material.

Pôde-se perceber, analisando a figura 3.9 e a tabela 3.2, que a dureza e a resistência ao desgaste dos revestimentos obtidos por PTA esteve intimamente relacionada com a resistência ao desgaste dos materiais ensaiados por Beraldo [32] e Zepon [34] obtidos via CS, conforme pode ser observado na figura e tabela a seguir. Além disso, observou-se que o material feito a partir do AISM 3,5 %B via CS, foi o que apresentou a maior resistência ao desgaste, apesar de não ter apresentado a maior dureza em relação ao revestimento feito por PTA, relacionado principalmente, com o tamanho da partícula abrasiva e com a distância média livre da matriz, isto é, a distância média entre boretos duros, o que fornece uma ideia da proteção à matriz do material. Quanto maior a razão, mais eficiente é a proteção pelos boretos. Desta maneira, devido à estrutura mais refinada dos depósitos via CS, a distância livre média da matriz é menor, resultando em resistência ao desgaste abrasivo superior.

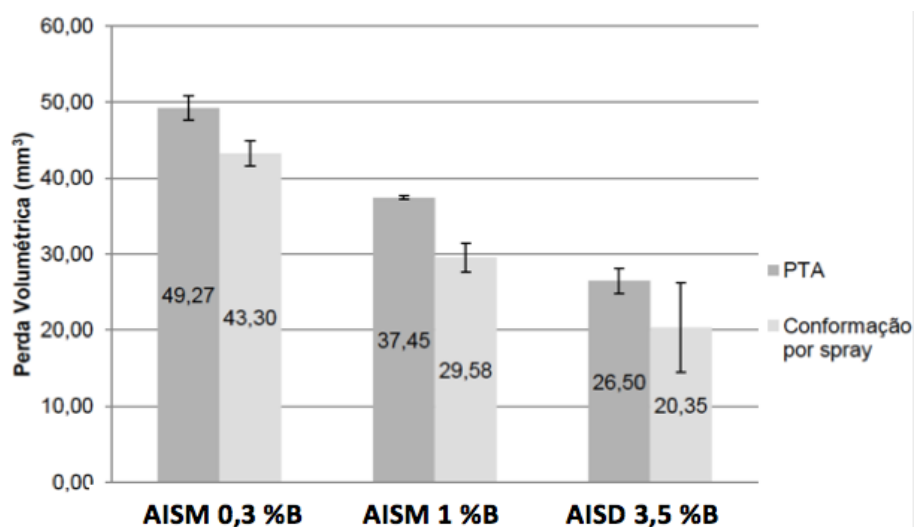


Figura 3.9 – Comparação entre a perda volumétrica das ligas estudadas por Sigolo durante ensaio de areia seca em roda de borracha [39].

Tabela 3.2 – Comparação entre dureza das ligas estudadas por Sigolo [39].

Dureza HV		
	PTA	CS
AISM 0,3 %B	450	405
AISM 1 %B	522	455
AISD 3,5 %B	585	528

Lopes [41], durante trabalho de mestrado, também estudou aços inoxidáveis modificados com adição de boro e conseguiu notar que o cálculo termodinâmico computacional, a partir da utilização do *software ThermoCalc*, reproduziu os resultados experimentais relatados na literatura (em termos de previsão de fases) para as ligas utilizadas no trabalho de Nascimento (AIF1, AIF2 e AIF4) e o aço AISM + 3 %B produzidas via CS. Dessa forma, o cálculo termodinâmico se mostrou uma importante ferramenta para prever formações de fases e caminhos de solidificação durante processamento do material, que também foram evidenciadas em outros trabalhos [33, 42]. Deve-se ressaltar o fato que as temperaturas *solidus* e *liquidus* apresentaram certa discrepância, com valores mais altos apontados pelo cálculo termodinâmico.

Santos [43], em seu projeto de mestrado, fabricou três ligas de AIF + 1 %B com composições químicas similares, sendo que duas delas produzidas por fundição convencional, e uma produzida por processo de CS, com introdução de nitrogênio a fim de que houvesse tentativa de formação da fase nitreto de boro em suas estruturas. Apesar da não evidência de formação de nitreto de boro nas ligas, pôde-se notar que os cálculos termodinâmicos foram eficazes na predição de fases formadas, além de evidências concretas de formação das fases do tipo M_2B (rico em cromo) e M_3B_2 (rico em molibdênio).

Nesse contexto, pode-se inferir que o processo de CS se mostra como promissor e bastante adequado a possibilitar a formação de precipitados em aços inoxidáveis que possam atuar em benefício da dureza da liga, além de fornecer um refinamento da estrutura e conseqüente melhoria das propriedades relacionadas ao desgaste desse material.

Do ponto de vista da aplicação desses materiais, entretanto, seria viável que o aumento da dureza ocorresse simultaneamente à redução no coeficiente de atrito, resultando em um componente de comportamento significativamente duro e lubrificante, atuando beneficemente em sua resistência ao desgaste.

3.3 Coeficiente de atrito

Um dos fenômenos mais importantes que influenciam as características de deformação dos materiais está relacionado com o atrito. O atrito depende de diversos parâmetros, tais como, lubrificação, temperatura, rugosidade superficial, entre outros [58].

As perdas de cargas em cenários de escoamento de fluidos ocorrem em função do efeito viscoso do fluido e dependem de fatores como a velocidade do escoamento, a geometria da tubulação (comprimento e diâmetro), a rugosidade da parede da tubulação, o fator de atrito e das propriedades de viscosidade e massa específica do fluido. O fator de atrito é determinado através do diagrama de Moody, que fornece o fator de atrito a partir do número de Reynolds na abscissa (eixo x) e da rugosidade relativa (ordenada y da direita). Materiais com caráter auto lubrificantes vem sendo fabricados a fim de reduzir o atrito em

equipamentos onde há a presença de superfícies de contato que não podem ser lubrificadas por aplicações de lubrificantes externos [59].

Em um trabalho recente, Akbarzadeh [59] sintetizou um revestimento de MoS_2 (lubrificante sólido) por difusão térmica em um AIA AISI 316. Foi possível observar que a presença desse lubrificante sólido proporcionou uma queda no coeficiente de atrito do material, principalmente, em temperaturas de sulfurização (introdução adicional de precursores de enxofre) mais elevadas, conforme ilustrado na figura 3.10.

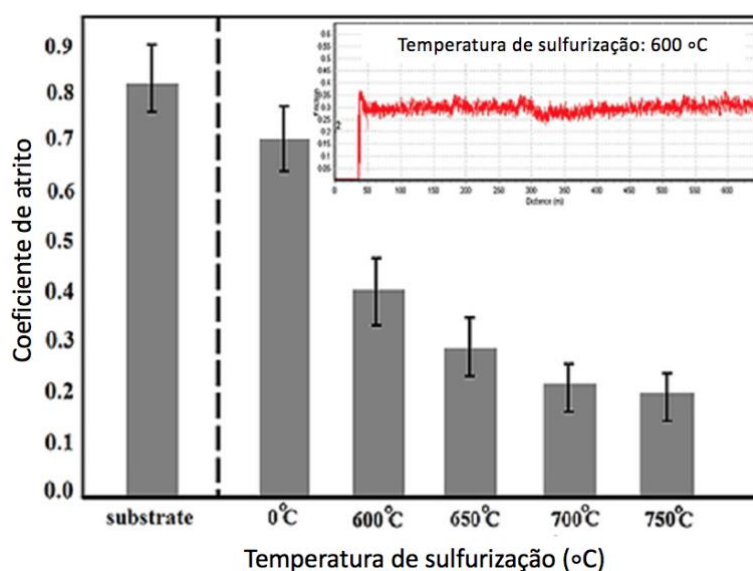


Figura 3.10 – Efeito da temperatura de sulfurização no coeficiente de atrito de revestimentos fabricados por difusão térmica em um AIA 316 [60].

Pode-se também citar o estudo realizado por Mahathanabodee [61], em que foi investigado o efeito da temperatura de sinterização e do teor de nitreto de boro hexagonal (h-BN), também conhecido pela sua característica de lubrificante sólido, na microestrutura do aço inoxidável AISI 316L fabricado por metalurgia do pó. Conforme ilustrado na figura 3.11, observou-se que situações ideais (baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste) estariam relacionadas à adição de h-BN em teores acima de 15%vol. e temperatura de sinterização por volta de 1200°C. Isso está associado ao fato de que o aumento do teor de h-BN faz com que a dureza da liga reduza (outrora relatada em outros estudos [62]) e, conseqüentemente, a resistência ao desgaste diminua. Além

disso, caso a temperatura de sinterização não seja suficientemente elevada, ocorre ligação química fraca entre o h-BN e o metal, resultando em menor resistência ao desgaste em menores temperaturas de sinterização. Por outro lado, em temperaturas de sinterização muito elevadas, pode ocorrer a formação de boretos nos contornos de grão que tendem a elevar o coeficiente de atrito.

A partir da temperatura de sinterização de 1200 °C, Mahathanabodee [63] realizou outro estudo e percebeu que, além da evidência de redução do coeficiente de atrito pela presença de h-BN na microestrutura do material em teores acima de 15%vol., a presença desse precipitado juntamente com uma fase de característica altamente dura (MoS_2 , por exemplo) em teores de cerca de 15 %v., apresenta potencial para reduzir o coeficiente de atrito e aumentar, simultaneamente, a resistência ao desgaste da liga, conforme ilustrado na figura 3.12.

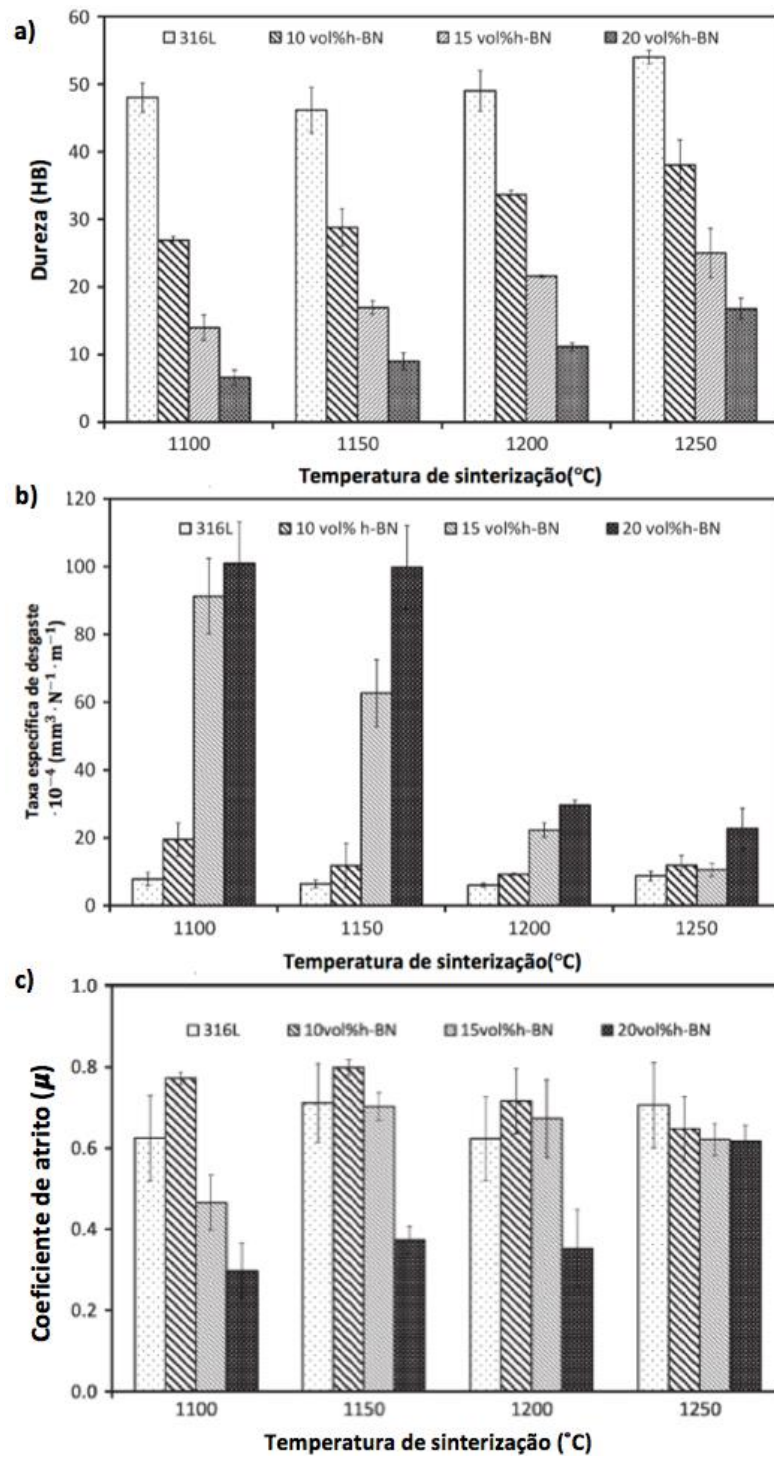


Figura 3.11 – Comparação entre dureza (a), resistência ao desgaste (b) e coeficiente de atrito (c) do aço 316L com teores variados de h-BN e sinterizados em diferentes temperaturas [61].

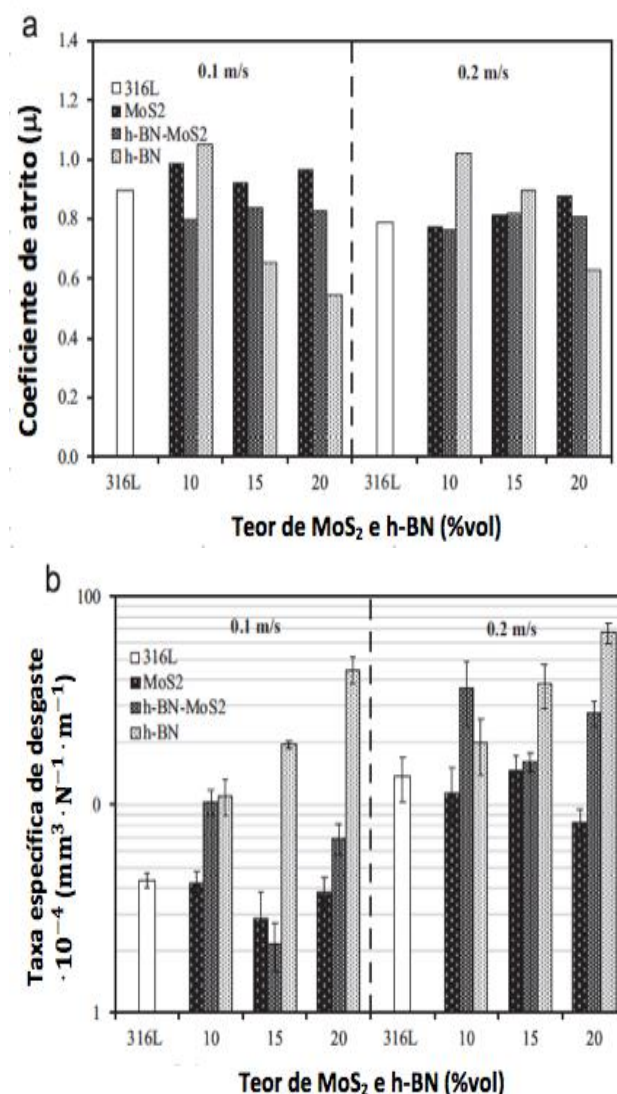


Figura 3.12 – Comparação entre o coeficiente de atrito (a) e taxa específica de desgaste (b) dos compostos contendo diferentes teores de h-BN, MoS₂ e do aço inoxidável 316L [63].

Erden [64] também evidenciou a formação de h-BN na microestrutura do aço via processamento por metalurgia do pó, a partir de prensagem a frio e sinterização em atmosfera de argônio. Observou-se que o aumento da quantidade de h-BN na microestrutura do aço resultou em um maior limite de escoamento, resistência à tração, alongamento e dureza do material, principalmente, pelo fato de que os precipitados formados previnem o crescimento de grão durante processo de sinterização, resultando na formação

de pequenos grãos da austenita e, conseqüentemente, atuando de forma benéfica à resistência e tenacidade do material.

Dessa forma, poder-se-ia tentar obter a formação de precipitados de um lubrificante sólido (no caso h-BN, devido as suas características exemplificadas no item 3.4) juntamente com M_2B (boretos duros relatados nos trabalhos descritos no item 3.2) na microestrutura de AISD processado via CS, visando elevação de dureza, resistência ao desgaste e concomitantemente redução do coeficiente de atrito.

3.4 Nitreto de boro hexagonal

O nitreto de boro (BN) é um composto químico binário formado por átomos de boro e nitrogênio, apresentando a fórmula molecular BN. O principal interesse atribuído aos compostos de nitreto de boro está relacionado com o fato deles terem propriedades semelhantes aos compostos formados por carbono. Dois fatores contribuem para esta similaridade: primeiro, a ligação B-N é isoelétrica igual a ligação C-C; segundo, o átomo de carbono possui tamanho e eletronegatividade intermediários aos valores de boro e nitrogênio [65].

O nitreto de boro pode apresentar quatro estruturas cristalinas distintas, sendo elas: a hexagonal (h-BN), a romboédrica (r-BN), a wurtzita (w-BN) e a cúbica (c-BN), conforme ilustrado na figura 3.13. As estruturas romboédrica, wurtzita e cúbica apresentam interessantes propriedades em relação à dureza, mas sem caráter lubrificante, ao contrário do que se observa na estrutura hexagonal [43, 65].

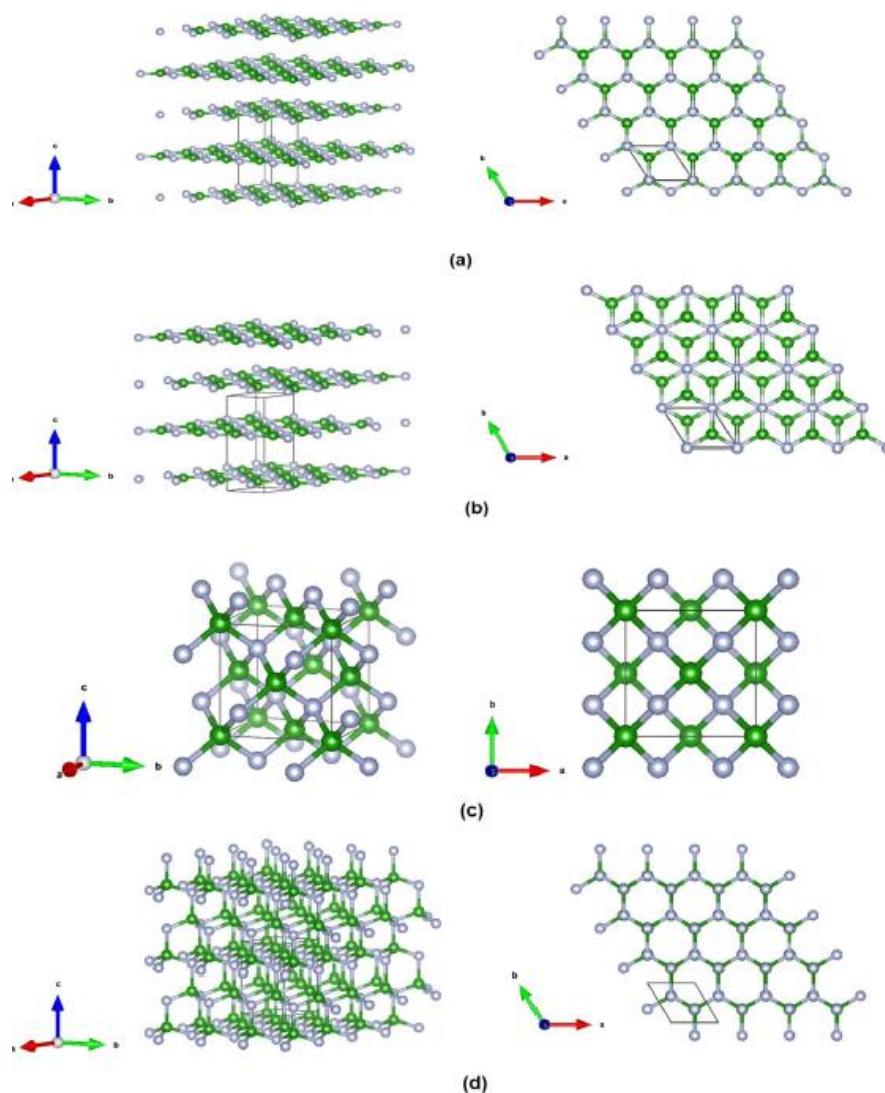


Figura 3.13 – Tipos de estruturas cristalinas encontradas no nitreto de boro. (a) Hexagonal (h-BN); (b) romboédrico (r-BN); (c) Cúbico (c-BN); wurtzita (w-BN). (átomos verdes = boro e átomos cinzas = nitrogênio) [43].

O nitreto de boro hexagonal (h-BN) é um material cerâmico de estrutura bastante similar à grafita, na forma de camadas bidimensionais, onde cada átomo de boro está ligado a três átomos de nitrogênio por fortes ligações covalentes. Entre essas camadas, cada átomo de boro interage com um átomo de nitrogênio através de forças de Van der Waals [66, 67]. Uma ilustração da estrutura do nitreto de boro hexagonal pode ser observada na figura 3.14.

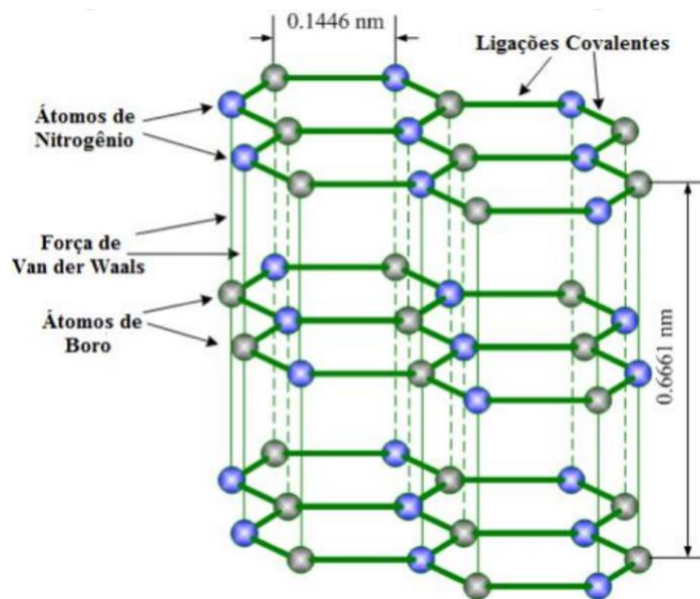


Figura 3.14 – Estrutura do nitreto de boro hexagonal (h-BN) [67].

As fortes ligações entre boro e nitrogênio fazem com que este material apresente boa resistência mecânica e dureza Vickers na ordem de 1,3 a 1,5 GPa. Além disso, é um material estável termicamente (vantagem em relação à grafita), de elevado ponto de fusão, baixa densidade (cerca de $2,34 \text{ g/cm}^3$), inerte quimicamente, além de ser um bom condutor térmico e bom isolante elétrico [68 - 70].

Devido ao escorregamento interfacial entre as camadas possibilitado pela sua estrutura, assim como o grafite, é um material bastante efetivo como sólido lubrificante, demonstrando-se adequado para diversas aplicações onde a lubrificação é necessária [71 - 73]. Entretanto, ao contrário do grafite e de outros materiais conhecidos por seu alto poder lubrificante, como o MoS_2 por exemplo, o h-BN é capaz de atuar na redução do coeficiente de atrito mesmo em temperaturas elevadas, contrastando com a grafita e o MoS_2 , que apresentam elevação do coeficiente de atrito em temperaturas na faixa de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme ilustrado na figura 3.15 [74, 75].

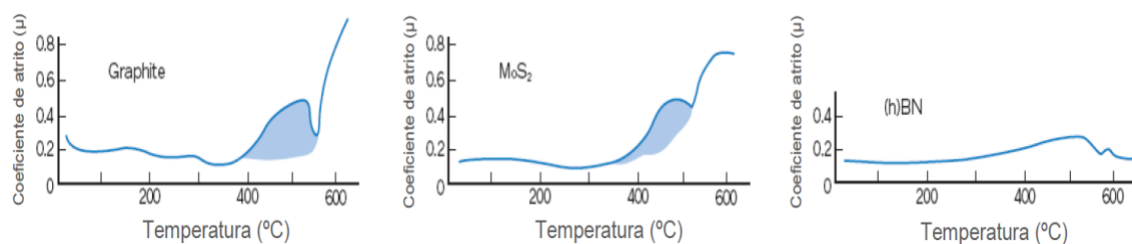


Figura 3.15 – Comparação entre o coeficiente de atrito de alguns sólidos lubrificantes em relação à temperatura [74].

Por outro lado, a síntese deste material não é algo simples, principalmente devido à sua baixa densidade (o que faz com que suas partículas tendam a sobrenadar no metal fundido) e à baixa capacidade de molhamento na maioria dos metais (devido às fortes ligações atômicas existentes entre os átomos de boro e nitrogênio) [76 - 79].

Podem ser citadas algumas aplicações que ilustram as propriedades do nitreto de boro hexagonal, tais como, sua utilização na forma de pó em rolamentos e desmoldantes, isolantes para fornos de altas temperaturas, além de aditivos em óleos e graxas [80, 81].

Devido à sua baixa densidade e molhabilidade, a introdução dessa fase na microestrutura do aço a partir de processamentos convencionais é trabalhosa. Além disso, a formação dessa fase *in situ* na microestrutura do aço, também não é algo trivial, principalmente, se forem analisados os complicadores envolvidos na adição de nitrogênio nessas ligas durante processo de fundição e solidificação.

3.5 Aços inoxidáveis modificados com nitrogênio

O efeito do nitrogênio na estrutura de um material foi reportado pela primeira vez por Adcock [82], em 1926, evidenciando um aumento do limite de escoamento devido à presença desse elemento na composição de um aço AIA como soluto intersticial. Trabalhos posteriores relataram, além do ganho de resistência mecânica (figura 3.16), um impacto benéfico na resistência à corrosão, resistência à fadiga e soldabilidade [83, 84].

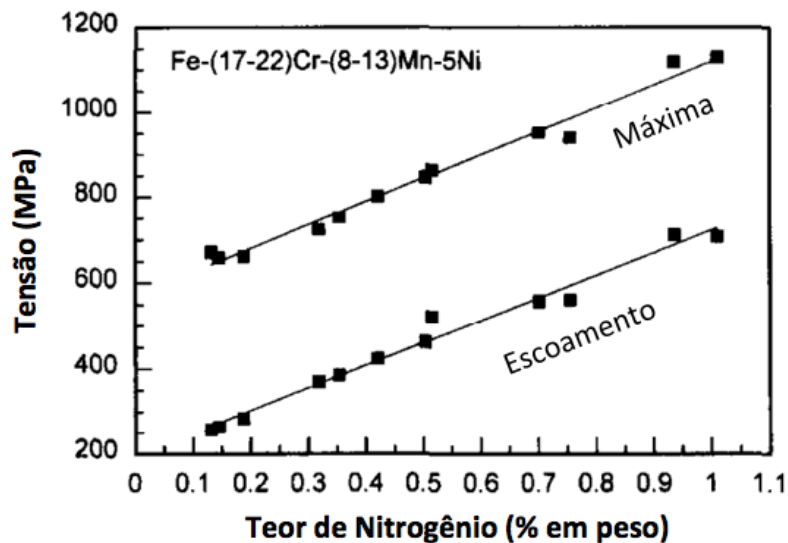


Figura 3.16 - Efeito do nitrogênio na tensão de escoamento e no limite de resistência à tração da liga estudada por Simmons [83].

A importância de aços inoxidáveis desenvolvidos com adição de nitrogênio se estendeu, principalmente, nos períodos de guerra após 1930, devido a seu caráter austenitizante, ou seja, tem a capacidade de estabilizar a austenita pela eliminação da formação de ferrita- δ em elevadas temperaturas e de martensita em baixas temperaturas. Essa característica fez com que os primeiros aços modificados com nitrogênio fossem desenvolvidos, devido à possibilidade de substituição do níquel (outro elemento austenitizante, mas muito caro) em suas composições químicas [84, 85].

Segundo Reed [86], a adição de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos resulta em maior magnitude do limite de escoamento quando comparada com adições de carbono ou elementos de liga formadores de soluções sólidas. Além disso, o nitrogênio é mais solúvel do que o carbono em temperaturas intermediárias e altas, reduzindo a formação e crescimento de precipitados que podem causar fenômenos indesejáveis, como a sensitização, por exemplo.

A adição deste elemento também pode ter efeito benéfico no aumento da dureza e conseqüente elevação da resistência ao desgaste de AIA, conforme ilustrado na figura 3.17, além de atuar inibindo a corrosão, devido à formação de uma camada de filme preliminar que também pode contar com a presença de

cromo e molibdênio, elevando a resistência à corrosão localizada (por pites) [85 - 87].

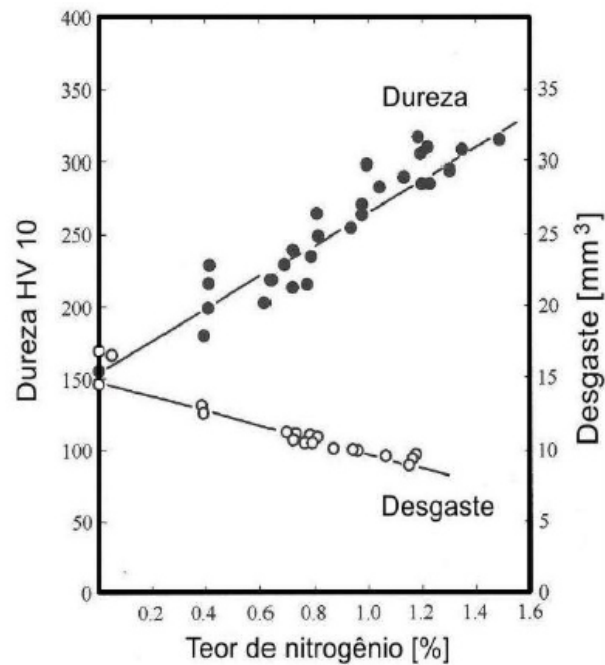


Figura 3.17 - Efeito do teor de nitrogênio na dureza e resistência ao desgaste em um AIA [87].

Visto que o nitrogênio é introduzido no aço ainda na forma de um gás, torna-se útil ter conhecimento a respeito da solubilidade desse elemento no material. Sabe-se que sua solubilidade é diretamente proporcional à pressão e à composição da liga em que o nitrogênio está sendo inserido, uma vez que há elementos que aumentam e outros que diminuem sua solubilidade, conforme pode-se observar na figura 3.18 [86 - 88].

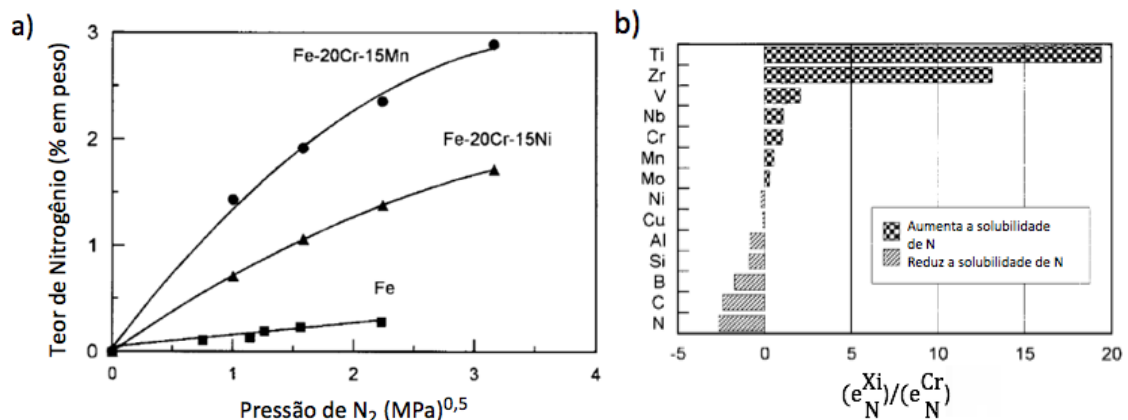


Figura 3.18 – a) Efeito do aumento da pressão na solubilidade do aço [88]. b) Efeito da presença de alguns elementos químicos na solubilidade do nitrogênio no aço, normalizados pelo efeito cromo [88].

Assim que o limite de solubilidade é excedido, a formação de precipitados Cr₂N ou porosidades podem ocorrer, favorecendo a deterioração da tenacidade do material. O teor de nitrogênio em excesso, acima da solubilidade da ferrita- δ , faz com que a precipitação de nitretos seja favorecida, tais como Cr₂N e CrN, mesmo em ligas com teores de cromo abaixo de 7%p., o que faz com que esse fenômeno seja bastante comum em AID. Por outro lado, devido ao fato de que o tamanho do maior interstício da estrutura CFC (octaédrico) é cerca de 1,4 vezes maior que o tamanho do maior interstício da estrutura CCC (tetraédrico), conforme ilustrado na figura 3.19, a solubilidade do nitrogênio na austenita é mais elevada, conforme ilustrado na figura 3.20, de modo que a formação da austenita tende a evitar a precipitação de nitretos [89 - 91].

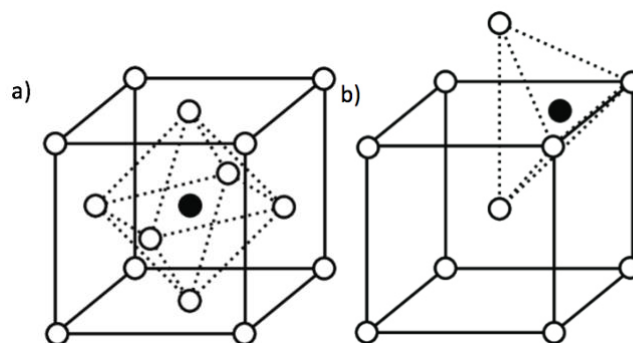


Figura 3.19 – Representação ilustrativa dos interstícios octaedrais (a) e tetraedrais (b) nas estruturas CFC e CCC, respectivamente [91].

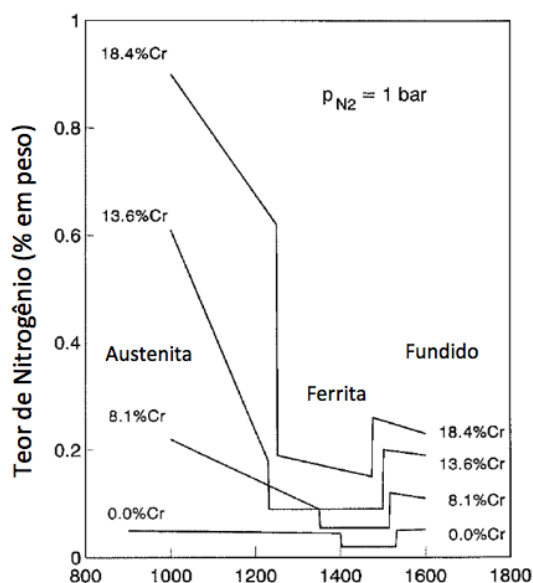


Figura 3.20 – Solubilidade do nitrogênio durante solidificação à pressão de 1 bar [91].

A presença de nitretos estará fortemente condicionada aos elementos que estiverem presentes no material, visto que alguns apresentam maior tendência a formarem nitretos que outros, conforme ilustrado na figura 3.21, devido afinidade eletrônica entre os mesmos [93].

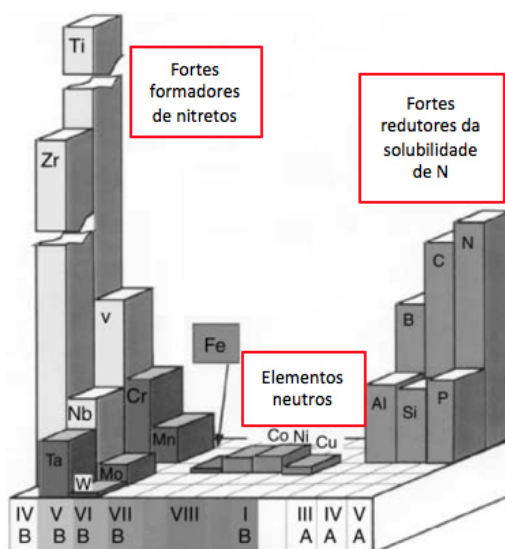


Figura 3.21 – Principais efeitos de alguns elementos químicos em relação ao nitrogênio [93].

Alguns processos vêm sendo empregados visando elevar a quantidade de nitrogênio, como elemento intersticial nos aços, acima de seu limite de solubilidade [94 - 96], tais como, fornos de indução pressurizados [97], que ocorrem via fase gasosa através da captação de nitrogênio na interface entre o metal fundido e o gás pela reação $N_2 \rightarrow 2N$, dependente do período de contato, da área de superfície de contato na interface metal fundido e gás, da temperatura do fundido e da pressão de nitrogênio no sistema; fornos à plasma [98], que também ocorrem através da fase gasosa, sendo que a diferença reside no fato de que o nitrogênio é fornecido ao metal líquido na forma atômica pela dissociação no arco à plasma; refusão de eletroescória pressurizada [99], que não ocorrem através da fase gasosa, sendo que o nitrogênio é fornecido continuamente na forma de aditivos contendo nitrogênio sólido (Si_3N_4 , por exemplo) e é introduzido no metal através da escória fundida; metalurgia do pó, a partir da fundição do aço sob atmosfera de nitrogênio, atomização com gás N_2 e consolidação por prensagem isostática a quente [100].

Dessa forma, algumas estratégias para introdução de nitrogênio em aços inoxidáveis modificados com boro e processados via CS devem ser tomadas visando a formação de precipitados de nitreto de boro hexagonal, juntamente com boretos do tipo M_2B na microestrutura, com a finalidade de fabricar um material altamente duro e lubrificante, de propriedades significativamente benéficas à resistência ao desgaste.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Estratégias admitidas

Primeiramente, a fim de obter mais informações a respeito da fase h-BN, foi realizada a caracterização dessa fase via microscopia eletrônica de varredura a partir de um microscópio eletrônico de varredura FEG XL-30 da marca Philips equipado com o EDX Bruker, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar e difração de raios-X empregando um difratômetro Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α e com parâmetro de passo de 2 °/min, no intervalo de 5-90°, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

Em seguida, tomando como base o que foi exposto na seção anterior, algumas estratégias foram admitidas para tentativa de inserção de h-BN em aços inoxidáveis, separadas em três categorias de tipo de processamento (formação in situ, por inoculação e por processamento de pós), sendo duas tentativas realizadas para cada categoria, ilustrado no esquema da figura 4.1.

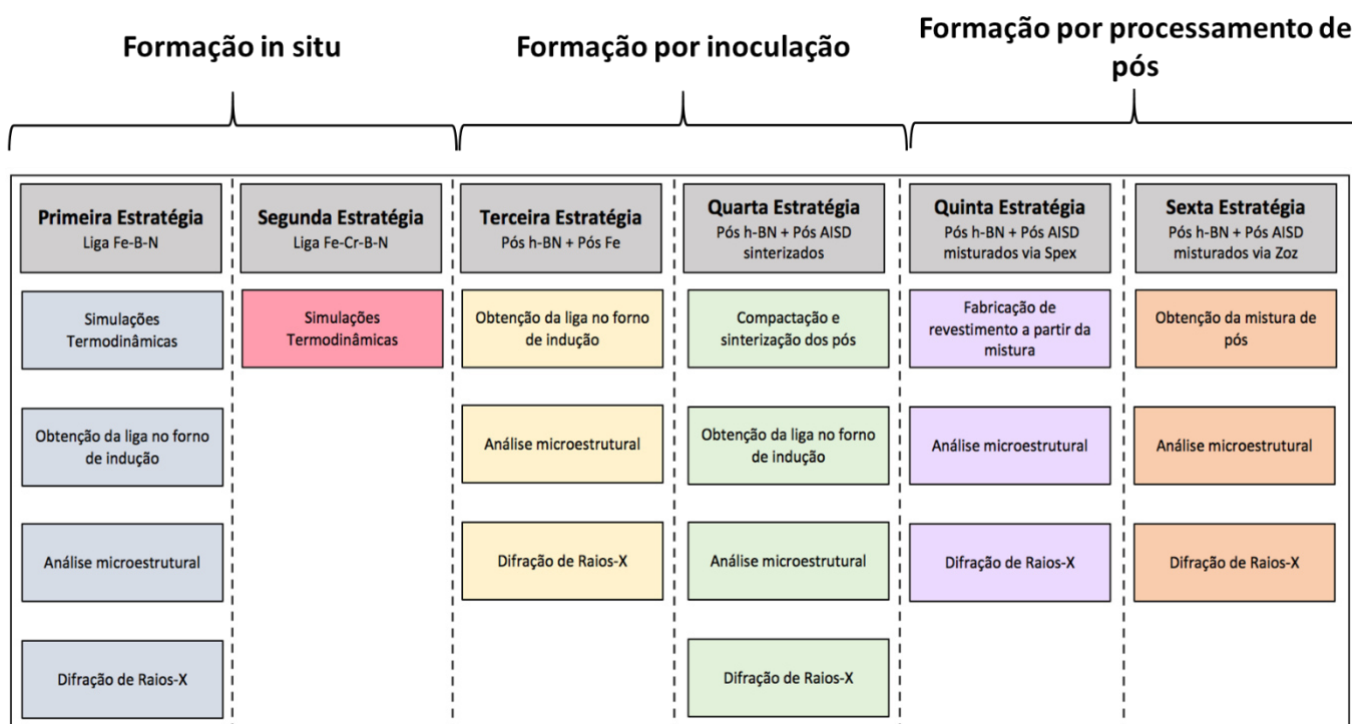


Figura 4.1 – Esquema ilustrativo das estratégias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

A **primeira estratégia** se baseou em fabricar uma Liga de Fe-B-N, ou seja, uma liga em que não houvesse presença de cromo (elemento altamente formador de boretos, que poderia inibir a reação do boro com o nitrogênio [101]). De acordo com o diagrama ternário desse sistema, ilustrado na figura 4.2, há a possibilidade de formação de nitreto de boro, principalmente, em situações onde FeB e Fe₂B não se encontram estáveis (acima do ponto eutético, por exemplo).

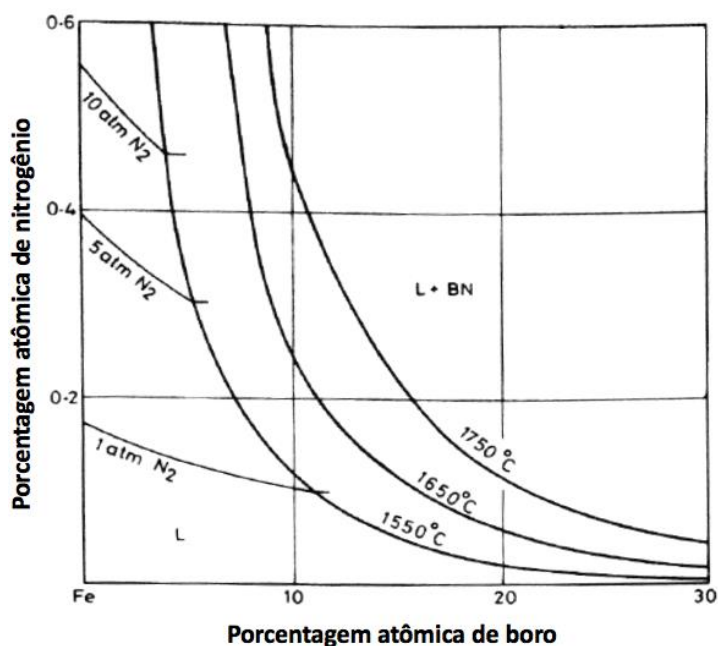


Figura 4.2 – Parte do diagrama do sistema Fe-B-N em elevadas temperaturas [102].

A partir da possível formação de h-BN nessa liga, seria possível adicionar outros elementos (Cr, Ni, Mo e Mn) e atingir a composição de um AISD com presença de h-BN produzido via CS.

A **segunda estratégia** se baseou em fabricar uma liga com Fe-Cr-N-B, de elevado teor de Cr, a fim de que a solubilidade do N se elevasse no metal líquido, devido à dificuldade de manter esse elemento na fase líquida a fim de permitir a formação da fase h-BN, conforme relatado em trabalho anterior [43]. Tentou-se, dessa forma, encontrar uma composição em que houvesse o máximo teor de cromo possível, mas que as fases Cr₂B ou CrN não fossem estáveis na

fase líquida juntamente com o h-BN, o que poderia representar uma maior facilidade da reação de boro com nitrogênio.

Novamente, a partir da possível formação de h-BN nessa liga, seria possível adicionar outros elementos (Ni, Mo e Mn) e atingir a composição de um AISD produzido via CS.

A **terceira estratégia** se baseou em utilizar pós de h-BN no metal fundido para atuarem como agentes inoculantes dessa fase. Entretanto, como relatado em trabalho anterior [103], a baixa densidade do h-BN faz com que este composto sobrenade no banho, ao invés de se misturar e homogeneizar. Dessa forma, considerou-se misturar e compactar pós de Ferro-Eletrolítico com pós de h-BN, a fim de que a densidade dessa mistura se elevasse em relação à densidade do h-BN e fosse possível introduzir a fase desejada na microestrutura da liga, ou seja, o composto de h-BN não ficaria sobrenadando no metal líquido. Além disso, a introdução de h-BN no interior de um tubo de AIA que viria a ser fundido, bem como deposição de h-BN no fundo do cadinho do forno de indução, também foram procedimentos realizados nessa estratégia. Dessa forma, a partir da possível formação de h-BN nessa liga, seria possível adicionar outros elementos (Ni, Mo e Mn) e chegar na composição de um AISD produzido via CS.

Deve-se ressaltar que apesar de no início da década de 60 ter-se acreditado que a estrutura estável do BN em condições normais (temperatura ambiente e pressão atmosférica) estava relacionada com a estrutura cúbica (c-BN ou do tipo blenda de zinco – z-BN) [102, 104, 105], estudos mais recentes relataram a estabilidade da estrutura hexagonal nessas condições [106, 107], o que facilitaria a formação dessa fase a partir dos procedimentos a serem realizados neste trabalho. Além disso, as fases z-BN e w-BN (hexagonal do tipo wurtzita) são caracterizadas por elevada dureza e boa resistência à abrasão, ou seja, mesmo se formadas juntamente com a fase h-BN, atuariam benéficamente na resistência ao desgaste da liga processada [108, 109].

Por fim, sabe-se que a fusão do h-BN ocorre por volta de 3000 °C à pressão atmosférica [110], conforme evidenciado na figura 4.3, ou seja, uma vez que essa fase se forme, muito dificilmente se dissolverá, tendo em vista as

temperaturas inferiores atingidas durante fusão dos outros elementos no forno de indução.

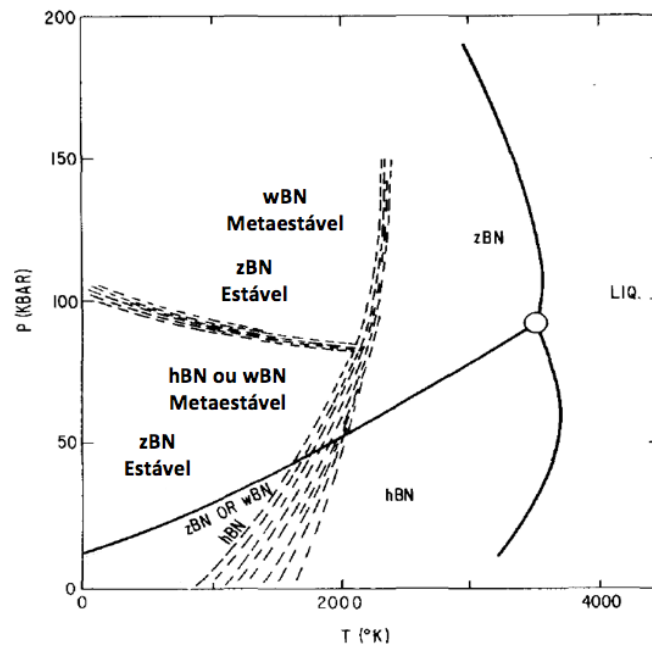


Figura 4.3 – Diagrama de estabilidade de fases do sistema nitrogênio-boro relacionando temperatura e pressão [110].

A **quarta estratégia** esteve relacionada com a produção de pastilhas sinterizadas de pós de h-BN misturados com pós de AISD com 3 %p.B, de tal forma que a reação entre os dois materiais pudesse ser obtida (conforme evidenciado no trabalho de Mahahathanabodee [61, 63]). A partir disso essas pastilhas seriam inseridas em banho de AISD seguido do processo de CS com a finalidade de resultar em um depósito de AISD com presença de precipitados de boretos do tipo M_2B e h-BN em sua microestrutura. A reação obtida durante o processo de sinterização poderia fazer com que houvesse maior dificuldade de desprendimento de h-BN do AISD.

A **quinta estratégia** se baseou na utilização de moagem de alta energia, a partir de um misturador do tipo Spex, de pós de h-BN misturados com pós de AISD com 0,8 %p.B a fim de que um revestimento de AISD na presença de precipitados de boretos do tipo M_2B e h-BN fosse formado na superfície de um depósito de aço-carbono.

A **sexta estratégia** se baseou novamente na utilização de moagem de alta energia, entretanto, dessa vez, empregando um misturador do tipo Zoz, a partir de pós de h-BN misturados com *splats* (provenientes do processo de CS) de AISD com 3 %p.B, a fim de que houvesse incorporação das partículas de h-BN juntamente com as partículas de AISD.

A seguir os procedimentos de cada uma das estratégias admitidas são detalhados.

4.1.1 Primeira estratégia

Para a fabricação da liga de Fe-B-N, utilizou-se de Ferro-Eletrolítico e Fe-B, com as composições descritas na tabela 4.1, e introdução de gás nitrogênio, conforme relatado a seguir.

Tabela 4.1 - Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados para a Liga Fe-B-N.

Fe-Eletr.	%C -	%Si 0,05	%Mn 0,20	%Cr 0,20	%Ni 0,30	%S 0,03	%P 0,03	%B -	%Cu 0,20	%Fe 98,99
Fe-B	%C 0,33	%Si 0,57	%Mn -	%Cr -	%Ni -	%S -	%P 0,03	%B 16,54	%Cu -	%Fe 82,53

Foram utilizados 684 g de Fe-Eletrolítico e 206 g de Fe-B, quantidades baseadas na composição da liga que fosse capaz de fornecer a maior probabilidade de obtenção de h-BN, tendo em vista curvas plotadas pelo *software ThermoCalc*, versão 4.0, utilizando a base de dados TCFE7 que compreende aços e materiais ferrosos [111], evidenciadas na seção 5.1.1. Este programa permite, a partir de determinada composição química, prever estabilidades de fases em temperaturas variadas, com a realização de cálculos termodinâmicos de entalpia, entropia e, conseqüente, energia livre de Gibbs. Na tabela 4.2, pode-se observar a composição química da liga obtida pelo cálculo de carga de cada uma das matérias-primas utilizadas.

Tabela 4.2 – Composição química (%p.) da liga produzida baseada no cálculo de carga.

Liga Fe-B-N	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%S	%P	%B	%Cu	%Fe
	0,08	0,17	0,15	0,15	0,23	0,02	0,03	3,83	0,15	98,99

Primeiramente, com os materiais no forno de indução, tentou-se realizar a introdução de gás nitrogênio no metal fundido via tubo de alumina conectado ao cilindro do gás. Essa tentativa, entretanto, não obteve sucesso do ponto de vista de introdução do gás no metal fundido, visto que o tubo de alumina se rompeu com poucos segundos de experimento.

Em seguida, outra tentativa esteve relacionada com a introdução de gás nitrogênio no metal fundido via tubo de quartzo conectado ao cilindro do gás, conforme ilustrado na figura 4.4. Essa tentativa obteve sucesso do ponto de vista de introdução do gás no metal fundido, visto que o tubo de quartzo resistiu ao experimento por cerca de 10 minutos.



Figura 4.4 – Esquema do processo para obtenção da Liga Fe-B-N.

A liga produzida com adição de nitrogênio via tubo de quartzo foi analisada por algumas técnicas a fim de que pudesse ser evidenciada a possível formação de h-BN em sua microestrutura. Utilizou-se de microscopia ótica, a partir de um

microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX41M-LED, presente no Laboratório de Micrografia do DEMa-UFSCar; microscopia eletrônica de varredura a partir de um microscópio eletrônico de varredura FEG XL-30 da marca Philips equipado com o EDX Bruker, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar; difração de raios-X empregando um difratômetro Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α e com parâmetro de passo de 2 °/min, no intervalo de 5-90°, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

Para essas análises, anteriormente as amostras foram embutidas em resina polimérica de cura a frio, em seguidas lixadas, com lixas de granulometria 80, 120, 320, 400, 600 e 1200, polidas com alumina e atacadas com Nital-2%.

4.1.2 Segunda estratégia

Para a fabricação da liga de Fe-Cr-N-B, primeiramente, utilizou-se de Fe-Cr-N e Fe-B, com as composições descritas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados para a Liga Fe-Cr-N-B.

Fe-Cr-N	%C -	%Si -	%Cr 60,00	%S -	%P -	%B -	%N 6,00	%Fe 34,00
Fe-B	%C 0,33	%Si 0,57	%Cr -	%S -	%P 0,03	%B 16,54	%N -	%Fe 82,53

Diversos cálculos termodinâmicos, realizadas novamente com auxílio do *software ThermoCalc* [111], foram obtidas a fim de que pudesse ser encontrada a composição com a maior probabilidade de formação de h-BN.

Conforme será visto na seção 5.2.1, não foi possível encontrar uma situação, baseada na solubilidade de nitrogênio em relação à porcentagem de cromo, que pudesse satisfazer as condições de possível formação de h-BN na microestrutura. Além disso, em um trabalho recente [43] foi realizado este

procedimento (repetido por três tentativas diferentes) e a formação dessa fase não foi evidenciada, dessa forma, o processamento dessa liga não foi realizado.

4.1.3 Terceira estratégia

Foram inseridos no forno de indução 300 g de Fe-B e 20 g de h-BN depositados no fundo do cadinho. Após o início da fusão dos elementos, adicionou-se 160 g de um tubo de AIA AISI 304, que continha 10 g de h-BN em seu interior. Por fim, foram adicionados ao fundido os pós de h-BN e de Ferro-Eletrolítico compactados em uma prensa disponível no Laboratório do DEMa-UFSCar, contendo 10 g de pó de h-BN (com granulometria) e 30 g de pó de Ferro-Eletrolítico (com granulometria). As composições químicas dos materiais adicionados pode ser observada na tabela 4.4, bem como a composição final da liga baseada no cálculo de cargas na tabela 4.5.

Tabela 4.4 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados na terceira estratégia.

Fe-B	%C 0,08	%Si 0,13	%Mn -	%Cr -	%Ni -	%S -	%P -	%B 3,82	%Cu -	%N -	%Fe 95,94
h-BN	%C -	%Si -	%Mn -	%Cr -	%Ni -	%S -	%P -	%B 43,56	%Cu -	%N 56,44	%Fe -
Fe-Eletr.	%C -	%Si 0,05	%Mn 0,20	%Cr 0,20	%Ni 0,30	%S 0,03	%P 0,03	%B -	%Cu 0,20	%N -	%Fe 98,99
AIA 304	%C 0,07	%Si 0,75	%Mn 2,00	%Cr 18,50	%Ni 9,00	%S 0,03	%P 0,05	%B -	%Cu -	%N 0,10	%Fe 69,50

Tabela 4.5 - Composição química (%p.) da liga produzida baseada no cálculo de carga e desconsiderando a quantidade de h-BN adicionada.

Liga 3	%C 0,07	%Si 0,33	%Mn 0,67	%Cr 6,1	%Ni 2,96	%S 0,01	%P 0,04	%B 2,84	%Cu 0,01	%N 0,03	%Fe 86,94
---------------	-------------------	--------------------	--------------------	-------------------	--------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	-------------------	---------------------

Nesse formato, imaginou-se que deixando os pós de h-BN na parte inferior do cadinho, estes teriam maior dificuldade para vencerem a viscosidade do metal líquido e sobrenadarem no banho.

Além disso, a introdução de pós de h-BN no interior do tubo de AIA AISI 304 poderia fazer com que, a partir da fusão do AIA, ocorresse uma aglomeração deste material fundido com os pós de h-BN, o que tenderia a dificultar ainda mais a flutuação desse composto no banho.

Por fim, a adição de pós de Ferro-Eletrolítico e pós de h-BN compactados e em uma proporção de 3:1, poderia fazer com que a densidade do composto se elevasse de tal forma que permitisse o tempo necessário para que o h-BN se homogeneizasse no banho.

A liga produzida foi analisada por algumas técnicas a fim de que pudesse ser evidenciada a possível formação de h-BN em sua microestrutura. Utilizou-se de microscopia ótica, a partir de um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX41M-LED, presente no Laboratório de Micrografia do DEMa-UFSCar; microscopia eletrônica de varredura a partir de um microscópio eletrônico de varredura FEG XL-30 da marca Philips equipado com o EDX Bruker, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar; difração de raios-X empregando um difratômetro Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α e com parâmetro de passo de 2°/min, no intervalo de 5-90°, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

Para essas análises, anteriormente as amostras foram embutidas em resina polimérica de cura a frio, em seguidas lixadas, com lixas de granulometria 80, 120, 320, 400, 600 e 1200, polidas com alumina e atacadas com Nital-2%.

4.1.4 Quarta estratégia

Primeiramente foi realizada a mistura, em um moinho de jarros, por uma hora, de 125 g de pós de h-BN na faixa de 5 a 7 μm e 347 g de pós de AISD-3 %B menores que 250 μm , com composições químicas explicitadas na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados na quarta estratégia.

h-BN	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%S	%P	%Mo	%B	%N	%Fe
	-	-	-	-	-	-	-	-	43,56	56,44	-
AISD-3	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%S	%P	%Mo	%B	%N	%Fe
%B	0,06	1,51	1,15	25,51	5,84	0,01	0,01	2,70	3,00	-	60,21

Após a mistura, 50 pastilhas de aproximadamente 8 g foram feitas a partir de prensagem mecânica com utilização de cerca de 14 MPa.

As pastilhas foram então sinterizadas a 1250 °C de tal forma que fosse possibilitada a formação de camada de óxido em volta delas.

Cerca de 2 kg de AISD-3 %B foram fundidos em um forno de indução e as pastilhas foram inseridas no banho. A camada de óxido formada durante processo de sinterização poderia interferir benéficamente no molhamento das mesmas com o metal líquido, devido à possível mudança de ângulo de contato superficial. Por fim, foi realizado o processo de vazamento seguido de CS com os parâmetros evidenciados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Parâmetros utilizados no processo de CS.

Pressão do gás nitrogênio (MPa)	0,5
Temperatura de vazamento (°C)	1600
Pressão de atomização (bar)	5
Distância de atomização (mm)	350
Razão gás/metálico	1,2

O depósito foi obtido através da utilização de um substrato rotativo de aço 1010 com 250mm de diâmetro, velocidade de 45rpm e deslocamento de centro de 15mm, além disso, o mesmo foi pintado com uma tinta refratária à base de zirconita. O bocal atomizador detém diâmetro de saída de 6mm e o *tundish* foi pré-aquecido a 1500°C. A figura 4.5 ilustra o cenário em questão.

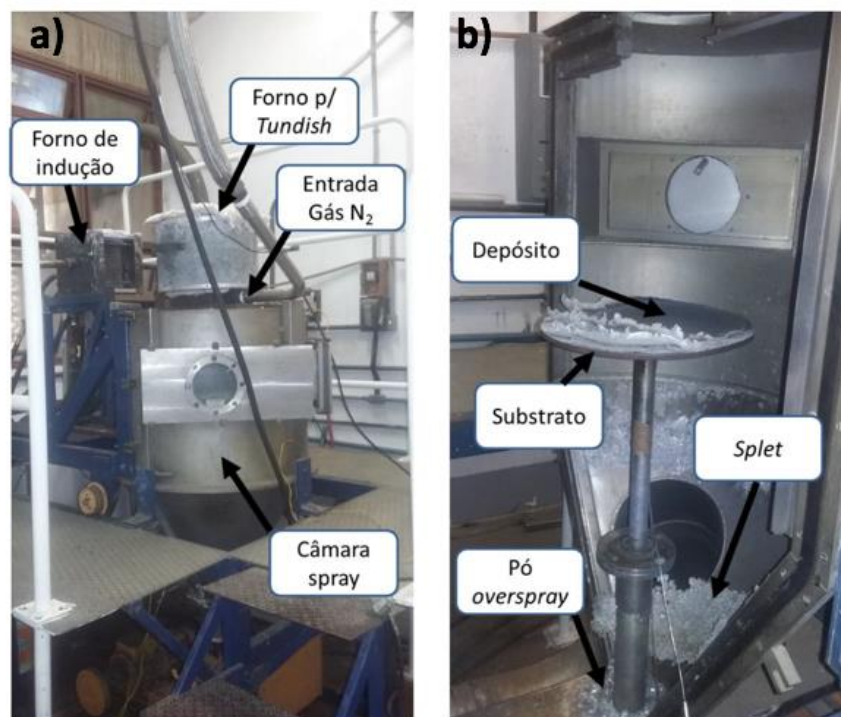


Figura 4.5 – Ilustração esquematizando o equipamento de CS do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar com seus componentes externos (a) e internos (b).

A liga produzida foi analisada por algumas técnicas a fim de que pudesse ser evidenciada a possível formação de h-BN em sua microestrutura. Utilizou-se de microscopia eletrônica de varredura a partir de um microscópio eletrônico de varredura FEG XL-30 da marca Philips equipado com o EDX Bruker, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar; difração de raios-X empregando um difratômetro Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ e com parâmetro de passo de $2^\circ/\text{min}$, no intervalo de $5-90^\circ$, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

Para essas análises, anteriormente as amostras foram embutidas em resina polimérica de cura a frio, em seguidas lixadas, com lixas de granulometria 80, 120, 320, 400, 600 e 1200, polidas com alumina sem realização de ataque químico.

4.1.5 Quinta estratégia

Em uma cuba apropriada dentro de um misturador do tipo Spex, da marca CertiPrep e modelo 8000 Mixer/Mil, foram inseridos 0,10 g de pós de h-BN na faixa de 5 a 7 μm e 1,93 g de pós de AISD-0,8 %B na faixa de 40 a 75 μm , com composições químicas indicadas na tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados na quinta estratégia.

h-BN	%C -	%Si -	%Mn -	%Cr -	%Ni -	%S -	%P -	%Mo -	%B 43,56	%N 56,44	%Fe -
AISD-0,8 %B	%C 0,03	%Si 0,39	%Mn 0,32	%Cr 24,11	%Ni 4,04	%S 0,01	%P 0,01	%Mo 2,08	%B 0,81	%N -	%Fe 68,20

Em uma das extremidades da cuba, foi inserido um disco de aço-carbono para servir de substrato para formação do revestimento. Além disso, foi utilizado um poder de moagem de 1 para 15 (proporção entre massa de pó e massa de bolas), ou seja, cerca de 30,43 g de esferas divididas entre 12 esferas de cromo duro de 8 mm de diâmetro e 12 esferas de cromo duro de 5 mm de diâmetro. A mistura foi realizada por cerca de 8 horas.

O revestimento produzido foi analisado utilizando-se de microscopia eletrônica de varredura a partir de um microscópio eletrônico de varredura FEG XL-30 da marca Philips equipado com o EDX Bruker, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar e difração de raios-X empregando um difratômetro Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α e com parâmetro de passo de 2 $^\circ$ /min, no intervalo de 5-90 $^\circ$, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

Para essas análises, anteriormente as amostras foram embutidas em resina polimérica de cura a frio, em seguidas lixadas, com lixas de granulometria 80, 120, 320, 400, 600, 1200, 2000 e polidas com alumina sem realização de ataque químico.

4.1.6 Sexta estratégia

Em uma cuba apropriada dentro de um misturador do tipo Zoz (Simoloyer CM08), foram inseridos 27,9 g de pós de h-BN na faixa de 5 μm a 7 μm e 531 g de *splats* de AISD-2,5 %B, com tamanho de partículas acima de 70 μm , provenientes do processo de CS, com composições químicas explicitadas na tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Composições químicas (%p.) dos materiais utilizados na sexta estratégia.

h-BN	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%S	%P	%Mo	%B	%N	%Fe
	-	-	-	-	-	-	-	-	43,56	56,44	-
AISD-2,5 %B	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%S	%P	%Mo	%B	%N	%Fe
	0,06	1,51	1,15	25,51	5,84	0,01	0,01	2,70	2,50	-	60,71

A fim de realizar o procedimento de moagem de alta energia em atmosfera inerte, a pressão de argônio foi regulada para 2 bar e, em seguida, montou-se o equipamento e foi realizado o procedimento de lavagem, composto de uma lavagem de 15 minutos, e outras duas de 10 minutos. Além disso, os seguintes parâmetros apresentados na tabela 4.10 foram adotados.

Tabela 4.10 – Parâmetros empregados no processo de moagem de alta energia.

Parâmetros	Medidas
Massa de bolas (kg)	5,59
Razão Bola/Pó	10/1
Diâmetro das bolas (mm)	5
Velocidade de moagem (rpm)	650
Tempo de moagem (h)	8
Velocidade de retirada (rpm)	300

Tempo de retirada (h)	4
-----------------------	---

Deve-se ressaltar que, na etapa de retirada do pó, foi feito vácuo no recipiente de vazamento, além de montagem e acoplamento do mesmo junto ao misturador. Além disso, a temperatura foi mantida em cerca de 21 °C durante todo o procedimento. Ao todo foram obtidas 509,8 g de pó.

Em seguida, o pó produzido foi analisado utilizando-se de microscopia eletrônica de varredura a partir de um microscópio eletrônico de varredura FEG XL-30 da marca Philips equipado com o EDX Bruker, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar e difração de raios-X empregando um difratômetro Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α e com parâmetro de passo de 2°/min, no intervalo de 5-90° e no intervalo de 20-60°, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

Este pó foi também peneirado em um peneirador da marca Haver, com peneiras do tipo Bronzinox para materiais ferrosos, com aberturas de 45 μ m, 53 μ m, 75 μ m, 106 μ m e 180 μ m, sendo utilizadas cerca de 100 g de pó em cada peneiramento, tomando os devidos cuidados de limpeza entre um peneiramento e outro. Em seguida, parte das partículas com granulometria entre 106 μ m e 180 μ m e das partículas com granulometria abaixo de 45 μ m foram embutidas em resina polimérica de cura a frio, lixadas com lixas de granulometria 400, 600, 1200, 2000 e polidas com alumina, sem realização de ataque químico, para então serem levadas para análise via microscopia eletrônica de varredura a partir de um microscópio eletrônico de varredura FEG XL-30 da marca Philips equipado com o EDX Bruker, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 5.1 ilustra a morfologia dos pós de h-BN e foi realizada com o objetivo de facilitar a identificação dessa fase na microestrutura das ligas processadas, caso presentes.

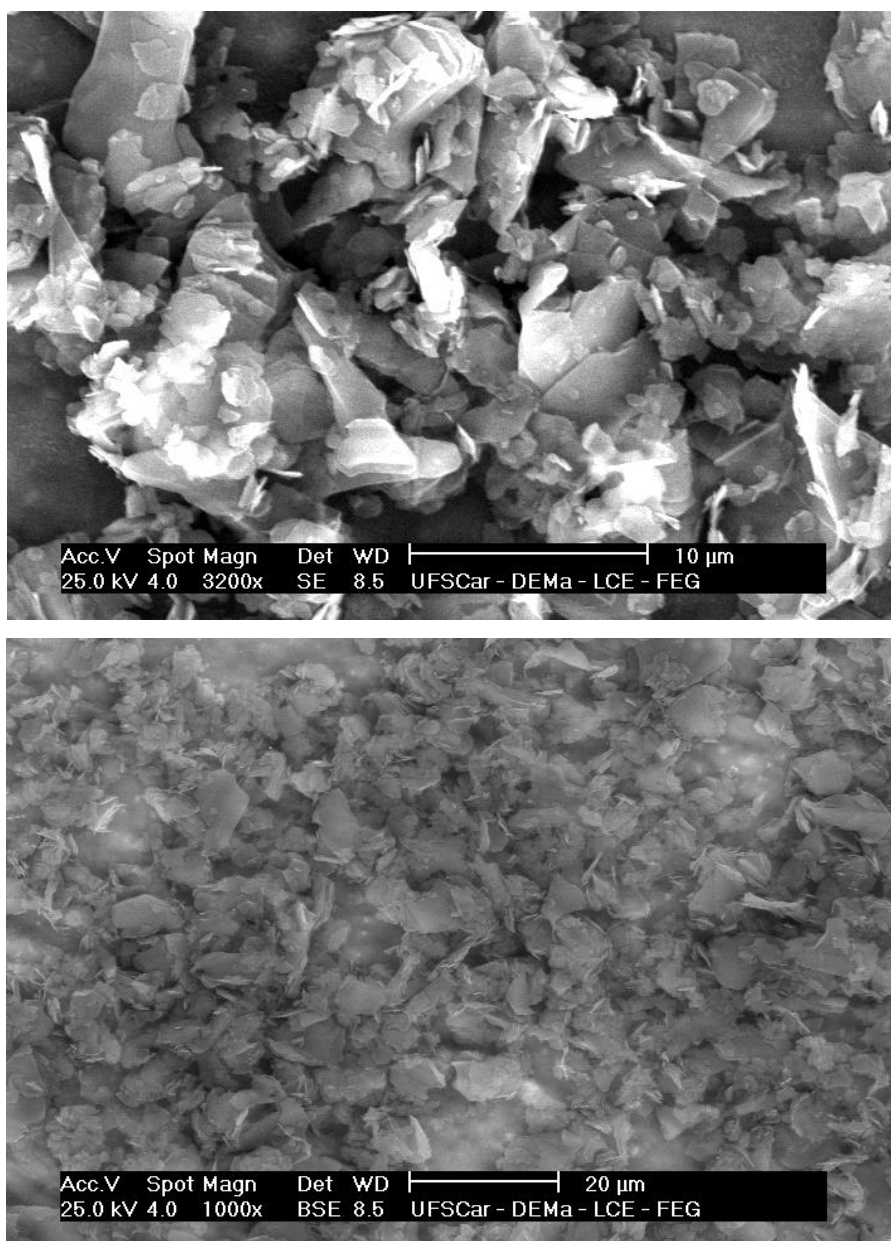


Figura 5.1 – Micrografias a partir de MEV das partículas de h-BN puro utilizando SE (a) e BSE (b).

A característica morfológica analisada pelo MEV do pó do nitreto de boro hexagonal pode ser descrita pelo formato de placas, morfologia muito similar à

da grafita, a qual confere característica lubrificante ao material.

Além disso, um padrão de difração de raios-x (ilustrado na figura 5.2) também foi realizado nos pós de h-BN puros a fim de ser possível evidenciar a formação/incorporação desse precipitado nas microestruturas das ligas processadas.

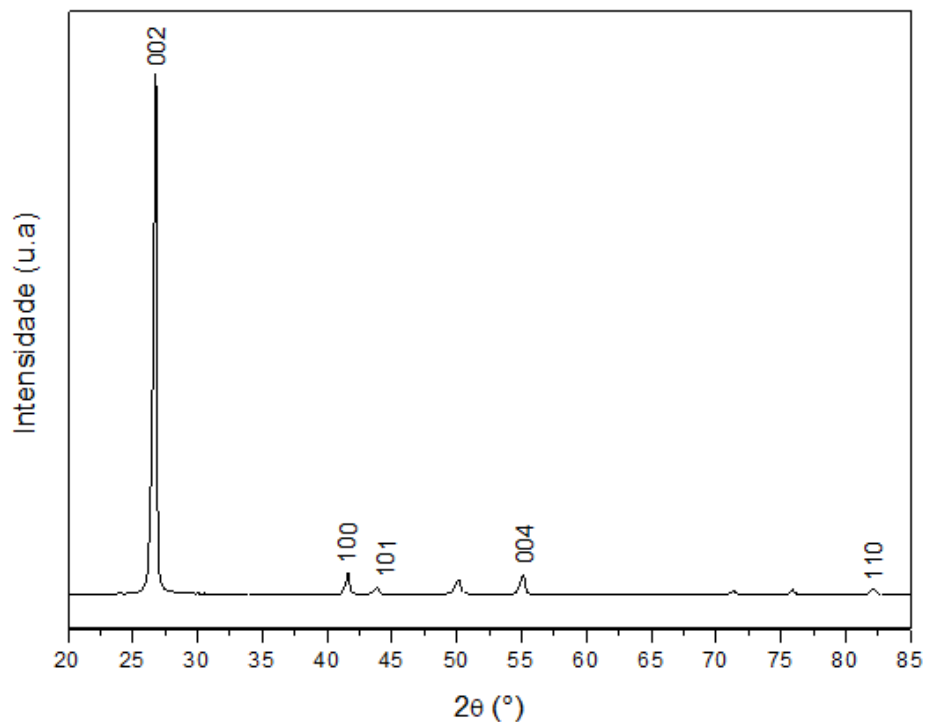


Figura 5.2 – Padrão de DRX das partículas de h-BN puras.

Pode-se observar que o material apresentou um pico característico como encontrado em literatura [65], em $26,8^\circ$ (002), o qual é descrito por “estrutura h-BN como grafite”. Outros picos como, 41° (100), 44° (101), 55° (004) e 82° (110), também descritos em literatura [112], são característicos de um pó que passou por um tratamento térmico elevando o grau de pureza, resultando em uma melhoria do grau de cristalinidade e tamanho de cristal, bem como diminuindo sua energia de falha de empilhamento.

5.1 Primeira estratégia

5.1.1 Cálculos termodinâmicos

Baseado no diagrama ilustrado na figura 5.3, procurou-se verificar a formação de fases simulando adição de 0,1 %p.N em uma liga de Fe-B hipoeutética (1 %p.B), eutética (3,8 %p.B) e hipereutética (6 %p.B), ilustradas na figura 5.4.

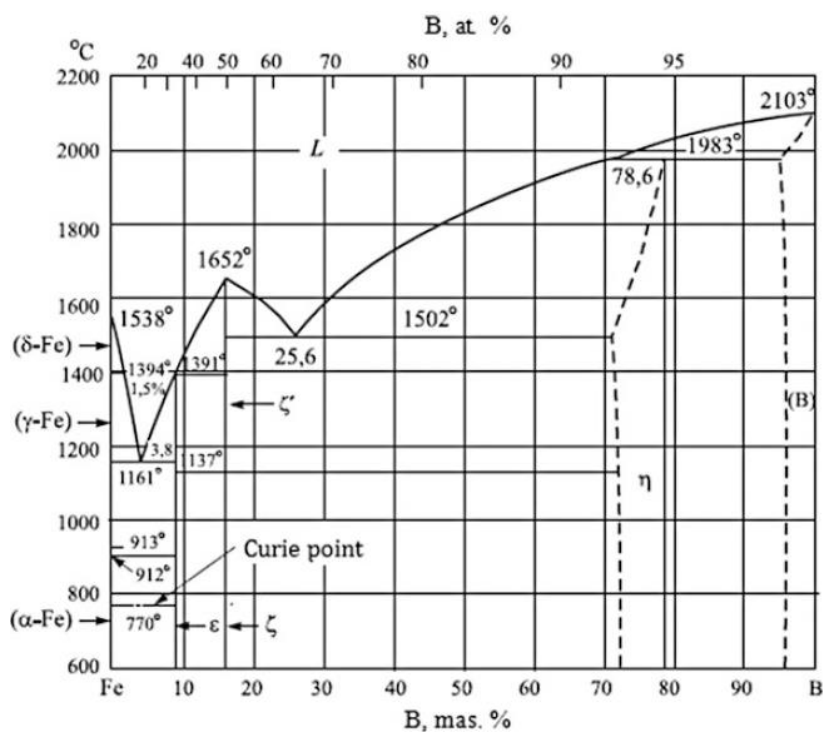
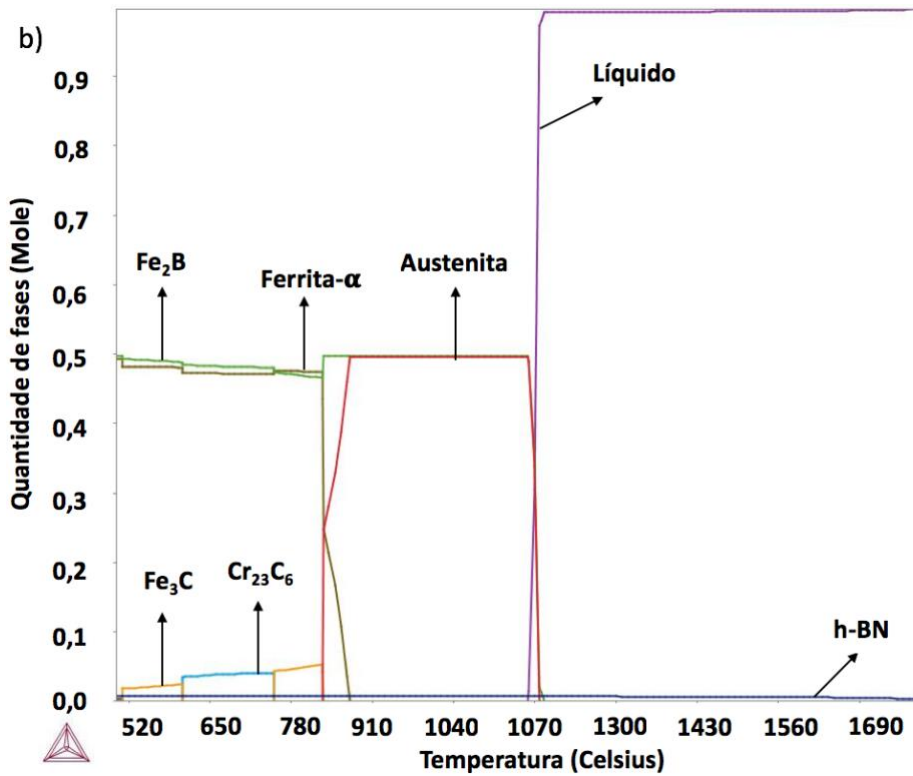
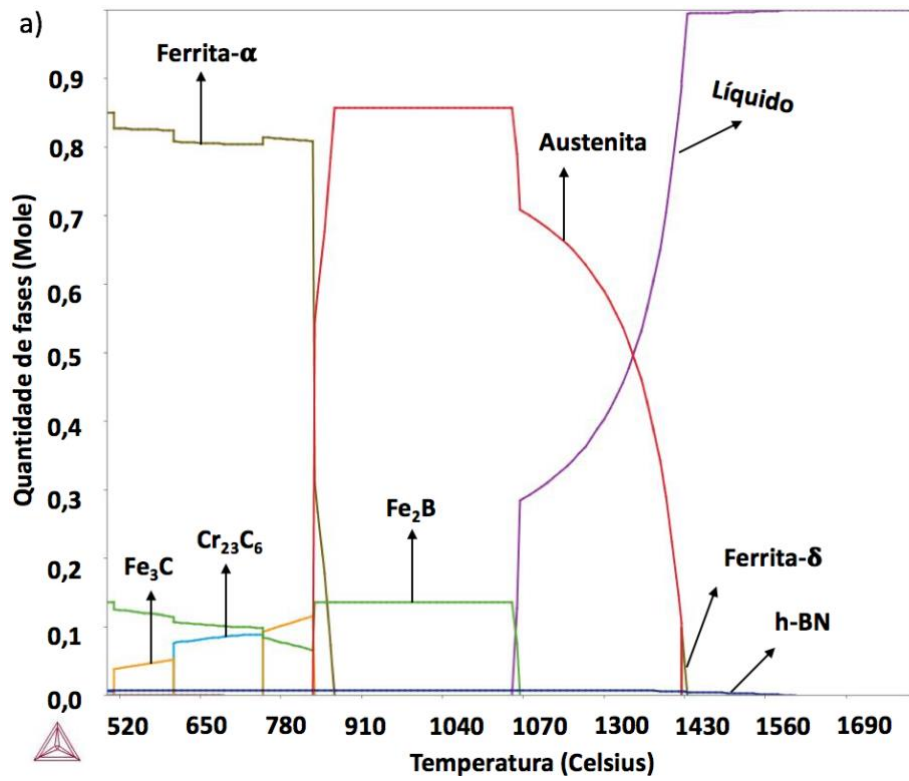


Figura 5.3 – Diagrama Fe-B [107].



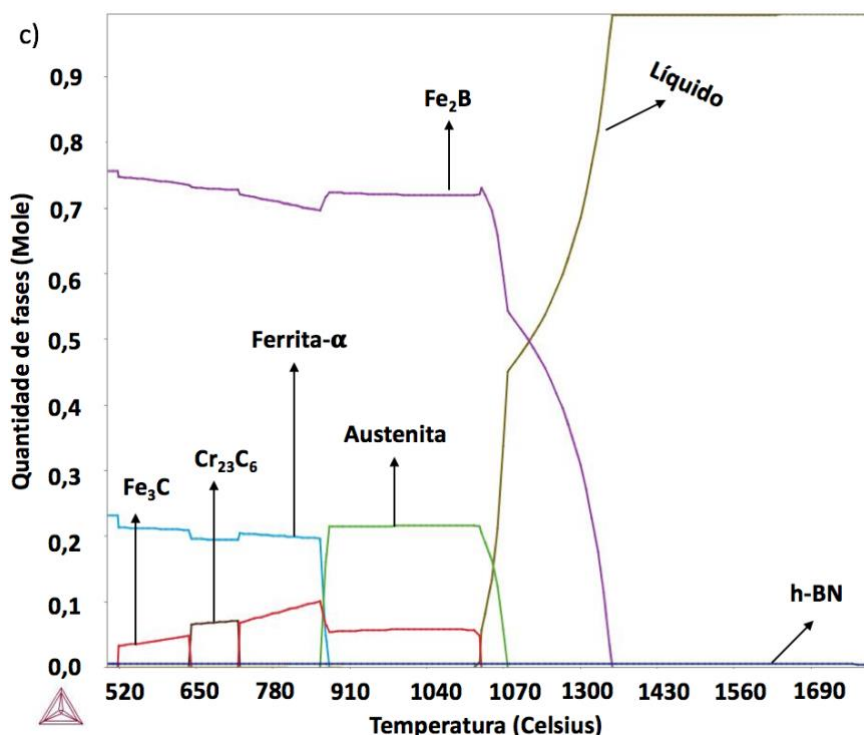


Figura 5.4 – Cálculo de quantidade de fases formadas em relação à temperatura para a liga Fe-B-N em situações hipoeutética (a), eutética (b) e hipereutética (c) para 0,1 %p.N.

Observa-se, a partir da figura 5.4, que na situação hipoeutética, há a presença de austenita, juntamente com o h-BN, em boa parte da temperatura durante a solidificação. Isso pode fazer com que boa parte do nitrogênio introduzido permaneça em solução sólida com a austenita, gerando competição, dessa forma, entre a formação dessa fase e de h-BN.

Em relação ao gráfico da situação hipereutética, observa-se que, ao invés da austenita, há a presença de Fe_2B , juntamente com o h-BN, em boa parte da temperatura durante a solidificação. Isso pode fazer com que boa parte do boro tenda a se reagir com o ferro, ao invés do nitrogênio, gerando competição, dessa forma, entre a formação dessa fase e de h-BN.

O gráfico ilustrando a situação eutética é onde encontra-se a maior probabilidade de formação de h-BN, visto ausência da austenita, pré-eutética (hipoeutética) ou da fase Fe_2B (hipereutética) durante a solidificação, impedindo a existência de competições para a formação de h-BN. Dessa forma, essa foi a situação escolhida para processamento da liga.

5.1.2 Análise microestrutural

As micrografias utilizando microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura podem ser analisadas nas figuras 5.5, 5.6 e 5.7.

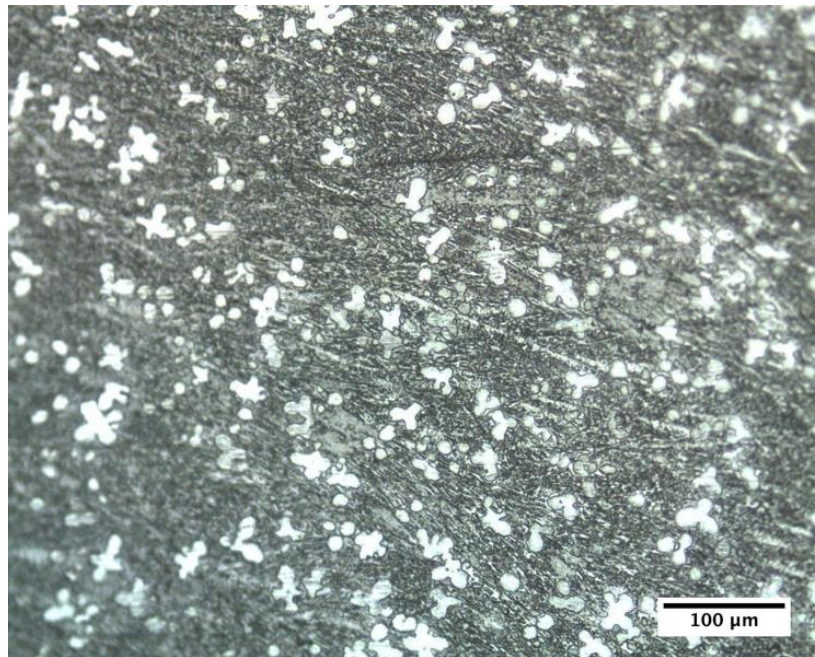


Figura 5.5 – Micrografia obtida por microscópio ótico com aumento de 200x.

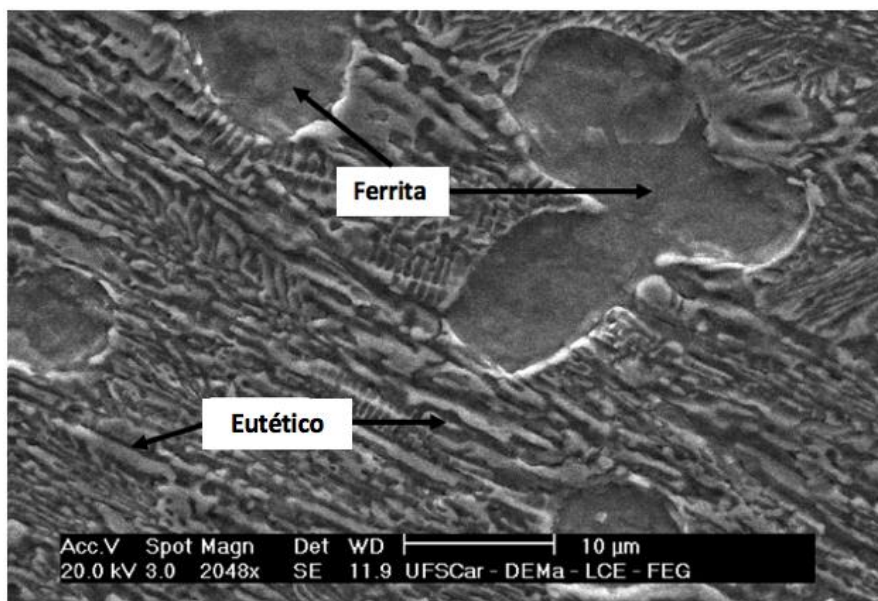


Figura 5.6 – Micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons secundários (SE).

A partir da utilização de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários (SE), pôde-se observar apenas a presença de uma matriz ferrítica, sendo envolta pelo eutético de Fe_2B e Ferrita (caracterizados pelo crescimento facetado), não apresentando evidências da fase h-BN (ilustrado na figura 5.7).

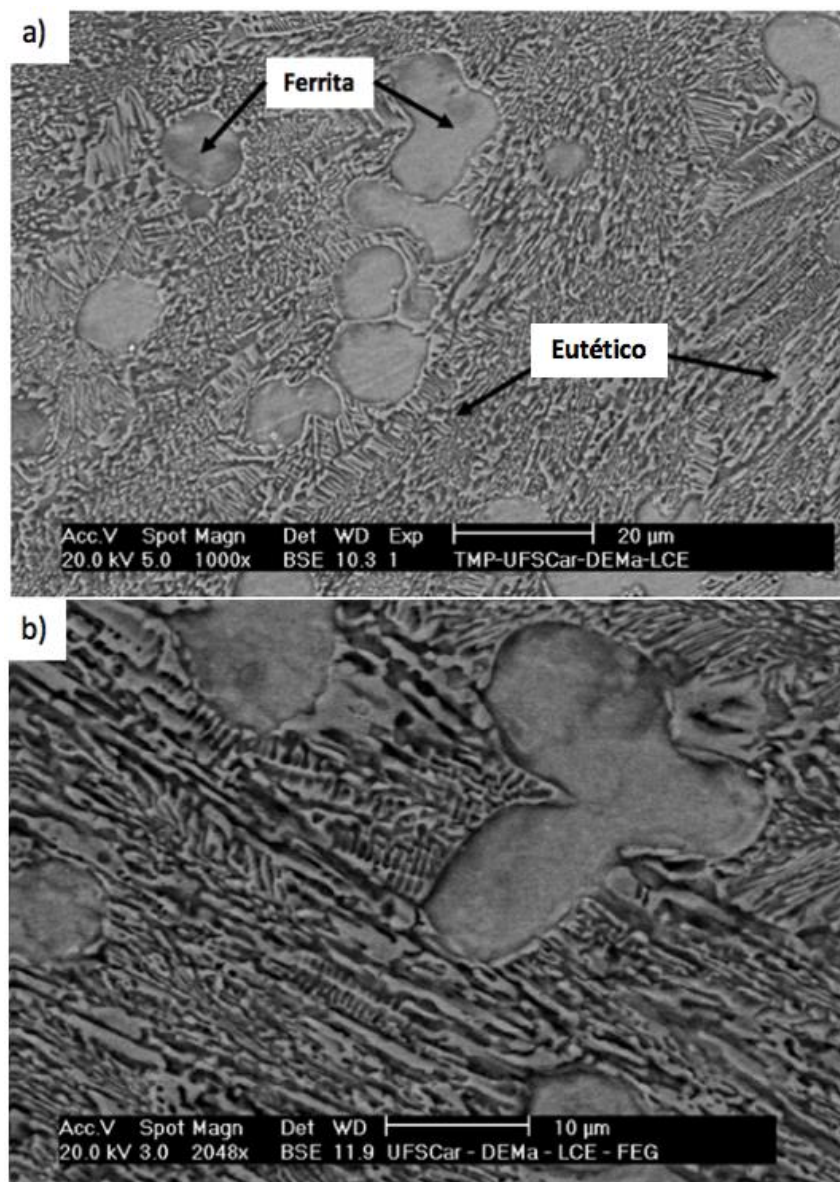


Figura 5.7 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 1000x (a) e 2048x (b).

A formação de h-BN na microestrutura seria evidenciada pela presença de precipitados escuros nas imagens utilizando BSE (conforme ilustrado na figura 5.7), devido ao seu menor peso atômico em relação às outras fases. Dessa forma, a utilização de BSE serviu para confirmar que os as regiões mais escuras estavam relacionadas a áreas mais profundas, ressaltando contraste topográfico também observado nas análises por sinal de elétrons secundários (SE).

Um mapeamento dos elementos químicos através da técnica de microanálise química por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) também foi realizado, entretanto, vale ressaltar que o detector utilizado não tem resolução suficiente para detectar e quantificar boro e nitrogênio, sendo detectado apenas ruídos para esses dois elementos na maioria dos casos. Dessa forma, a partir do mapeamento realizado para Fe, B e N, pôde-se evidenciar a maior concentração de ferro nas áreas já destacadas e mais claras de ferrita, conforme ilustrado na figura 5.8.

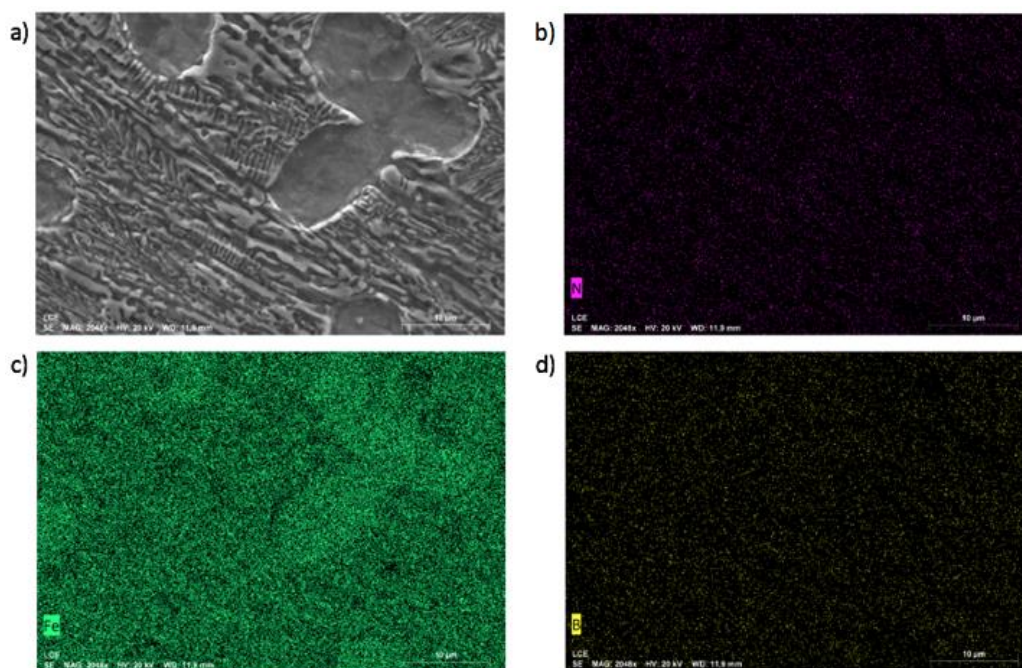


Figura 5.8 – Análise química por mapeamento em EDS evidenciando a região analisada no MEV com aumento de 2048x (a), presença de N (b), presença de Fe (c) e presença de B (d).

5.1.3 Difração de raios-X

O padrão de difração de raios-X obtido pode ser analisado a partir da figura 5.9.

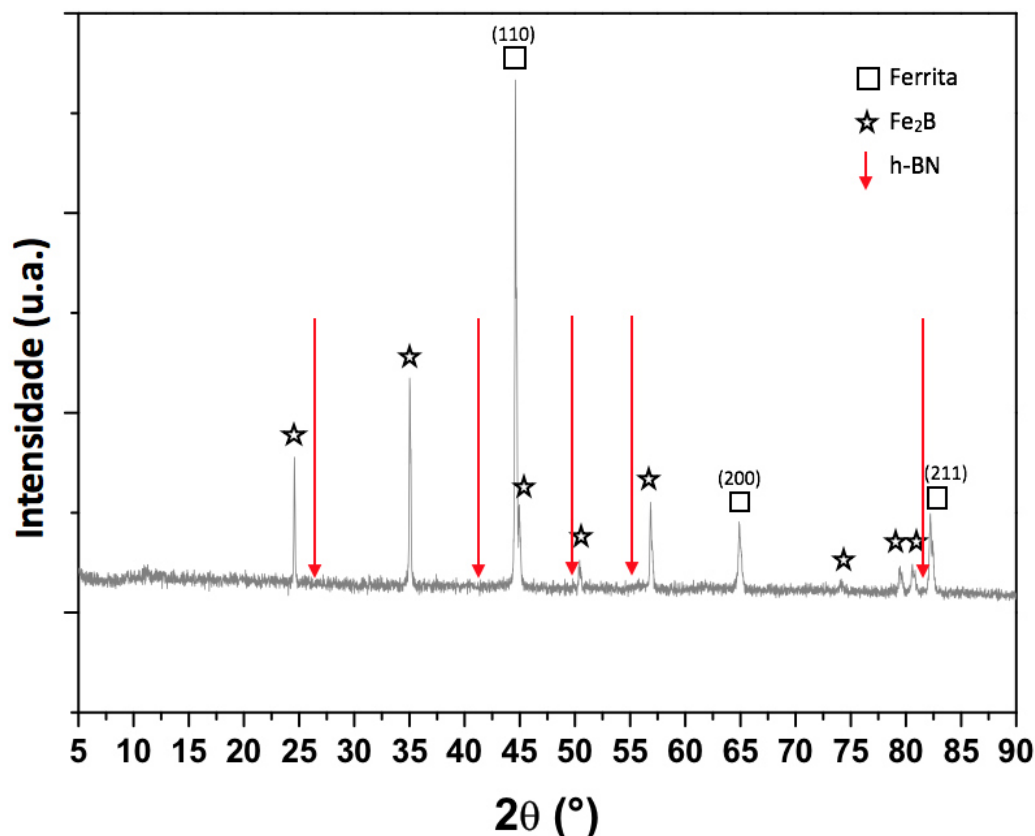


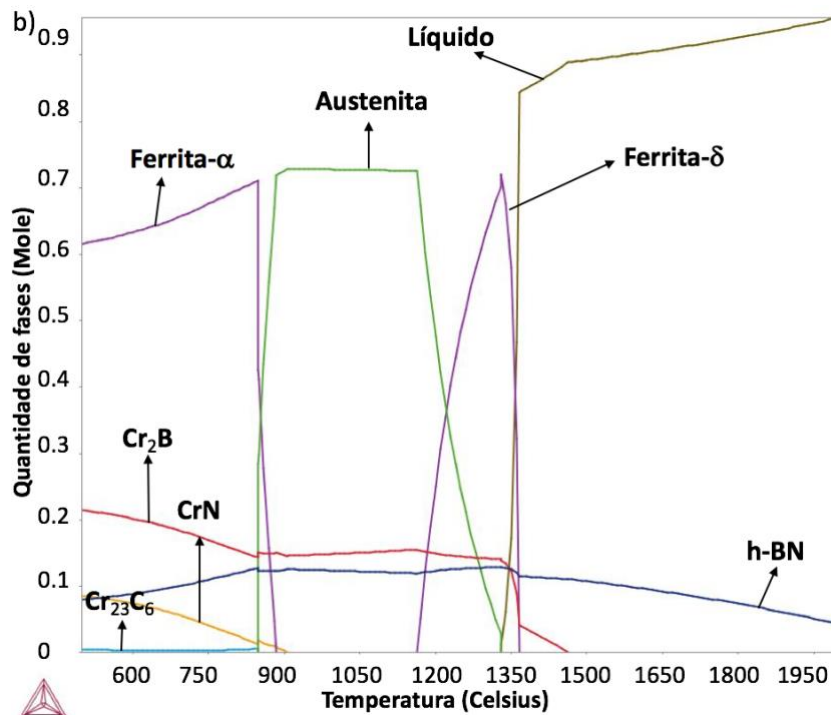
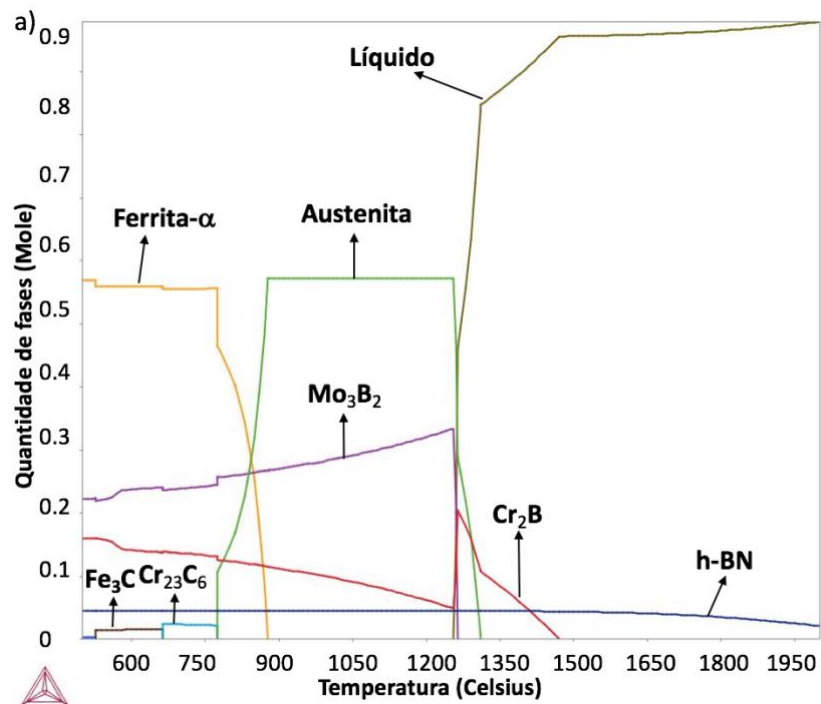
Figura 5.9 – Padrão de difração de raios-X da liga Fe-B-N.

Pôde-se confirmar a presença apenas das fases ferrita e Fe_2B , sendo que a formação da fase h-BN não foi evidenciada. Isso pode estar relacionado à inexistência de nitrogênio na composição, associado à baixíssima solubilidade de nitrogênio no ferro e também queda na solubilidade a partir da adição de boro, conforme explicitado na figura 3.15. Assim, o borbulhamento de nitrogênio na pressão atmosférica não consegue elevar seu teor dissolvido no banho líquido, atuando o mesmo como um gás inerte de baixa solubilidade. Com isso, o teor de nitrogênio em solução, além de baixo, pode ir preferencialmente para a austenita em alta temperatura, dificultando a formação de h-BN.

5.2 Segunda estratégia

5.2.1 Cálculos termodinâmicos

Os cálculos termodinâmicos se basearam na adição de Fe-B à liga de Fe-Cr-N a fim de que os teores de Cr (e conseqüente N) variassem de acordo com o ilustrado na figura 5.10.



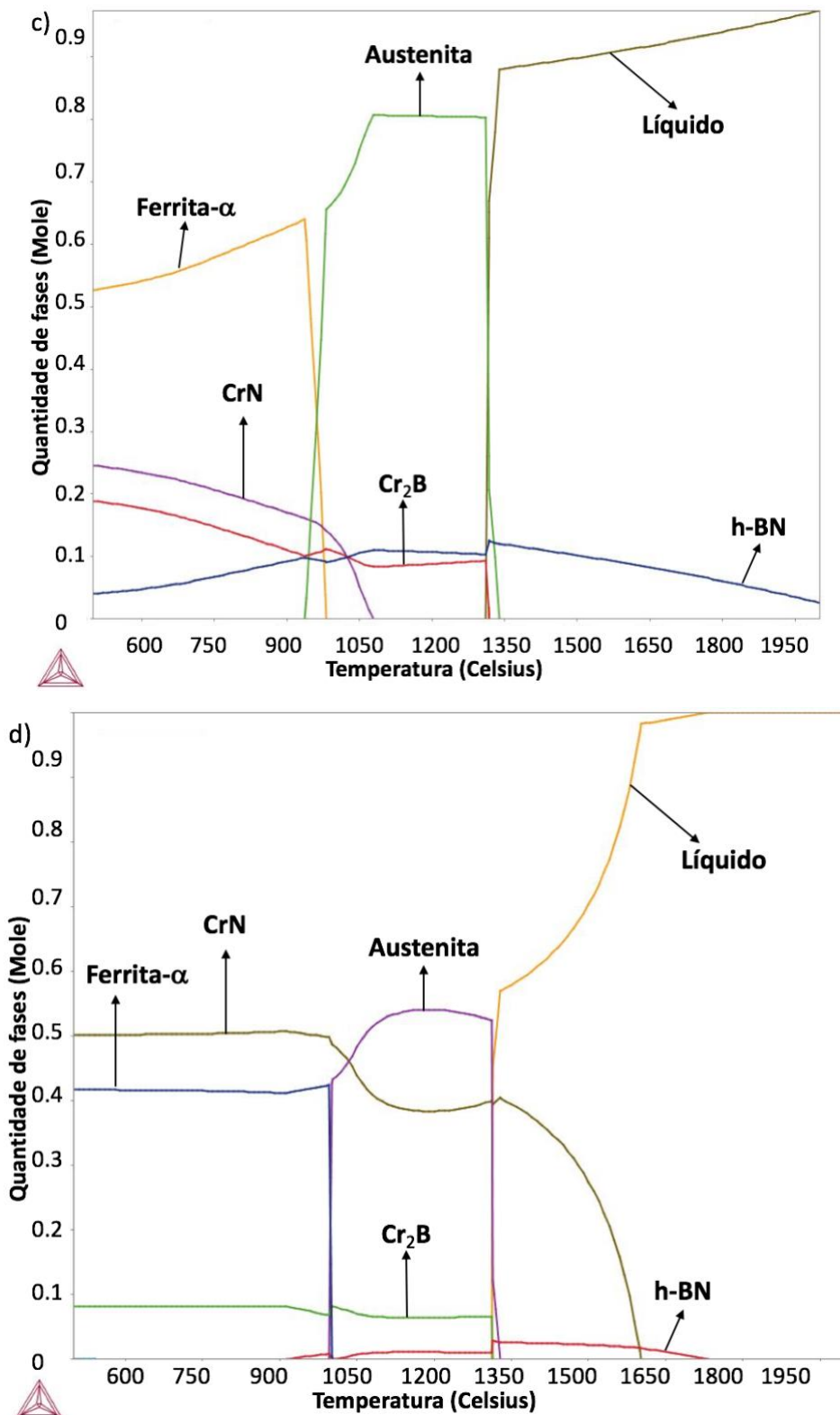


Figura 5.10 – Cálculo de quantidade de fases formadas em relação à temperatura para a liga Fe-Cr-N-B em teores de 6,7 %p.Cr e 0,67 %p.N (a), 20 %p.Cr e 2 %p.N (b), 30 %p.Cr e 3 %p.N (c) e 50 %p.Cr e 5 %p.N (d).

Observa-se que em situações com menor teor de Cr (6,7 %p. e 20 %p.) há a estabilidade do Cr_2B mesmo em temperaturas elevadas, o que pode gerar uma competição da reação de B com N, dificultando a formação da fase h-BN.

Em teores ainda mais elevados de Cr, apesar de a solubilidade do N também se elevar, a estabilidade do CrN se eleva, tornando quase impossível a reação de N com B a fim de que a formação de h-BN ocorra.

Em teores intermediários de Cr (30 %p.) nota-se que há estabilidade apenas de h-BN em temperaturas elevadas. Entretanto, para esse teor de Cr à pressão atmosférica, a solubilidade de N é de cerca de 0,4 %p. [113, 114], conforme ilustrado na figura 5.11. Para manter os 3% inicial de N, necessitaríamos de uma pressão cerca de 26 atm [90].

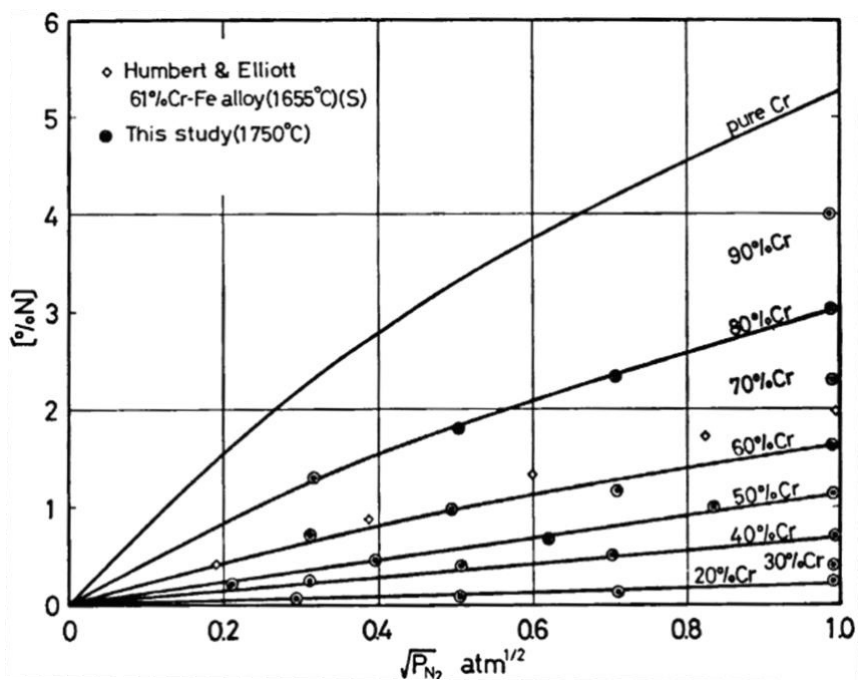


Figura 5.11 – Solubilidade de nitrogênio na fase líquida da ligas Fe-Cr [115].

Dessa forma, o gráfico gerado pelo software não considera a perda do nitrogênio inserido. Se o gráfico for refeito com a mesma porcentagem de Cr, mas com 0,4 %p. de N, a estabilidade de Cr_2B volta a se elevar em temperaturas maiores, e a formação de h-BN passa a ser ainda mais dificultada, conforme evidenciado na figura 5.12.

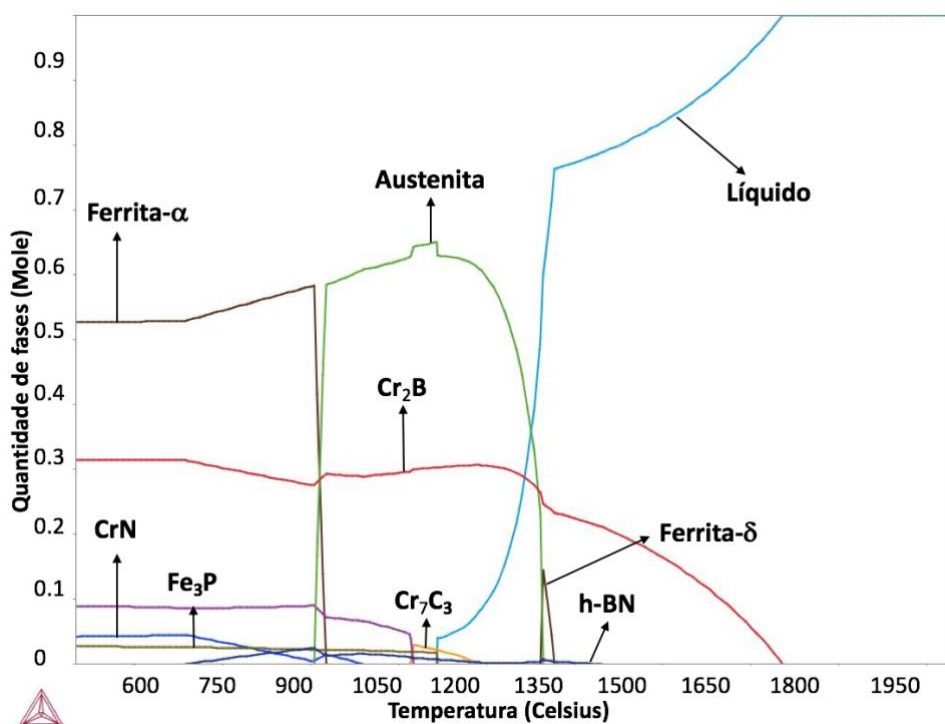


Figura 5.12 – Cálculo de quantidade de fases formadas em relação à temperatura para a liga Fe-Cr-N-B levando em conta a solubilidade de N para um teor 30 %p.Cr.

O trabalho realizado por Santos [43] confirmou a hipótese apresentada acima, visto que a autora realizou três tentativas de produção (via fundição convencional e CS) de um aço inoxidável ferrítico com a presença de h-BN, sendo que o teor de nitrogênio teórico (a partir da adição de FeCrN) ficou em torno de 1,5 %p na primeira tentativa, 1,8 %p. na segunda tentativa (além da presença de atmosfera protetora de nitrogênio) e 2,1 %p. na terceira tentativa (além da presença de borbulhamento de nitrogênio no metal líquido e pós de h-BN agindo como inoculantes). Em nenhum dos casos foi possível encontrar precipitados que indicassem a formação *in-situ* de h-BN nas microestruturas.

Dessa forma, os cálculos termodinâmicos não se mostraram positivos a fim de que o processamento dessa liga fosse realizado.

5.3 Terceira estratégia

5.3.1 Análise microestrutural

As micrografias utilizando microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura podem ser analisadas nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15.

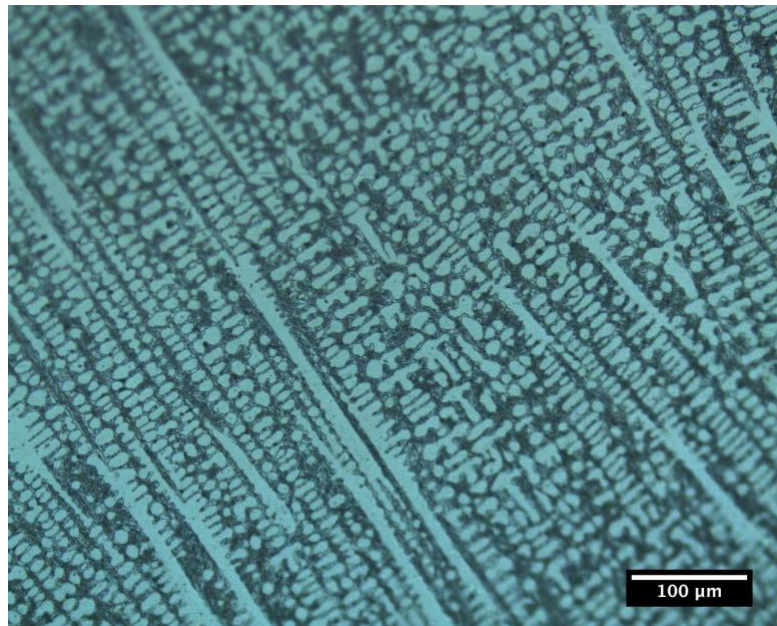


Figura 5.13 – Micrografia referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN misturados com pós de ferro, obtida por microscópio ótico com aumento de 200x.

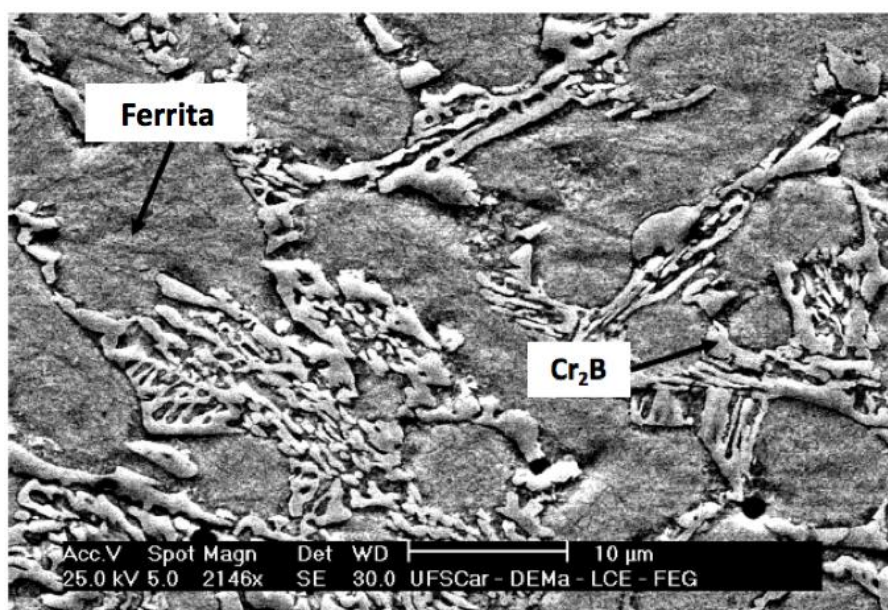


Figura 5.14 – Micrografia referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN misturados com pós de ferro, obtida por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons secundários (SE).

A partir da utilização de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários (SE), pôde-se observar apenas a presença de uma matriz ferrítica, sendo envolta por Cr₂B, não apresentando evidências da fase h-BN.

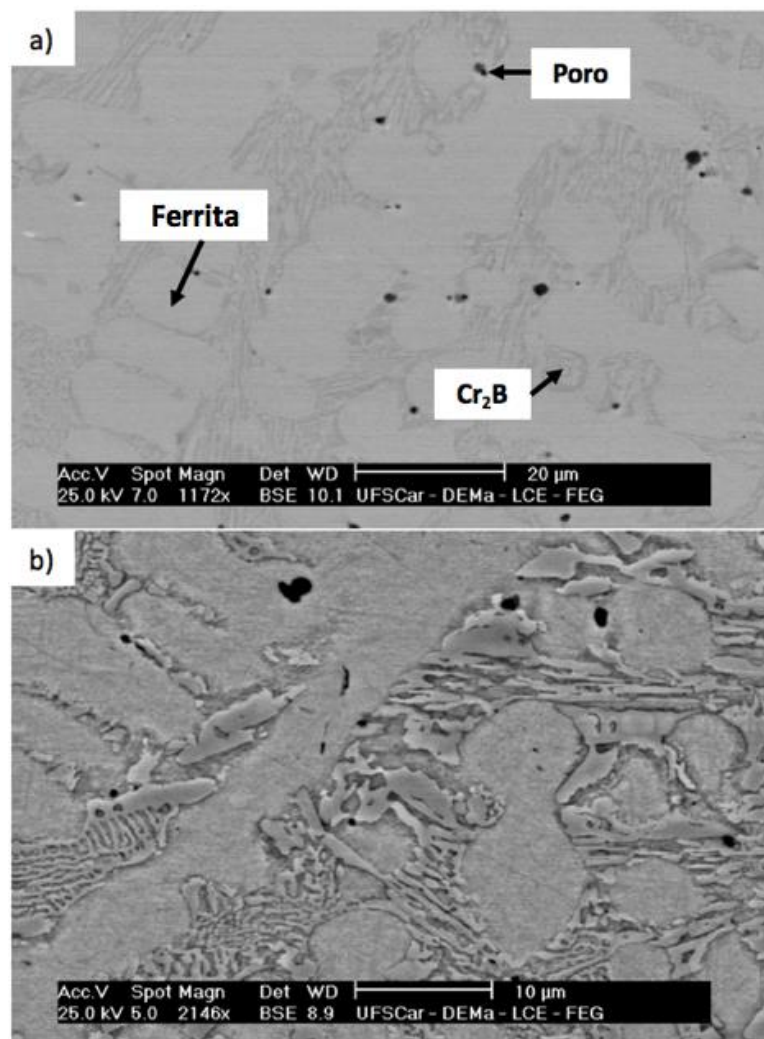


Figura 5.15 – Micrografias referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN misturados com pós de ferro, obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 1172x (a) e 2146x (b).

A fase h-BN na microestrutura seria evidenciada pela presença de precipitados escuros nas imagens utilizando BSE, devido ao seu menor peso atômico em relação às outras fases. Dessa forma, a utilização de BSE serviu para confirmar a existência das fases Fe- γ e Cr₂B, além da presença de poros na microestrutura.

Um mapeamento dos elementos químicos através da técnica de microanálise química por espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) também foi realizado; entretanto, vale ressaltar que o detector utilizado

não tem resolução suficiente para detectar e quantificar boro e nitrogênio, sendo detectado apenas ruídos para esses dois elementos na maioria dos casos. Dessa forma, a partir do mapeamento realizado para Fe, Cr, B e N, pôde-se evidenciar a maior concentração de ferro na matriz de austenita e elevado teor de cromo nas regiões de Cr_2B conforme ilustrado na figura 5.16.

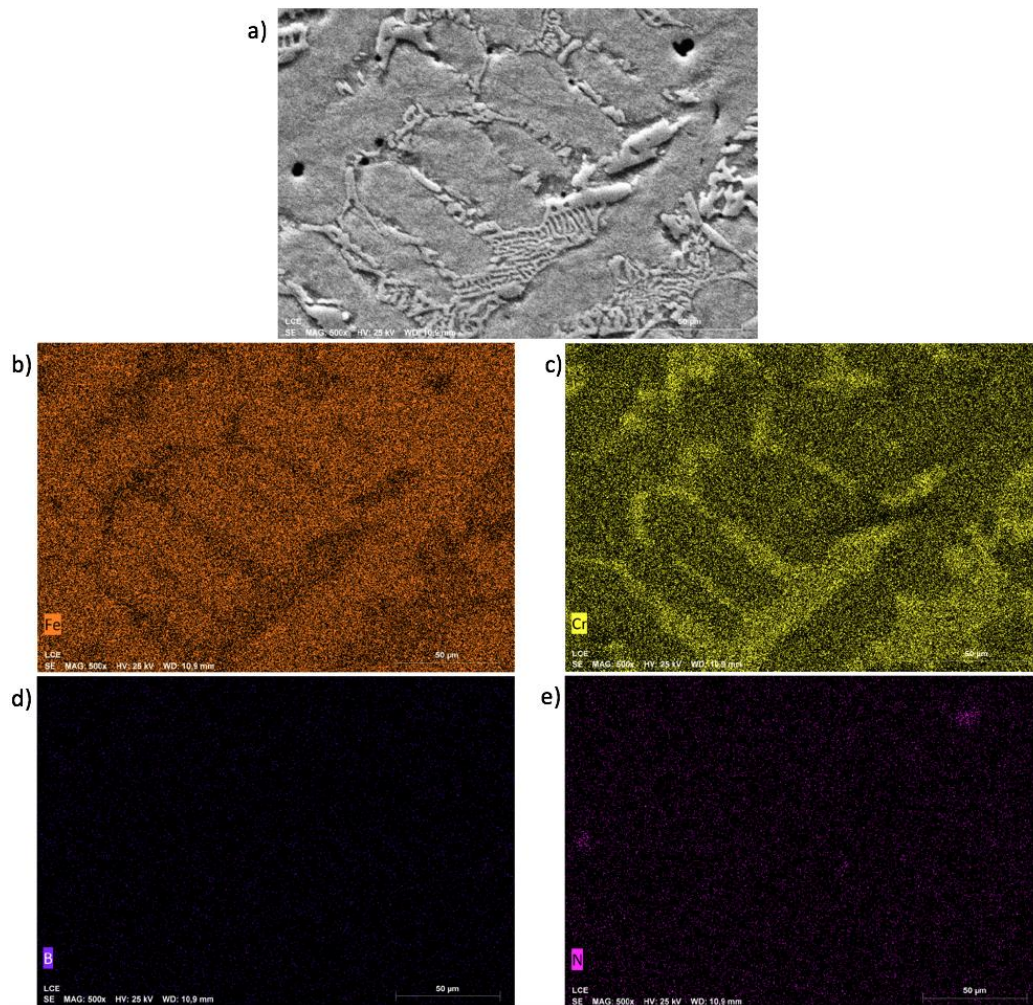


Figura 5.16 – Análise química referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN misturados com pós de ferro, por mapeamento em EDS evidenciando a região analisada no MEV com aumento de 2048x (a), presença de N (b), presença de Fe (c) e presença de B (d).

5.3.2 Difração de raios-X

O padrão de difração de raios-X obtido pode ser analisado a partir da figura 5.17.

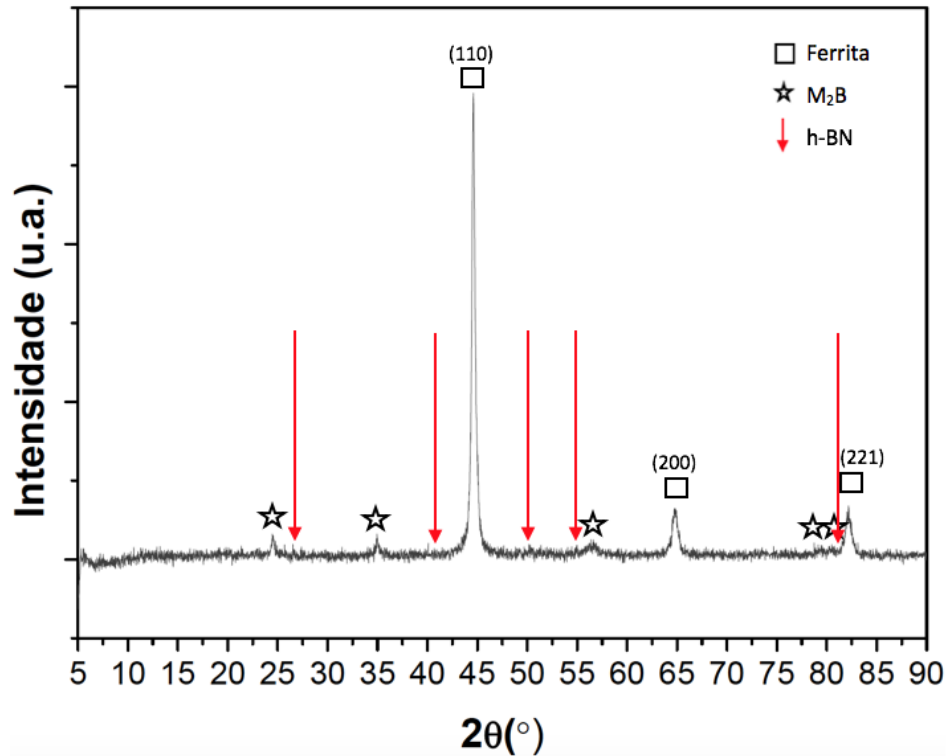


Figura 5.17 – Padrão de difração de raios-X da liga obtida com inserção de pós de h-BN.

Pôde-se confirmar a presença apenas das fases ferrita e M₂B, sendo que o precipitado h-BN não foi evidenciado, o que pode estar intimamente relacionado à baixíssima molhabilidade dos pós de h-BN nos metais líquidos, conforme evidenciado na figura 5.18 pelos elevados ângulos de contato entre as partículas de h-BN e as partículas de metal líquido. Sugere-se que a incorporação, se houve, foi muito baixa pelas evidências do DRX e da análise no MEV.

METAL	h-BN
	θ°
Cu	125
	146
Si	134
	-
Ag	140
Au	-
Ga	-
In	136
Ge	139
Sn	150
Al	157
Mn	119
Fe	112
Co	112
Ni	118
14Cr/14Ni	126
2 Mo/Steel	
15Cr/28Ni	125
4 Mo/Steel	

Figura 5.18 – Ângulo de contato entre partículas de h-BN e diversos metais líquidos [79].

5.4 Quarta estratégia

5.4.1 Análise microestrutural

As micrografias utilizando microscopia eletrônica de varredura podem ser analisadas na figura 5.19.

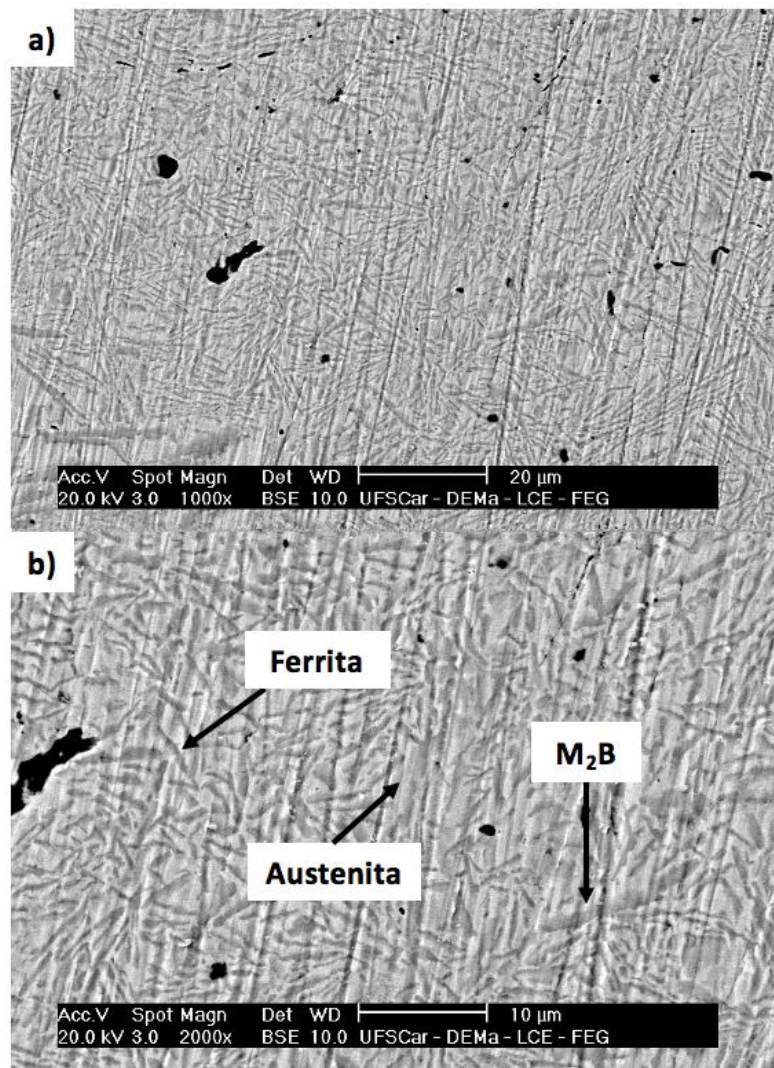


Figura 5.19 – Micrografias referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN sinterizados com pós de AISD-3 %B, obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 1000x (a) e 2000x (b).

A partir da utilização de microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE), pôde-se observar apenas a presença de uma matriz duplex (diferenciada pela cor mais clara da austenita e mais escura da ferrita), sendo envolta por Cr₂B (caracterizado pelo crescimento facetado) e Mo₂₃C₆ (caracterizado por sua cor branca), não apresentando evidências da fase h-BN.

5.4.2 Difração de raios-X

O padrão de difração de raios-X obtido pode ser analisado a partir da figura 5.20.

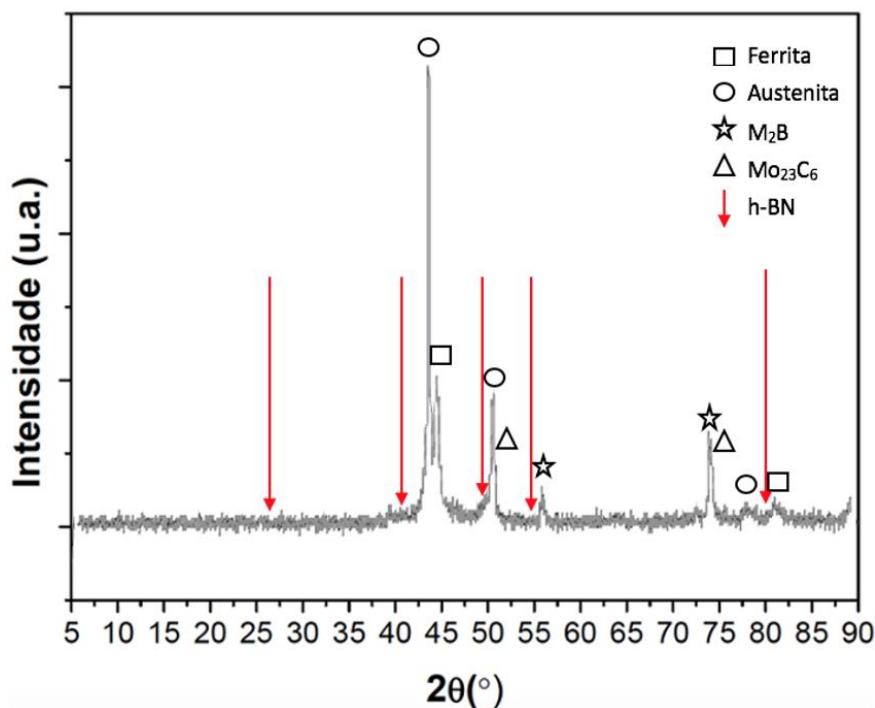


Figura 5.20 – Padrão de difração de raios-X da liga obtida por CS a partir de inserção de pastilhas de pó de h-BN sinterizadas com pó de AISD-3 %B.

Pôde-se confirmar a presença das fases ferrita, austenita, M_2B e $Mo_{23}C_6$, sendo que a formação da fase h-BN não foi evidenciada. Isso pode estar relacionado à decomposição do h-BN pela temperatura durante sinterização, à baixa pressão utilizada durante prensagem das pastilhas (resultando em ineficiente reação entre o AISD e h-BN) e à fusão do AISD antes do vazamento no processo de CS (resultando em desprendimento do h-BN, consequentemente sobrenadando na liga e não se incorporando na estrutura).

5.5 Quinta estratégia

5.5.1 Análise microestrutural

As micrografias utilizando microscopia eletrônica de varredura podem ser analisadas na figura 5.21.

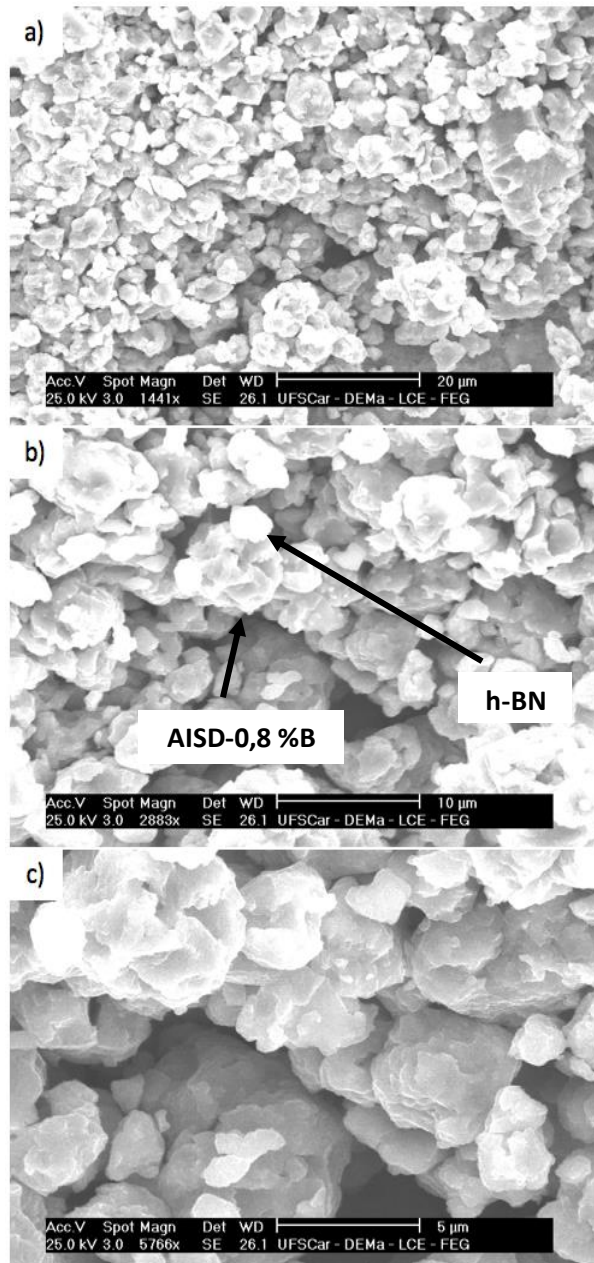


Figura 5.21 – Micrografias referente à liga processada a partir da adição de pós de h-BN sinterizados com pós de AISD-3 %B, obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons secundários (SE) com aumento de 1414x (a), 2883x (b) e 5766x (c).

5.5.2 Difração de raios-X

O padrão de difração de raios-X obtido pode ser analisado a partir da figura 5.22.

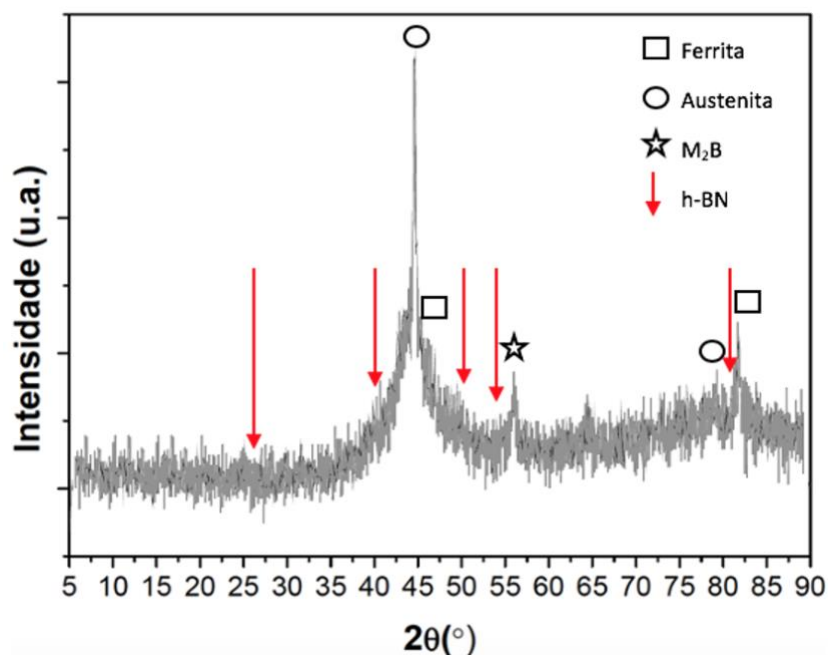


Figura 5.22 – Padrão de difração de raios-X do revestimento obtido por moagem de alta energia utilizando o moinho do tipo SPEX.

Apesar da fase h-BN não haver sido evidenciada no padrão de DRX (principalmente devido à baixa massa atômica associada aos átomos de nitrogênio e boro), pelas micrografias obtidas por MEV pôde ser observada a presença de partículas menores de h-BN (caracterizadas pela cor mais clara) sobre partículas maiores de AISD-0,8 %B. Entretanto, a compactação das mesmas não se mostrou tão eficiente como esperado, evidenciado pela falta de ligação entre elas.

A falta de compactação deve estar relacionada, principalmente, com a menor energia associada ao moinho do tipo SPEX, dificultando a real ligação entre as partículas de AISD-0,8 %B e de h-BN (alto caráter lubrificante que reduz eficiência do processo).

5.6 Sexta estratégia

5.5.1 Análise microestrutural

As micrografias utilizando microscopia eletrônica de varredura podem ser analisadas na figura 5.23.

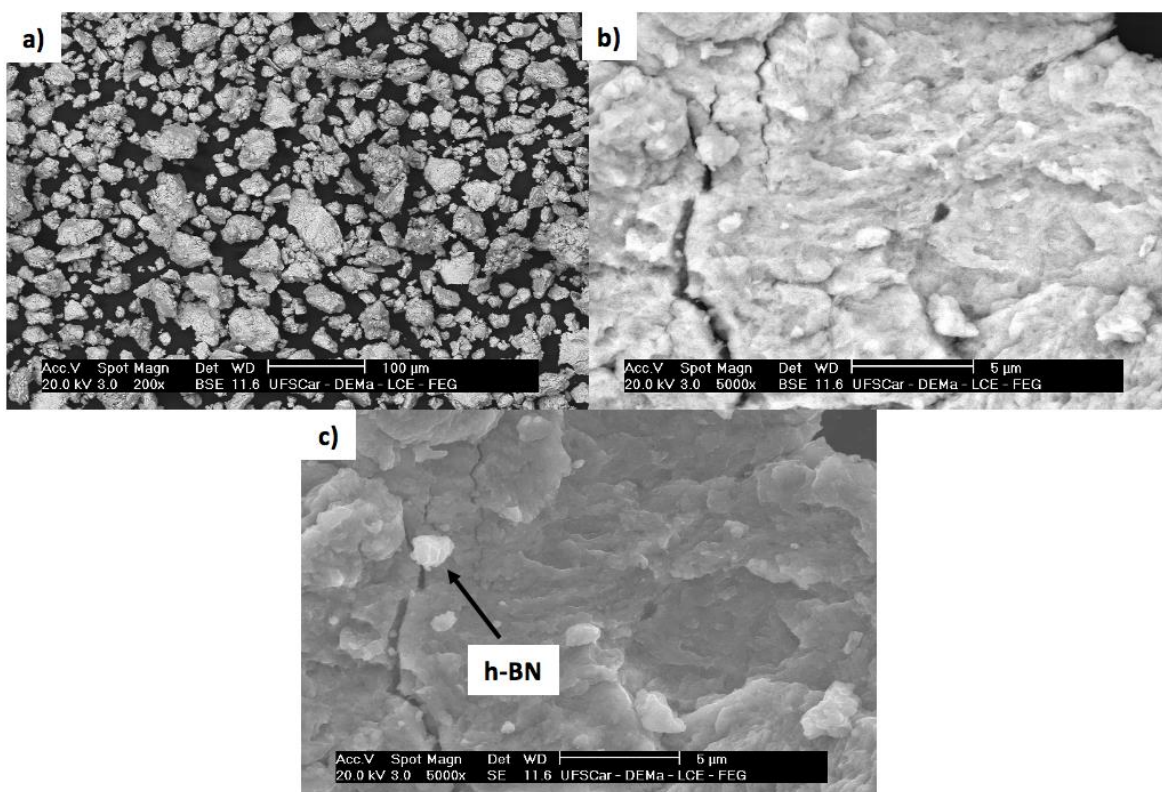


Figura 5.23 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 200x (a) e 5000x (b) e elétrons secundários (SE) com aumento de 5000x (c).

A partir da utilização de microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), pôde-se observar a presença de partículas que possam remeter aos pós de h-BN dispersos junto aos pós de AISD-2,5 %B.

5.5.2 Difração de raios-X

Os padrões de difração de raios-X obtidos podem ser analisados a partir das figuras 5.24 e 5.25.

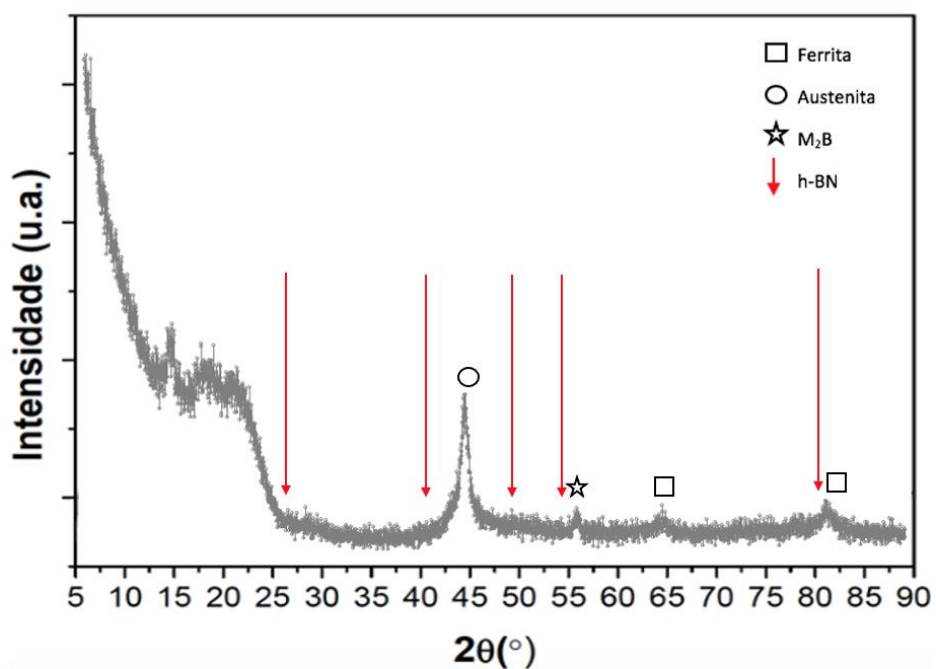


Figura 5.24 – Padrão de difração de raios-X do pó obtido por moagem de alta energia utilizando o misturador do tipo Zoz.

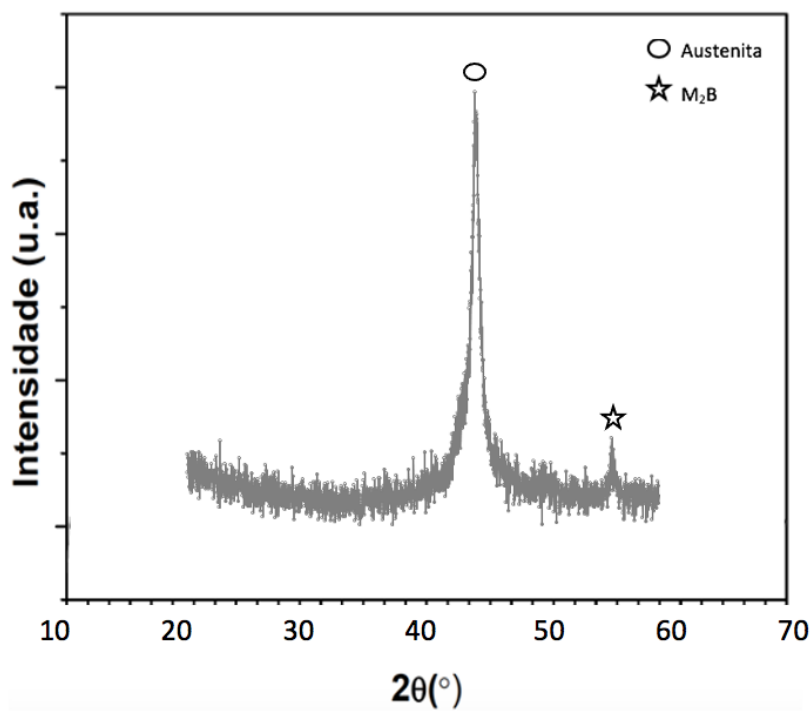


Figura 5.25 – Padrão de difração de raios-X no intervalo de 20-60° do pó obtido por moagem de alta energia utilizando o misturador do tipo Zoz.

Pode-se observar a inexistência de picos que possam caracterizar a presença de h-BN no pó obtido. Esse fato deve-se, principalmente, à pouca quantidade de pó de h-BN inserido na mistura, além da baixa massa atômica associada aos átomos de nitrogênio e boro, dificultando sua indexação.

5.5.3 Análise microestrutural - amostras embutidas

Para melhor análise a fim de avaliar a incorporação do h-BN em seu volume na liga em questão, os pós foram peneirados (valores de massa evidenciados na tabela 5.1) e as faixas de granulometria de partículas entre 106 μm e 180 μm foram analisadas microestruturalmente conforme ilustrado nas figuras 5.26, 5.27 e 5.28.

Tabela 5.1 – Massas de pó obtidas de acordo com as faixas granulométricas utilizadas durante peneiramento.

Faixa granulométrica (μm)	Massa (g)
< 45	244,7
45 < x < 53	22,2
53 < x < 75	153,7
75 < x < 106	28,9
106 < x < 180	12,0
> 180	48,3

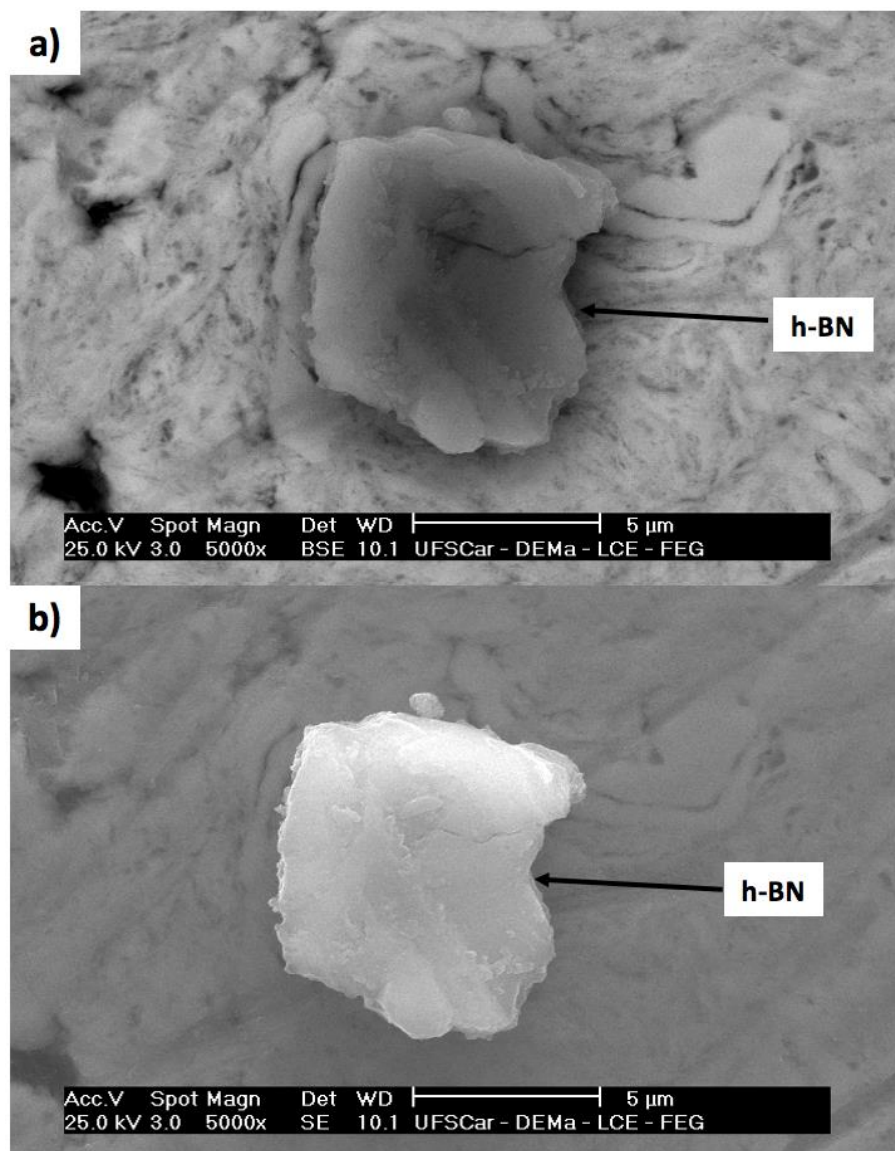


Figura 5.26 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 5000x (a) e elétrons secundários (SE) com aumento de 5000x (b).

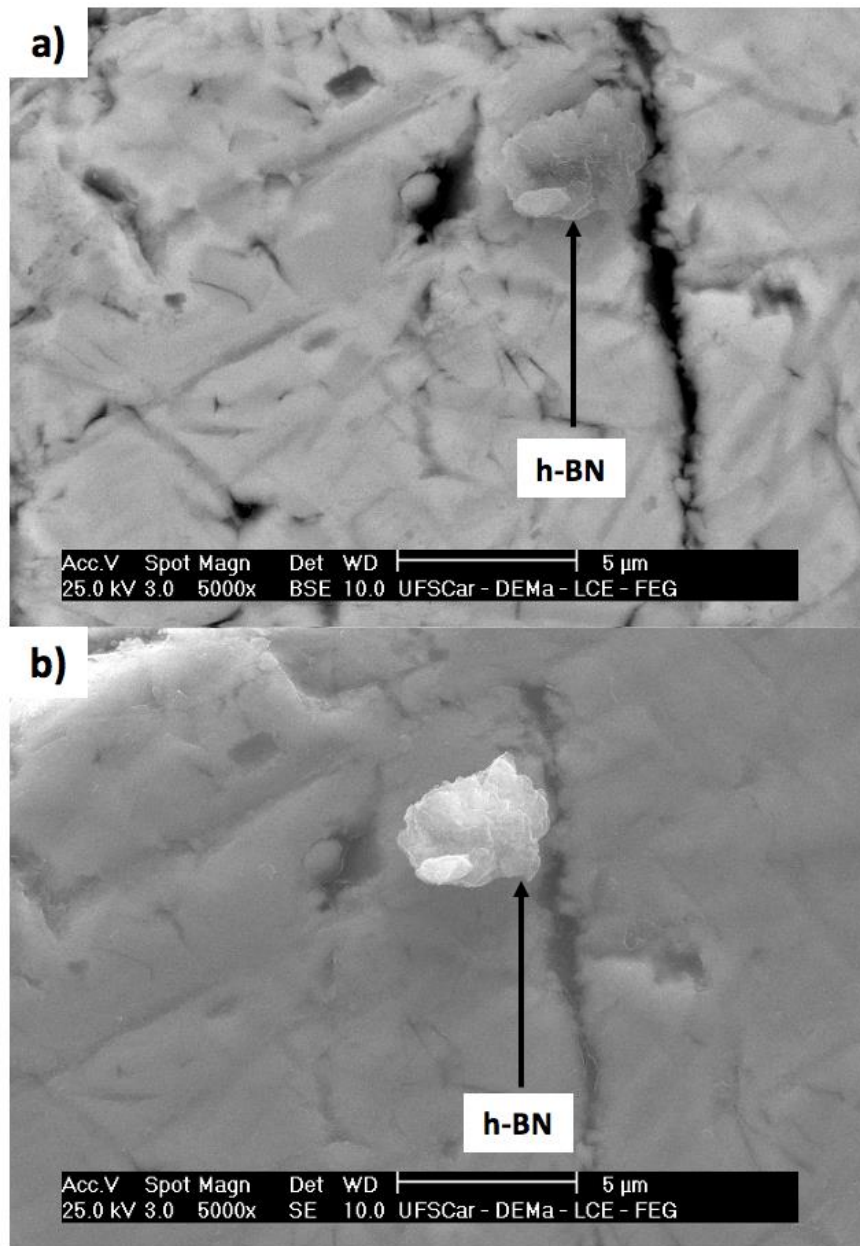


Figura 5.27 – Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 5000x (a) e elétrons secundários (SE) com aumento de 5000x (b).

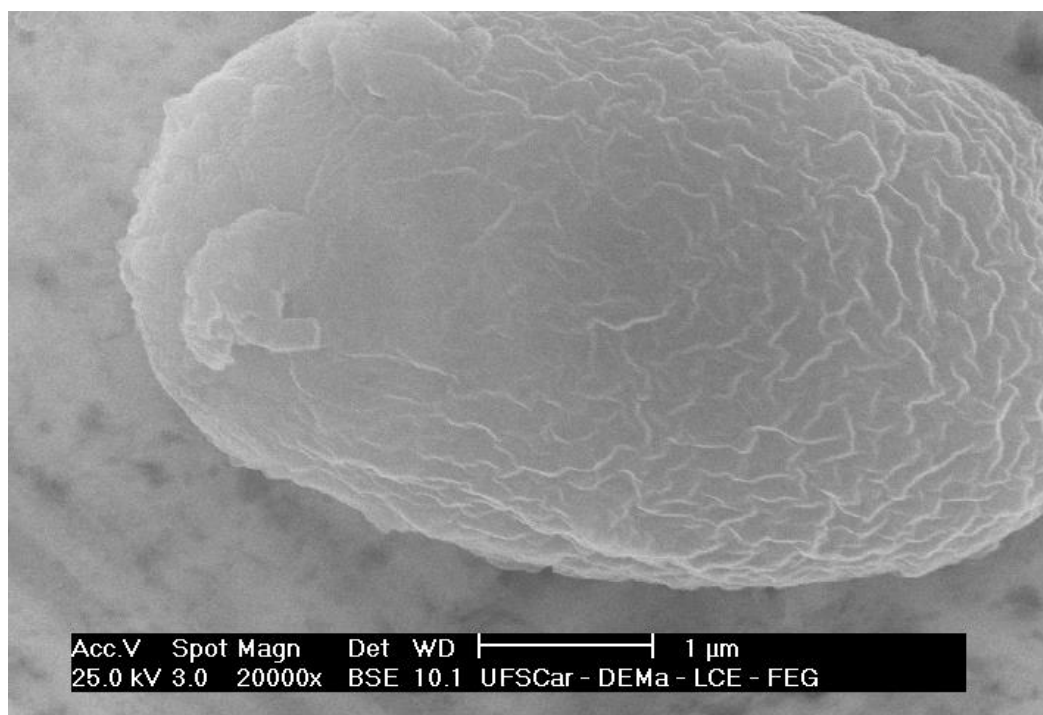


Figura 5.28 – Micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura utilizando elétrons retroespalhados (BSE) com aumento de 20000x.

As figuras 5.26 e 5.27 sugerem a presença de partículas de h-BN em meio as partículas de AISD-2,5 %B. Pode-se notar a predominância de cor bastante clara nas partículas evidenciadas pelas imagens 5.27(b) e 5.28(b), obtidas a partir da utilização de elétrons secundários (de acordo com a cor característica do h-BN); e predominância de cores mais escuras nas imagens 5.27(a) e 5.28(a), obtidas a partir da utilização de elétrons retroespalhados (devido à baixa massa atômica relacionada aos átomos de boro e nitrogênio).

É válido ressaltar que o tamanho das partículas encontradas vão de encontro com o tamanho das partículas de h-BN que foram utilizadas na mistura (5 μm a 7 μm), podendo também haver quebra dessas partículas devido à agressividade do processo do misturador do tipo Zoz. A figura 5.28 retrata a morfologia relacionada à partícula de h-BN de uma maneira mais aproximada.

5.7 Discussão final

A partir dos resultados evidenciados com base em todas as estratégias descritas acima, pôde-se notar uma extrema dificuldade de se obter a formação de h-BN pela adição de nitrogênio em ligas ferrosas modificadas com boro. Essa dificuldade reside no fato de que a manutenção de nitrogênio no metal líquido em quantidades significantes para a reação com o boro (e consequente formação de h-BN) é extremamente dependente de pressão e solubilidade elevadas. A presença de elementos como cromo fazem com que a solubilidade do nitrogênio no metal líquido aumente, entretanto, este mesmo elemento tem um alto poder de reação com o nitrogênio e consequente formação de nitretos, gerando competição para reação de nitrogênio com o boro. Além disso, o aumento do teor de boro faz com que a solubilidade do nitrogênio no metal líquido seja reduzida, fazendo com que haja necessidade de maiores pressões para manutenção do nitrogênio no banho. A necessidade da manutenção de elevadas pressões, bem como rígido controle de composição química a fim de impactar positivamente na solubilidade do nitrogênio no metal líquido fizeram com que a formação de h-BN por essas vias fosse inviabilizada pelos processos estudados neste projeto.

A dificuldade de formação de h-BN pela introdução de nitrogênio no banho líquido fez com que outra rota de processamento fosse investigada, relacionada à incorporação de h-BN pela adição deste composto em pó no metal líquido. Para essa tentativa era conhecido, por estudos desenvolvidos anteriormente, que a baixa densidade do h-BN pudesse interferir negativamente nessa possível incorporação, dessa forma, estratégias para aumento de densidade a partir de mistura e compactação de pós de h-BN com pós de AISD foram estudadas. Entretanto, além do fato de que a refusão de parte dos pós compactados dificultaram essa reação e posterior incorporação do h-BN no metal líquido (devido à baixa densidade), a baixa molhabilidade (devido ao alto ângulo de contato) do h-BN em metais líquidos também gerou dificuldade de sua incorporação na liga. Sendo assim, devido à necessidade de investigar rotas para aumento de densidade de pós de h-BN e redução do ângulo de molhamento

desse composto com o metal líquido, a incorporação de h-BN por essas vias foi inviabilizada durante desenvolvimento deste projeto.

Com as dificuldades encontradas pela formação de h-BN a partir da adição de nitrogênio no metal líquido, e pela incorporação de h-BN a partir da adição de h-BN em pó no metal líquido, outra rota de processamento foi investigada, relacionada à incorporação de h-BN pela moagem e mistura com pós de AISD modificados com boro. Dessa forma, a partir dos resultados encontrados relacionados à microestrutura do pó final obtido, foi possível observar a eficiência de processos de moagem de alta energia para a reação e consequente incorporação de h-BN e AISD modificado com boro, o que pode ser vantajoso para a fabricação de revestimentos e peças a partir de técnicas de manufatura aditiva, e consequente estudo a respeito da influência sobre a resistência ao desgaste e coeficiente de atrito do material em questão.

6 CONCLUSÕES

- A quantidade de h-BN formada pela adição de boro e nitrogênio por vias separadas (sem adição de pós de h-BN) é extremamente dependente da quantidade de nitrogênio presente na composição do material, conforme evidenciado pelos cálculos termodinâmicos realizados;
- A solubilidade do nitrogênio à pressão atmosférica é baixíssima no ferro-líquido e, ainda reduzida pela adição de boro, resultando em extrema dificuldade para formação de h-BN a partir da adição de boro e nitrogênio ao ferro eletrolítico, conforme evidenciado pela liga produzida na Primeira Estratégia;
- O aumento do teor de cromo faz com que a solubilidade do nitrogênio no ferro líquido se eleve; entretanto, para os teores de nitrogênio atingidos à pressão atmosférica, outros nitretos e boretos são mais estáveis que o h-BN, resultando em uma extrema dificuldade para sua formação, conforme evidenciado pela Segunda Estratégia;
- A baixa densidade dos pós de h-BN, juntamente com sua insuficiente capacidade de molhamento, faz com que a incorporação dessas partículas no metal fundido seja de difícil realização, conforme evidenciado pela liga produzida na Terceira Estratégia;
- Apesar do processo de sinterização já ter se mostrado eficaz na ligação entre partículas de h-BN e partículas de aço, a seguida fusão da liga sinterizada faz com que a reação existente entre as partículas seja destruída, impedindo incorporação do h-BN na estrutura, conforme evidenciado pela liga produzida na Quarta Estratégia;
- A utilização de moagem de alta energia se mostrou eficaz na incorporação de partículas de h-BN às partículas de AISI, principalmente em processos de utilização de mais elevada energia, conforme evidenciado nos revestimentos produzidos na Quinta e Sexta Estratégia.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar rotas de processamento que consigam manter o teor suficiente de nitrogênio no líquido para favorecer a formação de h-BN;
- Estudar maneiras que possam fazer com que a molhabilidade do h-BN se eleve em materiais ferrosos, como por exemplo, a sonicação do h-BN para esfoliá-lo e depois incorporá-lo às ligas;
- Estudar técnicas de caracterização que possibilitem a identificação da fase h-BN de forma mais assertiva e prática;
- Estudar a soldabilidade do AID na presença de Cr_2B e h-BN em sua microestrutura;
- Avaliar a possibilidade de incorporação de h-BN em partículas de aço inoxidável utilizando co-injeção durante processo de atomização;
- Avaliar a possibilidade de produção de revestimentos e peças por meio de técnicas como manufatura aditiva, utilizando como matéria-prima o pó obtido via mistura/moagem de alta energia;
- Estudar a possibilidade de fabricação de peças via metalurgia do pó utilizando como matéria-prima o pó obtido via mistura/moagem de alta energia;
- Avaliar a resistência ao desgaste a partir de ensaios utilizando fluidos com partículas que resultem em uma maior aproximação das condições encontradas durante processo de perfuração e extração de petróleo;
- Estudar efeitos de tratamentos térmicos e termomecânicos na resistência ao desgaste e à corrosão de AID com presença de Cr_2B e h-BN em sua microestrutura.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PENA, R.F.A, Produção de Petróleo no Brasil, disponível em <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/producao-petroleo-no-brasil.htm>>, acessado em 27/10/2018.
- [2] THOMAS, J.E., Fundamentos de engenharia de petróleo, Interciência, 2004.
- [3] BARBOSA, R.L, Análise de Forças de Contato E Desgaste Interno Em Riser Marinho Devido Ao Contato Com Tubos de Perfuração, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [4] MALOUF, L.R., Análise das operações de perfuração de poços terrestres e marítimos, Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.
- [5] TSUKADA, R.I., et.al., Análise de operação da instalação de risers e descida de BOP em sondas flutuantes de perfuração, 4ºPDPETRO, Unicamp, Campinas, 2007.
- [6] COOPERNICK, A.C.; JHONSON, W. Hardbands halt deepwater wear. Hart's E&P Magazine, 2000, 4.p.
- [7] CALTARU, M., et.al., 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 295 012010.
- [8] ARNOLDY, R.F., Hardfaced Drilling Tool Joints, US5224559 (A), 1993.
- [9] SCALES, S.R., SULLIVAN, E.C., Method of Hardfacing Tool Joints, US4228339 (A), 1980.
- [10] WISLER, A.R., LANE, L.D., Surface Smoothed Tool Joint Hardfacing, US4243727 (A), 1981.
- [11] MEI, P.R., et.al., Aços e Ligas Especiais, Editora Edgard Blücher, 2ª edição, 2006.
- [12] CARBÓ, H.M., Aços inoxidáveis: aplicações e especificações, ArcelorMittal, 2008.
- [13] DAVIS, J.R., Stainless Steels, ASM Specialty Handbook, 1994.
- [14] SILVA, R.L., Análise do processo de descarburização via VOD de aços inoxidáveis com alto teor de carbono inicial, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2018.

- [15] GOMES, T.E., Efeitos da temperatura de laminação a quente na formação e reversão de martensita induzida por deformação no aço inoxidável austenítico AISI 304L, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2012.
- [16] DILLON, V.C.P, Corrosion resistance of stainless steels, 365 Seiten, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1995
- [17] PAIVA, T.C.C., et.al., Análise da influência do gás de purga na raiz de juntas soldadas pelo processo GTAW em aço inoxidável superduplex UNS S32750, UFF, UTC, Niterói-RJ, 2014.
- [18] SOUZA, G.C., et.al., Avaliação das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão em soldas de reparo pelo processo GTAW no aço inoxidável superduplex UNS S32760, UFF, UTC, Niterói-RJ, 2014.
- [19] PARDAL, J.M., Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex, Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (4), 658-677, 2013.
- [20] FARIAS, J.M., Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex Utilizados na Indústria de Petróleo, Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2013.
- [21] BERNHARDSSON, S., 1991. "The corrosion resistance of duplex stainless steels". IN: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'91, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, Beaune, França.
- [22] SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E., 2007. Estudo comparativo entre o os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L, Rev. Esc. Minas vol.60 no.1 Ouro Preto Jan./Mar. 2007.
- [23] ANDRADE, T.F., Precipitação de fase de Laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [24] PADILHA, A.F., et.al., Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel, Materials Characterization 60 (2009) 1214 – 1219.
- [25] SOLOMON, H.D, et.al., T.M. (1982) Duplex Stainless Steels: A Tale of Two Phases. Conference of the Duplex Stainless Steels, ASM, Ohio, 693-756.
- [26] MELLOY, G.F., Optimizing the boron effect, Metallurgical Transactions, October 1973, Volume 4, Issue 10, pp 2279–2289.

- [27] HWANG, B., et.al., Austenitizing temperature and hardenability of low-carbon boron steels, *Scripta Materialia*, Volume 64, Issue 12, June 2011, Pages 1118-1120.
- [28] LORIA, E.A., et.al., Type 304 Stainless Steel With 0.5% Boron for Storage of Spent Nuclear Fuel, *JOM*, December 1980, Volume 32, Issue 12, pp 10–17.
- [29] CATTO, F.L., Resistência ao desgaste abrasivo da liga Fe66B30Nb4 com adições de Ti processada por conformação por spray, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [30] SILVA, A.M.B., Produção de recobrimentos metálicos a partir de liga de ferros amorfizáveis, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [31] MELLE, A.K., Produção e caracterização de recobrimentos de aço empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [32] BERALDO, L.G., Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [33] SOYAMA, J., et.al., Microstructure formation and abrasive wear resistance of a boron-modified superduplex stainless steel produced by spray foming, *Materials Research*, pp. 2987-2993, 2016.
- [34] ZEPON, G., Desenvolvimento do aço inoxidável supermartensítico resistente ao desgaste por conformação por spray para aplicação em “risers”, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [35] ZEPON, G., et.al., Microstructure and wear resistance of spray-formed supermartensitic stainless steel, *Materials Research*, 2013; 16(3): 642-646.
- [36] ZEPON, G., et.al., Design of wear resistente boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process, *Materials & Design* 83 (2015) 214–223.
- [37] ZEPON, G., et.al., Electrochemical corrosion behavior of spray-formed boron-modified supermartensitic stainless steel, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, 2017.

- [38] NASCIMENTO, A. R. C., Efeito da adição de boro na microestrutura e na resistência ao desgaste do aço inoxidável AISI 430 conformado por spray, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- [39] SIGOLO, E., Avaliação da resistência ao desgaste de revestimentos de aços inoxidáveis modificados com boro e fabricados por plasma com arco transferido (PTA), Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- [40] SIGOLO, E., Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred Arc, *Surface & Coatings Technology* 302 (2016) 255–264.
- [41] LOPES, T. P., Utilização de simulação termodinâmica para desenvolvimento de aços inoxidáveis modificados com boro conformados por spray: aplicações e limitações, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2017.
- [42] LOPES, T. P., et.al., Thermodynamic simulations for the investigation of solidification paths and stability of phases in boron-modified ferritic stainless steel, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, pp. 343-349, 2016.
- [43] SANTOS, E. R., Estudo da viabilidade de formação de nitreto de boro em aços inoxidáveis ferríticos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2020.
- [44] SIQUEIRA, G., Caracterização microestrutural, mecânica e tratamento térmico da liga AA-6082 obtida pelo processo de conformação por spray, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP, São Paulo, 2010.
- [45] GRANT, P.S., CANTOR, B., KATGERMAN, L. *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 3097–3108.
- [46] AFONSO, C.R.M., et.al., Caracterização microestrutural da liga Al-Y-Ni-Co-Zr + SiC_p processada através da co-deposição por spray, CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro - SP.
- [47] KASAMA, A.H., et.al., Conformação por spray de materiais resistentes ao desgaste a base de ferro fundido branco alto cromo, CONGRESSO

BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro - SP, 2000.

[48] JESUS, E.R.B., Conformação por spray na produção de ferramentas, Publicação exclusiva do site Usinagem Brasil, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP, São Paulo, 2004.

[49] KIMINAMI, C.S., et.al., Processing of glass former alloys by spray forming, *Mat.-wiss. u.Werkstofftech.* 2010, 41, No. 7.

[50] BONAVINA, L.F., Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa $Fe_{66}B_{30}Nb_4$, Dissertação de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

[51] CÁCERES, J.A.S, Modelagem matemática da etapa de atomização e vôo das gotas do processo de conformação por spray da liga Fe-6%Si, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.

[52] YULE, A.J, et.al., Spray deposition, Atomization of Melts, NY: Oxford University Press, (1994). p.247 - 260.

[53] ZEPON, G., et.al., Solidification Sequence of Spray-Formed Steels, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, 842—VOLUME 47A, FEBRUARY 2016.

[54] OJHA, Bull. Mater. Sci., Vol. 15, No. 6, December 1992, pp. 527-542.

[55] RAJU, K., et.al., *Procedia Materials Science* 5 (2014) 345 – 354.

[56] C. Rodenburg, W.M. Rainforth, *Acta Mater.* 55 (2007) 2443–2454.

[57] SRIVASTAVA, V.C., *J Mater Sci* (2009) 44:2288–2299.

[58] TRZEPIECINSKY, T., A Study of the Coefficient of Friction in Steel Sheets Forming, *Metals* 2019, 9, 988.

[59] Jun-Feng YANG, Yan JIANG, Jens HARDELL, Braham PRAKASH, Qian-Feng FANG. Influence of service temperature on tribological characteristics of self-lubricant coatings: A review. *Frontiers of Materials Science*, 2013, 7(1): 28-39.

[60] AKBARZADEH, M., et.al., Molybdenum disulfide (MoS_2) coating on AISI 316 stainless steel by thermo-diffusion method, *Arch. Metall. Mater.* 62 (2017), 3, 1741-1748.

- [61] MAHAHATHANABODEE, S., et.al., Effects of hexagonal boron nitride and sintering temperature on mechanical and tribological properties of SS316L/h-BN composites, *Materials and Design* 46 (2013) 588–597.
- [62] Boron in Steel: Part Two. Total Materia, Zurich, dezembro de 2007. Disponível em: <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=214> . Acesso em: 08/08/2019.
- [63] MAHAHATHANABODEE, S., et.al., Dry sliding wear behavior of SS316L composites
- [64] ERDEN, M. A., Effect of Boron Nitride Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of PM Steels, *AKU J. Sci. Eng.* 17 (2017) 015701 (185-191).
- [65] FERREIRA, T.H, Nanoestruturas de Nitreto de Boro: Síntese, Caracterização e Purificação. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais), Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2010.
- [66] MUNARO, M.R., Obtenção de nanolamelas de nitreto de boro para nanoaditivação de óleo vegetal isolante utilizado em transformadores de potência, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2017.
- [67] HAUBNER, R., et.al., Boron Nitrides – Properties, Synthesis and Applications, Structure and Bonding, Vol. 102, 2002.
- [68] TAHA-TIJERINA, J. J. Multifunctional Nanofluids with 2D nanosheets for thermal management and tribological applications. 190 f. Thesis (Doctor of Philosophy) – Rice University, Houston, 2013.
- [69] GILBERT, S.M, Fabrication of Subnanometer-Precision Nanopores in Hexagonal Boron Nitride. *Sci Rep* 7, 15096 (2017).
- [70] ZHONG, J., et.al., Fabrication and characterization of hexagonal boron nitride powder by a precursor conversion method, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 14, No. 2, pp. 269~273 (2013).

- [71] PRINDL, J.J., Enhancing Thermal Conductivity of Hexagonal Boron Nitride Filled Thermoplastics for Thermal Interface Management, Lehigh University, 2015.
- [72] MEZIANI, M.J., Boron Nitride Nanomaterials for Thermal Management Applications, *ChemPhysChem* 2015, 16, 1339 – 1346.
- [73] CHIANG, Y-M.; BIRNIE III, D.P.; KINGERY, W.D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons., 1997.
- [74] LELONIS, Donald A.; TERENSKO, Joseph W.; ANDERSEN, Cynthia M. Boron Nitride Powder – A high Performance Alternative for Solid Lubrication, GE Advanced Ceramic, 2003.
- [75] SUTOR, P., Solid Lubricants: Overview and Recent Developments, *MRS Bulletin*, 1991.
- [76] QUAZI, M.M., et.al., A review to the Laser Cladding of self-lubricating composite coatings, *Lasers Manuf. Mater. Process.*, 2016.
- [77] PODGORNIK, B., et.al., Tribological behaviour and lubrication performance of hexagonal boron nitride (h-BN) as a replacement for graphite in aluminium forming, *Tribology International*, pp. 267-275, 2014.
- [78] RABINKIN, A., *Brazing of diamonds and cubic boron nitride*, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [79] YAN, D.S., *Wetting of ceramics by molten metals*, A Thesis submitted for admission to the degree of Doctor of Philosophy of the University of New South Wales, 1977.
- [80] K.A. Gschneidner, *Thermochemistry of the Rare Earth Carbides, Nitrides, and Sulfides for Steelmaking*, Rare Earth Information Center, Institute for Atomic Research, Iowa State University, 1972.
- [81] LIPP, A., et.al., Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications, *Journal of the European Ceramic Society* 5 (1989) 3-9.
containing h-BN and MoS₂ solid lubricants, *Wear* 316 (2014) 37– 48.
- [82] ADCOCK, F., The effect of nitrogen on chromium and some iron-chromium alloys, *J. Iron & Steel Inst*, No II, 1926, p. 117.

- [83] SIMMONS, J.W., Strain hardening and plastic flow properties of nitrogen-alloyed Fe-17Cr-(8-10)Mn-5Ni austenitic stainless steels, *Acta mater.* Vol. 45. No. 6. pp. 2467 - 2475, 1997.
- [84] LILJAS, M., et.al., Development of commercial nitrogen-rich stainless steels, *Materials Science Forum Vols. 318-320 (1999)* pp 189-200.
- [85] ILOLA, R., et.al., Hot and Cold Rolling of High Nitrogen Cr-Ni and Cr-Mn Austenitic Stainless Steels, *JMEPEG (1998)* 7:661-666.
- [86] REED, R.P., Nitrogen in Austenitic Stainless Steels, *JOM*, pp. 16-21, 1989.
- [87] SPEIDEL, M.O., Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2006, 37, No. 10.
- [88] SIMMONS, J.W., Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels, *Materials Science and Engineering A207 (1996)* 159 169.
- [89] LIAO, J., Nitride Precipitation in Weld HAZs of a Duplex Stainless Steel, *ISIJ International*, Vol. 41 (2001), No. 5, pp. 460–467.
- [90] STEIN, G., et.al., Manufacturing and Applications of High Nitrogen Steels, *Materials and Manufacturing Processes*, 19:1, 7-17, 2004.
- [91] BERNS, H., Manufacture and applications of high nitrogen steels, *ISIJ International*, Vol. 36 (1996), No. 7, pp. 909-914.
- [92] CALLISTER, W.D., et.al., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8th Edition, Wiley, 2009.
- [93] FEICHTINGER, H.K., et.al., Melting of high nitrogen steels, *Materials Science Forum Vols 318-320 (1999)* pp 261-270.
- [94] STEIN, G., High pressure electroslag remelting - a new technology of steel refining, *Inr. J. of Materials and Product Technology*, Vol. 10, Nos 3-6, 1995.
- [95] ROMU, J., et.al., Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties, *Journal of Materials Processing Technology* 117 (2001) 424 - 430.
- [96] RAWERS, J., Strengthening Characteristics of Nitrogen-Alloyed 201 Stainless Steel, *JMEPEG (1995)* 4:697-708.

- [97] LI, H., et.al., Manufacturing high nitrogen austenitic stainless steels by pressurized induction furnace, *Applied Mechanics and Materials Vols 52-54* (2011) pp 1687-1691.
- [98] TORKHOV, G.F., et.al., Structure and properties of high-nitrogen corrosion-resistant austenitic steels, E. O. Paton Institute of Electric Welding. I. P. Bardin Central Scientific-Research Institute of Ferrous Metallurgy. Translated from *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 11, pp. 8-11, November, 1978.
- [99] KATADA, Y., et.al., Fabrication of High Strength High Nitrogen Stainless Steel with Excellent Corrosion Resistance and Its Mechanical Properties, *Materials and Manufacturing Processes*, 19:1, 19-30, 2004.
- [100] BIANCANIELLO, F.S., et.al., Powder metallurgy high nitrogen stainless steel, *Materials Science Forum Vols. 318-320* (1999) pp 649-654.
- [101] TOTTEN, G.E., et.al., *Encyclopedia of iron, steel and their alloys*, Volume 1, 2016.
- [102] EVANS, D.B., et.al., The Boron-Nitrogen Equilibrium in Liquid Iron, *Trans. Met. Soc. AIME*, 230, 1657-1662 (1964).
- [103] SOYAMA, J., Estudo do efeito de modificações com boro e nitrogênio em aços inoxidáveis superduplex visando reduzir o coeficiente de atrito e aumentar a resistência ao desgaste, *Relatório de Pós-Doutorado, FAPESP, Processo nº. 2014/27073-0*.
- [104] RAGHAVAN, G.V., et.al., *Phase diagrams of ternary iron alloys*, Part 1, ASM International, 1987.
- [105] BUNDY, F.P., Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms, *J Chem Phys* 38: 1144-1149 (1963).
- [106] MONTEIRO, S.N, et.al., Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material – an overview, *J. MATER. RES. TECHNOL.* 2013;2(1):68-74.
- [107] FUKUNAGA, O, The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 7–12.

- [108] MROZ, W., et.al., Phase formation and microstructure of boron nitride thin layers deposited using Nd:YAG and KrF lasers, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6438–6443.
- [109] MAJOR, B., et.al., BN-based nano-composites obtained by pulsed laser deposition, *BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES TECHNICAL SCIENCES*, Vol. 54, No. 2, 2006.
- [110] CORRIGAN, F.R., et.al., Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressures and temperatures, *The Journal of Chemical Physics* 63, 3812 (1975).
- [111] SUNDMAN, B., et.al., ThermoCalc databank system, *Calphad*. 9 (1985) 153-190.
- [112] MATOVIĆ, B. et al, Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Hexagonal Boron Nitride Powders: XRD and Luminescence Properties. *Ceramics International*, v. 42, n. 15, p. 16655–16658, 2016.
- [113] KRUKOVICH, M.G., et.al., *Plasticity of Boronized Layers*, Springer Series in Materials Science 237, Chapter 4, 2016.
- [114] KIM, W., et.al., Effect of Chromium on Nitrogen Solubility in Liquid Fe–Cr Alloys Containing 30 mass% Cr, *ISIJ International*, Vol. 49 (2009), No. 11, pp. 1668–1672.
- [115] ISHII, F., et.al., *Solubility of Nitrogen in Liquid Chromium and Chromium-Iron Alloys*, ISIJ, 1983.