

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

RESISTÊNCIA À CORROSÃO E AO DESGASTE DE RECOBRIMENTOS
METÁLICOS PRODUZIDOS COM LIGAS AMORFIZÁVEIS A BASE DE
FERRO

José Eduardo Berger

São Carlos
2014

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

RESISTÊNCIA À CORROSÃO E AO DESGASTE DE RECOBRIMENTOS
METÁLICOS PRODUZIDOS COM LIGAS AMORFIZÁVEIS A BASE DE
FERRO

José Eduardo Berger

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. Walter José Botta Filho

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B496rc

Berger, José Eduardo.

Resistência à corrosão e ao desgaste de recobrimentos metálicos produzidos com ligas amorfificáveis a base de ferro / José Eduardo Berger. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
110 p.

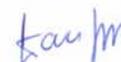
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Metalurgia. 2. Metais amorfos. 3. Corrosão. 4. Desgaste. 5. Recobrimento. I. Título.

CDD: 669 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JOSÉ EDUARDO BERGER
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 15 DE SETEMBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO
ORIENTADOR
UFSCar



Dr. CLAUDEMIRO BOLFARINI
UFSCar



Dr. CLODOMIRO ALVES JÚNIOR
UFRN

RESUMO

Ligas amorfas à base de Ferro podem ser processadas de tal maneira que, se bem projetadas e controladas suas variáveis, podem garantir uma combinação muito atrativa de propriedades mecânicas e eletroquímicas, principalmente em setores petroquímicos, onde é exigido elevado nível de resistência ao desgaste e à corrosão. A garantia de obtenção de tais propriedades é dependente da qualidade do projeto que por sua vez é dependente do nível de conhecimento tecno-científico da área. Deste modo no presente trabalho, tentou-se conciliar um estudo mais científico e outro mais prático. O trabalho foi dividido em três partes, sendo na primeira realizado a avaliação de resistência à corrosão das ligas amorfas na forma de fitas elaboradas por *melt spinning* a partir de elementos puros; na segunda parte, realizou-se a caracterização e avaliação das propriedades eletroquímicas da liga comercial superduplex modificada com Boro (SDM) em relação ao nível de cristalizações parciais e totais de fitas inicialmente amorfas e na terceira parte desenvolveu-se uma aplicação mais prática, onde em parceria com a empresa Hydro-Québec no Canadá, realizou-se o processo de aspensão térmica HVOF em substrato de tubulações utilizadas em poços de perfurações pela empresa Petrobrás. Foram produzidos pós pelos processos de conformação por Spray e por moagem de alta energia em moinho tipo ZOZ, os recobrimentos obtidos apresentaram diferentes níveis de cristalização, desta forma foi possível conciliar os resultados com os obtidos das etapas anteriores. As caracterizações foram realizadas por diversas técnicas como: DRX, DSC, MEV, MET, EDS, MO, análise de dureza e porosidade. As propriedades de resistência à corrosão foram avaliadas a partir das curvas de polarização em meios de alta concentração salina (35g/L de NaCl) e os recobrimentos foram avaliados por ensaios de desgaste abrasivo em roda de borracha e areia seca. Os resultados indicaram a grande capacidade da liga SDM em alcançar uma combinação de propriedades, tanto de resistência à corrosão como de resistência ao desgaste abrasivo.

WEAR AND CORROSION RESISTANCE OF METALLIC COATINGS PRODUCED FROM AMORPHOUS IRON-BASED ALLOYS

ABSTRACT

Amorphous Iron-based alloys can be processed in such a way that, if well designed, it can ensure an attractive combination of mechanical and electrochemical properties, particularly in petrochemical industries where high level of wear and corrosion resistance is required.

The success in obtaining such properties is dependent on the design quality, which is dependent on the level of technical-scientific knowledge of the area. Thus, in the present work, we attempted to conciliate a scientific study and a practical application.

The work was divided into three parts, the first one is: the evaluation of corrosion resistance of amorphous alloys in the form of ribbons prepared by melt spinning from pure elements; the second one is: the characterization and evaluation of electrochemical properties of amorphous ribbons made of superduplex commercial alloy modified with boron (SDM) in front of the crystallization level. And, in the last part, a more practical application was developed, where in partnership with Hydro-Québec in Canada, the HVOF thermal spray process in substrate pipes used in drilling wells by Petrobrás Company was performed.

Powders from spray forming and high energy ball milling as ZOZ mill type were produced, the coatings showed different levels of crystallization. In this way it was possible to conciliate the results with those obtained from previous steps. The characterizations were performed by several techniques such as XRD, DSC, SEM, TEM, EDS, MO, analysis of hardness and porosity.

The corrosion resistance properties were evaluated from the polarization curves for high salt media (35 g/L NaCl) and the coatings were evaluated by abrasive wear tests on dry sand/rubber wheel. The results indicated a large capacity of alloy SDM to achieve a combination of properties such as corrosion and wear resistance.

PUBLICAÇÕES

ARTIGO PUBLICADO:

BOTTA, W.J.; BERGER, J. E.; KIMINAMI, C. S.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R.P.; BOLFARINI, C. "Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 105-110, 2014.

SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA:	i
RESUMO	ii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xvi
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Metais Amorfos e Vítreos.....	5
2.2 Formação da estrutura amorfa - Conceitos.....	7
2.3 Desgaste de materiais metálicos	10
2.4 Resistência ao desgaste de ligas modificadas com boro.....	11
2.5 Aço Inoxidável Duplex.....	13
2.6 Passivação dos Aços Inoxidáveis Duplex.....	17
2.7 Curvas de Polarização	20
2.8 Processos de elaboração dos materiais em estudo.....	23
2.8.1 Conformação por Spray	23
2.8.2 Processo de Moagem de Alta Energia - ZOZ.....	27
2.8.3 Aspersão Térmica HVOF (<i>high velocity oxy-fuel</i>).....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 1ª parte: Estudo preliminar.....	33
3.1.1 Seleção das ligas e Materiais	33
3.1.2 Elaboração das fitas amorfas	34
3.2 2ª parte: Estudo cristalização vs corrosão	34
3.2.1 Seleção das ligas e Materiais	34

3.2.2	Elaboração das fitas e tratamentos térmicos.....	35
3.3	3ª parte: Aplicação da liga SDM por aspersão térmica HVOF.....	36
3.3.1	Seleção das ligas e Materiais	36
3.3.2	Produção de pó – processo (Spray)	37
3.3.3	Produção de pó – processo (ZOZ-1) e (ZOZ-2).....	39
3.3.4	Processo de Aspersão térmica HVOF	40
3.4	Análises realizadas.....	44
3.4.1	Difratometria de raios-X (DRX).....	44
3.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
3.4.3	Preparação metalográfica das amostras.....	45
3.4.4	Microscopia Ótica (MO)	46
3.4.5	Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria por energia Dispersiva (MEV/EDS).....	46
3.4.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	46
3.4.7	Medida de espessura e porosidade das camadas de recobrimento	47
3.4.8	Rugosidade.....	47
3.4.9	Ensaio de dureza	48
3.4.10	Ensaio de desgaste abrasivo	48
3.4.11	Análise eletroquímica	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1	1ª Parte: Estudo preliminar das ligas amorfas à base de Ferro	51
4.1.1	Fitas amorfas.....	51
4.1.2	Resistência à corrosão das fitas amorfas	53
4.2	2ª Parte: Estudo de cristalização vs corrosão da liga SAF 2205 modificada com Boro (SDM).....	60
4.2.1	Fitas tratadas termicamente	60
4.2.2	Resistência à corrosão das fitas tratadas termicamente.....	67
4.3	3ª Parte: Aplicação prática - Camadas produzidas pelo método HVOF das ligas SDM.	70
4.3.1	Pós para o processo HVOF – processo (Spray).....	70

4.3.2	Pós para o processo HVOF – processo (ZOZ-1)	74
4.3.3	Pós para o processo HVOF – processo (ZOZ-2)	77
4.3.4	Aspersão térmica HVOF – pós (Spray) e (ZOZ-1)	79
4.3.5	Ajuste do processo de aspersão térmica HVOF	89
4.3.6	Aspersão térmica HVOF – pó (ZOZ-2)	92
4.3.7	Resistência ao desgaste abrasivo dos recobrimentos HVOF	95
4.3.8	Resistência à corrosão dos recobrimentos HVOF	97
5	CONCLUSÕES	103
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
7	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Materiais de elevada pureza utilizados na elaboração das fitas.	33
Tabela 3.2 Composição das ligas utilizadas para elaboração das fitas (% em peso)	35
Tabela 3.3 Parâmetros utilizados na conformação por Spray e quantidades de pó obtida em cada processo.....	38
Tabela 3.4 Parâmetros utilizados no primeiro processo de moagem de alta energia em moinho tipo ZOZ. Processo (ZOZ-1).	40
Tabela 3.5 Parâmetros utilizados em todos os processo de aspersão térmica HVOF, dados fornecidos pela empresa Hydro-Québec no Canadá.	42
Tabela 3.6 Parâmetros recomendados para análise da rugosidade.	47
Tabela 4.1 Principais dados das curvas de polarização em meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano (SCE).....	55
Tabela 4.2 Principais dados das curvas de polarização em meio ácido com 35g/L de NaCl e H ₂ SO ₄ até pH=1,0, eletrodo de referência: calomelano (SCE).....	56
Tabela 4.3 Principais dados das curvas de polarização em meio alcalino com 35g/L de NaCl e NaOH até pH=10,0, eletrodo de referência: calomelano (SCE).....	57
Tabela 4.4 Principais dados das curvas de polarização das fitas SDM tratadas termicamente. Meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: Cloreto de Prata (Ag/AgCl).	69
Tabela 4.5 Análise semi-quantitativa EDS dos pós obtidos via conformação por Spray. Processo (Spray).....	71

Tabela 4.6 Análise semi-quantitativa EDS dos pós obtidos via moagem. Processo (ZOZ-1).	75
Tabela 4.7 Análise semi-quantitativa EDS dos pós obtidos via moagem. Processo (ZOZ-2).	78
Tabela 4.8 Composição química do aço API 5L X80.	79
Tabela 4.9 Medidas de rugosidade das camadas HVOF a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1). Desvio padrão entre parêntesis.....	81
Tabela 4.10 Espessura e porosidade média das camadas de recobrimento a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1). Desvio padrão entre parêntesis.	85
Tabela 4.11 Análise semi-quantitativa EDS em diferentes regiões da camada de recobrimento.	87
Tabela 4.12 Análise semi-quantitativa EDS realizada em MET da superfície do cristalito visto na Figura 4.33e na matriz ao seu redor.....	89
Tabela 4.13 Medidas de rugosidade de todos os recobrimentos HVOF realizados. Desvio padrão entre parêntesis.	92
Tabela 4.14 Espessura e porosidade média de todas as camadas de recobrimento realizados. Desvio padrão entre parêntesis.	95
Tabela 4.15 Principais dados das curvas de polarização dos recobrimentos de SDM e das ligas SAF 2205 e API 5L X80. Meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: Cloreto de Prata (Ag/AgCl).....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Resistência mecânica e limites elásticos para vários materiais adaptado da referência [2].....	6
Figura 2.2 Gráfico da variação do volume específico em função da temperatura mostrando a diferença de comportamento de cristalização entre metais amorfos e metais vítreos [1].	8
Figura 2.3 (a) Microestrutura do aço inoxidável superduplex modificado com 3,7%p. de B e (b) identificação das fases presentes na microestrutura [24]. ...	12
Figura 2.4 Quadro esquemático das variações de composições e propriedades de diversos aços inoxidáveis, conforme SEDRICKS [29].....	14
Figura 2.5 Micrografia de um aço inoxidável duplex com 50% de ferrita e 50% de austenita [32].....	15
Figura 2.6 Representação esquemática da formação de um filme passivo na superfície metálica.....	18
Figura 2.7 Esquema de filme óxido de um aço rico em Cr, formado em solução 0,1M HCl + 0,4M NaCl medido em XPS, segundo OLSSON & LANDOLT [42].	19
Figura 2.8 Esquema da célula utilizada para obtenção da curva de polarização, através do sistema de três eletrodos [43].....	20
Figura 2.9 Diagrama de polarização e esquema de extrapolação da reta de Tafel.	21
Figura 2.10 Esquemática de uma completa curva de polarização e definições de suas regiões.	22

Figura 2.11 (a) Representação esquemática do processo de conformação por spray [3] (b) Estágios de formação de partículas, durante a etapa de atomização [4].....	24
Figura 2.12 Taxa de resfriamento versus diâmetro de partícula [5].	25
Figura 2.13 Fração volumétrica em função do diâmetro das gotas (μm) para diferentes valores de razão gás-metal G/M [3].....	26
Figura 2.14 Fração sólida versus distância axial (distância de atomização) para diferentes diâmetros de partículas [6].	27
Figura 2.15 Esquema de uma tocha de aspersão térmica HVOF, mostrando em detalhe ao lado a formação do recobrimento pelo impacto das partículas no substrato [52].	32
Figura 3.1 Fluxograma da 1ª parte do trabalho: estudos preliminares.....	34
Figura 3.2 Fluxograma da 2ª parte do trabalho: estudo cristalização VS corrosão.	36
Figura 3.3 Equipamento de aspersão térmica da empresa Hydro-Québec do Canadá.	41
Figura 3.4 Foto do processo de aspersão térmica HVOF e indicação das superfícies do substrato em que foram aspergidos cada pó.....	42
Figura 3.5 Fluxograma da 3ª parte do trabalho: aplicação prática.....	44
Figura 4.1 Aspecto representativo das fitas, composição $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$	51
Figura 4.2 Padrões de DRX das fitas de todas as composições elaboradas... ..	52
Figura 4.3 Padrões de DRX do lado interno e externo da fita de composição $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$	52
Figura 4.4 Imagem representativa da superfície externa (A) e interna (B) das fitas antes do ensaio eletroquímico, fita de composição $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$	53

Figura 4.5 Curvas de polarização em meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: calomelano (SCE).....	55
Figura 4.6 Curvas de polarização em meio ácido com 35g/L de NaCl e H ₂ SO ₄ até pH=1,0, eletrodo de referência: calomelano (SCE).	56
Figura 4.7 Curvas de polarização em meio alcalino com 35g/L de NaCl e NaOH até pH=10,0, eletrodo de referência: calomelano (SCE).	57
Figura 4.8 Fitas com Cr na composição após ensaio eletroquímico.	59
Figura 4.9 Fitas sem Cr na composição após ensaio eletroquímico.	59
Figura 4.10 Padrão de DRX e termograma da fita SDM amorfa.	60
Figura 4.11 Imagem em campo claro e padrão de difração em MET da fita SDM amorfa.	61
Figura 4.12 Indicação da região do termograma da fita SDM amorfa em que foram realizados os tratamentos térmicos.	62
Figura 4.13 Padrão de DRX e termograma da fita SDM amorfa tratada a 500°C.	63
Figura 4.14 Padrão de DRX e termograma da fita SDM amorfa tratada a 550°C.	64
Figura 4.15 Padrão de DRX e termograma da fita SDM amorfa tratada a 600°C.....	65
Figura 4.16 Evolução dos picos das estruturas cristalinas presentes nos padrões de DRX para as fitas SDM tratadas a 500, 550 e 600°C.	65
Figura 4.17 Imagens em campo claro e padrão de difração em MET para as fitas SDM tratadas a 500 e 550°C.	67

Figura 4.18 Curvas de polarização das fitas SDM tratadas termicamente. Meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: Cloreto de Prata (Ag/AgCl).	69
Figura 4.19 Imagem por MEV dos pós obtidos via conformação por Spray. Processo (Spray).	71
Figura 4.20 Padrão de DRX e termograma do pó obtidos via conformação por Spray. Processo (Spray).	72
Figura 4.21 Imagem por MEV dos pós obtidos via moagem. Processo (ZOZ-1).	74
Figura 4.22 Padrão de DRX e termograma do pó obtidos via moagem. Processo (ZOZ-1).	75
Figura 4.23 Padrão de DRX dos pós antes e após moagem por moinho tipo ZOZ.	77
Figura 4.24 Imagem por MEV dos pós obtidos via moagem. Processo (ZOZ-2).	78
Figura 4.25 Padrão de DRX e termograma do pó obtidos via moagem. Processo (ZOZ-2).	79
Figura 4.26 Microestrutura da tubulação Riser doada pela Petrobrás. Grão ferríticos refinados.	80
Figura 4.27 Foto das placas recobertas pelo processo de aspersão térmica HVOF e indicação das superfícies do substrato em que foram aspergidos cada pó.	80
Figura 4.28 Imagens por MEV da superfície dos recobrimentos HVOF a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1).	82
Figura 4.29 Padrão de DRX e termograma do recobrimento HVOF do pó obtido via conformação por spray - Pó (Spray).	82

Figura 4.30 Padrão de DRX e termograma do recobrimento HVOF do pó via moagem (ZOZ-1).....	84
Figura 4.31 Imagens por MEV das camadas de recobrimento em seção transversal a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1).....	85
Figura 4.32 Imagem por MEV das microestruturas dos recobrimentos a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1).....	87
Figura 4.33 Imagens em campo claro e padrão de difração do cristalito para a camada HVOF do pó obtido via moagem (ZOZ-1).....	88
Figura 4.34 Esquema do empilhamento atômico da estrutura Cr_2B e Fe_2B [56].	89
Figura 4.35 Análise de distribuição granulométrica das partículas dos pós (Spray) e (ZOZ-1). Análise realizada pela empresa Hydro-Québec.....	90
Figura 4.36 Imagens por MEV do mapeamento dos elementos Carbono e Oxigênio na interface (camada HVOF e substrato), indicando a presença de óxidos nesta interface e no recobrimento.....	91
Figura 4.37 Imagem das placas recobertas por aspersion térmica HVOF a partir dos pós via moagem (ZOZ-2).....	92
Figura 4.38 Imagens por MEV da superfície do recobrimento HVOF a partir do pó (ZOZ-2).....	93
Figura 4.39 Padrão de DRX e termograma do recobrimento HVOF do pó obtido via moagem (ZOZ-2).	94
Figura 4.40 Imagem por MEV da macro e microestrutura do recobrimento obtido a partir do pó (ZOZ-2).....	95
Figura 4.41 Resultado do ensaio de desgaste abrasivo e de dureza dos recobrimentos e das ligas SAF2205, API 5L X80 e AISI H13.....	97

Figura 4.42 Curvas de polarização dos recobrimentos de SDM e das ligas SAF 2205 e API 5L X80. Meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: Cloreto de Prata (Ag/AgCl)..... 99

Figura 4.43 Imagens por microscopia ótica das condições iniciais e finais dos recobrimentos HVOF após rigoroso ensaio potencioestático. 101

SÍMBOLOS E ABREVIações

API	<i>American Petroleum Institute</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
B/P	Razão entre as massas de bolas e de material
BF	<i>Bright Field</i> (Campo claro)
BSE	<i>Backscattered electrons</i> (elétrons retro-espalhados)
BMG	Bulk Metallic Glass (metal vítreo de grande volume)
CS	Conformação por spray
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difratometria (ou Difração) de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
E_{cor}	Potencial de Corrosão
E_{tp}	Potencial de transpassivação
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometria por Dispersão de Energia)
ECS	Saturated calomel electrode (Eletrodo de calomelano saturado)
G/M	Razão entre as taxas de fluxo mássico do gás e do metal
HVOF	<i>High velocity oxygen fuel</i>
I_{cor}	Corrente de Corrosão
I_{crit}	Corrente de Crítica do pico de transição ativo-passivo

MA	<i>Mechanical alloying</i>
MO	Microscopia Ótica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MM	<i>Mechanical milling</i>
PREn	Pitting Resistance Equivalent number (número equivalente de resistência ao pite)
R _a	Rugosidade média aritmética
R _q	Rugosidade média quadrática
R _y	Rugosidade máxima
R _z	Rugosidade de profundidade média
SAF	Sandvik Austenite Ferrite
SDM	Superduplex modificado com boro
SE	<i>Secondary electrons</i> (elétrons secundários)
SS	<i>Stainless Steel</i> (aço inoxidável)
T _g	Temperatura de Transição Vítea
T _x	Temperatura de Cristalização
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
ΔH _m	Variação de Entalpia no Processo de Mistura
ΔT _x	Intervalo de Estabilidade do Estado Líquido Super-Resfriado
ΔE	Amplitude de Intervalo de Passivação

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As tubulações de aços das indústrias petroquímicas empregadas no escoamento de petróleo e processos de perfuração de poços em águas profundas são submetidas a condições de serviço bastante severas, destacando-se no processo de refinamento a presença de íons cloreto, ácido sulfídrico, gás carbônico e areia, além de altas temperaturas e pressões. Processos de exploração de petróleo em camadas do pré-sal envolve a perfuração de poços com mais de 7 Km de profundidade em águas ultra profundas, isto é, com lâminas d'água superiores a 1,5 Km, onde as tubulações encontram-se em ambientes extremamente hostis de elevada pressão e baixa temperatura, todos esses processos contribuem para a corrosão e desgaste desses equipamentos.

A corrosão pode comprometer a segurança de operação dos equipamentos, podendo causar falhas com consequências catastróficas. O prejuízo causado pelos processos corrosivos não está relacionado apenas às perdas do metal, visto que, processos corrosivos ocasionam perdas de espessura das tubulações, comprometendo a integridade estrutural da linha e gerando problemas de segurança e de custos. Falhas nesses equipamentos podem acarretar em paradas de produção, intervenções complexas com custos elevados e, até mesmo, em desastres ambientais. Estima-se que somente em infraestrutura do setor petroquímico nos Estados Unidos os gastos diretos com a corrosão somem, anualmente, mais de US\$ 12 bilhões.

Para resistir a essas solicitações, é de grande interesse ao setor, o desenvolvimento de novos materiais que garantam a exploração e beneficiamento do petróleo de modo seguro, eficaz e economicamente viável. O desenvolvimento de materiais de alta *performance*, muitas vezes é acompanhado de custos elevados, devido ao alto valor agregado de produção. Assim, uma alternativa é a aplicação de um revestimento interno nas paredes das tubulações de aços de baixo custo, os quais atuam na proteção da estrutura como um todo, garantindo a resistência necessária contra o desgaste e a corrosão.

Diversas são as pesquisas atuais nesse ramo, uma grande aposta está direcionada aos materiais com elevada capacidade de amorfização, pois apresentam uma série de características e propriedades as quais não são alcançadas ou obtidas pelos materiais convencionais tradicionais. Nesse sentido destacam-se as ligas amorfizáveis à base de ferro, pois além da possibilidade de obtenção de propriedades elevadas de resistência à corrosão e ao desgaste, configuram-se como sistemas de baixo custo.

A alta resistência à corrosão das ligas amorfas está relacionada à estrutura química homogênea, no sentido de não possuírem grãos, discordâncias, imperfeições cristalográficas, contornos de grão ou elementos de segunda fase, que atuariam como regiões de início da corrosão. Portanto, o filme passivo formado na superfície desses materiais são mais uniformes e estáveis que os filmes formados na superfície das ligas cristalinas.

Especificamente, destacam-se as ligas de aços inoxidáveis, as quais são bastante utilizadas nas indústrias petroquímicas, devido às suas propriedades de resistência à corrosão, e que com pequenos ajustes composicionais e de processamento, essas ligas são capazes de alcançar elevadas propriedades de resistência ao desgaste e à corrosão.

Uma das condições necessárias desses materiais de revestimento é a presença de uma estrutura amorfa ou semi-cristalina para o alcance das propriedades desejadas, portanto, são necessários processos não convencionais para obtenção das mesmas, assim, devem envolver, tipicamente, taxas de resfriamento do metal fundido da ordem de 10^4 a 10^6 K/s.

Devido à dificuldade de produção de ligas amorfas de grande espessura, processos de recobrimentos de aços utilizando metais amorfizáveis são de grande interesse, sendo uma alternativa para contornar as atuais dificuldades de produção de ligas amorfas espessas.

O grupo de pesquisa de materiais amorfos do DEMa/UFSCar nos últimos anos têm se destacado na comunidade científica no desenvolvimento de ligas amorfas e semi-cristalinas pelo estudo e utilização de diferentes técnicas. Dentre as técnicas de maior destaque para a aplicação pretendida de recobrimentos metálicos na indústria petroquímica está a técnica de

conformação por spray, extensivamente utilizada pelo grupo nos últimos anos, e também, a técnica de aspersão térmica por HVOF (*high velocity oxygen-fuel*) a qual através de parcerias externas ao grupo vêm se solidificando como uma técnica bastante promissora.

Atualmente o departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar possui um projeto apoiado com recursos da Petrobrás intitulado “Dureza e resistência ao desgaste de ligas de ferro amorfas/nanoestruturadas para revestimentos de equipamentos da indústria de petróleo” que visa um estudo amplo sobre ligas resistentes à corrosão e simultaneamente ao desgaste para aplicações em estruturas *off-shore*, em especial no pré-sal.

Portanto, tais técnicas de recobrimento em substratos de aços, com ligas formadoras de estrutura amorfa e semi-cristalina à base de ferro mostram-se como uma interessante alternativa para a indústria petroquímica, sendo relevantes os esforços destinados ao seu desenvolvimento.

Deste modo o objetivo do presente trabalho foi a avaliação da resistência à corrosão de ligas amorfas e parcialmente amorfas que apresentam elevada resistência ao desgaste já estudadas pelo grupo. Para tanto, inicialmente foi avaliada a resistência à corrosão de ligas amorfas à base de ferro. Em seguida, avaliou-se a influência da estrutura parcialmente amorfa da liga superduplex modificada com boro (SDM) nas propriedades de corrosão. E por último, avaliaram-se as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste, de recobrimentos obtidos pelo processo de aspersão térmica HVOF, da liga superduplex modificada com boro (SDM).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metais Amorfos e Vítreos

Os metais amorfos e vítreos correspondem a um sólido cuja configuração atômica do líquido é mantida, ou seja, são sólidos carentes de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de grandes distâncias atômicas, não apresentando, portanto, ordenamento de longo alcance [1,2].

A ocorrência desse tipo de estrutura em metais foi reportada pela primeira vez em 1960, por Duwez et al [3] a partir da solidificação rápida de liga Au-25%Si, utilizando taxa de resfriamento da ordem de 10^6 K/s, em Caltec (California Institute of Technology, EUA). Tal feito provocou interesse imediato da comunidade científica, pois até aquela data, se associava ao sólido metálico uma estrutura atômica perfeitamente organizada (estrutura cristalina). Este desenvolvimento motivou uma intensa corrida ao desenvolvimento dos metais amorfos, isso porque as características microestruturais, como ausência de periodicidade translacional e homogeneidade composicional, conferem a esses materiais propriedades bastante peculiares, como por exemplo, para certas composições, elevada resistência mecânica, ao desgaste e à corrosão [4,5,6,7], atualmente, estes materiais já são usados comercialmente em diversos campos.

As ligas amorfas, não apresentando ordenação atômica de longo alcance, não apresentam grãos, discordâncias e tampouco contornos de grão. Assim sendo, os clássicos mecanismos de deformação das ligas metálicas por movimento das discordâncias e interação destas com os contornos de grão, precipitados e entre elas mesmas, não acontecem. A deformação plástica das ligas amorfas ocorre por bandas de cisalhamento, que em número reduzido de planos, escorregam após atingirem um elevado nível de tensão, devido ao rompimento de um número elevado de ligações atômicas, levando assim, a um limite de escoamento altíssimo, da ordem de até 1 GPa [8]. A resistência mecânica assim como plasticidade pode ser aumentada com a nanocristalização, isto é, a cristalização parcial da estrutura amorfa onde cristais em tamanhos nanométricos são formados na matriz amorfa.

A resistência mecânica das ligas amorfas é comparada à dos melhores aços, porém, sua densidade é inferior, possibilitando peças mais leves, e, ainda, possui um limite de elasticidade comparado aos dos polímeros. De acordo com a Figura 2.1 [2].

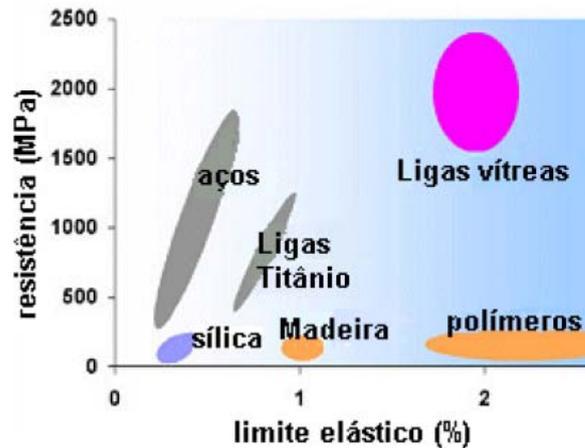


Figura 2.1 Resistência mecânica e limites elásticos para vários materiais adaptado da referência [2].

Metais amorfos são também caracterizados por reduzido módulo elástico e elevada deformação elástica, quando comparados aos metais e ligas cristalinas convencionais [2].

Considerando essas propriedades, podem ser mencionadas aplicações desses materiais como engrenagens de precisão, molas para válvulas automotivas, diafragmas para sensores de pressão e bolas para o processo de *shot peening* [2].

Quanto às propriedades magnéticas, destacam-se os sistemas amorfos à base de ferro, que apresentam excelentes propriedades de magneto mole, como elevadas magnetização de saturação e resistividade elétrica e reduzida coercividade. Essas características conduzem a aplicações, por exemplo, em núcleos de transformadores e amplificadores magnéticos [2,3]. Podem ser mencionadas, também, ligas do sistema Nd-Fe-Al, que devido às acentuadas propriedades de magnetos duros, são utilizadas como ímãs permanentes [2].

No tocante às propriedades químicas, considerando-se materiais com composições similares, aqueles que apresentam estrutura vítrea possuem maior resistência à corrosão. Essa propriedade superior decorre da homogeneidade composicional dos metais amorfos, da ausência de defeitos cristalinos, como contornos de grão e discordâncias, que podem atuar como células galvânicas e da necessidade de menor teor de elementos passivantes, como o cromo, para a formação de um filme passivo uniforme [2]. Deve ser ressaltado também que, comparando ligas cristalinas e amorfas com teores de cromo similares, o filme passivo formado pela liga com estrutura amorfa, apresenta maior concentração de cátions de cromo, o filme passivo se forma mais rapidamente, conferindo uma maior capacidade protetiva [9].

2.2 Formação da estrutura amorfa - Conceitos

A obtenção de metais com estrutura amorfa pode ser ilustrada por meio de uma curva de volume específico em função da temperatura, como apresentado na Figura 2.2. Analisando-a, verifica-se que a solidificação convencional em equilíbrio, isto é, que conduz à formação de fases cristalinas, apresenta apenas a transformação de fase na temperatura de fusão, ocorrendo uma abrupta queda de volume específico.

Quando a solidificação se processa em condições de não-equilíbrio, por meio da imposição de elevadas taxas de resfriamento, a nucleação e o crescimento de fases cristalinas são restringidos. Assim, com a diminuição da temperatura, o líquido é super-resfriado, e torna-se um sólido amorfo.

Cabe destacar aqui, uma das formas de diferenciação entre metais amorfos e vítreos, ela é feita pela presença ou não de uma transformação termodinâmica de segunda ordem, caracterizada pela temperatura de transição vítrea (T_g) [2].

A T_g é observada nos metais vítreos, onde durante o aquecimento, verifica-se uma diminuição gradativa da viscosidade, sendo que a formação de fases cristalinas só ocorrerá em temperaturas T_x (temperatura de reação de cristalização) superiores a T_g . Portanto, é identificado um intervalo em que o material pode ser processado, mantendo a estrutura amorfa, devido à reduzida

viscosidade de aproximadamente 10^7 Poise. Isso implica que as ligas podem ser conformadas por processos *near-net-shape*, abrindo possibilidades de consolidação de pós atomizados amorfos, em tarugos, por extrusão a quente, e a fabricação de formas complexas e intrincadas por moldagem por injeção com manutenção da estrutura amorfas [10]. Essa região é denominada intervalo de líquido super-resfriado $\Delta T_x (= T_x - T_g)$. Já para os metais amorfos, a cristalização se inicia antes mesmo de que se possa atingir uma T_g .

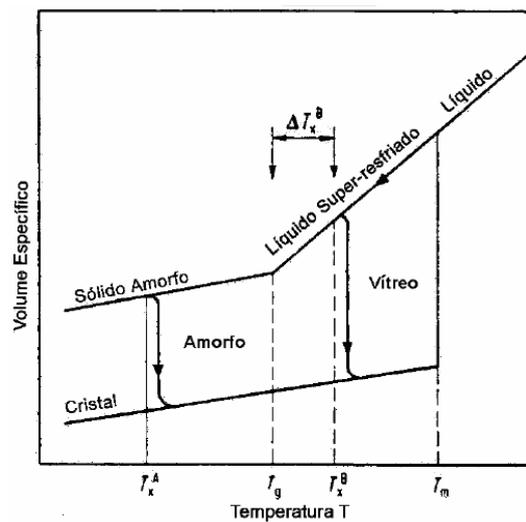


Figura 2.2 Gráfico da variação do volume específico em função da temperatura mostrando a diferença de comportamento de cristalização entre metais amorfos e metais vítreos [1].

Em outros trabalhos, a classificação de metais amorfos e vítreos é feita considerando-se a rota de obtenção. Assim, metais vítreos são aqueles em que a estrutura sem ordenamento de longo alcance é obtida a partir do estado líquido. Já metais amorfos são aqueles obtidos por outras rotas, não ocorrendo envolvimento de fase líquida [2].

Devido à capacidade de conformação no estado viscoso dessas ligas com estrutura amorfa, peças de grande volume com tal estrutura são denominadas de BMGs ou “bulk metallic glasses” e apresentam atributos com grande perspectiva de aplicação industrial, diversas novas composições têm sido testadas quanto a sua facilidade em formar fases amorfas. Porém, um dos grandes problemas enfrentados na ampliação do uso desses materiais consiste

no desenvolvimento de processos e composições que permitam a produção de peças de grande volume capazes de garantir a estabilidade da estrutura amorfa.

Uma liga metálica de fácil amorfização é aquela em que a nucleação de fases cristalinas é severamente restrita, ou eventualmente anulada por completo, durante o resfriamento a partir do estado líquido. O critério de tendência na formação de fases amorfas em uma liga metálica está associado a parâmetros termodinâmicos e cinéticos do material, que provocam as restrições necessárias aos processos de nucleação e crescimento [11,12].

Inoue [13] propôs três regras básicas para a produção de ligas que apresentam facilidade em formar vidro:

- 1) Sistemas multicomponentes, que consistem de ligas com três ou mais elementos.
- 2) Diferença de raios atômicos acima de 12% para os três principais elementos da liga.
- 3) Entalpia de mistura bastante negativa entre os três principais elementos da liga.

As regras têm sua explicação física baseada numa otimização da ocupação espacial dos átomos em meio ao líquido, proporcionada por espécies químicas de tamanhos diferentes, o que é geralmente descrito como “*dense random packing*” ou empacotamento aleatório denso. Através dessa otimização espacial, as interações atômicas são maximizadas, tornando o valor da entalpia de calor da mistura ΔH_m bastante negativo, a viscosidade do material aumenta e a tensão interfacial cristal/líquido também aumenta, enquanto a difusividade dos átomos diminui. Tais fatos dificultam o rearranjo atômico para a formação de fases cristalinas [11,13]. Além do mais, a presença de vários elementos químicos na composição exige a alteração de um elevado número de configurações atômicas para que ocorra a cristalização. Portanto, a formação de fase vítrea é favorecida.

2.3 Desgaste de materiais metálicos

O desgaste de materiais pode ser definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido a uma ação mecânica, isto é, o contato e movimento relativo de um corpo sólido contra um corpo sólido, líquido ou gasoso [14]. O desgaste pode ser dividido em alguns mecanismos básicos, sendo eles: Abrasão, adesão, erosão, fadiga superficial ou *fretting*, cavitação e reação triboquímica.

A resistência ao desgaste dos materiais depende de vários fatores, tais como: dureza do material, presença de partículas duras na microestrutura, bem como seu tamanho e distribuição; tipo da matriz, resistência e tenacidade da matriz; e obviamente, do mecanismo de desgaste envolvido.

Sare [15] and Fulcher et al. [16] mostraram que em ferros fundidos com alto teor de cromo, o refinamento da estrutura de carbonetos dispersa pela matriz aumentam a resistência ao desgaste, pois existe um razão entre o tamanho da partícula abrasiva e a distância média entre os precipitados duros, quanto maior essa razão, maior é a resistência ao desgaste abrasivo, pois os precipitados duros conseguem proteger a matriz e a matriz fornece suporte mecânico aos precipitados.

Kasama et al. [17] mostrou que a tenacidade da matriz também assume um papel importante na resistência ao desgaste, pois matrizes mais tenazes possuem uma maior resistência contra o desprendimento dos precipitados duros que a protegem.

Assim processos de conformação que fornecem o refinamento desses precipitados duros são bastante relevantes quando tratamos de resistência ao desgaste abrasivo dos materiais. Nos últimos anos o grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar vem se dedicando à produção de ligas resistentes ao desgaste conformadas por spray baseadas nas ligas amorfizáveis à base de ferro tais como as ligas dos sistemas Fe-Cr-Nb-B e Fe-Cr-Ni-B e Fe-Nb-B-Ti [18,19,20].

Materiais conformados pelo processo de conformação por spray podem apresentar microestruturas bastante homogêneas, refinadas, com baixos níveis de segregação, possibilidade de soluções sólidas supersaturadas e presença de fases metaestáveis, as quais comparadas com os mesmos materiais

produzidos por fundição convencional podem apresentar um significativo melhoramento das propriedades de resistência ao desgaste.

Os aços inoxidáveis são caracterizados por possuir baixas propriedades de resistência ao desgaste, mas, são frequentemente requeridos em aplicações em meios sujeitos ao desgaste devido sua alta resistência à corrosão [21].

2.4 Resistência ao desgaste de ligas modificadas com boro

A aplicação comercial de boro como elemento de liga em diversas ligas à base de ferro, tanto aços como ferro fundido, resulta em características únicas de resistência ao desgaste promovido pelo boro em suas microestruturas. A segregação do boro nos contornos de grão forma uma rede tridimensional contínua de boretos, principalmente do tipo M_2B (onde $M = Fe, Cr, Mo, Ni$), que melhoram muito a resistência ao desgaste em diversas aplicações.

A aplicação comercial do boro como elemento de liga em aços data desde antes de 1934. Contudo, seu teor era estritamente limitado a 0,005%p. e atuando no aumento da temperabilidade dos aços [22]. A solubilidade do boro no ferro é muito baixa, tanto na austenita quanto na ferrita, entre 0,0005-0,008%p., e adições mais elevadas promovem a formação de boretos [22,23].

Afonso e Bonavina [3,11] obtiveram ligas cristalinas baseadas no sistema Fe-Nb-B com elevadas durezas, devido à presença de fases refinadas do intermetálico Fe_2B e baixas frações de fase amorfa. Estes resultados demonstram o potencial para a aplicação desses materiais como ligas resistentes ao desgaste. Em seu trabalho, Catto [20] obteve por conformação por spray a liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4Ti_1$ a qual apresentou uma resistência ao desgaste abrasivo, avaliada através do ensaio de roda de borracha contra areia seca, cerca de duas vezes maior do que a apresentada pelo ferro fundido branco alto cromo.

Silva [19], através de conformação por spray, produziu pó da liga amorfizável Fe-25Cr-7Ni-4,5B o qual foi aplicado como 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). Melle [18] em seu trabalho fez o recobrimento de um aço com a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$, diretamente através do processo de conformação por spray, que apresentou uma 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 [19].

Em um trabalho recente, também realizado no DEMa-UFSCar, Beraldo [24] produziu por conformação por spray um aço inoxidável superduplex modificado com 3,7%p. de boro que apresentou uma matriz ferrítica/austenítica com boretos uniformemente distribuídos na matriz, Figura 2.3. A formação dos boretos aliadas à uniformidade e refino da microestrutura proporcionada pelo processo de conformação por spray resultou em um aço inoxidável com resistência ao desgaste, avaliado pelo ensaio de roda de borracha contra areia seca (ASTM G65 [25]), superior ao apresentado pela liga Stellite 1016, uma liga Cr-Co consagrada por sua resistência ao desgaste.

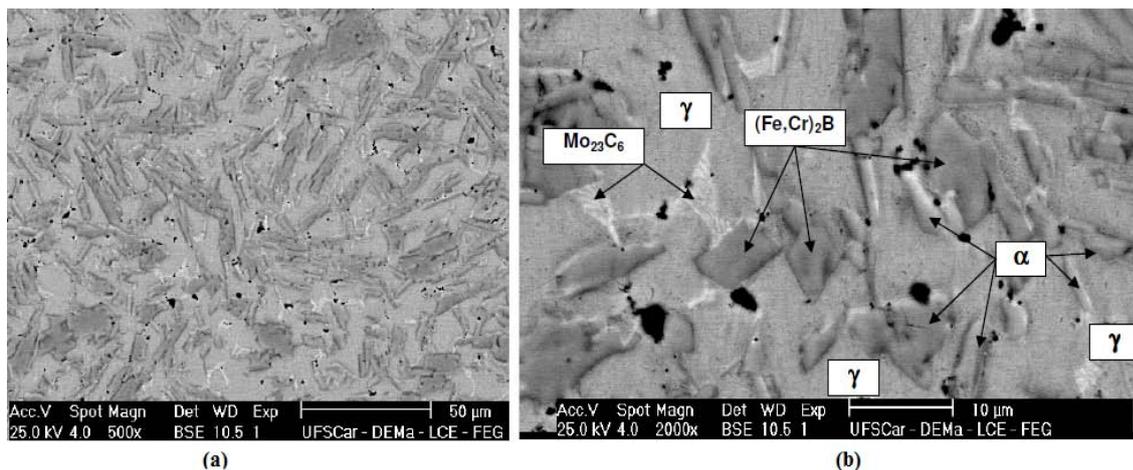


Figura 2.3 (a) Microestrutura do aço inoxidável superduplex modificado com 3,7%p. de B e (b) identificação das fases presentes na microestrutura [24].

2.5 Aço Inoxidável Duplex

A extração e transformação do ferro e do aço, nos 5000 anos de história, sofreram um enorme e contínuo desenvolvimento. Apesar dos esforços dos metalurgistas, um problema permaneceu sem solução até o início do século XX: os objetos de ferro não eram suficientemente resistentes à corrosão [26].

No início do século XX este problema começou a ser solucionado simultaneamente em vários países, inicialmente na Inglaterra e na Alemanha no ano de 1910, mas a produção comercial e sua utilização aconteceram nos Estados Unidos a partir do ano de 1920. Estes aços têm larga aplicação, devido suas características de resistência à corrosão e propriedades mecânicas associadas às faixas de temperaturas e condições a que são utilizados.

De acordo com a definição de Carbó [27], aço inoxidável é o termo empregado para identificar uma classe de ligas à base de Fe que contêm o elemento cromo em teores iguais ou superiores 10,5% (em peso). A partir dessa porcentagem de cromo, é formada sobre o aço uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) transparente e aderente à superfície, que confere aos aços inoxidáveis, elevada resistência à corrosão, na maioria dos meios onde esses aços são aplicados. Smith [28] classificou os aços inoxidáveis existentes em cinco classes: austeníticos, martensíticos, ferríticos, austeno-ferríticos (duplex) e endurecidos por precipitação.

Segundo SEDRIKS [29], tal classificação é função da microestrutura que depende das adições composicionais para conferir características e propriedades específicas. Na Figura 2.4 temos o quadro de derivações dos aços inoxidáveis em geral, segundo a classificação mencionada.

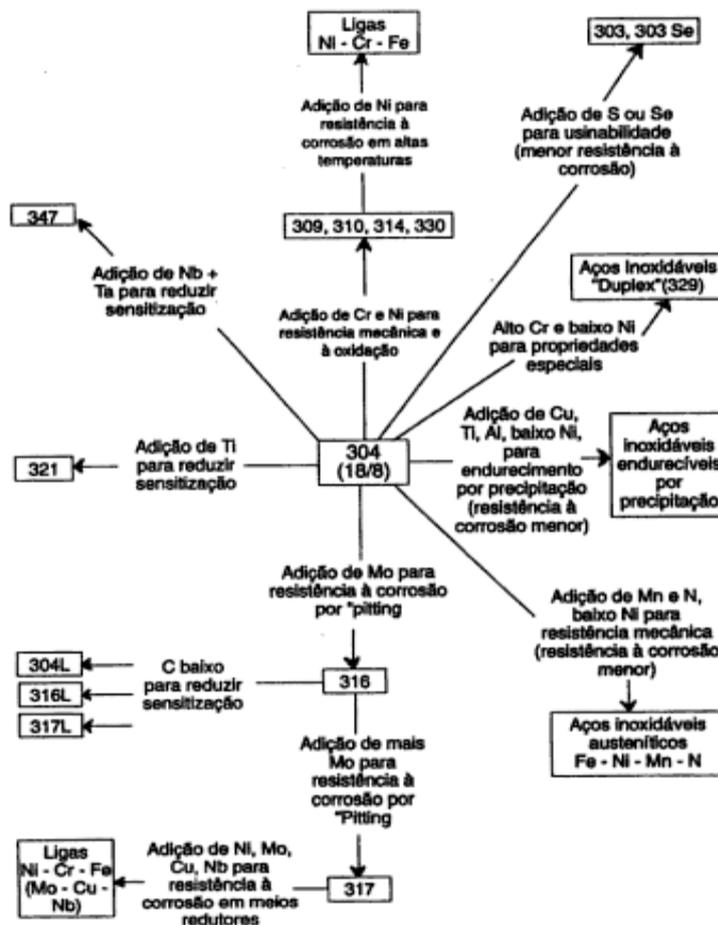


Figura 2.4 Quadro esquemático das variações de composições e propriedades de diversos aços inoxidáveis, conforme SEDRICKS [29].

Os aços inoxidáveis duplex tem se destacado em relação aos outros tipos de aços inoxidáveis, principalmente nas indústrias química, de óleo, gás, petroquímica, naval, transportes, dentre outras, com atenção voltada para seu bom comportamento mecânico e resistência à corrosão. Neste sentido, os aços inoxidáveis duplex são abundantemente usados em meios marinhos, pois eles apresentam boa resistência à corrosão por pite e sobtensão de um modo geral.

Os primeiros aços inoxidáveis duplex datam da década de 30, a composição química dos aços inoxidáveis duplex variam entre os seguintes limites (% em peso): carbono entre 0,02 e 0,10%; cromo entre 19,0 e 28,0%; níquel entre 3,0 e 8,0%; molibdênio entre 1,5% a 5,0%; nitrogênio entre 0,0% e 0,3%. Tais aços podem ainda conter outros elementos de liga, em menores proporções, como Cu, Ti, Nb, W [30].

Solomon & Devine [31] afirmaram que o que caracteriza uma liga duplex é a sua microestrutura, apresentando genericamente duas fases distintas e bem definidas, em frações e volumes tais que cada uma delas não possa ser tomada como finamente dispersa na outra. As fases mais comuns presentes nos inoxidáveis duplex são: austenita, com estrutura cúbica de face centrada (CFC), representada por γ ; ferrita, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), representada por α e martensita, com estrutura tetragonal distorcida.

A microestrutura dos aços inoxidáveis duplex é composta de um número aproximadamente igual de contornos de grão γ/γ e α/α , cuja soma é similar ao número de interfaces γ/α . Além disso, a fração volumétrica de ambas as fases deve ser próxima a 50% [32]. A estrutura bifásica garante a alta resistência à corrosão por pite e por tensão fraturante. A Figura 2.5 apresenta a micrografia de um aço inoxidável duplex, ilustrando as fases austenita e ferrita com fração volumétrica próxima a 50%.

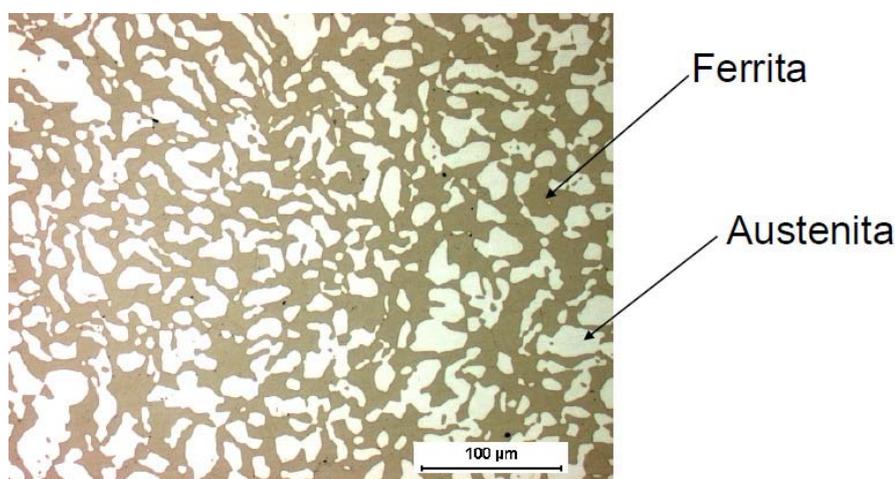


Figura 2.5 Micrografia de um aço inoxidável duplex com 50% de ferrita e 50% de austenita [32].

Os aços inoxidáveis duplex apresentam um limite de escoamento no estado recozido de até duas vezes superiores aos dos tipos austeníticos de custo similar, sem grande perda na tenacidade, devido na maioria dos casos ao refino de estrutura duplex, contudo, segundo ERAUZKIN & IRISARRI [33], os aços inoxidáveis duplex são menos apropriados que os austeníticos para aplicações acima de 250°C e abaixo de -50°C , em consequência do

comportamento frágil ligado à fase ferrítica nessas temperaturas. Isto se deve ao fato de, em baixas temperaturas, abaixo de -50°C , a ferrita absorver pouca energia na fratura, e em temperaturas superiores à 250°C , ocorrer precipitações de fases nos aços inoxidáveis duplex, isto é uma consequência da instabilidade da ferrita, sendo que as seguintes fases são observadas: σ , χ , G, $M_{23}C_6$, γ secundária, R, Cr_2N , CrN e M_7C_3 . Fases adicionais podem influenciar em suas propriedades mecânicas e de corrosão, estas fases segundo IZA-MENDIA [34] se estabelecem às vezes na matriz austenita/ferrita e contornos, e são originados na solidificação, no recozimento, na deformação plástica ou durante o envelhecimento em serviço.

Os aços inoxidáveis duplex são, portanto, uma importante alternativa ao uso de outros aços inoxidáveis, pois Charles [35] comprovou que o baixo custo em função da quantidade de níquel, o alto limite de escoamento (que possibilita a redução de espessuras e conseqüentemente peso) e a alta resistência à corrosão (devido aos teores de Cr, Mo e N) são vantagens para a aplicação extensiva desses aços. A maior resistência pode ser aplicada para redução das espessuras de produtos manufaturados, como tubos, por exemplo, e o menor coeficiente de expansão térmica é uma vantagem que se associa à utilização conjunta dos aços inoxidáveis duplex com os aços ao carbono conforme relata NILSSON [36].

O sistema Fe-Cr-Ni constitui a base dos aços inoxidáveis e resistentes ao calor com matriz predominantemente austenítica. As ligas pertencentes a este grupo podem apresentar, no estado bruto de fundição, estrutura parcialmente ferrítica ou totalmente austenítica. Além da ferrita e da austenita pode ainda estar presente a fase sigma, em composições próximas a 50%Fe e 50%Cr.

A corrosão em aços inoxidáveis duplex pode ser generalizada ou localizada. A corrosão generalizada em aços inoxidáveis duplex é pouca discutida, por se assemelhar bastante à dos aços austeníticos e ferríticos. O que às vezes se considera é o efeito galvânico que surge devido ao contato elétrico entre as fases alfa e gama de composição química diferente.

Porém, observa-se que a preferencial dissolução da fase ferrítica ou austenítica depende do potencial eletroquímico e da concentração da solução em que o aço está exposto. A preferencial dissolução da ferrita ocorre em meios ácidos redutores nas proximidades do potencial de corrosão e a dissolução da austenita se observa a altos potenciais eletroquímicos ou em meios mais oxidantes.

Isto leva a ataque preferencial ou seletivo, que se agrava devido os aspectos microestruturais como área de interfaces α/γ , largura das bandas de ferrita e austenita e diferenças de orientação cristalográfica, conforme MAGNABOSCO & FALLEIROS [37].

Já a corrosão localizada por pite, que é uma das formas de corrosão atuante nos aços inoxidáveis duplex é caracterizada como uma dissolução localizada acelerada do metal, que ocorre como resultado da ruptura de uma camada protetiva passiva da superfície do aço.

Uma fórmula empírica para avaliar o desempenho dos inoxidáveis duplex quanto à corrosão por pite é o PREn, a sigla PREn em inglês significa “*Pitting Resistance Equivalent number*” [38].

$$\text{PREn} = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + 16 (\%N) \quad (2.4)$$

A soma deve ultrapassar o valor de 31 para os aços inoxidáveis duplex e a partir de 40, os aços inoxidáveis duplex são chamados de “superduplex” [39], os primeiros aços superduplex datam de meados dos anos 80.

A precipitação de outras fases e compostos intermetálicos, principalmente aqueles ricos em Cr, dão origem a regiões empobrecimento de cromo na matriz, originando sítios favoráveis à nucleação e crescimento de pites contribuindo para a susceptibilidade ao ataque localizado.

2.6 Passivação dos Aços Inoxidáveis Duplex

O processo de corrosão em metais pode estar presente em um metal de diversas formas, a saber: através da corrosão generalizada, onde, o ataque ocorre uniformemente sobre a superfície do metal; corrosão localizada, onde se

apresentam regiões mais susceptíveis à corrosão, dentre outras possibilidades. A resistência a esses ataques é frequentemente controlada pela qualidade, natureza e composição dos óxidos superficiais que se formam sobre sua superfície.

Em particular, os aços inoxidáveis que apresentam elevada quantidade de cromo, são considerados como materiais de excelente resistência à corrosão quando comparados com os aços carbono. Eles são, na realidade, aços oxidáveis, isto é, o cromo presente na liga oxida-se em contato com o oxigênio do ar, formando uma película muito fina e estável, de óxido de cromo - Cr_2O_3 - que se forma na superfície exposta ao meio. Ela é denominada camada passiva e tem como função proteger a superfície do aço contra processos corrosivos. A Figura 2.6 mostra um esquema da formação do filme passivo.

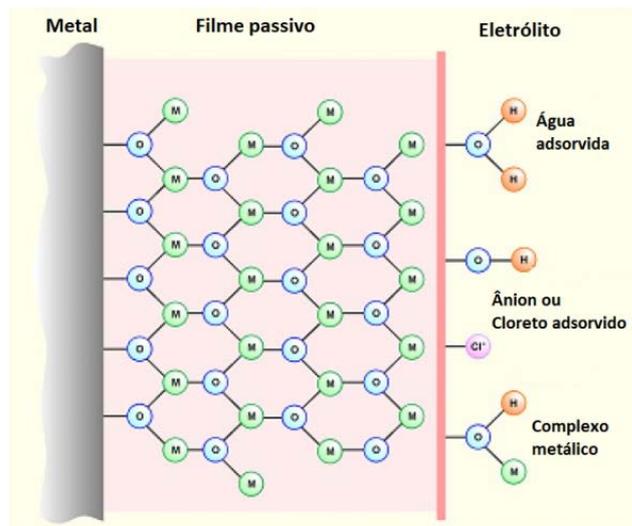


Figura 2.6 Representação esquemática da formação de um filme passivo na superfície metálica.

Esse filme de óxido que protege a superfície, quando por qualquer motivo é destruído, o mesmo regenera-se de forma espontânea e rápida, mantendo ao aço inoxidável sua resistência à corrosão. Estes óxidos superficiais, aderentes e de propriedades protetoras, são responsáveis normalmente pela redução da velocidade de corrosão na grande maioria dos metais resistentes à corrosão.

Nos aços inoxidáveis duplex, ocorre a formação rápida e espontânea desses filmes passivos, os quais são favorecidos pela transferência espontânea de cargas na interface metal/filme ou filme/ambiente, sendo que os filmes formados em ambientes aquosos são usualmente mais finos (da ordem de 100 Å), compactados e altamente enriquecidos em cromo segundo FUJIMOTO et. al. [40].

Os filmes passivos dos aços inoxidáveis duplex também possuem uma estrutura duplex, de óxido complexo de cromo e hidróxido de cromo. Os quais possuem baixa condutividade iônica e eletrônica a baixos e médios potenciais e seu estado de oxidação aumenta com o aumento do potencial aplicado. SCHULTZE & LOHRENGEL [41].

Em soluções ácidas, os aços inoxidáveis duplex, por exemplo, apresentam uma fração do cátion cromo no filme por volta de 50-70%, com o ferro e o níquel, diminuindo em relação à composição do metal base, conforme mostra a Figura 2.7 de OLSSON & LANDOLT [42].

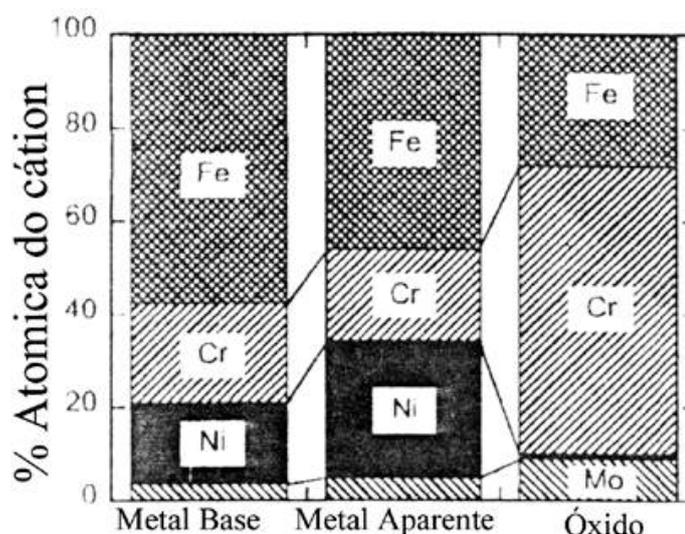


Figura 2.7 Esquema de filme óxido de um aço rico em Cr, formado em solução 0,1M HCl + 0,4M NaCl medido em XPS, segundo OLSSON & LANDOLT [42].

OLSSON & LANDOLT [42] definem, que a transferência de cargas na interface metal/solução ou filme/solução é que regulam tais mudanças de composição, que por sua vez interfere na formação e taxa de crescimento desses filmes.

É importante ressaltar que vários autores têm considerado que as características estruturais de filmes de óxidos em ligas inoxidáveis dependem da composição do material, da presença de vacâncias e vazios, inclusões, partículas de segunda fase, da estrutura cristalina e nanocristalinidade do óxido.

2.7 Curvas de Polarização

Diagramas de polarização de corrosão de metais, às vezes chamados de diagramas de Evans, são gráficos de potencial versus log corrente ou log densidade de corrente. Eles foram originalmente desenvolvidos pela UR Evans da Universidade de Cambridge, na Inglaterra, que reconheceu a utilidade de tais diagramas para prever o comportamento de corrosão [38].

Para estabelecer um diagrama de polarização utiliza-se o sistema de três eletrodos: o eletrodo em estudo (o eletrodo "trabalho"), o eletrodo de referência e o eletrodo inerte (ou contra-eletrodo), que é geralmente feito de platina ou carbono. O esquema de célula eletroquímica usado em muitos laboratórios de corrosão [43] é mostrado na Figura 2.8.

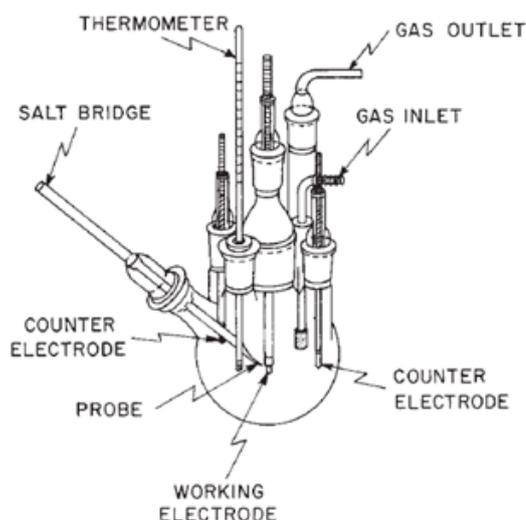


Figura 2.8 Esquema da célula utilizada para obtenção da curva de polarização, através do sistema de três eletrodos [43].

As medições são feitas geralmente usando um potenciostato - um instrumento que, automaticamente, mantém o potencial desejado entre o

eletrodo de trabalho e de referência, passando a corrente apropriada entre os mesmos. Vários circuitos eletrônicos para esquematizar o potenciostato foram apresentados na literatura e suas aplicações para estudos de corrosão têm sido discutidas [44].

Experimentalmente estabelecendo um diagrama de polarização, a primeira medida geralmente é o potencial de corrosão, E_{cor} , obtida em circuito aberto, no qual a corrente medida no sistema é zero.

A aplicação de um potencial inferior ao E_{cor} no sistema estabelece a primeira linha tracejada na Figura 2.9, no lado mais ativo. E a aplicação de um potencial superior ao E_{cor} no sistema fornece a segunda linha tracejada na mesma Figura 2.9, no lado mais nobre.

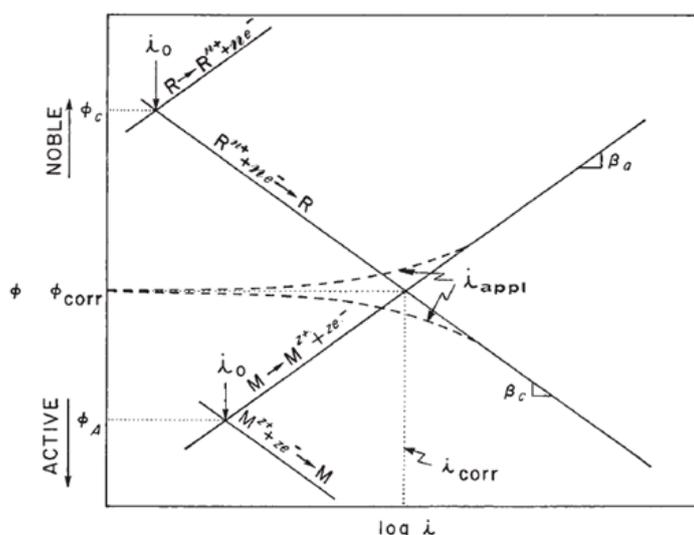


Figura 2.9 Diagrama de polarização e esquema de extrapolação da reta de Tafel.

Neste sistema, a reação de oxidação é a dissolução do metal, $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ e a reação de redução pode ser simbolizado como $R^{n+} + ne^- \rightarrow R$, que no caso de uma solução neutra ou básica aquosa aerada, poderia ser $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$, enquanto que em um ácido purgado, a reação de redução poderia ser $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Tendo estabelecido E versus $\log(I)$ sobre o mais nobre e o mais ativo lado do potencial de corrosão, a completa curva de polarização é então construída, como mostrado na Figura 2.10.

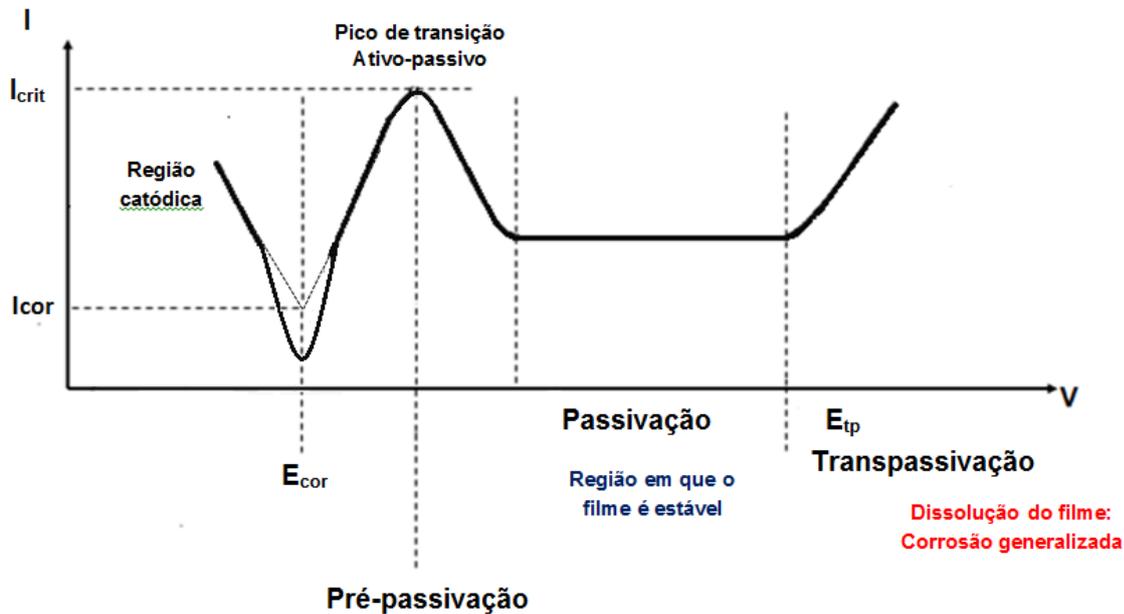


Figura 2.10 Esquematização de uma completa curva de polarização e definições de suas regiões.

Onde na Figura 2.10 definimos a corrente de corrosão (I_{cor}), o potencial de corrosão (E_{cor}), a corrente crítica do pico de transição ativo-passivo (I_{crit}) para situações onde temos a passivação, o potencial de transpassivação (E_{tp}) ou potencial de pite. Alguns desses parâmetros serão utilizados ao longo da dissertação dependendo do caso apresentado.

É importante salientar que no potencial de corrosão (E_{cor}) a corrente medida no sistema é zero, porém isso não indica que não está ocorrendo a corrosão, isto apenas indica que as correntes anódicas e catódicas são iguais, ou seja, $I_{anódica} = I_{catódica}$.

Quando o eletrodo é polarizado a elevados potenciais, a mais de 100 mV do potencial de corrosão, as reações inversas, geralmente são desprezíveis [45]; dependendo do potencial aplicado, a superfície do metal atua tanto como sendo toda ânódica ou toda cátodica. Assim, para polarização anódica, $I_{medido} \approx I_{anódico}$, e, similarmente, para a polarização catódica, $I_{medido} \approx I_{catódico}$.

Contudo podemos medir a corrente de corrosão (I_{cor}) através do método de extrapolação da reta de Tafel. Extrapolando a partir de qualquer região de Tafel, anódica ou catódica, para o potencial de corrosão (E_{cor}), onde $I_{anódica} =$

I catódica, a corrente de corrosão (I_{cor}) pode ser determinada para a condição de que $A_a = A_c$ (Área anodo = Área do cátodo), como extrapolado na Figura 2.9 ou Figura 2.10. A partir da corrente de corrosão (I_{cor}) facilmente podemos calcular a taxa de corrosão pela equação.

$$taxa\ de\ corros\tilde{a}o = \frac{I_{cor} \cdot N \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 10}{A \cdot F \cdot z \cdot \rho} \quad (2.5)$$

Onde, I_{cor} = corrente de corrosão, N = Massa molecular, A = área exposta, F = constante de Faraday, z = número de mols de elétrons, ρ = densidade e os números na sequência significam, os dias por ano, horas por dia, segundos por hora e mm por cm. A taxa de corrosão é dada por mm/ano.

Em geral os metais são classificados em três grupos de acordo com a taxa de corrosão [46]:

- 1) Menor que 0.15 mm/ano – Metais dessa categoria tem boa resistência à corrosão, são adequados para aplicações críticas, por exemplo, vedação de válvulas, eixo de bombas e impulsores, molas.
- 2) Entre 0,15 a 1,5 mm/ano – Metais desse grupo são satisfatoriamente utilizados, se uma maior taxa de corrosão pode ser tolerada, por exemplo, tanques, encanamentos, corpos de válvula, parafusos.
- 3) Maior que 1.5 mm/ano - Normalmente não são utilizados.

2.8 Processos de elaboração dos materiais em estudo

2.8.1 Conformação por Spray

A conformação por spray (CS), que é esquematicamente apresentada na Figura 2.11(a), consiste em um processo em que um fluxo de metal líquido é atomizado, através da utilização de um gás inerte a alta pressão. Há, então, a produção de um spray cônico, constituído por gotas de diferentes tamanhos, que são propelidas para a câmara de atomização e submetidas a altas taxas de resfriamento (10^2 - 10^6 K/s). A formação dessas gotas ocorre através de vários estágios, como mostrado na Figura 2.11(b), nos quais há a alteração do

formato das partículas. Inicialmente, são produzidas gotas com forma de chapas e, no decorrer do processo de atomização, ocorre a esferoidização destas [4,6]. A trajetória dessas gotas é interrompida por um substrato, que pode ser metálico ou cerâmico, ocorrendo a formação de um depósito parcialmente denso, cujas propriedades são influenciadas pelo estado físico em que as gotas atingem o substrato [3,5]. Parte delas apresenta-se no estado sólido, não sofrendo deformações durante o impacto. Outra parcela, que se encontra parcialmente sólida, pode ser refundida ou ter seu formato alterado, adquirindo forma de placa. Há, também, as gotas que, durante a colisão, apresentam-se completamente líquidas, espalhando-se pelo depósito e preenchendo poros [3,47]. Portanto, a conformação por spray é constituída pelas etapas de atomização e deposição, sendo que a maior parte do calor latente é extraída durante o primeiro estágio, que gera as maiores taxas de resfriamento. Na deposição, a solidificação se completa através de resfriamento a uma taxa mais lenta (10^0 - 10^1 K/s). A parcela das gotas que não atinge o substrato é denominada *overspray* [5].

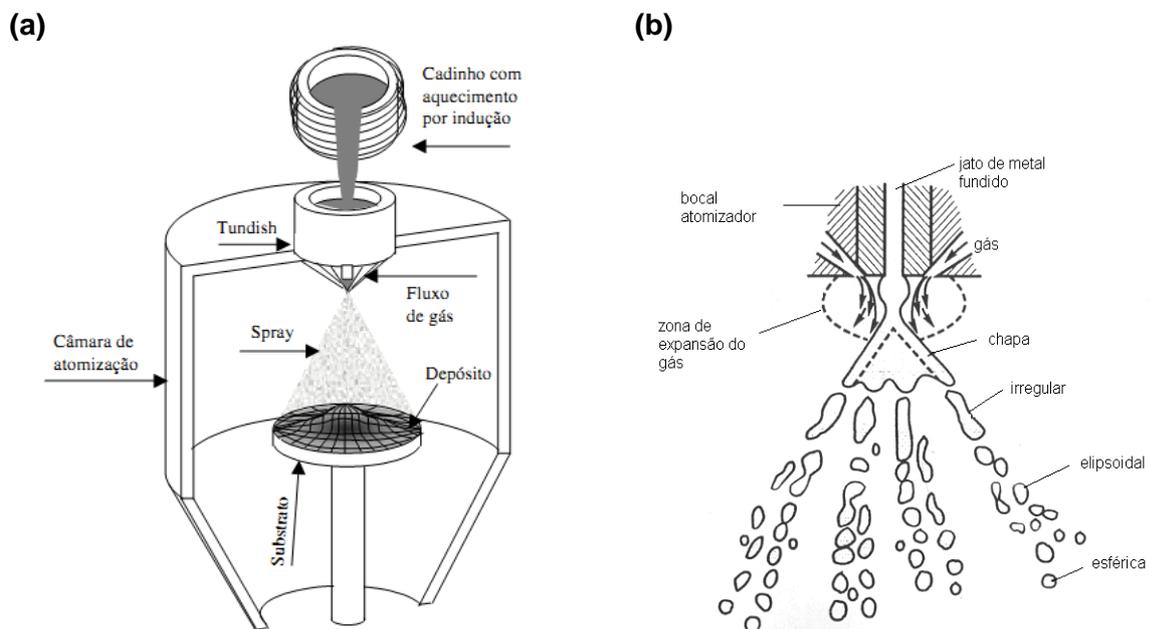


Figura 2.11 (a) Representação esquemática do processo de conformação por spray [3] (b) Estágios de formação de partículas, durante a etapa de atomização [4].

A microestrutura obtida pelo processo de CS é estreitamente dependente do estado das gotas (sólido, semi-sólido e líquido) durante a deposição, sendo que as de menores diâmetros são submetidas a maiores taxas de resfriamento e atingem o substrato já solidificadas (Figura 2.12) [5].

Portanto, para a obtenção de estruturas amorfas, por CS, busca-se a maximização das gotas de granulometria reduzida, favorecendo, assim, as trocas térmicas por convecção, devido à elevada área específica, e a deposição em altas velocidades. Em [6] é reportado, por exemplo, que partículas com 20 μm de diâmetro atingem velocidades de até 150 m/s. Já quando o diâmetro é aumentado para 400 μm , a velocidade não ultrapassa 50 m/s.

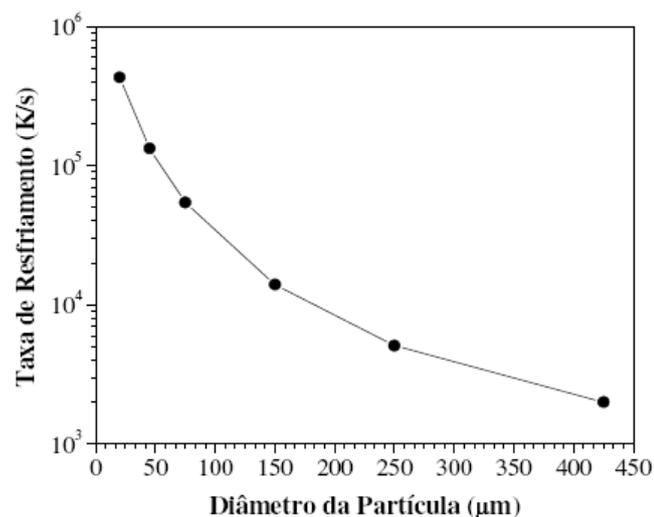


Figura 2.12 Taxa de resfriamento versus diâmetro de partícula [5].

Dessa forma, é conveniente a análise dos parâmetros que influenciam no diâmetro médio das gotas obtidas. Em [47] é reportado que o diâmetro das gotas formadas diminui com:

- Aumento do ângulo de colisão do jato de gás com o fluxo de metal;
- Decréscimo do diâmetro do bocal de vazamento do metal;
- Aumento da razão entre a vazão mássica de gás e a vazão mássica de metal (razão G/M).

Especificamente sobre a razão G/M, verifica-se que ela controla as trocas térmicas entre o metal fundido e o gás, que atua como extrator de calor

[11]. Assim, o emprego de alta razão G/M resulta em gotas de menores diâmetros e com elevadas velocidades. Como consequência, tem-se acentuada perda de calor por convecção e a ocorrência de maiores taxas de resfriamento, ou seja, aumenta-se a fração de gotas já solidificadas que atinge o substrato [5]. Essa relação é corroborada pela Figura 2.13, na qual se verifica que aumentando o parâmetro razão G/M tem-se uma elevação da fração volumétrica de partículas com menores granulometrias.

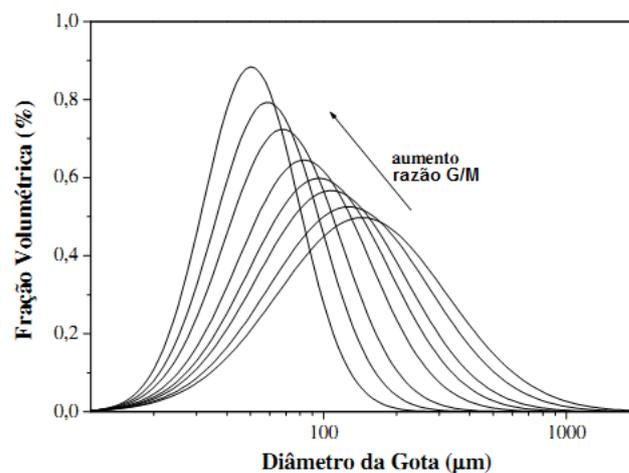


Figura 2.13 Fração volumétrica em função do diâmetro das gotas (μm) para diferentes valores de razão gás-metal G/M [3].

Outros parâmetros relevantes são superaquecimento, tipo de gás e distância de atomização. Em [3,6,11] é mencionado que quanto maior o superaquecimento mais elevado é o calor contido no metal líquido, diminuindo a fração de partículas sólidas que atinge o substrato. Referente ao gás de atomização empregado deve-se analisar a condutividade térmica deste, que descreve o seu poder de extração de calor [11]. Já no tocante à distância, verifica-se, por meio da análise da Figura 2.14, ser necessária, para cada diâmetro de partícula, uma distância mínima entre bocal de atomização e substrato, para que as gotas o atinjam já completamente sólidas [6].

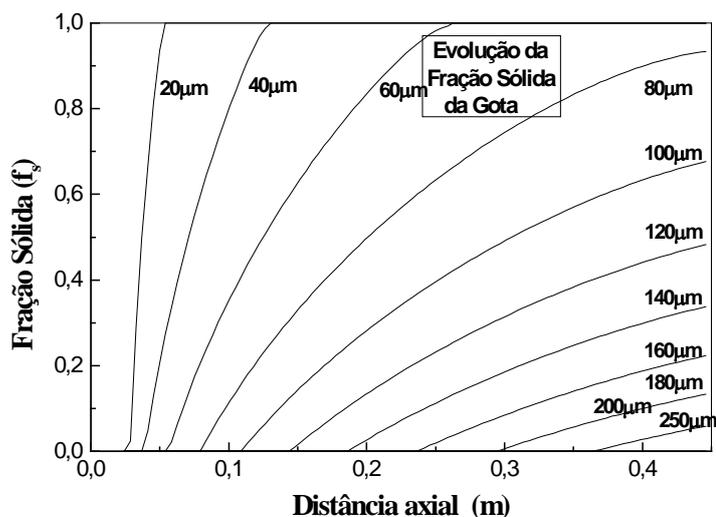


Figura 2.14 Fração sólida versus distância axial (distância de atomização) para diferentes diâmetros de partículas [6].

Dessa forma, o processo de CS pode resultar em pós *overspray* e depósito, sendo que, para a obtenção de estrutura amorfa, são necessários:

- Alta porcentagem de gotas que atingem o substrato no estado sólido. Para isso devem ser empregadas: alta razão G/M e/ou alta distância axial entre o bocal de atomização e substrato, e baixo superaquecimento. Vale destacar, entretanto, que reduzidas temperaturas de vazamento resultam em maiores viscosidades, que podem ocasionar problemas operacionais, como entupimento do bocal de atomização [3].
- Seleção de ligas com elevada tendência de formação de estrutura amorfa, mesmo com taxas de resfriamento reduzidas, da fração das gotas que atingem o substrato na forma líquida.

2.8.2 Processo de Moagem de Alta Energia - ZOZ

O processo de moagem de alta energia consiste no processamento de pós no estado sólido baseado no princípio de sucessivas deformações, soldagens e fraturas a que são submetidas às partículas que se situam entre dois corpos moedores, como as bolas, durante uma colisão [48].

Dentre os campos de aplicação da moagem de alta energia, destaca-se [49]:

- Produção de uma segunda fase finamente dispersa;

- Extensão do limite de solubilidade;
- Diminuição do tamanho de grão, sendo atingida a escala nanométrica;
- Síntese de novas fases cristalinas e/ou quasi-cristalinas;
- Desenvolvimento de fases amorfas;
- Possibilidade de fabricação de ligas com elementos, normalmente, incompatíveis.

O processo de moagem de alta energia é subdividido em duas categorias: “mechanical alloying (MA)” e “mechanical milling (MM)”. MA descreve a técnica em que, durante a moagem, ocorre transferência de massa para promover a homogeneização do material. Já MM compreende apenas processamentos em que a moagem se inicia com um material com composição homogênea, ou seja, o objetivo da técnica consiste apenas na redução de granulometria do pó ou na promoção de alguma transformação induzida pela deformação [50].

Referente aos equipamentos, diversos são os moinhos que podem ser empregados como moinhos de alta energia, destacando-se moinhos vibratório, planetário e atritor, sendo que a diferença entre eles reside, basicamente, na capacidade volumétrica, eficiência de moagem e possibilidade de controle do processo [49].

Especificamente sobre o moinho atritor, verifica-se que este é constituído por um cilindro vertical com um eixo central composto por inúmeras hastes horizontais. O acionamento do moinho faz com que esse eixo gire, promovendo a movimentação das bolas, que por impacto e cisalhamento ocasiona, por exemplo, a homogeneização e redução do tamanho das partículas. Uma variação desse tipo de moinho é o ZOZ, que apresenta cilindro e eixo horizontais. Essa modificação reduz a sedimentação de material, resultando em maiores energia e frequência de colisão [49].

Os principais parâmetros a serem controlados durante o processo de moagem de alta energia são [49]: velocidade e tempo de moagem, tipo e tamanho dos corpos moedores, razão entre corpos moedores e material e atmosfera de moagem.

A velocidade de moagem relaciona-se diretamente com a energia transferida ao material a ser moído, sendo que maiores velocidades implicam em energias mais elevadas. Porém, há limitações para esse parâmetro, isto é, dependendo do tipo de moinho empregado, há um valor crítico de velocidade que maximiza a eficiência de moagem. Outra restrição é a elevação de temperatura. Para determinadas aplicações, em que a difusão é requerida, como homogeneização de pós, essa característica é vantajosa. Entretanto, em outros casos, podem ocorrer decomposições de solução sólida supersaturada ou de fases metaestáveis, configurando-se como um inconveniente [50].

O tempo de moagem, que é definido como o parâmetro mais importante da técnica de moagem de alta energia, é estabelecido, particularmente, para cada conjunto de variáveis do processo. Vale ressaltar, porém, que tempos de moagem excessivamente longos resultam em um grau de contaminação acentuado, e, em alguns casos, há a formação de fases indesejadas [50].

O tipo e o tamanho dos corpos moedores empregados também exercem significativa influência na eficiência de moagem. Genericamente, corpos moedores maiores resultam em maior energia de impacto, porém, com uma frequência de colisão menor [49,50]. Quanto ao tipo, normalmente, são empregadas bolas de um mesmo diâmetro. Especificamente, para a utilização dessa técnica com intuito de promover a amorfização, é reportado que bolas de menores diâmetros produzem intenso atrito e facilitam a formação de fases amorfas [11].

A razão massa bolas/massa pó (B/P) relaciona-se com a energia envolvida na moagem. Assim, maiores razões ocasionam um aumento da frequência de colisões e, conseqüentemente, uma elevação da energia transferida para as partículas de pó. Dessa forma, aumentando-se a razão B/P diminui-se o tempo requerido de moagem [50].

No tocante à atmosfera, é de extrema relevância que o procedimento de moagem seja realizado em condições inertes, evitando, assim, a contaminação do pó. Para isso são empregadas atmosferas de argônio ou

hélio. Vale destacar que o tipo de atmosfera adotada interfere na natureza das fases finais obtidas [50].

Convencionalmente, metais vítreos são produzidos por métodos que imprimem taxas de resfriamento suficientemente elevadas, suprimindo assim as etapas de nucleação e crescimento de cristais. Entretanto, diversas técnicas resultam em estruturas ausentes de ordenamento de longo alcance sem envolver o controle da solidificação. É o caso, por exemplo, dos processos de irradiação, amorfização auxiliada por hidrogênio, vitrificação induzida por pressão e deformação mecânica. MA e MM incluem-se nessa última categoria [50].

O mecanismo através do qual ocorre a amorfização, por MA, não é completamente compreendido, sendo sugerido que, além do processo mecânico, há o envolvimento de reações no estado sólido [50].

Já por MM acredita-se que a fase cristalina seja desestabilizada por meio do acúmulo de defeitos estruturais, como discordâncias, contornos de grão, de anti-fase e vacâncias. Assim, o aumento da densidade de defeitos promove a elevação da energia livre da fase cristalina até um patamar superior ao da fase amorfa, possibilitando, termodinamicamente, a formação desta [50].

2.8.3 Aspersão Térmica HVOF (*high velocity oxy-fuel*)

Aspersão térmica, uma das mais eficientes tecnologias de modificação de superfícies, é usada extensivamente para produção de recobrimentos que protegem os componentes mecânicos da corrosão, erosão e aquecimento. A camada depositada é formada pela acumulação gradual de partículas individuais e as propriedades do recobrimento são significativamente afetadas pelo comportamento dessas partículas durante a deposição [51].

A aspersão térmica por oxicombustível de alta velocidade (HVOF) é um processo de recobrimento no qual partículas micrométricas de metal ou cerâmico, são impulsionados e aquecidos em um fluxo de gás supersônico e são depositados sobre um substrato a altas velocidades, para formar a camada de recobrimento. Comparada com a aspersão plasma, o processo de recobrimento HVOF se destaca pelas características de melhor densidade,

adesão e dureza, como um resultado da alta velocidade das partículas no impacto e menores temperaturas. A técnica HVOF é atualmente bastante utilizada por varias indústrias para melhoramento do desempenho, estender vida útil e reduzir custo de manutenção. Mais recentemente, o processo HVOF tem sido usado para produção de camadas nanoestruturadas, usando pós micrométricos, os quais exibem propriedades superiores aos convencionais em termos de microdureza, modulo elástico, resistência ao desgaste e termocondutividade [52].

A qualidade dos revestimentos dependerá do material utilizado, distribuição do tamanho de partículas a serem aspergidas, velocidade de solidificação, pressão e substratos utilizados [52].

Quanto à microestrutura destes recobrimentos, pode-se dizer que são compostos por depósitos de sucessivas camadas de gotículas líquidas que se achatam e solidificam, resultando em uma macroestrutura conhecida como lenticular ou lamelar. Há também a presença de inclusões de óxidos, microtrincas, partículas sólidas e porosidade [52].

Uma etapa bastante importante neste processo é a prévia limpeza dos substratos, pois a resistência de um depósito aspergido dependerá fortemente da aderência entre este e o substrato. As lamelas do revestimento ancoram-se mecanicamente à rugosidade do substrato, e a presença de camadas de óxidos e impurezas pode prejudicar o perfeito contato delas em toda a superfície. Assim, o processo de jateamento abrasivo é bastante utilizado, pois após a limpeza, a superfície já apresenta a texturização necessária para aplicação do revestimento.

A Figura 2.15 traz um desenho esquemático do processo de aspersão térmica HVOF e a respectiva microestrutura formada.

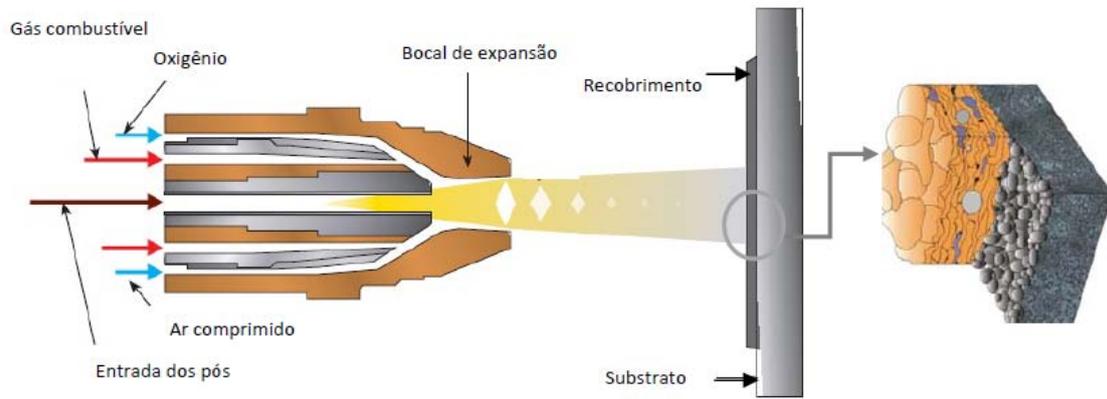


Figura 2.15 Esquema de uma tocha de aspersão térmica HVOF, mostrando em detalhe ao lado a formação do recobrimento pelo impacto das partículas no substrato [52].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

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

- **1ª parte:** estudo preliminar de ligas à base de Fe na condição amorfa, elaboradas a partir de elementos puros.
- **2ª parte:** estudo da cristalização vs corrosão da liga superduplex modificada com boro (SDM).
- **3ª parte:** aplicação da liga SDM por aspensão térmica HVOF em substrato feito da liga API 5L X80 utilizada em tubulações industriais.

3.1 1ª parte: Estudo preliminar

3.1.1 Seleção das ligas e Materiais

Todas as ligas selecionadas para esta etapa foram ligas estudadas pelo grupo de fundição do departamento de materiais da UFSCar e foram consideradas como ligas de alta capacidade de amorfização e de elevada resistência ao desgaste abrasivo, devido à precipitação de boretos finamente dispersos numa matriz à base de Ferro.

Assim as ligas estudadas nesta etapa foram:

- $Fe_{66}B_{30}Nb_4$;
- $[(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$;
- $[(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$;
- $Fe_{56}Cr_{23}Ni_{5,7}B_{16}$;
- $Fe_{53}Cr_{22}Ni_{5,6}B_{19}$;
- $Fe_{50}Cr_{22}Ni_{5,4}B_{23}$.

Os materiais utilizados na elaboração das ligas foram materiais de elevada pureza e estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Materiais de elevada pureza utilizados na elaboração das fitas.

Elementos Puros	Pureza e procedência
Fe	99,97% (Alfa Aesar)
Cr	99,5% (ACL METALS LTDA)
Ni	99,9% (ACL METALS LTDA)
B	99,5% (ACL METALS LTDA)
Co	99,9% (ACL METALS LTDA)
Si	99,9995% (ACL METALS LTDA)
Nb	99,8% (ACL METALS LTDA)

3.1.2 Elaboração das fitas amorfas

Todo o processo de elaboração das fitas foi realizado no Laboratório de Metais Amorfos no DEMa-UFSCar. Após o ajuste das respectivas composições, as ligas foram fundidas através da utilização de um forno à arco elétrico, (Arc-Melter, Hechingen D72329) até sua total homogeneização líquida, em seguida passaram por um processo de rápida solidificação em torno de 10^6K/s através do equipamento *melt-spinning* fabricado pela Johanna-Otto GmbH da Alemanha, com rotação de roda de cobre de 1500 rpm e ambiente controlado com argônio. As fitas formadas possuíam espessura em torno de $10\mu\text{m}$ e largura de 1,5 mm.

As análises realizadas nesta etapa foram a difratometria de raios-X (DRX), microscopia ótica (MO) e a análise eletroquímica.

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

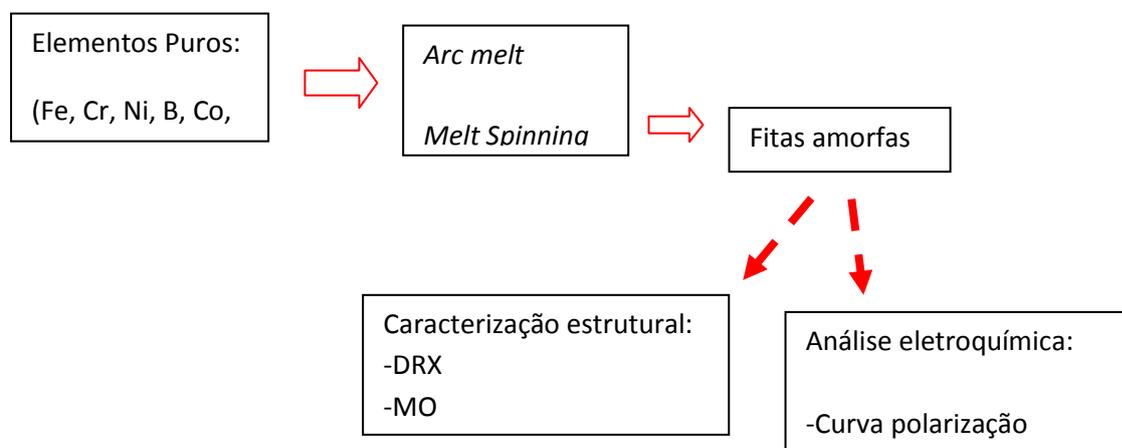


Figura 3.1 Fluxograma da 1ª parte do trabalho: estudos preliminares.

3.2 2ª parte: Estudo cristalização vs corrosão

3.2.1 Seleção das ligas e Materiais

Para esta etapa foi selecionado uma liga comercial, mais especificamente a liga de aço inoxidável superduplex SAF 2205. A escolha de uma liga comercial tem a finalidade de facilitar possíveis utilizações desses

sistemas na indústria e obter resultados que sejam mais acessíveis e coerentes com a realidade do mercado.

Juntamente com a liga comercial SAF 2205, utilizou-se a liga Fe-B e elementos comercialmente puros como Fe, Cr e Ni, fornecendo a liga de estequiometria: $Fe_{53}Cr_{22}Ni_{5,6}B_{19}$, a qual forneceu excelentes resultados de resistência à corrosão, a partir dos resultados obtidos da 1ª parte do presente trabalho e excelentes resultados de resistência ao desgaste abrasivo e alta capacidade de amorfização como verificado por Silva em sua dissertação de mestrado [19].

A liga será assim denominada com a sigla SDM (Superduplex modificada com Boro), esta denominação será utilizada ao longo de todo o trabalho.

A Tabela 3.2 mostra as composições das ligas SAF 2205 e Fe-B.

Tabela 3.2 Composição das ligas utilizadas para elaboração das fitas (% em peso)

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	P	B	Fe
SAF 2205	0,024	0,35	1,57	22,6	5,38	2,58	0,13	0,013	-	Balanço
Fe-B	0,3	0,57	-	-	-	-	-	-	16,5	Balanço

3.2.2 Elaboração das fitas e tratamentos térmicos

Para elaboração das fitas, o mesmo processo utilizado na 1ª parte (estudo preliminar), também foi utilizado nesta etapa, no qual, toda a elaboração das fitas foi realizado no Laboratório de Metais Amorfos no DEMa-UFSCar. Após o ajuste das respectivas composições, as ligas foram fundidas através da utilização de um forno à arco elétrico (Arc-Melter, Hechingen D72329), até sua total homogeneização líquida. Em seguida passaram por um processo de solidificação rápida, em torno de 10^6 K/s, através do equipamento *melt-spinning*, fabricado pela Johanna-Otto GmbH da Alemanha, com rotação de roda de cobre de 1500 rpm e ambiente controlado com argônio. As fitas formadas possuíam espessura em torno de 10 μ m e largura de 1,5 mm.

O tratamento térmico das fitas foi realizado em um forno modelo DSHAT HTM Reetz GmbH da Krüss no laboratório de soldagem no DEMa-UFSCar. O tratamento foi realizado com fluxo de argônio controlado com vazão de 0,5L/min, com taxa de aquecimento de 10K/min, patamar de 1 minuto na temperatura desejada e resfriamento no próprio forno com fluxo de argônio. As temperaturas de tratamento foram de 500, 550 e 600°C. Anteriormente, a cada tratamento foi realizado uma lavagem com o fluxo de Argônio de 1,5L/min durante 4 horas.

As análises realizadas nesta etapa foram: DRX, DSC, MET e a análise eletroquímica.

Um fluxograma dos procedimentos adotados nesta 2ª parte do trabalho é apresentado na Figura 3.2.

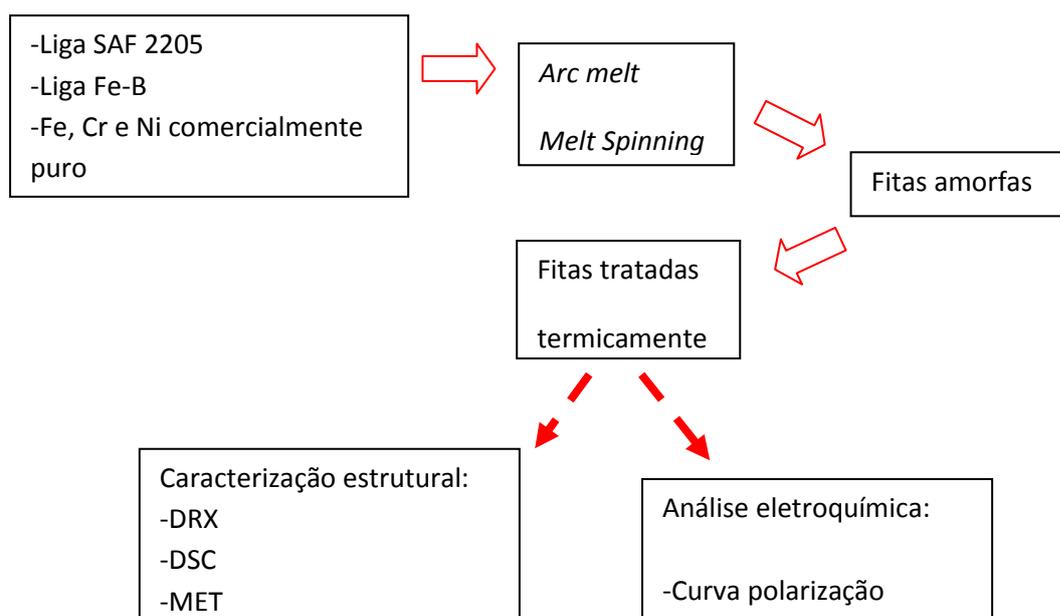


Figura 3.2 Fluxograma da 2ª parte do trabalho: estudo cristalização VS corrosão.

3.3 3ª parte: Aplicação da liga SDM por aspensão térmica HVOF

3.3.1 Seleção das ligas e Materiais

A liga superduplex modificada com boro (SDM) de composição aproximada de $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$ estudada na segunda parte do trabalho foi

também utilizada nesta terceira parte, com a finalidade de aplicação mais prática das propriedades estudadas de resistência ao desgaste e à corrosão, obtidas até o momento pelo grupo de pesquisa do DeMa-UFSCar, visando a aplicação dessa liga em ambientes corrosivos, submetidas a intensas solicitações mecânicas.

Os materiais utilizados na elaboração da liga nesta etapa foram: a liga comercial de aço inoxidável superduplex SAF 2205 (Tabela 3.2), liga Fe-B (Tabela 3.2) e elementos comercialmente puros como ferro técnico, Cr e Ni para acerto da composição desejada.

O substrato utilizado na aspersão térmica foi obtido através de doação por parte da Petrobrás de pedaços da tubulação Risers, utilizadas em poços de perfuração de petróleo, sendo a liga presente um aço API 5L X80.

3.3.2 Produção de pó – processo (Spray)

O intuito dessa etapa é a produção de pós da liga comercial SAF2205 modificada com boro (SDM) para utilização como matéria prima no processo de aspersão térmica HVOF. Para tanto, é necessário aproximadamente 250 gramas de pó metálico para recobrimento de uma área aproximada de 350cm² de aço. A granulometria dos pós deve possuir diâmetro médio menor que 45 µm para garantir sua passagem pelo bocal da pistola de aspersão.

Para tanto foram utilizadas duas rotas alternativas de produção dos pós. A primeira foi por obtenção dos pós diretamente do processo de conformação por spray, no qual se separou o pó com granulometria abaixo de 45 µm. A segunda rota foi por realização da moagem de alta energia em moinho tipo ZOZ dos pós com granulometria entre 45 a 250 µm, obtidos do processo de conformação por spray, separando-se novamente os pós com granulometria inferior a 45 µm.

O processamento de conformação por spray foi realizado no equipamento do laboratório de fundição do DEMa/UFSCar. A liga de composição aproximada de Fe₅₃Cr₂₂Ni_{5,6}B₁₉, foi fundida em cadinho revestido com refratário sílico-aluminoso por indução com lança de argônio sobre o metal fundido.

O gás atomizador utilizado foi o nitrogênio (N_2), com pressão em torno de 1,0 MPa. Após fusão da liga no forno de indução, o material fundido foi vazado em recipiente *tundish* disposto no topo da câmara e, por último, vazado através do bocal atomizador. A leitura do banho líquido foi feita a partir de um pirômetro.

Assim, o banho foi aquecido até temperaturas de aproximadamente 1700 °C, cerca de 300 °C acima da temperatura de fusão do aço SAF 2205 (aproximadamente 1415°C [53]), para evitar o entupimento do bocal de atomização, dada a alta viscosidade da liga. Também se tentou atingir valores máximos da razão G/M (razão entre a taxa volumétrica ou mássica de gás de atomização e a taxa volumétrica ou mássica de metal fundido vazado pelo bocal de vazamento). Quanto maior for esta razão, maior será a velocidade das gotas e menores serão suas dimensões, pois o maior fluxo de gás em relação ao fluxo de massa de metal líquido facilita a quebra das partículas.

Para a obtenção de aproximadamente 250 gramas de pó com granulometria inferior a 45 μm , foram necessários 3 procedimentos de conformação por spray. Os parâmetros utilizados e as quantidades obtidas nos processos estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Parâmetros utilizados na conformação por Spray e quantidades de pó obtida em cada processo.

Parâmetros	Processo 1	Processo 2	Processo 3
Fluxo de gás – N_2 (m ³ /min)	3,84	3,84	3,84
Fluxo de massa (Kg/min)	6,66	4,85	4,50
Razão Gás/Metal (m ³ /Kg)	0,58	0,79	0,85
Temperatura de Vazamento (°C)	1700	1700	1700
Massa total dos pós (g)	737,7	618,3	980,7
Massa do pó com granulometria menor que 45 μm após peneiramento (g)	48,0	92,0	150,0
Massa total de pó com granulometria menor que 45 μm (g)	290,0		

Pequenas alterações foram realizadas entre os processos de conformação por spray na tentativa de obtenção de uma maior quantidade de pó com baixa granulometria. Basicamente, devido a limitações no equipamento, a única alteração realizada foi no ajuste de razão Gás/Metal, pela diminuição do diâmetro do bocal de vazamento, restringindo o fluxo do metal fundido. Quanto maior foi essa razão, maior foi a quantidade de pó obtido (Tabela 3.3), porém, para maiores razões Gás/Metal era necessário diminuir muito o fluxo de metal, tal diminuição provocou o entupimento do bocal de saída devido ao resfriamento muito rápido do metal fundido, pois para bocais muito estreitos, há muita superfície de contato e baixo volume, o que facilita a extração do calor e conseqüentemente a rápida solidificação.

Após as atomizações via conformação por spray, o pó obtido foi peneirado utilizando peneiras metálicas e um equipamento ultra-sônico de agitador das peneiras para desaglomeração dos pós e melhor rendimento do processo. Separou-se nesta etapa os pós com granulometria inferiores a 45 μm , totalizando 290 gramas de pó, os quais seguiram para a etapa de aspersão térmica HVOF, item 3.3.4. Os pós com granulometria entre 45 e 250 μm foram utilizados no processo de moagem de alta energia, item 3.3.3.

O pó obtido nesta etapa foi caracterizado pelas técnicas: DRX, DSC, e MEV/EDS.

3.3.3 Produção de pó – processo (ZOZ-1) e (ZOZ-2)

Com a finalidade de aproveitar na aspersão térmica HVOF, os pós com granulometria entre 45 a 250 μm , obtidos na conformação por spray, foram processados ao ar, via moagem de alta energia em moinho tipo ZOZ (Simoloyer CM08) instalado no Laboratório de Hidrogênio do DEMa, para redução granulométrica.

Foram realizados 2 processos de moagem. No primeiro processos de moagem (ZOZ-1), foram utilizados 400 gramas de pó com granulometria entre 45 a 250 μm , obtendo ao final da moagem aproximadamente 250 gramas de pó com granulometria menor que 45 μm .

Para o segundo processo de moagem (ZOZ-2), foi utilizado os mesmos parâmetros da primeira moagem. No entanto, a granulometria final dos pós nesta etapa foi reajustada para um tamanho médio de partículas entre 20 a 53 μm , esta granulometria também é considerada adequada para passagem do pó pelo bocal da pistola do equipamento HVOF segundo a empresa Hydro-Québec no Canadá, onde foi realizado as aspersões térmicas. Desta forma, foram utilizados 400 gramas de pó com granulometria entre 45 a 250 μm , obtendo ao final da moagem aproximadamente 200 gramas de pó com granulometria entre 20 a 53 μm .

Os parâmetros utilizados nos dois processos de moagem são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Parâmetros utilizados no primeiro processo de moagem de alta energia em moinho tipo ZOZ. Processo (ZOZ-1).

Parâmetros	Processo 1	Processo 2
Massa de Bolas (g)	12 000	12 000
Massa de Pó (45 - 250 μm) (g)	400	400
Razão Bola/massa	30:1	30:1
Diâmetro bolas (mm)	5,0	5,0
Velocidade de rotação (rpm)	650	650
Tempo de moagem (h)	8	8
Velocidade de rotação para descarregamento (rpm)	250	250
Tempo de descarregamento (h)	24	24
Massa de pó menor 45 μm (peneirado) (g)	250	200

O pó obtido nesta etapa foi caracterizado pelas técnicas: DRX, DSC, e MEV/EDS.

3.3.4 Processo de Aspersão térmica HVOF

Os três diferentes pós foram caracterizados e enviados a empresa Hydro-Québec no Canadá, para servir como material de alimentação do processo de aspersão térmica HVOF. A empresa possui um sistema HVOF no

qual é possível controlar com bastante precisão os parâmetros utilizados no processo, foto do equipamento pode ser vista na Figura 3.3.

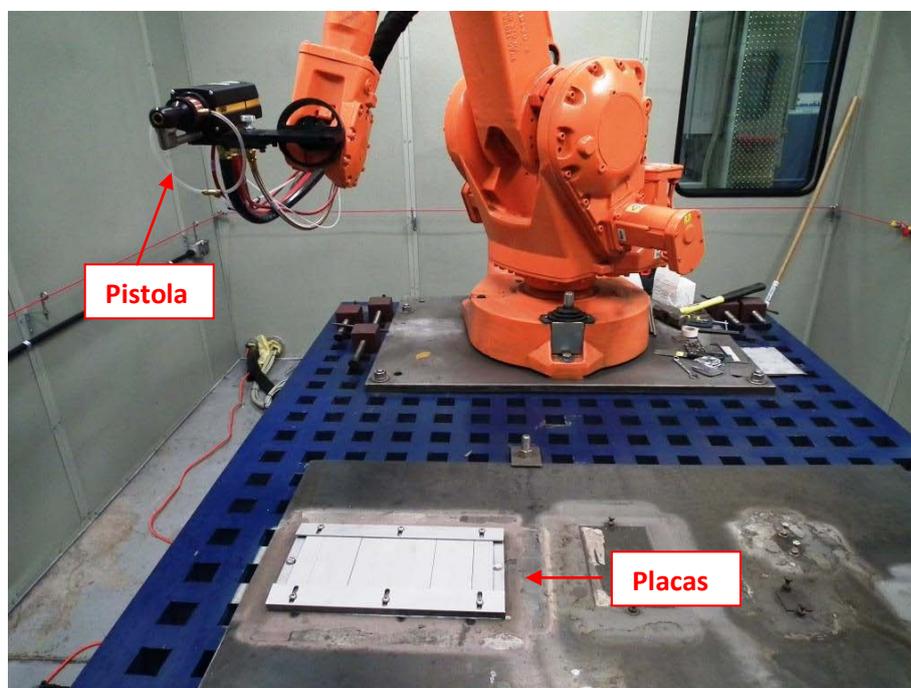


Figura 3.3 Equipamento de aspersão térmica da empresa Hydro-Québec do Canadá.

Juntamente com os pós, foram enviados ao Canadá, 16 placas com dimensões 120x30x5mm retiradas de parte da tubulação utilizada em Risers de perfuração de petróleo utilizadas pela Petrobrás. As placas serviram como substrato para deposição das ligas presentes nos pós conformados, o material das placas é o API 5L X80 e sua composição química é dada na Tabela 4.8, o acabamento superficial das placas foi o acabamento obtido após usinagem.

A Tabela 3.5 mostra os parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica HVOF, que foram fornecidos pela empresa Hydro-Québec no Canadá, esses parâmetros foram utilizados em todos os recobrimentos.

Tabela 3.5 Parâmetros utilizados em todos os processo de aspersão térmica HVOF, dados fornecidos pela empresa Hydro-Québec no Canadá.

Parâmetro	Valores
Fluxo de combustível (gl/hr)	5,1
Fluxo de O2 (SCFH)	1856
Fluxo de alimentação a 50psi	20
Comprimento do bocal (in)	4
Pressão do combustível (psi)	92
Contrapressão O2 (psi)	127
Contrapressão combustível (psi)	98
Distância da aspersão (in)	13
Passo da aspersão (mm)	10
Velocidade de aspersão (mm/s)	500
Número de passes	5

Primeiramente foi enviada à empresa Hydro-Québec, 10 placas usinadas e os pós obtidos nos processos (Spray) e (ZOZ-1). Foi recoberto os dois lados da placa, sendo cada lado recoberto com um dos pós enviados.

A Figura 3.4 mostra uma fotografia obtida durante o processo de aspersão térmica e a indicação de qual pó foi utilizado em cada lado da placa, sendo o lado chanfrado recoberto com o pó do processo (Spray).



Figura 3.4 Foto do processo de aspersão térmica HVOF e indicação das superfícies do substrato em que foram aspergidos cada pó.

Numa segunda etapa foi enviado à empresa Hydro-Québec o pó obtido do processo (ZOZ-2) com granulometria controlada entre 20 a 53 μm ,

juntamente com 6 placas usinadas para realização de uma terceira deposição. Porém, desta vez, foi recoberto apenas um dos lados das placas.

As três diferentes camadas obtidas via aspersão térmica HVOF foram caracterizadas pelas técnicas de MEV/EDS, Dureza, DRX, DSC e MET somente para camada HVOF (ZOZ-1). Foram também avaliadas as propriedades de resistência ao desgaste abrasivo através do desgaste abrasivo por roda de borracha e areia seca; e as propriedades de resistência à corrosão pela curva de polarização da análise eletroquímica.

Um fluxograma dos procedimentos adotados nesta 3ª parte do trabalho é apresentado na Figura 3.5.

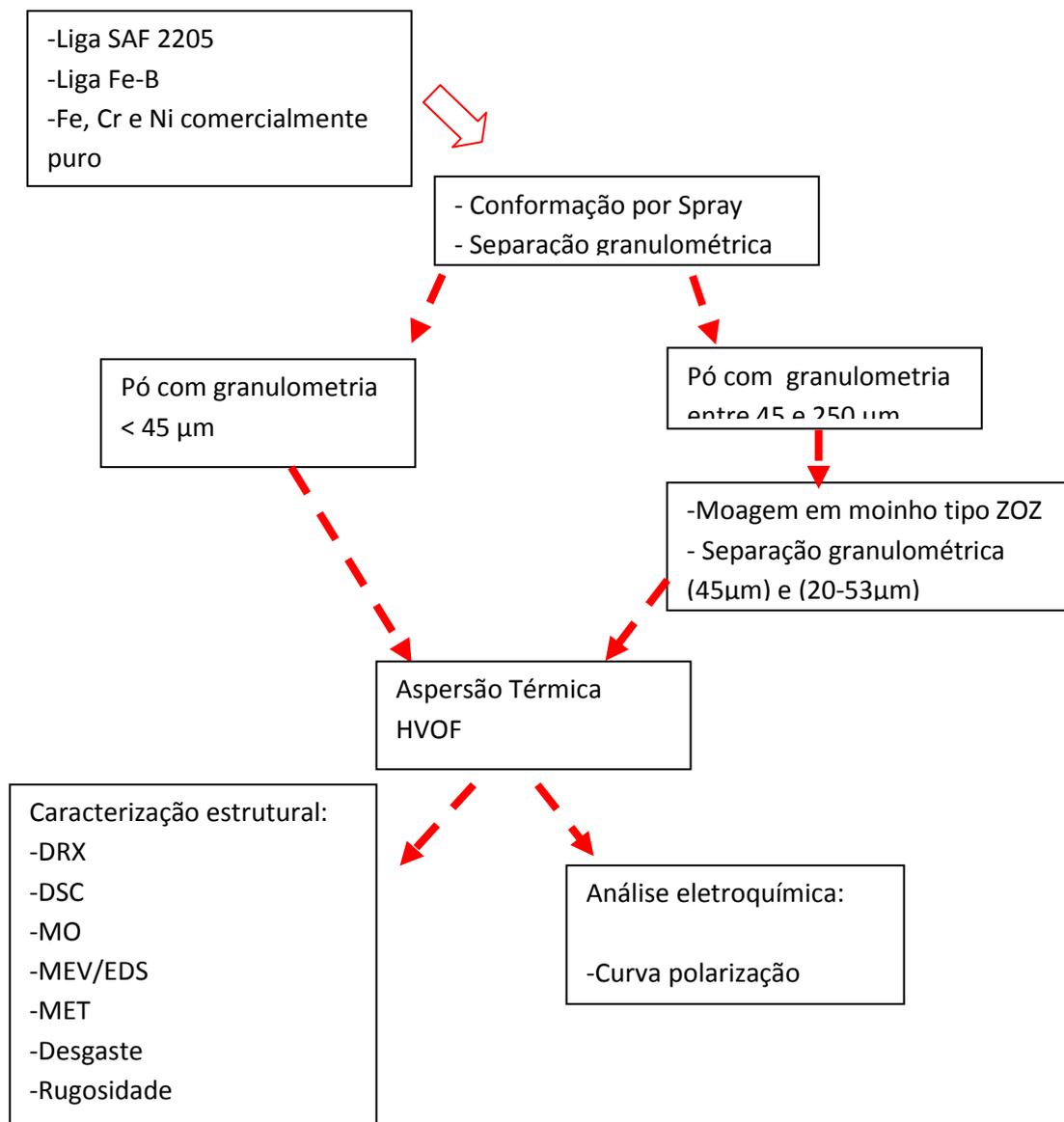


Figura 3.5 Fluxograma da 3ª parte do trabalho: aplicação prática.

3.4 Análises realizadas

3.4.1 Difractometria de raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X permite identificar picos de fases cristalinas e/ou presença de halo típico de fases amorfas.

Essa análise foi realizada empregando difratômetro da marca Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) e como parâmetro passo de $2^\circ/\text{min}$, no intervalo de $5-90^\circ$.

Os difratogramas obtidos foram indexados, ou seja, foi feita a comparação dos ângulos dos picos de difração com as fichas cristalográficas contidas na base de dados do software X'Pert HighScore Plus.

3.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise por DSC possibilita a detecção de reações, sejam elas exotérmicas, como de cristalização, ou endotérmicas, como de fusão. Assim, o objetivo principal da caracterização por DSC foi a confirmação ou não da presença de fase amorfa nas amostras analisadas através da presença de picos exotérmicos em determinadas faixas de temperatura e a quantificação porcentual de fase amorfa das amostras. Essa quantificação foi realizada através da relação entre a quantidade de energia de cristalização desprendida pela amostra com a quantidade desprendida pela fita considerada 100% amorfa, que neste caso foi a fita obtida por *melt-spinning*.

As análises térmicas foram realizadas no equipamento Netzsch STA 449C Jupiter, empregando cadinho de alumina, atmosfera de argônio ultrapuro, taxa de aquecimento de 40° C/min e massa de aproximadamente 15mg.

3.4.3 Preparação metalográfica das amostras

Foi necessário a preparação das amostras de recobrimentos HVOF para realização de algumas análises como, por exemplo: MEV/EDS, medidas de espessura, porosidade e dureza.

Desta forma, as amostras foram cortadas em equipamento de corte ("cut-off") da marca Buehler (modelo Isomet 2000), com disco diamantado de 0,25 mm de espessura. Em seguida, cada amostra foi embutida a frio em resina polimérica, e então lixada com lixas na seguinte sequência: 400, 600 e 1500 mesh. Para o polimento, utilizou-se pasta de diamante de granulometria 1 µm.

3.4.4 Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica foi utilizada para verificação do aspecto das superfícies das amostras antes e após as análises de corrosão, a fim de verificar possíveis processos de corrosão generalizada ou localizada.

As amostras foram observadas em um microscópio ótico Leitz Laborlux 12ME S – Leica.

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria por energia

Dispersiva (MEV/EDS)

A caracterização por MEV foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura – Stereoscan 440 – LEO e em um microscópio eletrônico de varredura – Quanta 400 – FEI o qual estava acoplado um analisador EDS – Inca 250 – Oxford.

A técnica foi utilizada nos pós com o objetivo de observação morfológica, tamanho e distribuição das partículas, presença de fases cristalinas na superfície das partículas e presença de possíveis impurezas.

Nas camadas obtidas por HVOF foi utilizado para observação da morfologia das mesmas, obtenção de imagens para medidas de espessura e porosidade, verificação e distribuição das fases cristalinas ou amorfas presentes, correlacionando-as com os resultados de DSC e DRX e verificação de impurezas.

3.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise através de MET empregou microscópio CM120 Philips, com voltagem de aceleração de 120 kV. E microscópio FEI Tecnai G², com voltagem de aceleração de 200 kV.

O objetivo foi de observação da morfologia, quantidade e tamanho dos cristalitos presentes e verificação de existência de fases amorfas nas amostras.

A preparação das amostras foi feita, inicialmente, através de lixamento até espessura de 40 μm e posterior polimento iônico, utilizando equipamento Bal-Tec RES 010.

3.4.7 Medida de espessura e porosidade das camadas de recobrimento

A porosidade média foi determinada com base no *Método B* da norma ASTM E2109-01(2007) (*Standard Test Method for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings*). Foram analisados 20 campos de imagens de cada amostra com aumento de 1300x, obtidas por MEV.

Para determinação da espessura média da camada foram realizadas diversas medidas, nas imagens obtidas por MEV, igualmente espaçadas, em torno de 100 μm , foram realizadas 100 medidas em cada amostra.

Utilizou-se nos dois casos o auxílio de um *software* de análise de imagens Motic Imagens Plus 2.0.

3.4.8 Rugosidade

As medidas de rugosidade média aritmética (R_a), rugosidade máxima (R_y), rugosidade de profundidade média (R_z) e rugosidade média quadrática (R_q), foram efetuadas em rugosímetro portátil Mitutoyo SJ-201P, utilizando-se comprimento de amostragem (l_r , ou “*cut-off*”) e comprimento de avaliação (l_n) conforme as recomendações expostas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Parâmetros recomendados para análise da rugosidade.

R_a (μm)	Comprimento de amostragem l_r (mm)	Comprimento de avaliação l_n (mm)
$0,006 < R_a \leq 0,02$	0,08	0,4
$0,02 < R_a \leq 0,1$	0,25	1,25
$0,1 < R_a \leq 2$	0,8	4
$2 < R_a \leq 10$	2,5	12,5
$10 < R_a \leq 80$	8	40

3.4.9 Ensaio de dureza

As medidas de dureza Vickers foram feitas empregando durômetro SHIMADZU, modelo HMV-2, com carga de 500 gramas-força. Para isso as amostras foram lixadas e polidas e cada procedimento foi desenvolvido de acordo com a norma ASTM E 92 [54], isto é, foram feitas, para cada amostra, 10 medidas com tempo de penetração de 15 segundos. As durezas foram convertidas para a escala Rockwell C (HRC) utilizando a tabela de conversão fornecida pela SAE J 417.

3.4.10 Ensaio de desgaste abrasivo

Os ensaios de desgaste foram realizados seguindo a norma ASTM G65-04 (Ensaio com roda de borracha e areia seca) [25]. As condições das análises e do equipamento encontraram-se dentro dos padrões estabelecidos pela norma.

Foi adotado o Procedimento B da norma, que envolve velocidade da roda de 200 rpm por 10 minutos, ou seja, um total de 2000 ciclos.

3.4.11 Análise eletroquímica

Para verificação do desempenho das amostras em relação as suas resistências à corrosão foi realizada a análise eletroquímica usando um típico sistema de três eletrodos (eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e contra-eletrodo) imersos em solução eletrolítica.

Foram realizadas análises de circuito aberto durante 30 minutos para ajuste do potencial de equilíbrio da liga e solução, e logo em seguida, foi elaborado a análise potenciodinâmica, obtendo-se a curva de polarização da liga, sendo o potencial de início de 30 mV abaixo do potencial de equilíbrio até que a corrente alcançasse um valor de 1 ou 0,1 mA/cm², finalizando a análise, a velocidade de varredura foi de 1mV/s. Os principais dados das curvas de polarização foram obtidos através da análise das curvas nos próprios softwares

dos equipamentos e a densidade de corrente de corrosão foi obtida pelo método de extrapolação da reta de Tafel.

As análises eletroquímicas foram realizadas em dois equipamentos diferentes:

Primeiramente referente à 1ª parte (estudos preliminares), foi utilizado os seguintes equipamentos, eletrodos e soluções:

- Potenciostato, modelo SI 1287 Electrochemical Interface (potentiostat/galvanostat SOLARTRON, Schlumberger), utilizando o software CORRWARE 2. O eletrodo de trabalho utilizado refere-se à fita de metal amorfo, o qual possuía aproximadamente uma área submersa na solução de 1 cm^2 , um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referencia de calomelano saturado (ECS).

Soluções:

As soluções escolhidas para a realização das análises foram:

- Solução ácida: 35 g/L de NaCl e H₂SO₄ até pH = 1,0
- Solução neutra: 35 g/L de NaCl, pH medido igual 5,5.
- Solução alcalina: 35g/L de NaCl e NaOH até pH = 10,0.

O controle do pH foi realizado através do pHmetro modelo HI98127 da HANNA INSTRUMENTS.

Para as análises eletroquímicas da 2ª e 3ª parte foram utilizados os seguintes equipamentos e eletrodos.

- potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT 302N da Metrohm Autolab B.V, utilizando o software NOVA 1.10. O eletrodo de trabalho utilizado refere-se ou as fitas amorfas e tratadas ou as superfícies dos materiais e camadas depositadas por HVOF, sendo que todas as amostras possuíam uma área aproximada de exposição à solução de 1 cm^2 . O contra-eletrodo utilizado foi o de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo de cloreto de prata (Ag/AgCl).

Solução:

A única solução utilizada nesta etapa foi a solução neutra, com 35g/L de NaCl, pH medindo aproximadamente 5,5.

O pH foi medido através do pHmetro modelo pH B500 da ION.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 1ª Parte: Estudo preliminar das ligas amorfas à base de Ferro

4.1.1 Fitas amorfas

Diferentes composições de ligas à base de Ferro estudadas pelo grupo de pesquisa do DEMa, as quais apresentaram excelente capacidade de amorfização e elevada resistência ao desgaste foram preparadas seguindo os procedimentos do item materiais e métodos, item 3.1.2.

Assim as ligas estudadas nesta etapa foram:

- $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$;
- $[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$;
- $[(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$;
- $\text{Fe}_{56}\text{Cr}_{23}\text{Ni}_{5,7}\text{B}_{16}$;
- $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$;
- $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,4}\text{B}_{23}$.

A Figura 4.1 mostra o aspecto representativo das fitas elaboradas pelo processo *melt-spinning*.

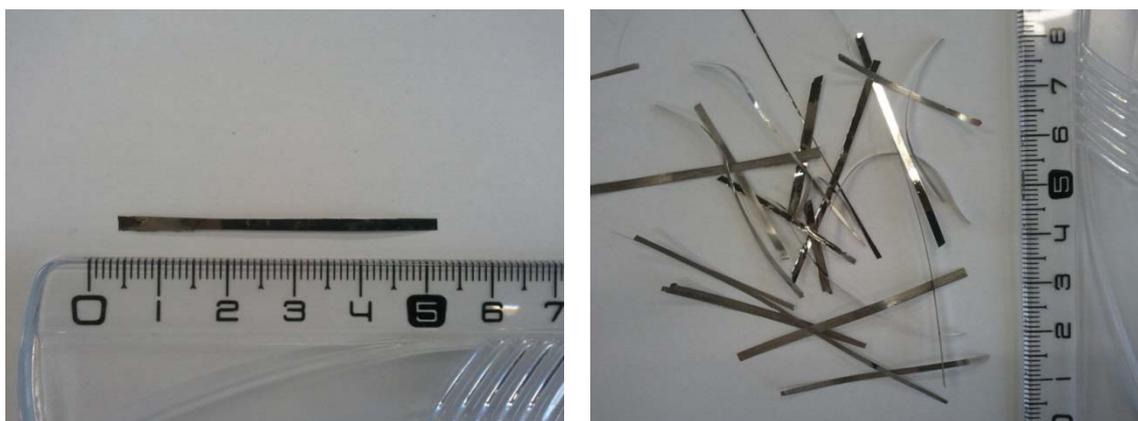


Figura 4.1 Aspecto representativo das fitas, composição $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$.

Resultados dos DRX de todas as composições (Figura 4.2) confirmaram a estrutura amorfa das fitas elaboradas, observando-se apenas o halo típico de estrutura amorfa em todos os difratogramas obtidos.

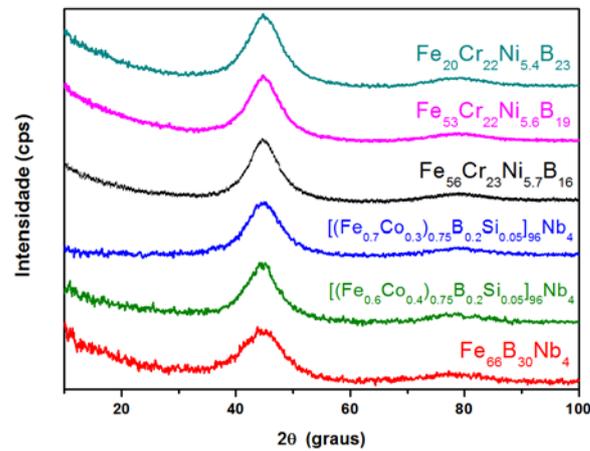


Figura 4.2 Padrões de DRX das fitas de todas as composições elaboradas.

Realizou-se a análise de DRX no lado interno (lado que se solidifica em contato com a roda de Cu no processo *melt spinning*) e no lado externo das fitas, a fim de se certificar a homogeneidade da estrutura amorfa em relação à espessura. A Figura 4.3 mostra os difratogramas dos lados interno e externo da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$, como um exemplo representativo para todas as composições, novamente em todos os casos observou-se apenas o halo típico de estrutura amorfa.

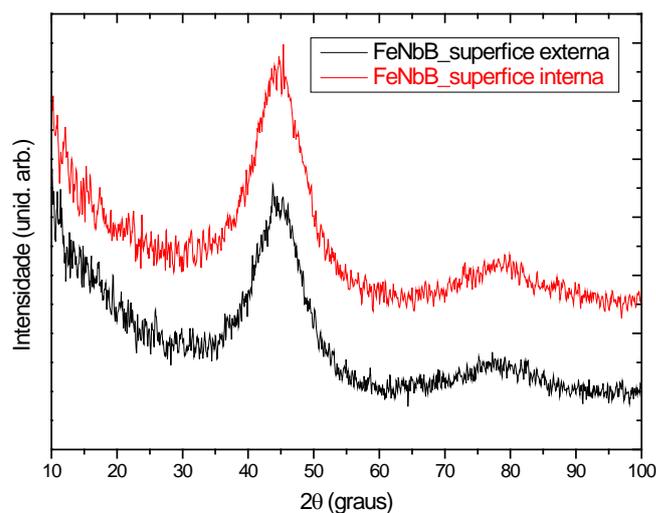


Figura 4.3 Padrões de DRX do lado interno e externo da fita de composição $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$.

As fitas foram analisadas por microscopia ótica onde se observa uma grande diferença topográfica dos lados internos e externos. A Figura 4.4 (A) mostra a superfície externa da fita $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$, a qual apresenta uma superfície brilhante e praticamente lisa e a Figura 4.4 (B) mostra a superfície interna com aspecto rugoso e com ranhuras que tendem a se alinhar na direção de rotação da roda de cobre no processo *melt spinning*, isto ocorre devido ao atrito das superfícies da fita com a roda durante a solidificação da liga. Esse comportamento é similar para todas as composições em estudo.

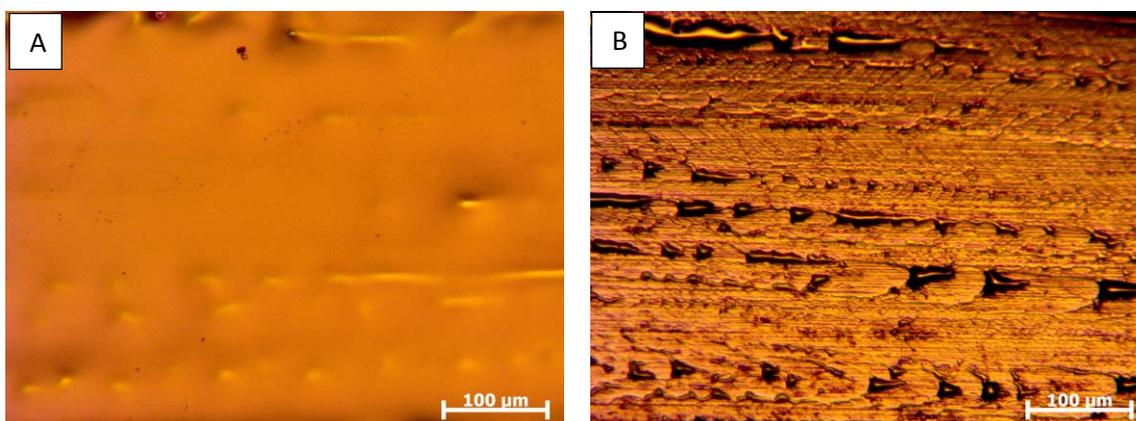


Figura 4.4 Imagem representativa da superfície externa (A) e interna (B) das fitas antes do ensaio eletroquímico, fita de composição $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$

4.1.2 Resistência à corrosão das fitas amorfas

Para as análises eletroquímicas foi utilizado um sistema típico de 3 eletrodos mergulhados em um meio eletrolítico. Utilizou-se o calomelano saturado como eletrodo de referência, uma placa de platina com 1 cm^2 como contra-eletrodo e uma área aproximada de 1 cm^2 da fita amorfa como eletrodo de trabalho, nenhum procedimento adicional de lixamento da superfície das fitas foi realizado, sendo que as fitas foram mergulhadas diretamente na solução, assim obteve-se um comportamento eletroquímico médio das superfícies interna e externa das fitas amorfas.

As soluções utilizadas nas análises eletroquímicas simularam um ambiente de águas marinhas, as quais possuem concentrações em torno de $0,6 \text{ mol/L}$ de íons cloreto (Cl^-), foram analisados três diferentes níveis de pH a

fim de obter um estudo mais abrangente do comportamento dessas ligas segundo a agressividade do meio. Para o meio ácido foi acrescentado ácido sulfúrico até $\text{pH} = 1,0$, para o meio neutro utilizou-se apenas o NaCl o qual forneceu um $\text{pH} = 5,5$ e para o meio alcalino foi acrescentado hidróxido de sódio (NaOH) até atingir o $\text{pH} = 10,0$.

A Figura 4.5, Figura 4.6 e Figura 4.7 apresentam as curvas de polarização para todas as ligas avaliadas, para o meio neutro $\text{pH} = 5,5$, ácido $\text{pH} = 1,0$ e alcalino $\text{pH} = 10,0$, respectivamente. Juntamente com os dados de cada composição, foi acrescentada a curva da platina, a qual serve de base comparativa e indicará em qual potencial ocorrerá a evolução do oxigênio, ou seja, potencial no qual a própria solução eletrolítica sofrerá o processo de oxidação. Para efeito de comparação dos metais amorfos com os metais convencionais foi acrescentada também a curva de polarização do aço inoxidável 316LN, o qual é bastante utilizado comercialmente em peças que exigem elevada resistência à corrosão.

Os principais dados obtidos a partir das curvas de polarização estão listados nas Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3, onde podemos observar o potencial de corrosão (E_{cor}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{cor}) da liga com a respectiva solução, o potencial crítico (E_{crit}) relativo ao aumento abrupto da corrente e ainda a amplitude do intervalo ($\Delta E = E_{\text{crit}} - E_{\text{cor}}$).

Definimos o potencial crítico (E_{crit}) como o potencial onde a densidade de corrente alcança o nível de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [55]. Dependendo do comportamento de cada liga ou metal, E_{crit} pode ser associado ao rompimento da camada passiva ou à evolução de oxigênio ou até mesmo ao aumento inicial significativo da densidade de corrente em ligas que não apresentaram a região de passivação.

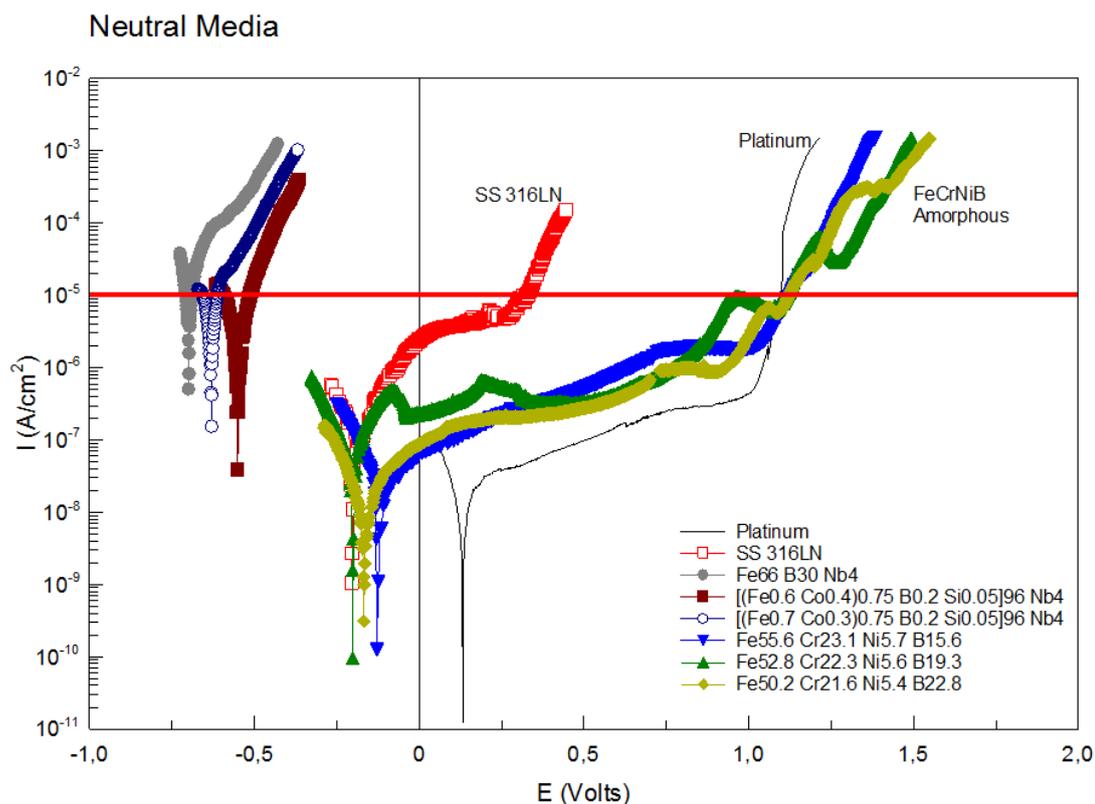


Figura 4.5 Curvas de polarização em meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: calomelano (SCE).

Tabela 4.1 Principais dados das curvas de polarização em meio neutro com 35g/L NaCl, eletrodo de referência: calomelano (SCE).

	E_{corr} (mV)	E_{crit} (mV)	ΔE (mV)	I_{corr} (A/cm ²)
Platina	131	1096	965	$2,0 \times 10^{-8}$
Fe ₆₆ B ₃₀ Nb ₄	-700	-689	11	$1,5 \times 10^{-5}$
$[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	-550	-512	38	$2,0 \times 10^{-6}$
$[(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	-630	-611	19	$7,0 \times 10^{-6}$
Fe ₅₆ Cr ₂₃ Ni _{5,7} B ₁₆	-128	1125	1253	$1,5 \times 10^{-8}$
Fe ₅₃ Cr ₂₂ Ni _{5,6} B ₁₉	-200	1116	1316	$6,0 \times 10^{-8}$
Fe ₅₀ Cr ₂₂ Ni _{5,4} B ₂₃	-167	1122	1289	$2,0 \times 10^{-8}$
SS 316LN	-203	330	533	$2,0 \times 10^{-7}$

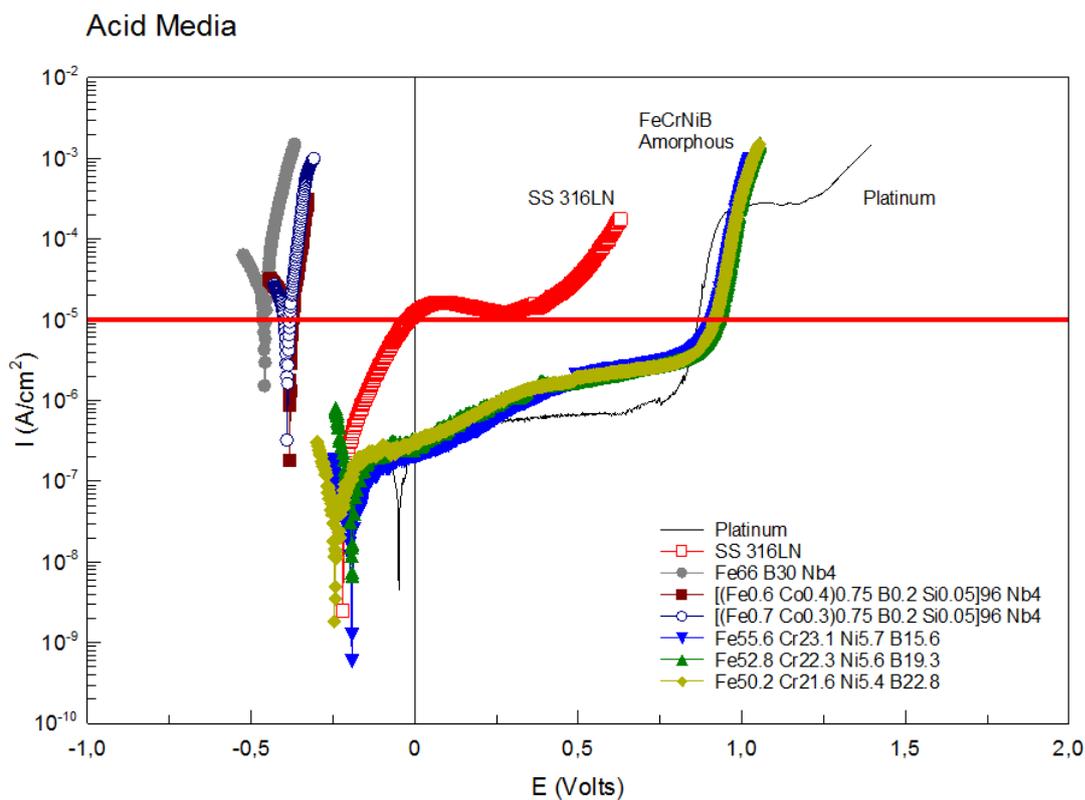


Figura 4.6 Curvas de polarização em meio ácido com 35g/L de NaCl e H₂SO₄ até pH=1,0, eletrodo de referência: calomelano (SCE).

Tabela 4.2 Principais dados das curvas de polarização em meio ácido com 35g/L de NaCl e H₂SO₄ até pH=1,0, eletrodo de referência: calomelano (SCE).

	E_{corr} (mV)	E_{crit} (mV)	ΔE (mV)	I_{corr} (A/cm ²)
Platina	-47	866	913	$9,0 \times 10^{-8}$
Fe ₆₆ B ₃₀ Nb ₄	-458	-453	5	$1,5 \times 10^{-5}$
[(Fe _{0,6} Co _{0,4}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	-381	-373	8	$1,5 \times 10^{-5}$
[(Fe _{0,7} Co _{0,3}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	-389	-380	9	$1,5 \times 10^{-5}$
Fe ₅₆ Cr ₂₃ Ni _{5,7} B ₁₆	-192	910	1102	$6,0 \times 10^{-8}$
Fe ₅₃ Cr ₂₂ Ni _{5,6} B ₁₉	-190	929	1119	$9,5 \times 10^{-8}$
Fe ₅₀ Cr ₂₂ Ni _{5,4} B ₂₃	-246	918	1164	$8,0 \times 10^{-8}$
SS 316LN	-219	-15	204	$9,0 \times 10^{-7}$

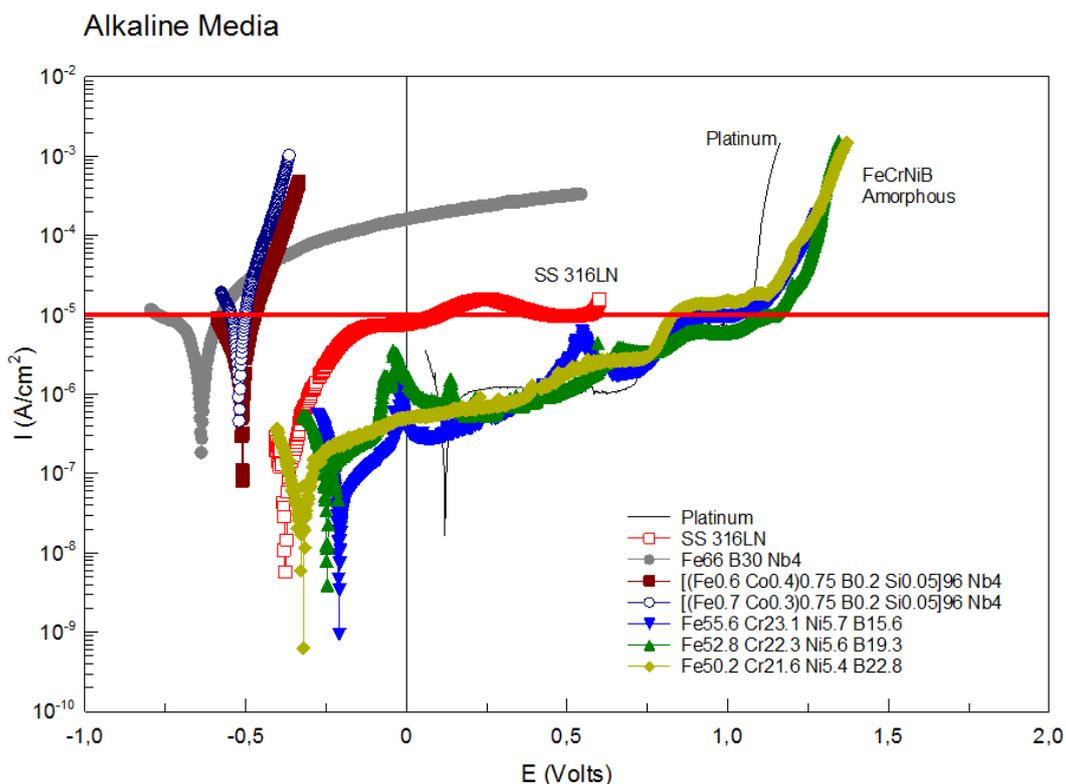


Figura 4.7 Curvas de polarização em meio alcalino com 35g/L de NaCl e NaOH até pH=10,0, eletrodo de referência: calomelano (SCE).

Tabela 4.3 Principais dados das curvas de polarização em meio alcalino com 35g/L de NaCl e NaOH até pH=10,0, eletrodo de referência: calomelano (SCE).

	E_{corr} (mV)	E_{crit} (mV)	ΔE (mV)	I_{corr} (A/cm ²)
Platina	119	1072	953	$3,0 \times 10^{-7}$
Fe ₆₆ B ₃₀ Nb ₄	-637	-574	63	$7,0 \times 10^{-6}$
[(Fe _{0,6} Co _{0,4}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	-509	-470	39	$1,5 \times 10^{-6}$
[(Fe _{0,7} Co _{0,3}) _{0,75} B _{0,2} Si _{0,05}] ₉₆ Nb ₄	-520	-498	22	$6,0 \times 10^{-6}$
Fe ₅₆ Cr ₂₃ Ni _{5,7} B ₁₆	-209	1028	1237	$2,0 \times 10^{-8}$
Fe ₅₃ Cr ₂₂ Ni _{5,6} B ₁₉	-247	1146	1393	$9,5 \times 10^{-8}$
Fe ₅₀ Cr ₂₂ Ni _{5,4} B ₂₃	-320	1016	1336	$9,0 \times 10^{-8}$
SS 316LN	-377	99	476	$4,5 \times 10^{-7}$

Nos três meios analisados tanto neutro, ácido ou alcalino, os resultados seguem as mesmas tendências, indicando que diferenças nas composições das ligas influenciam com maior intensidade que o meio a qual as ligas são expostas.

As ligas: $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$, $[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ e $[(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$, não apresentam boa resistência à corrosão. Com efeito, os resultados indicam baixo potencial de corrosão e elevada densidade de corrente. Além disso, essas ligas não apresentaram uma região de passivação, pois os intervalos de potenciais, aos quais as ligas possuem baixa densidade de corrente, são extremamente baixos, não caracterizando o fenômeno de passivação. O resultado também sugere que não há efeito dos diferentes teores de Co nas ligas.

Inversamente, as ligas $\text{Fe}_{56}\text{Cr}_{23}\text{Ni}_{5,7}\text{B}_{16}$, $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,4}\text{B}_{23}$, apresentaram excelentes propriedades anticorrosivas, caracterizadas por alto potencial de corrosão e baixa densidade de corrente, sistematicamente inferiores mesmo aos valores apresentados pelo 316 LN. Além disso, observamos sempre o estado de passivação bem definido, com um elevado intervalo de passivação (intervalo de potenciais no qual a corrente é baixa). Assim, essas composições apresentam uma camada passivadora altamente estável e de difícil dissolução, como se vê claramente pela comparação com a curva de polarização base do eletrodo de platina. Com efeito, o aumento da corrente é devido à oxidação da solução pela evolução do oxigênio e não à corrosão das ligas de tipo FeCrNiB, que resistiram a todos os potenciais aplicados. Já o aço 316 LN apresentou rompimento do filme passivo por pites em todos os meios analisados.

Esses resultados indicam, que tanto no que concerne à corrosão generalizada como à corrosão localizada, as ligas amorfas do tipo FeCrNiB mostraram desempenho superior ao do 316 LN.

Após análise eletroquímica observamos que a corrosão sofrida nos metais amorfos do sistema FeCrNiB, seguiu praticamente o mesmo caminho, em todos os meios, lembrando que a corrosão sofrida é devido ao caráter destrutivo da análise eletroquímica, na qual os materiais foram submetidos à densidade de corrente máxima de até 1 mA/cm^2 , não importando o potencial necessário para atingir essa densidade de corrente. A Figura 4.8 exemplifica este resultado, mostrando o aspecto das duas superfícies da fita $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$, após análise em meio ácido $\text{pH} = 1,0$. Mesmo com essas

condições críticas as superfícies apresentaram-se muito pouco atacadas (bastante similar às fitas antes da análise), indicando excelentes propriedades de resistência à corrosão das ligas amorfas. Nesse caso o aumento da corrente até 1 mA/cm^2 deve ser atribuído ao desprendimento de oxigênio e não à corrosão, o que se confirmou através de curvas de polarização como discutido nos parágrafos anteriores.

No entanto as ligas que não continham cromo em sua composição mostraram um grande dano provocado pela corrosão, como demonstrado na Figura 4.9, com um grande número de pites de diferentes profundidades e diâmetros.

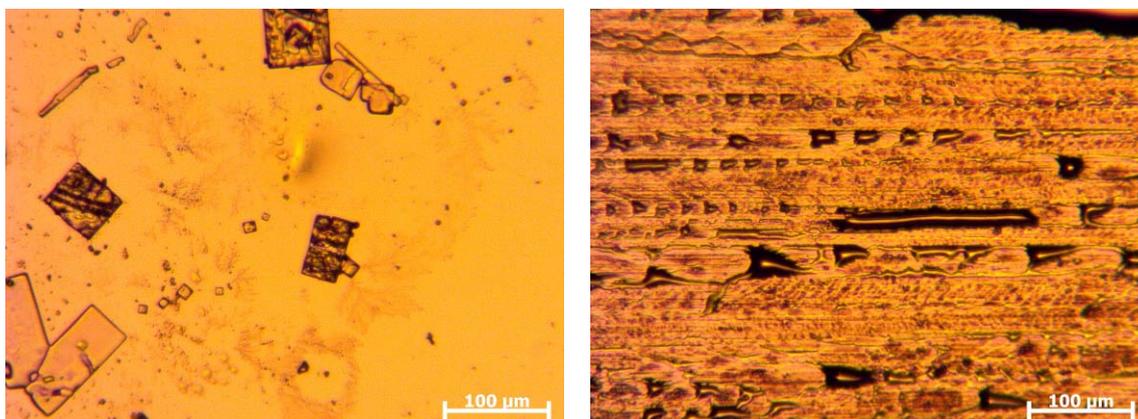


Figura 4.8 Fitas com Cr na composição após ensaio eletroquímico.

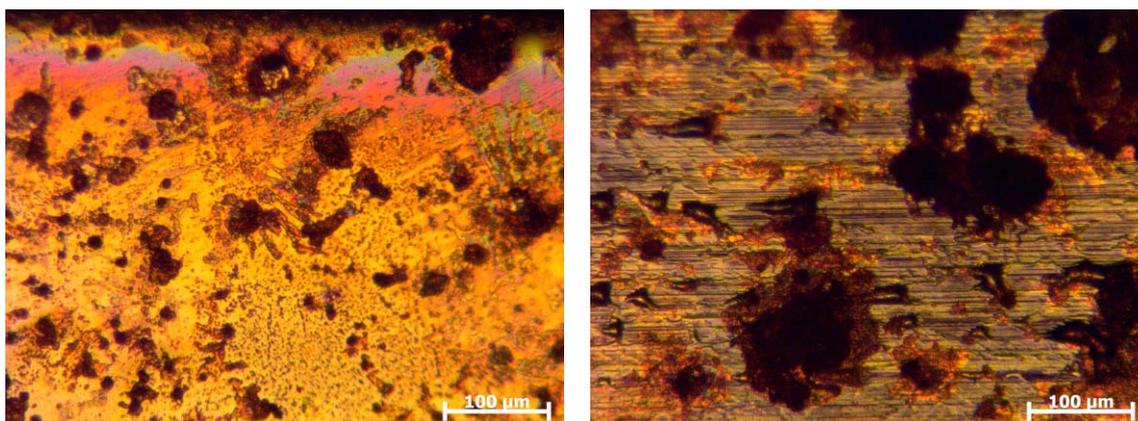


Figura 4.9 Fitas sem Cr na composição após ensaio eletroquímico.

4.2 2ª Parte: Estudo de cristalização vs corrosão da liga SAF 2205 modificada com Boro (SDM).

4.2.1 Fitas tratadas termicamente

A liga escolhida para essa etapa foi a liga superduplex modificada com boro (SDM) de composição similar a da fita $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{5,6}\text{B}_{19}$, pois foi uma das ligas que apresentaram melhor desempenho em relação as propriedades de resistência à corrosão, tópico 4.1.2 e foi considerada no trabalho de Silva [19] a liga com maior capacidade de amorfização dentre as SDM's estudadas, podendo esta composição estar mais próxima de uma composição eutética, além de possuir excelentes propriedades de resistência ao desgaste.

Após o ajuste composicional da liga SDM e preparação por forno a arco e *melt spinning*, obteve-se novamente as fitas como obtido na 1ª parte do trabalho.

A Figura 4.10 mostra o padrão de DRX e o termograma da fita em questão.

É possível verificar no padrão de DRX que não há qualquer pico de estrutura cristalina, somente observa-se o halo típico de uma estrutura amorfa. E o termograma nos mostra um acentuado pico exotérmico referente à passagem de estrutura amorfa para cristalina sendo que o *onset* do pico determina a temperatura de início da cristalização da liga, que neste caso foi de 548°C, não foi identificado nenhum pico de transição vítrea neste caso, assim por definição trata-se de uma liga de metal amorfo e não vítrea.

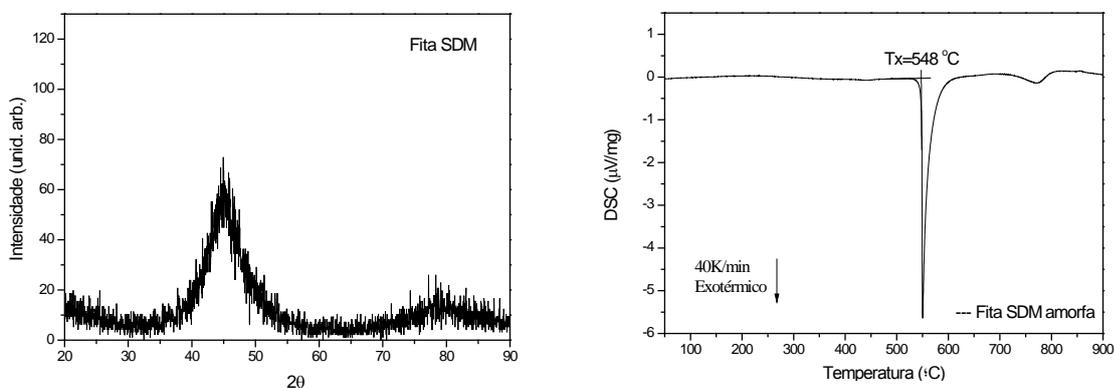


Figura 4.10 Padrão de DRX e termograma da fita SDM amorfa.

A análise por microscopia de transmissão da fita SDM, não indicou presença de cristalitos na estrutura e pelo padrão de difração de elétrons da região em campo claro analisada na Figura 4.11 vemos apenas anéis largos e difusos indicando ausência de qualquer estrutura cristalina no local.

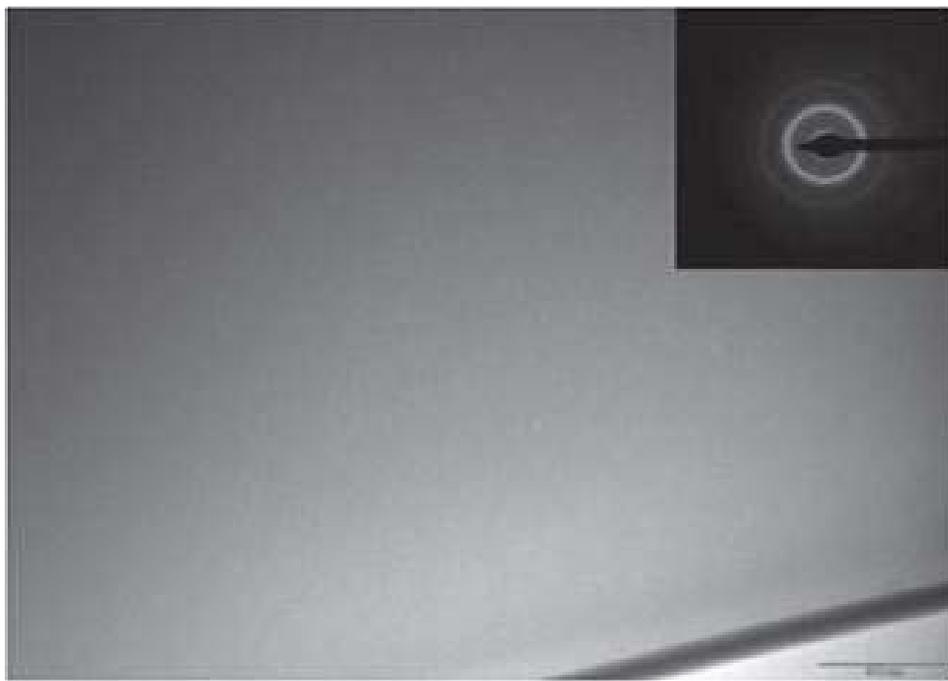


Figura 4.11 Imagem em campo claro e padrão de difração em MET da fita SDM amorfa.

Esta caracterização estrutural nos mostra o sucesso de obtenção de estruturas amorfas de ligas dessa composição mesmo a partir de ligas comerciais. Isto estimulou o seu estudo para obtenção da produção de amostras de grande volume a partir dessas ligas, com o intuito de averiguar a tendência de formação desta fase, agora em condições de resfriamento inferiores ao processo *melt-spinning*.

Devido a essas condições inferiores de resfriamento a produção de amostras de maior volume dessas ligas podem produzir ligas parcialmente cristalinas.

Assim, faz-se necessário um estudo do comportamento dessas ligas a possíveis amostras parcialmente cristalinas, analisando as fases presentes

formadas e seu comportamento em frente às propriedades de resistência à corrosão e desgaste.

Nesta 2ª fase analisaram-se apenas as propriedades de resistência à corrosão das fitas, devido à facilidade das análises em amostras de pequeno volume. A dificuldade de realização das análises de resistência ao desgaste em amostras de fitas de pequeno volume, fez com que esta verificação não fosse realizada nesta etapa, sendo somente realizada na 3ª etapa do projeto, onde as amostras obtidas possuíam maior volume.

A partir do termograma obtido da liga SDM, determinou-se as temperaturas de tratamento térmico à que as fitas seriam submetidas. As temperaturas finais para o tratamento térmico foram escolhidas de modo que se pudesse verificar o processo de crescimento de fases cristalinas desta liga, para tanto foi determinado três temperaturas finais para tratamento térmico das fitas. A Figura 4.12 mostra em qual região do termograma os tratamentos térmicos foram realizados.

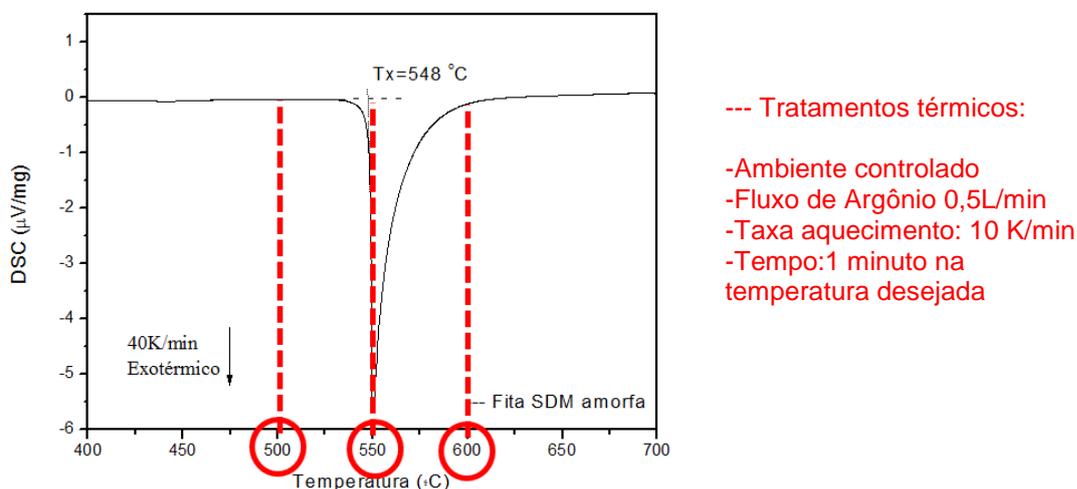


Figura 4.12 Indicação da região do termograma da fita SDM amorfa em que foram realizados os tratamentos térmicos.

Para o tratamento a 500°C, mesmo estando abaixo da temperatura de início da reação de cristalização, foi verificada a presença de picos de estrutura cristalina no padrão de DRX (Figura 4.13), provavelmente tal cristalização pode ter sido provocada pela inércia térmica do forno utilizado, sendo que o mesmo

pode ter chegado a temperaturas superiores a 500°C e de diferentes taxas de aquecimento do forno e do ensaio calorimétrico. O termograma desta amostra também é apresentado na Figura 4.13, ainda vemos a presença do pico de cristalização, porém, de menor intensidade se comparada à fita sem tratamento, a relação de energia liberada é de 0,5, assim, pode-se dizer que a fita foi cristalizada parcialmente e possui ainda 50% de estrutura amorfa.

Os picos apresentados no padrão DRX também apresentado na Figura 4.13, referem-se às seguintes estruturas: ferrita (Fe-Cr) e austenita ($\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$) como era de se esperar em uma matriz de aço inoxidável duplex. Contudo, os picos da ferrita estão melhor definidos que os da austenita. A seguir vemos as estruturas dos boretos (Fe_3B) de estrutura tetraédricas e $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ de estrutura ortorrômbica e por fim detectou-se também pequenos traços de carboneto de ferro ($\text{Fe}_{1,68}\text{C}_{0,14}$).

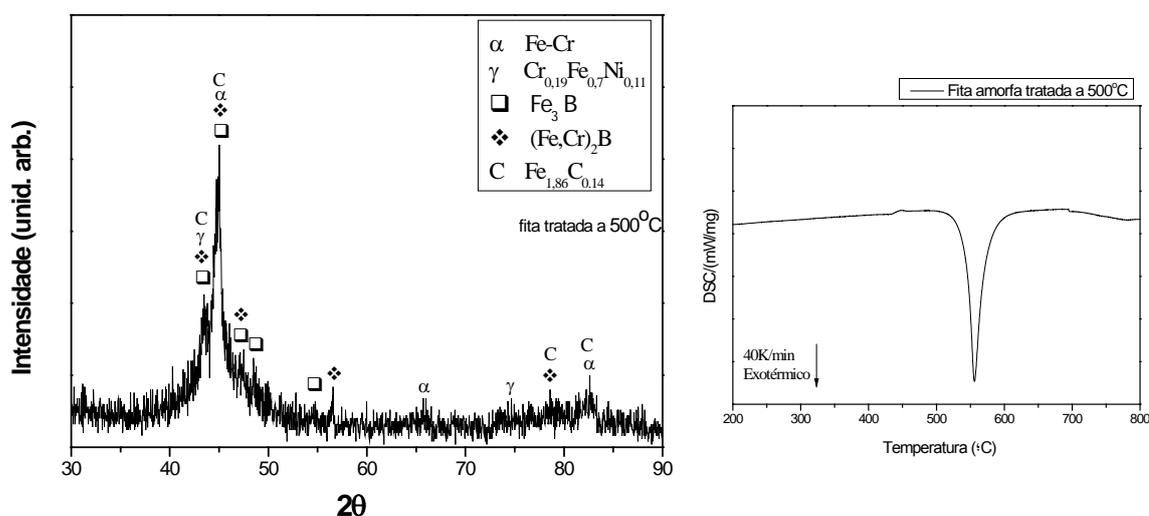


Figura 4.13 Padrão de DRX e termograma da fita SDM amorfa tratada a 500°C.

Para as fitas tratadas a 550°C, podemos observar pelo termograma apresentado na Figura 4.14 dessas amostras, que não há mais a presença do pico exotérmico da reação de cristalização, neste caso, pode-se afirmar que a fita foi totalmente cristalizada durante o processo de tratamento térmico nas condições impostas.

A Figura 4.14 também nos apresenta o padrão de DRX destas fitas, sendo que os picos cristalinos identificados nesta etapa foram os mesmo

identificados no tratamento a 500°C, contudo foi observado que os picos referentes à estrutura da austenita ($\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$), foram de baixa intensidade. Nota-se também que os picos referentes à estrutura do boreto (Fe_3B) foram bem mais intensos que o picos do boreto $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$, indicando uma predominância do boreto (Fe_3B) em relação ao $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$.

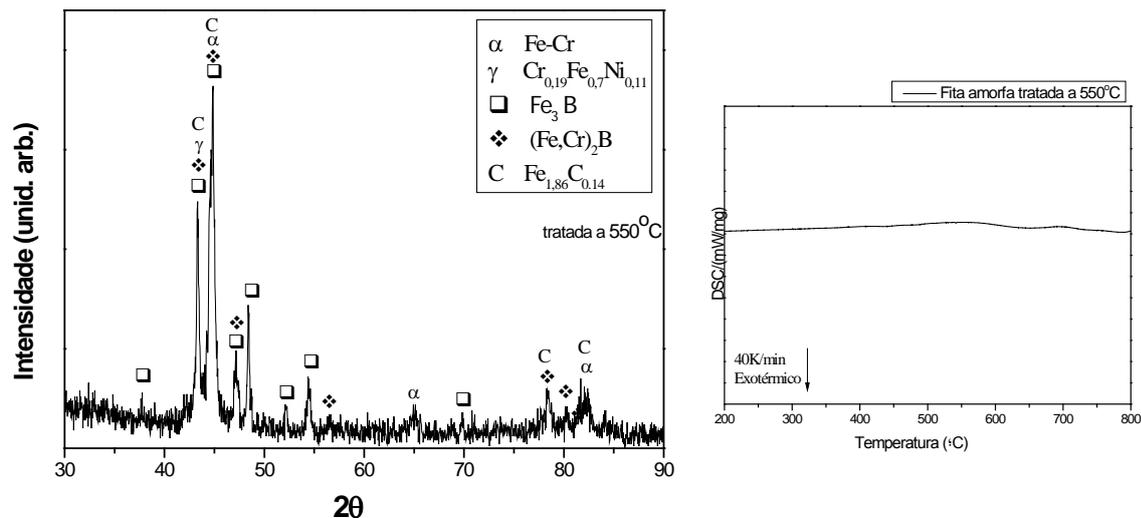


Figura 4.14 Padrão de DRX e termograma da fita SDM amorfa tratada a 550°C.

O tratamento realizado a 600°C também forneceu uma estrutura completamente cristalina para as fitas, o termograma da Figura 4.15 nos mostra ausência do pico da reação de cristalização, indicando que a fita foi totalmente cristalizada durante o processo de tratamento térmico.

As estruturas identificadas no padrão DRX (Figura 4.15) da amostra foram novamente as mesmas identificadas em todos os outros tratamentos realizados, porém, observou-se um leve aumento dos picos de cristalização das estruturas austenita ($\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$) e do boreto $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$.

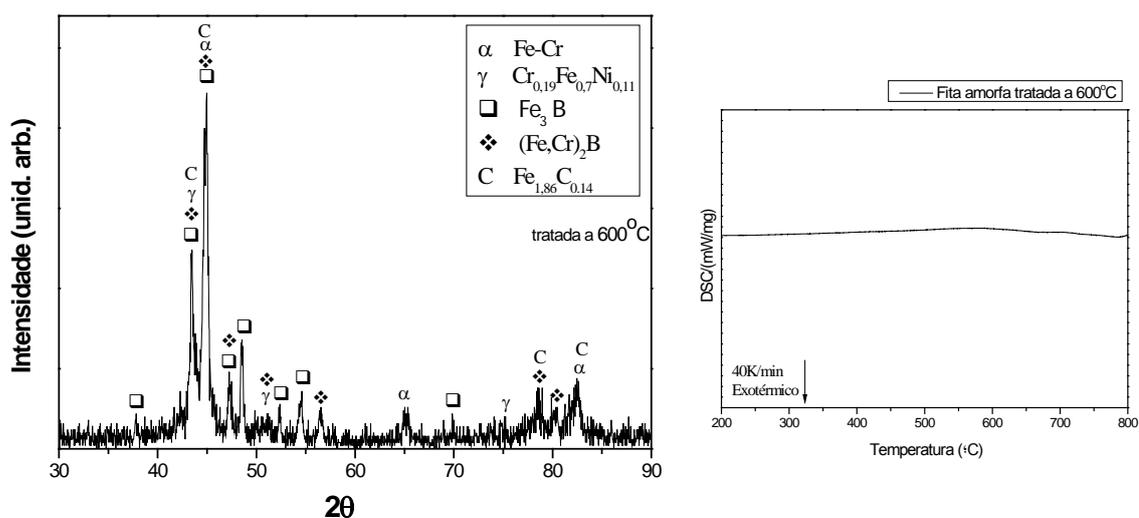


Figura 4.15 Padrão de DRX e termograma da fita SDM amorfa tratada a 600°C.

Para uma melhor visualização do processo de cristalização ocorrido e do progresso de cada fase presente, os padrões de DRX são colocados em uma mesma escala de intensidade na Figura 4.16.

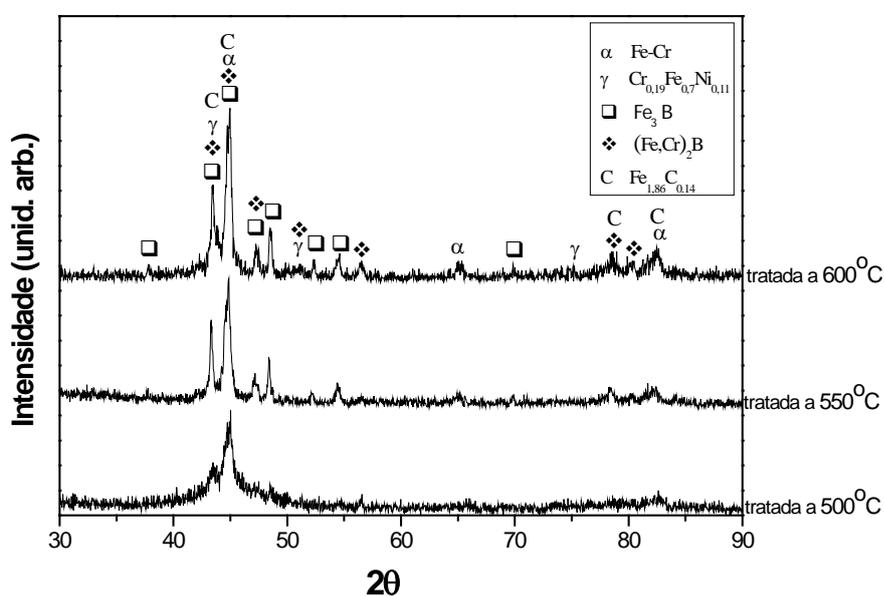
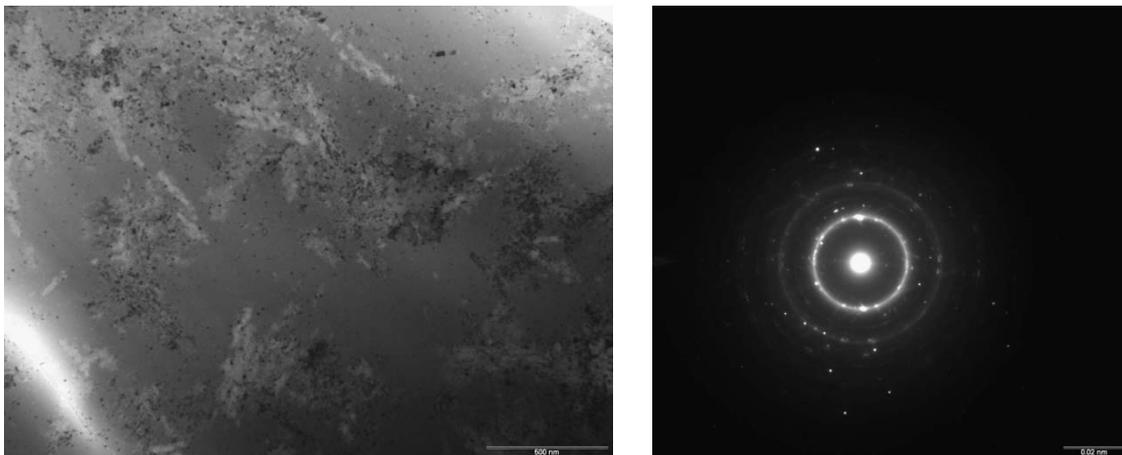


Figura 4.16 Evolução dos picos das estruturas cristalinas presentes nos padrões de DRX para as fitas SDM tratadas a 500, 550 e 600°C.

Estes resultados foram condizentes com os resultados obtidos em trabalho publicado por LIN et al. [56] em ligas de aços inoxidáveis do sistema $\text{Fe}_{79-x}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_2\text{Si}_1\text{B}_x$ com x variando de 4 a 20%, no qual também foram produzidas fitas amorfas por resfriamento rápido e posterior tratamento térmico.

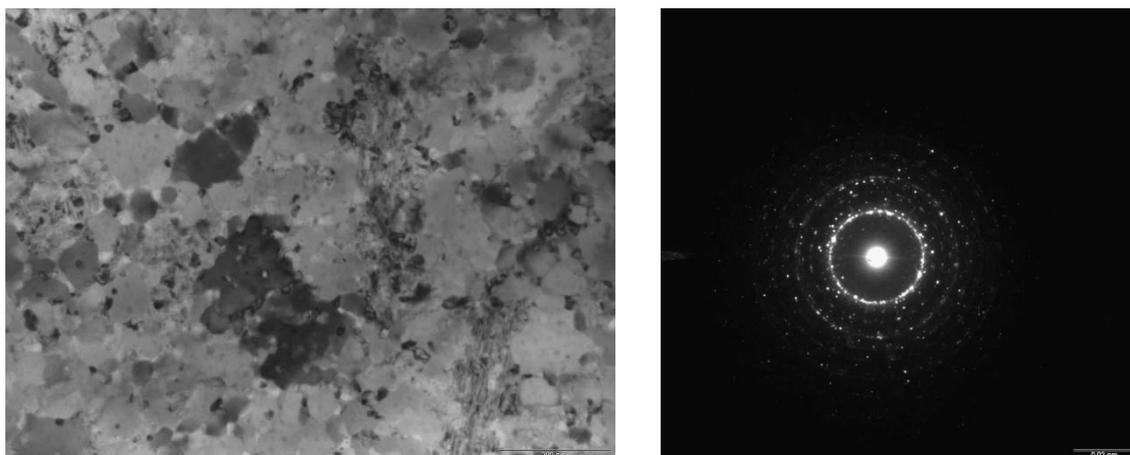
LIN et al. [56] obteve através do tratamento térmico das fitas amorfas, padrões de DRX e padrões de difração por transmissão, a estrutura ferrita- α e o boreto (Fe_3B) de estrutura tetragonal, o mesmo identificado no presente trabalho. Lin et al. [56] demonstrou por microscopia eletrônica de transmissão que esse boreto tem um crescimento independente durante a cristalização e exibe formatos irregulares devido ao impedimento dos finos grão de ferrita- α pré-cristalizados. Foi demonstrado também que a estrutura (Fe_3B) tetragonal é bastante estável e persistem na estrutura do aço até temperaturas de aproximadamente 700°C , após essa temperatura, boretos (Cr_2B) de estrutura ortorrômbica, começam a ser formados por processos de difusão dos átomos de Cr. Este processo de formação de Cr_2B a maiores temperaturas também pode ser visto no padrão de DRX da fita tratada a 600°C no presente trabalho, onde ocorreu um leve aumento dos picos de cristalização da estrutura $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$.

As fitas tratadas a 500 e 550°C foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 4.17 mostra imagens em campo claro, do aspecto predominante das amostras em cada temperatura de tratamento.



Fita SDM tratada a 500°C

Figura 4.17 – Continua*



Fita SDM tratada a 550°C

Figura 4.17 Imagens em campo claro e padrão de difração em MET para as fitas SDM tratadas a 500 e 550°C.

É possível identificar na imagem em campo claro da fita tratada a 500°C que os cristalitos estão finamente dispersos em uma matriz de estrutura amorfa, o padrão de difração da região mostram anéis contínuos e difusos representando a parte amorfa da liga e certa quantidade de spots ou pontos referentes à estrutura cristalina existente na região.

Já a imagem representativa em campo claro da fita tratada a 550°C, também na Figura 4.17, pode-se observar uma região preenchida pela presença de cristalitos mais grosseiros que anteriormente, o padrão de difração da região indica ausência de estrutura amorfa devido a descontinuidade dos anéis apresentados, sendo possível somente observar uma grande quantidade de spots referentes às estruturas cristalinas presentes na região.

4.2.2 Resistência à corrosão das fitas tratadas termicamente

As curvas de polarização das fitas tratadas a diferentes temperaturas obtidas em meio neutro com 35 g/L de NaCl são mostradas na Figura 4.18. Os principais dados obtidos das curvas estão apresentados na Tabela 4.4. Estes dados foram definidos da mesma maneira que os dados da primeira parte do trabalho, sendo obtidos o potencial de corrosão (E_{cor}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{cor}) da liga com a respectiva solução, o potencial crítico (E_{crit}) relativo ao aumento abrupto da corrente e ainda a amplitude do intervalo

($\Delta E = E_{crit} - E_{cor}$). A taxa de corrosão é calculada segundo a fórmula 2.5, descrita no item 2.7.

O potencial crítico é novamente definido como o potencial onde a densidade de corrente alcança o nível de $10 \mu A/cm^2$, pois acima desse valor a taxa de corrosão começa a ser bastante representativa na ordem de 0,1mm/ano. Lembrando que os resultados das curvas de polarização da 2ª e 3ª parte do trabalho são realizados utilizando o eletrodo de referência de cloreto de prata (Ag/AgCl) e não mais o calomelano (SCE) como foi utilizado na 1ª parte do trabalho.

Primeiramente observam-se as excelentes propriedades de resistência à corrosão da liga amorfa SDM. Nota-se que a densidade de corrente de corrosão foi de mesma ordem ($10^{-8} A/cm^2$) que a liga do sistema FeCrNiB obtida a partir de elementos puros. E a amplitude de intervalo de passivação também foi parecida com mais de 1000 mV de estabilidade do filme da camada passiva.

Observa-se que o aumento da porcentagem da estrutura cristalina forneceu um decréscimo das propriedades de resistência à corrosão.

Para a fita tratada a $500^\circ C$, observamos um decréscimo de resistência à corrosão devido à formação de 50% de estrutura cristalina, diminuindo o potencial de corrosão e aumentando a densidade de corrente de corrosão em uma ordem de grandeza, passando de $3 \times 10^{-8} A/cm^2$ da estrutura amorfa para $6 \times 10^{-7} A/cm^2$. Porém, foi observado a formação de uma camada de passivação após elevado potencial, contudo, a densidade de corrente da região de passivação estava acima da corrente crítica de $10^{-5} A/cm^2$, indicando a formação de um filme de fraca proteção ao material. Observa-se também o fenômeno de passivação secundária, porém, novamente a densidade de corrente desta região é bastante elevada.

Já para as fitas tratadas a $550^\circ C$ e $600^\circ C$, observa-se decréscimo progressivo das propriedades de corrosão, pois as duas indicaram a formação de 100% de estrutura cristalina o que provocou a diminuição do potencial de corrosão e elevou a densidade de corrente de corrosão a novamente uma

ordem de grandeza acima (10^{-6} A/cm^2) da estrutura 50% amorfa e não foi observado a presença de região de passivação, nas condições exposta.

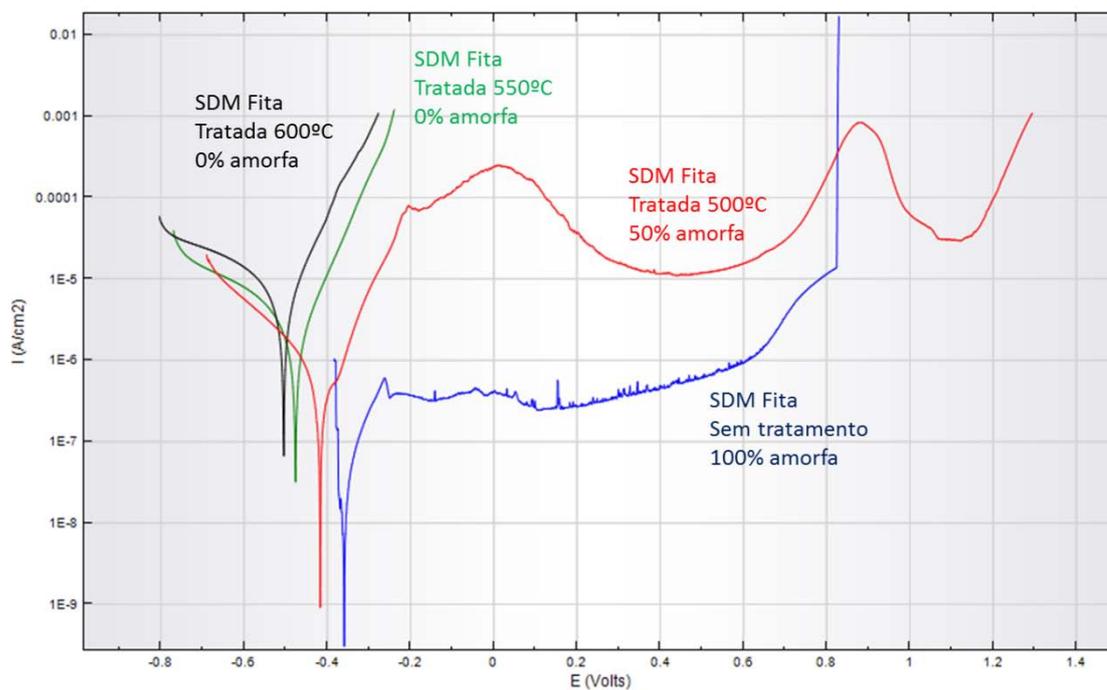


Figura 4.18 Curvas de polarização das fitas SDM tratadas termicamente. Meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: Cloreto de Prata (Ag/AgCl).

Tabela 4.4 Principais dados das curvas de polarização das fitas SDM tratadas termicamente. Meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: Cloreto de Prata (Ag/AgCl).

	E_{corr} (mV)	E_{crit} (mV)	ΔE (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
SDM Fita Amorfa	-358	785	1143	3×10^{-8}	3×10^{-4}
SDM Fita Tratada 500°C	-417	-287	130	6×10^{-7}	7×10^{-3}
SDM Fita Tratada 550°C	-477	-405	72	3×10^{-6}	3×10^{-2}
SDM Fita Tratada 600°C	-505	-467	38	6×10^{-6}	7×10^{-2}

A partir desses resultados verifica-se o comportamento das propriedades de resistência à corrosão da liga SDM em relação ao grau de cristalização da

estrutura. Nota-se que a perda de resistência à corrosão é progressiva e não abrupta e que para estruturas semi-cristalinas que apresentam os boretos bastante refinados, é possível obter elevação das propriedades de resistência ao desgaste sem uma perda repentina das propriedades de resistência à corrosão.

4.3 3ª Parte: Aplicação prática - Camadas produzidas pelo método HVOF das ligas SDM.

Nesta 3ª parte do trabalho, com a finalidade de se beneficiar das propriedades demonstradas pelas ligas SDM, optou-se pela técnica de aspersão térmica HVOF, pois se trata de uma técnica muito aplicada industrialmente, produzindo recobrimento de ótima qualidade e acabamento superficial. Devido à elevada taxa de resfriamento da técnica e da alta capacidade de amorfização da liga em estudo, o processo HVOF torna-se interessante, pois a ideia principal é a de obtenção de um recobrimento aderente e de qualidade com uma microestrutura refinada e parcialmente amorfa.

Assim analisaremos o comportamento da liga SDM em uma situação de aplicação prática, a fim de verificarmos a conveniência de utilização e beneficiamento das propriedades estudadas até o momento, tanto de corrosão analisada no presente trabalho, quanto à de resistência ao desgaste analisada em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar.

4.3.1 Pós para o processo HVOF – processo (Spray)

Após todos os ajustes e parâmetros utilizados e relatados no item materiais e métodos, item 3.3.2, para a obtenção dos pós via atomização por conformação spray, obteve-se 290 gramas deste pó com granulometria inferior a 45 μm .

Primeiramente o pó foi analisado segundo sua morfologia. A Figura 4.19 apresenta imagens de MEV dos pós obtidos nesta etapa. Pode-se observar uma morfologia típica deste processo, sendo as partículas predominantemente

esféricas. É possível também observar a presença de uma estrutura dendrítica na superfície de algumas esferas, porém algumas esferas apresentam a superfície lisa indicando a ausência de estruturas cristalinas e formação de fases amorfas. A maioria das partículas apresentou um diâmetro inferior a 45µm.

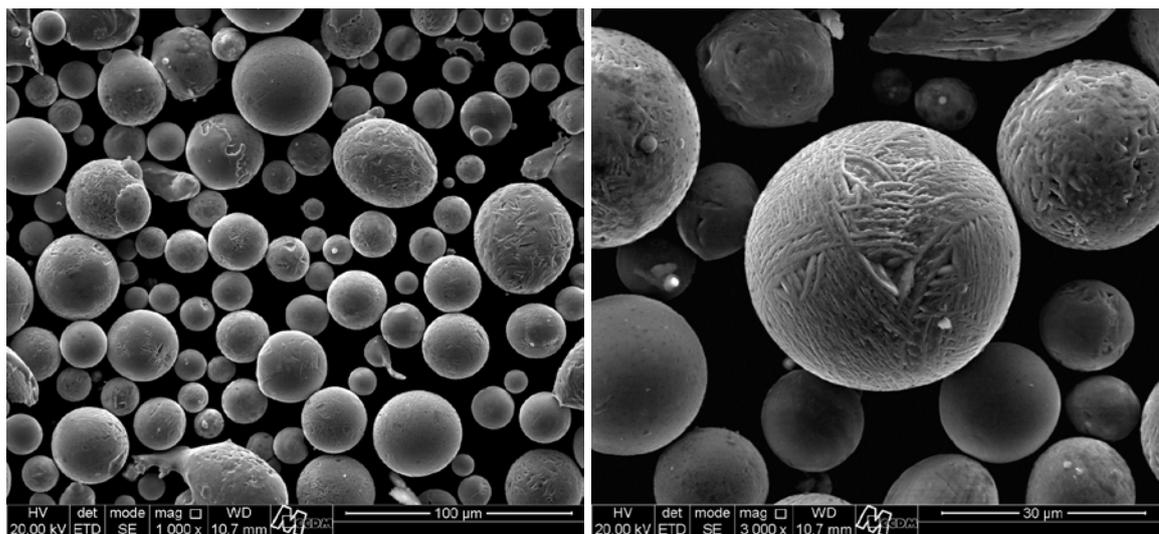


Figura 4.19 Imagem por MEV dos pós obtidos via conformação por Spray. Processo (Spray).

A análise semi-quantitativa via espectrometria de energia dispersiva (EDS), fornecida na Tabela 4.5, nos mostra que os teores dos elementos estão dentro do esperado. O boro e o carbono não são quantificados, devido à limitação da técnica para elementos de baixo peso molecular.

Tabela 4.5 Análise semi-quantitativa EDS dos pós obtidos via conformação por Spray. Processo (Spray).

	Al	Si	Cr	Mn	Ni	Mo	Fe
Pó (Spray)	0,50	0,77	22,89	2,68	7,15	1,28	balanço

Os pós obtidos também foram caracterizados pelas técnicas DSC e DRX.

O termograma apresentado na Figura 4.20, revelou um pico exotérmico de reação de cristalização de baixa intensidade, fazendo-se a relação de

energia liberada da amostra com a energia liberada pela fita amorfa de mesma composição temos uma porcentagem de apenas 5 % de fase amorfa.

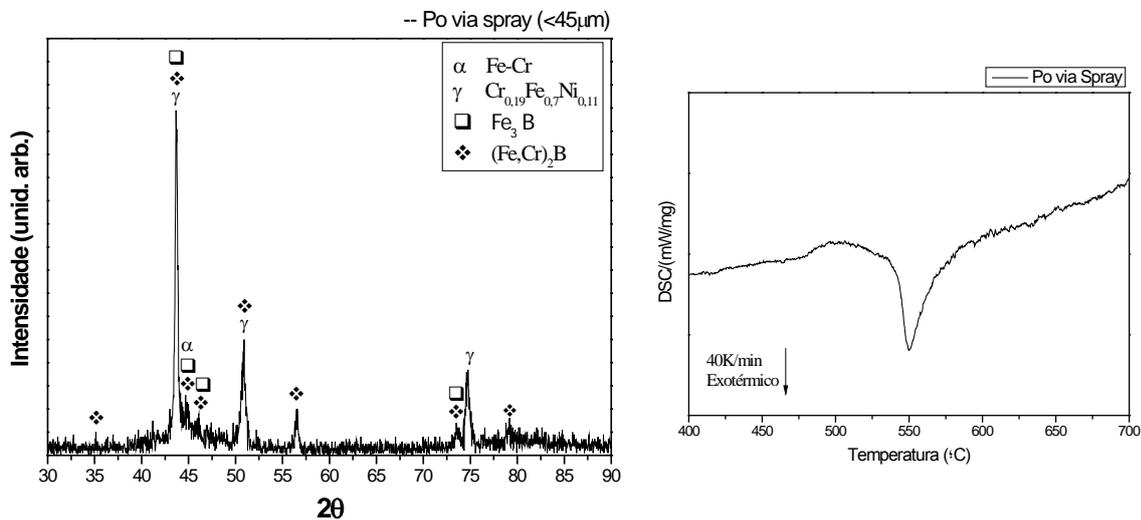


Figura 4.20 Padrão de DRX e termograma do pó obtidos via conformação por Spray. Processo (Spray).

O padrão de DRX dos pós, Figura 4.20, indicam picos de cristalização praticamente das mesmas estruturas encontradas nas fitas tratadas na segunda parte deste trabalho, as estruturas são: ferrita (Fe-Cr), austenita (Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11}), boreto (Fe₃B) de estrutura tetraédrica e boretos (Fe,Cr)₂B de estrutura ortorrômbica. Porém, as intensidades dos picos para cada estrutura presente foi bem diferente das observadas nas fitas.

Observa-se que a matriz é praticamente formada pela austenita (Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11}), sendo que o único pico encontrado para a ferrita (Fe-Cr) foi o de 44,6°, o qual se apresenta de baixa intensidade e confunde-se com os picos dos dois boretos presentes.

Nota-se também uma maior intensidade dos picos do boreto (Fe,Cr)₂B do que os picos do boreto (Fe₃B), o que indica o caso contrário das fitas tratadas. Este fato também está de acordo com o trabalho publicado por LIN et al. [56].

Segundo LIN et al. [56], as ligas de aços inoxidáveis do sistema Fe_{79-x}Cr₁₈Mo₂Si₁B_x com x próximos a 20%at, a capacidade de formação de estrutura amorfa diminuiu, assim, mesmo em ligas super-resfriadas, houve o surgimento

de picos de cristalização nos padrões de DRX, além dos picos pertencentes a matriz, que no caso foi a ferrítica, outra estrutura foi detectada pelos picos e está de acordo com a estrutura Cr_2B ortorrômbica. Observações das estruturas em microscopia de transmissão indicaram que os boretos presentes nas fitas super-resfriadas apresentavam uma rede cristalográfica hexagonal com $a=0,422$ nm, esta rede pode ser igualmente tomada como sendo uma estrutura de rede ortorrômbica de base centrada $a=0,731$ nm e $b=0,422$ nm, o qual é muito próxima à rede cristalográfica do boreto Cr_2B .

Também é destacado por LIN et al. [56], que a altas temperaturas o boreto de cromo Cr_2B é mais estável que o boreto de ferro Fe_2B (ponto de fusão do Cr_2B é de 1873°C enquanto o do Fe_2B é de 1391°C). Assim, com o aumento da temperatura, mais e mais átomos de Cr irão difundir da matriz para os boretos e devido à baixa solubilidade do Cr em boreto de ferro Fe_2B (somente de 16% at., enquanto a solubilidade de Fe em boreto de cromo Cr_2B é muito maior), os mesmo irão substituir o Fe formando Cr_2B , assim um equilíbrio coexistente entre Fe_2B e Cr_2B irá surgir.

Neste sentido haverá uma maior tendência de formação da estrutura $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ em processos de solidificação rápida, como por exemplo, conformação por spray e aspensão térmica HVOF; e maior tendência de formação de boretos de ferro (Fe_3B ou Fe_2B) em ligas de estruturas amorfas super-resfriadas tratadas termicamente a temperaturas inferiores à aproximadamente 700°C .

Em trabalho publicado por HU et al. [57], foi analisado em ligas a base de Ni de composição nominal 15,5Cr-10,8Co-2,1Mo-5,6W-3,2Al-4,6Ti-0,2Nb-0,4Hf-0,073C-0,075B (% em peso), a distribuição dos elementos na matriz e nos boretos M_2B presentes nesta liga, onde M é representado por metais de transição. Verificou-se que os boretos são ricos em Cr, W e Mo, sendo os outros elementos como, por exemplo o Ni, são totalmente deixados na matriz.

Podemos assim justificar no padrão de DRX da Figura 4.20, a elevada intensidade dos picos da estrutura austenita ($\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$) em relação a estrutura da ferrita (Fe-Cr). Onde, devido a elevada concentração de boretos $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ presentes, também podendo ser denominados de M_2B , retirou o Cr

da matriz, sendo este um elemento alfacênico. No entanto, o Ni que é um elemento gamagênico permaneceu na matriz, deslocando o equilíbrio para formação da estrutura austenítica.

4.3.2 Pós para o processo HVOF – processo (ZOZ-1)

Os pós processados nesta etapa foram os pós adquiridos no processo de atomização por conformação spray que estavam acima da granulometria adequada para o processo HVOF. Após os procedimentos e parâmetros detalhados no item materiais e métodos, item 3.3.3, obteve-se ao final deste primeiro processo de moagem, o qual denominaremos de (ZOZ-1), 250g de pó com granulometria inferior a 45 μ m.

A Figura 4.21 mostra imagens por MEV dos pós neste primeiro processo de moagem, devido às consecutivas deformações, soldagens e fragmentações das partículas observa-se um formato bem irregular provocado pelo processo. Quase a totalidade das partículas encontrava-se com granulometria inferior a 45 μ m.

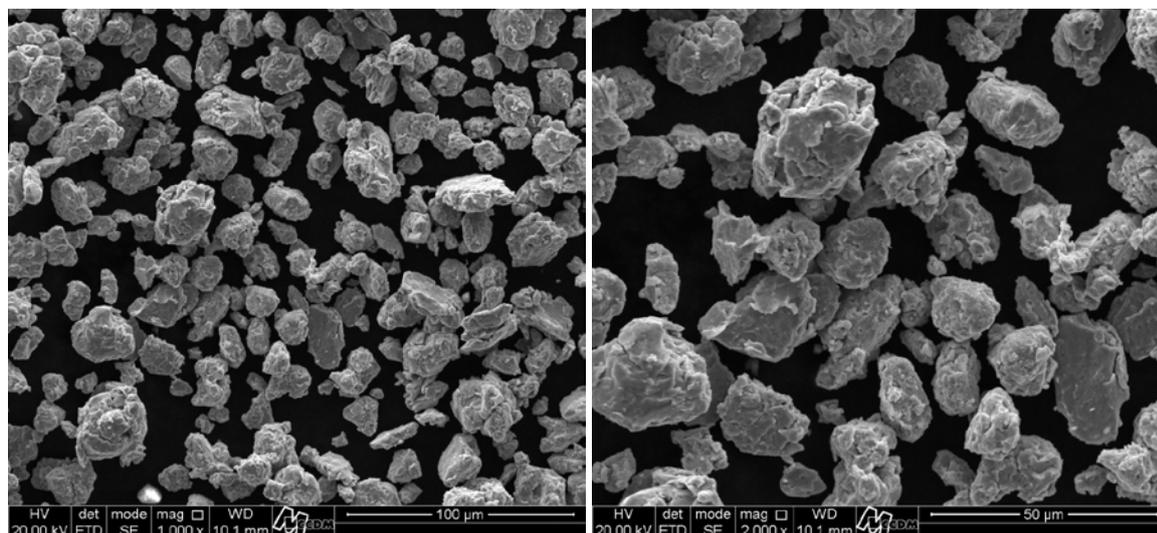


Figura 4.21 Imagem por MEV dos pós obtidos via moagem. Processo (ZOZ-1).

A análise semi-quantitativa via espectrometria de energia dispersiva (EDS), Tabela 4.6, nos mostra que os teores dos elementos estão dentro do

esperado. Novamente, os elementos boro e carbono não são quantificados, devido à limitação da técnica para elementos de baixo peso molecular.

Tabela 4.6 Análise semi-quantitativa EDS dos pós obtidos via moagem. Processo (ZOZ-1).

	Al	Si	Cr	Mn	Ni	Mo	Fe
Pó (ZOZ-1)	0,27	0,53	22,87	2,57	7,84	1,25	balanço

A Figura 4.22 mostra o padrão de DRX desta amostra, as estruturas encontradas são as mesmas encontradas nos pós obtidos via conformação por spray, porém observamos um alargamento e diminuição de intensidade da maioria dos picos que estavam anteriormente presentes (melhor demonstrado na Figura 4.23). Este efeito está de acordo com o descrito no levantamento bibliográfico, item 2.8.2, no qual o processo de moagem de alta energia (MM) desestabiliza por meio do acúmulo de defeitos estruturais a fase cristalina, assim promove a elevação de energia livre da fase cristalina a um patamar superior ao da fase amorfa, possibilitando termodinamicamente sua formação.

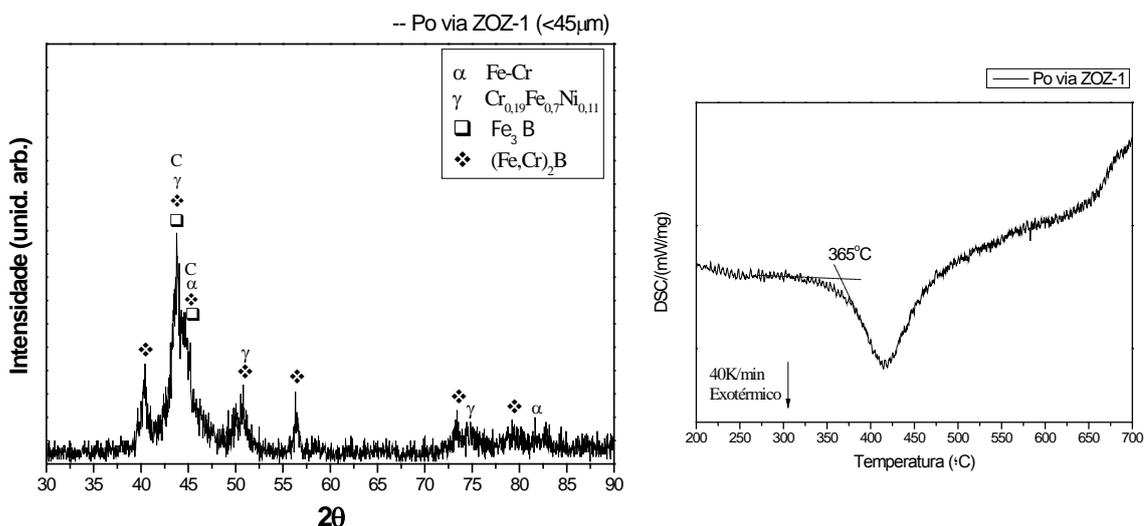


Figura 4.22 Padrão de DRX e termograma do pó obtidos via moagem. Processo (ZOZ-1).

O termograma também apresentado na Figura 4.22, confirma o fenômeno de amorfização, pois verificamos que a porcentagem de fase amorfa

encontrada através da energia liberada nesta amostra foi de aproximadamente 35%.

Outro fator bastante interessante observado no termograma foi a mudança de temperatura *onset*, ou seja, temperatura de início da reação de cristalização da liga, no qual observou-se que o pico exotérmico tem *onset* de 365°C e não mais 548°C.

Este fenômeno pode ser explicado por Suryanarayana et al. [50], no qual relata que se trata de um fenômeno bastante comum em compostos intermetálicos processados por moagem de alta energia. A diminuição da temperatura e intensidade dos picos dos termogramas de determinadas composições processadas por moagem de alta energia é atribuída ao restabelecimento da ordem de curto alcance, sendo confirmado através de resultados de estudos de espectroscopia de perda de energia de elétrons e também a inexistência desse fenômeno em pós de metais puros, já que o reordenamento químico nestes materiais não pode ocorrer.

A aparente redução da energia de ativação para o processo de cristalização pode ser explicado devido à alta densidade de defeitos pontuais como vacâncias e anti-fases geradas durante o processo de moagem, os quais auxiliam no processo difusivo e promovem o reordenamento mais facilmente.

Esse deslocamento do *onset* do pico de cristalização também foi observado nas ligas do sistema FeCrNbB estudada por Melle [18], pertencente ao grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar.

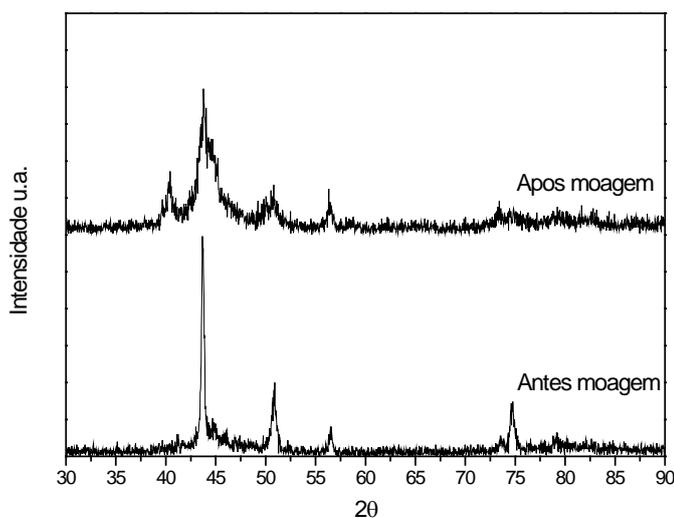


Figura 4.23 Padrão de DRX dos pós antes e após moagem por moinho tipo ZOZ.

4.3.3 Pós para o processo HVOF – processo (ZOZ-2)

Após os procedimentos e parâmetros detalhados no item materiais e métodos, item 3.3.3, obteve-se ao final do segundo processo de moagem, o qual denominaremos de (ZOZ-2), 200g de pó com granulometria entre 20 a 53 μ m.

Esta granulometria foi usada para obtenção de uma faixa granulométrica mais restrita das partículas, garantindo uma fusão e solidificação mais homogênea durante o processo de aspersão térmica HVOF, sendo que em altas dispersões granulométricas há uma elevada diferença de tempos de solidificação entre as partículas maiores e menores, sendo que as de tamanho reduzido, fundem e solidificam mais rapidamente provocando heterogeneidades no sistema de deposição da camada.

A Figura 4.24 mostra imagens de MEV obtidas dos pós no segundo processo de moagem (ZOZ-2). É possível notar o aspecto bastante irregular das partículas devido às consecutivas aglomerações e fragmentações provocadas pelo processo. Através dessas imagens ainda é possível verificar que algumas partículas menores que 20 μ m estavam presentes, mesmo após o peneiramento, porém, elas se apresentaram com menor frequência quando comparadas ao primeiro processo de moagem (ZOZ-1).

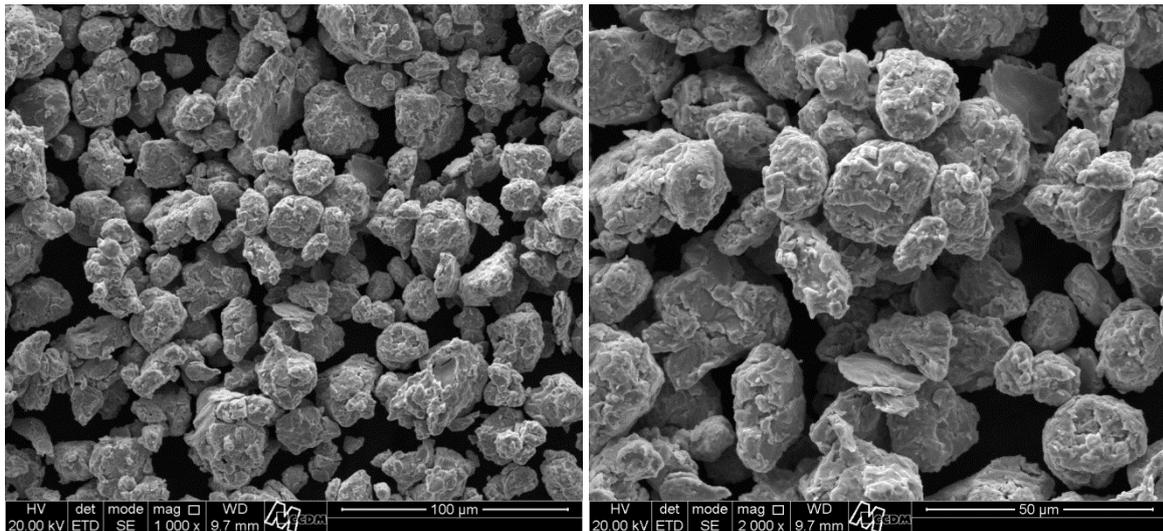


Figura 4.24 Imagem por MEV dos pós obtidos via moagem. Processo (ZOZ-2).

A análise semi-quantitativa via espectrometria de energia dispersiva, Tabela 4.7, nos mostra que os teores dos elementos estão dentro do esperado. Novamente, os elementos boro e carbono não são quantificados, devido à limitação da técnica para elementos de baixo peso molecular.

Tabela 4.7 Análise semi-quantitativa EDS dos pós obtidos via moagem. Processo (ZOZ-2).

	Al	Si	Cr	Mn	Ni	Mo	Fe
Pó (ZOZ-2)	0,35	0,77	22,83	2,09	7,34	1,31	balanço

A Figura 4.25 mostra o padrão de DRX dos pós processados nesta etapa, nota-se novamente o fenômeno de amorfização dos pós, sendo que os picos referentes as estruturas cristalinas foram bastante alargados e diminuídos, deste modo foi possível identificar com bastante dificuldade apenas os picos das estruturas: austenita ($\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$), ferrita (Fe-Cr) e boretos $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$.

Através do termograma apresentado na Figura 4.25, calculou-se a porcentagem de estrutura amorfa, sendo neste caso de aproximadamente 40%. O mesmo fenômeno apresentado no termograma da primeira moagem (ZOZ-1), também foi apresentado no termograma da segunda moagem (ZOZ-

2), onde se verifica um deslocamento da temperatura de início da reação de cristalização para aproximadamente 370°C.

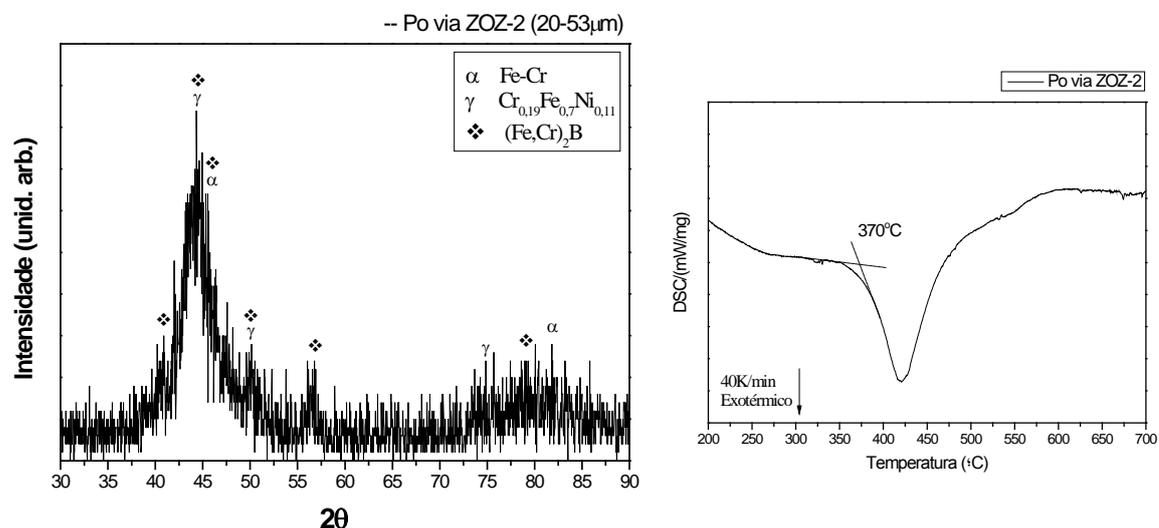


Figura 4.25 Padrão de DRX e termograma do pó obtidos via moagem. Processo (ZOZ-2).

4.3.4 Aspersão térmica HVOF – pós (Spray) e (ZOZ-1)

As placas usinadas a partir de pedaços da tubulação doada pela Petrobrás são compostas pela liga API 5LX80. A composição química (Tabela 4.8), indica que se trata de um aço baixo carbono rico em Manganês.

Tabela 4.8 Composição química do aço API 5L X80.

	Fe	C	Mn	P	S	Si	Ni2	Cr	Cu2	Mo
API 5L X80	97,5	0,065	1,64	0,01	0,004	0,212	0,25	0,098	0,017	0,131
	Ti	Al	Nb	W	Zr	As	Ca	Sb	Sn	Pb
	0,011	0,025	0,037	0,001	0,002	0,005	0,002	0,083	0,017	0,001

Sua microestrutura é formada apenas por grãos ferríticos refinados e alongados pelo processo de laminação, como mostra a Figura 4.26, com dureza de aproximadamente 20 HRC.

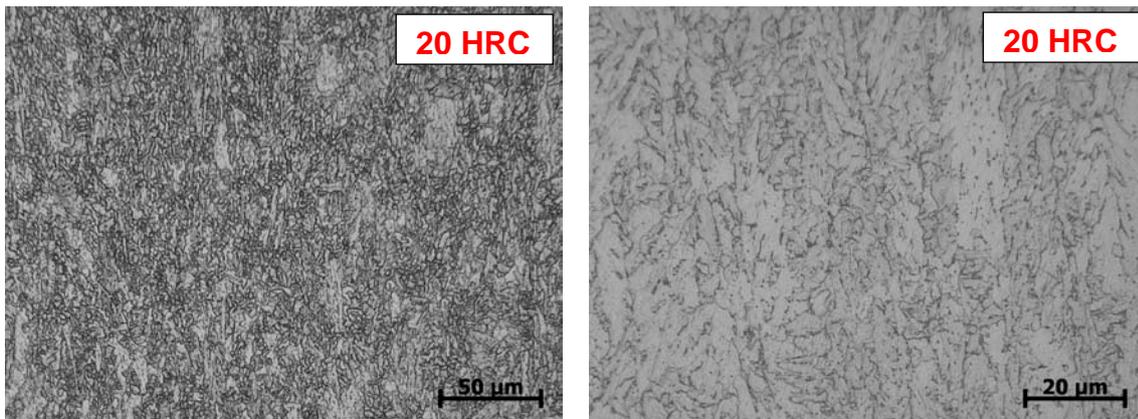


Figura 4.26 Microestrutura da tubulação Riser doada pela Petrobrás. Grão ferríticos refinados.

O acabamento superficial das placas foi o obtido diretamente da usinagem sem tratamentos adicionais.

Após a realização da primeira etapa dos recobrimentos como indicado no item materiais e métodos (item 3.3.4), obteve-se 10 placas com recobrimento por HVOF, como demonstrado na Figura 4.27. Os dois lados da placa foram recobertos, sendo que o lado com chanfro foi recoberto com o pó adquirido via conformação por spray (Spray) e o outro lado com o pó adquirido da primeira moagem de alta energia (ZOZ-1).

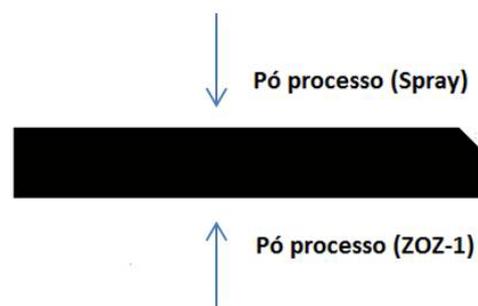


Figura 4.27 Foto das placas recobertas pelo processo de aspersão térmica HVOF e indicação das superfícies do substrato em que foram aspergidos cada pó.

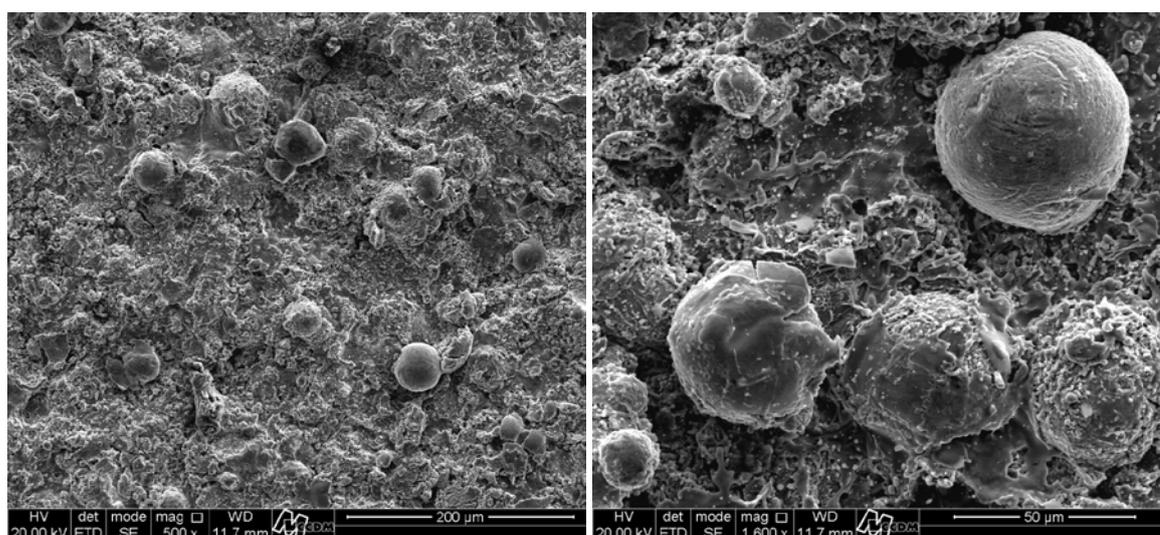
A rugosidade superficial das duas primeiras camadas HVOF foram avaliadas e os resultados estão apresentados na Tabela 4.9:

Tabela 4.9 Medidas de rugosidade das camadas HVOF a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1). Desvio padrão entre parêntesis.

	Ra (μm)	Ry (μm)	Rz (μm)	Rq (μm)
Camada HVOF(Spray)	6,7 (0,5)	53,0 (5,3)	44,6 (3)	8,5 (0,7)
Camada HVOF (ZOZ-1)	5,7 (0,3)	45,0 (1,3)	40,3 (1,7)	7,3 (0,4)

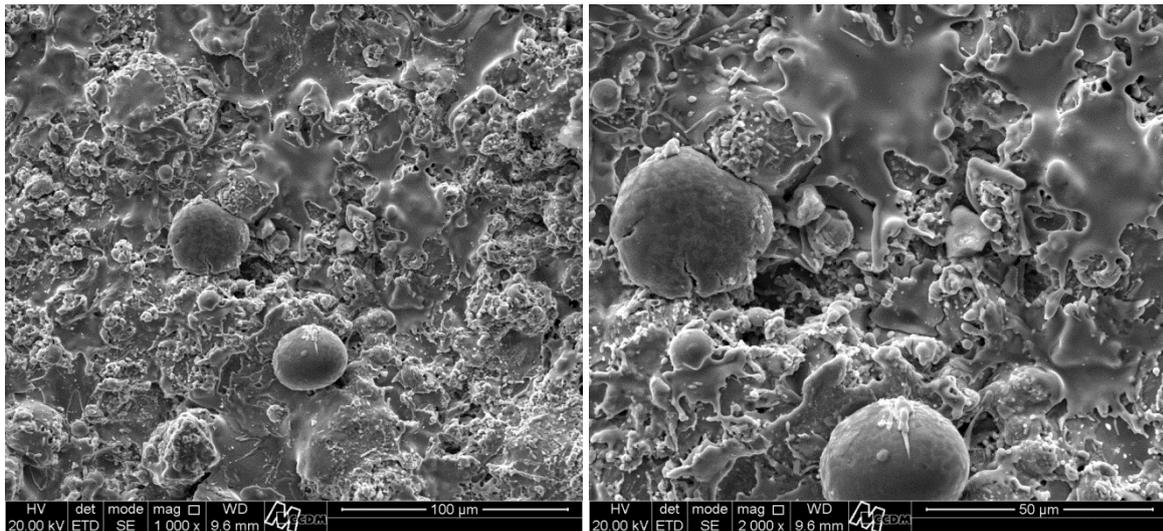
Imagens obtidas por MEV da superfície das camadas dos dois recobrimentos realizados por HVOF são mostradas na Figura 4.28, é possível verificar o aspecto final de deposição das partículas fundidas e semi-fundidas geradas durante o processo de aspersão térmica HVOF.

Nota-se uma diferença significativa entre os dois recobrimentos. No recobrimento HVOF (Spray) observa-se uma maior presença de partículas esféricas, revelando que essas partículas se solidificaram durante o voo entre a pistola e o substrato. Já o recobrimento HVOF (ZOZ-1) observa-se um grande número de partículas achatadas e espalhadas na superfície, revelando que essas partículas não se solidificaram durante o voo entre a pistola e o substrato, as partículas neste caso tiveram uma maior dificuldade em se solidificar e chegaram no substrato em um estado fundido ou semi-fundido.



Superfície do recobrimento – Camada HVOF(Spray)

Figura 4.28 – Continua*



Superfície do recobrimento – Camada HVOF(ZOZ-1)

Figura 4.28 Imagens por MEV da superfície dos recobrimentos HVOF a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1).

A seguir as camadas foram caracterizadas pelas técnicas DRX e DSC.

A Figura 4.29 mostra o padrão de DRX da camada HVOF do pó via Spray, os picos de difração indicam as mesmas estruturas presentes no pó, as quais são: ferrita (Fe-Cr) e austenita ($\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$) e os boretos (Fe_3B) de estrutura tetraédrica e $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ de estrutura ortorrômbica. Observa-se uma maior intensidade para os picos do boreto $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ de estrutura ortorrômbica.

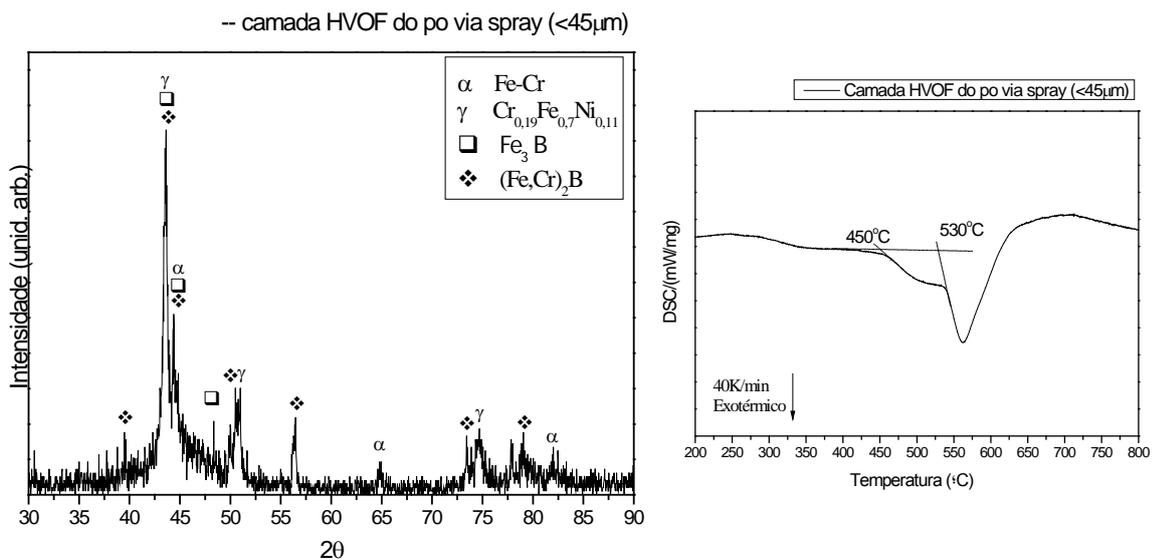


Figura 4.29 Padrão de DRX e termograma do recobrimento HVOF do pó obtido via conformação por spray - Pó (Spray).

O termograma da camada HVOF do pó via Spray também é apresentado na Figura 4.29, neste caso é observado a presença de dois picos exotérmicos combinados, este fenômeno é observado em todos os recobrimentos HVOF realizados neste trabalho e pode ser melhor visualizados nos termogramas das Figura 4.30 e Figura 4.39, os quais apresentaram uma maior intensidade dos dois picos exotérmicos devido maior porcentagem de fase amorfa presente nos mesmos.

Para todos os termogramas das camadas HVOF nota-se que além do pico exotérmico apresentado na fita amorfa, onde o *onset* da reação de cristalização da fita amorfa é bastante similar aos *onset's* referentes aos segundos picos exotérmicos apresentados nestes termogramas, há a presença de um pico exotérmico adicional em temperaturas mais baixas que aqueles, indicando que pode ter ocorrido um reordenamento da ordem de curto alcance como o ocorrido no processo de moagem de alta energia, onde um pico vai substituindo o outro progressivamente devido ao reordenamento da ordem de curto alcance como relatado por Suryanarayana [50].

Neste sentido, o resfriamento rápido pode ter provocado um ordenamento distinto da ordem de curto alcance da estrutura amorfa, gerando dois picos exotérmicos de cristalização, com energias de ativações diferentes. Este processo não foi comprovado pela literatura.

Para o cálculo da porcentagem de fase amorfa, foi considerada a energia liberada referente aos dois picos exotérmicos, resultando em uma camada HVOF com 30% de estrutura amorfa.

A Figura 4.30 apresenta o padrão de DRX da camada HVOF (ZOZ-1). Nota-se que além das estruturas da ferrita, austenita e dos boretos normalmente presentes no presente trabalho, uma quinta estrutura cristalográfica pode ser anexada, referente ao óxido de ferro e níquel ($\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$). Esta estrutura é advinda de um processo de contaminação ocorrida durante o recobrimento do substrato, pois segundo a empresa Hydro-Québec, este segundo recobrimento foi realizado logo em seguida ao primeiro, sem nenhum procedimento de limpeza ou desoxidação da superfície, assim o primeiro processo de recobrimento formou uma camada de óxido na superfície

contrária do substrato devido às elevadas temperaturas e este lado oxidado foi utilizado no segundo processo de recobrimento. Assim, este óxido pode ter sido incorporado à microestrutura da camada fornecendo os picos identificados no padrão de DRX.

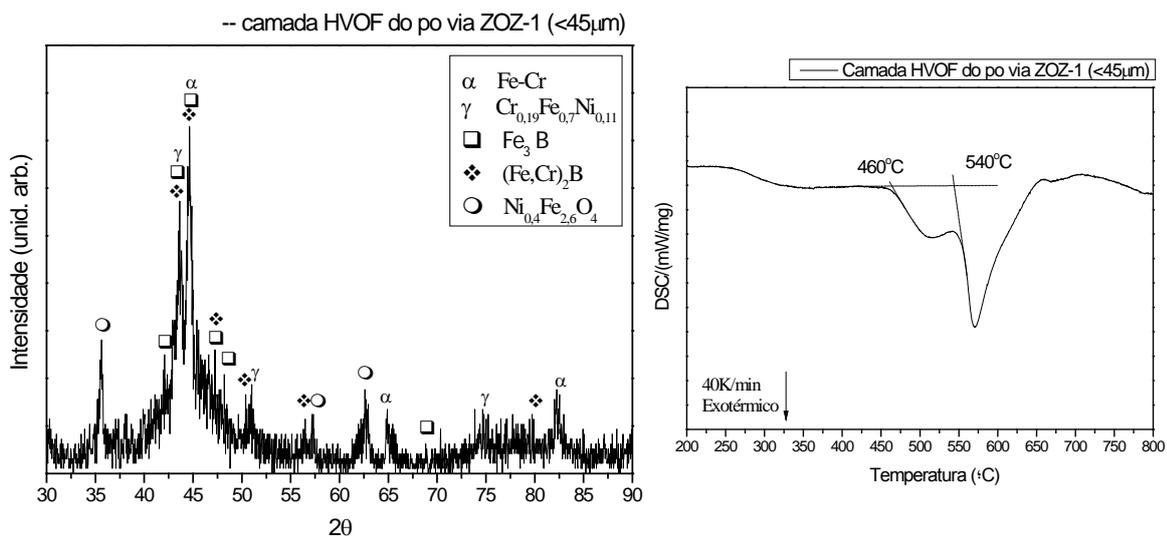


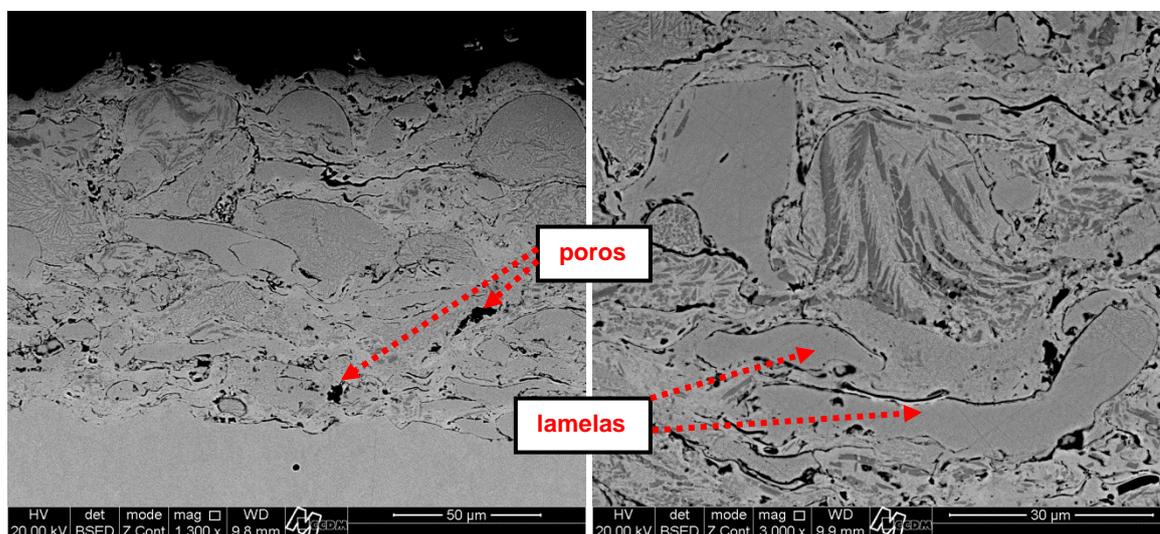
Figura 4.30 Padrão de DRX e termograma do recobrimento HVOF do pó via moagem (ZOZ-1).

Pelo termograma da camada HVOF apresentado na Figura 4.30 é possível observar com maior clareza a presença dos dois picos exotérmicos, sendo os *onset's* de 460°C e 540°C, bastante próximos ao encontrado no primeiro recobrimento. O cálculo da energia liberada pelos picos forneceu uma percentagem de 60% de fase amorfa.

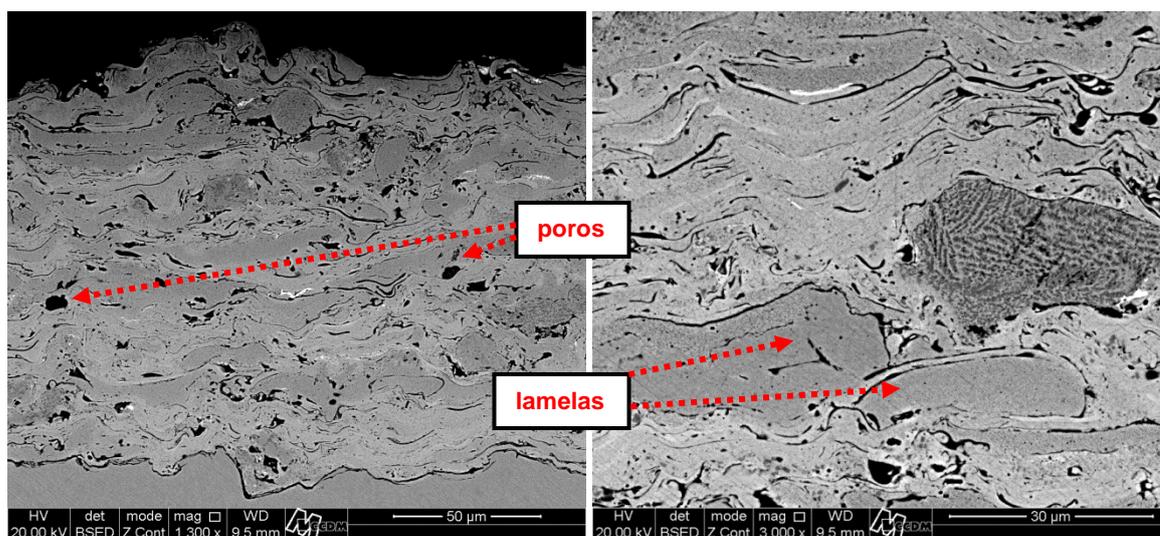
As amostras dos recobrimentos foram cortadas transversalmente, lixadas e polidas e com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, utilizando o detector de elétrons retro-espalhados, obteve-se as imagens da Figura 4.31. Nota-se uma macroestrutura lamelar formada pelo depósito sucessivo de camadas de gotículas líquidas que se achatam e solidificam e a presença de poros.

Com o auxílio de um analisador de imagens Motic Image Plus foi possível medir a espessura da camada e a percentagem de porosidade presentes nas camadas, foram realizados os procedimentos descritos no item 3.4.7. A

Tabela 4.10 são apresentados os valores da espessura e da porosidade média para cada recobrimento.



Camada HVOF – Pó (Spray)



Camada HVOF – Pó (ZOZ-1)

Figura 4.31 Imagens por MEV das camadas de recobrimento em seção transversal a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1).

Tabela 4.10 Espessura e porosidade média das camadas de recobrimento a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1). Desvio padrão entre parêntesis.

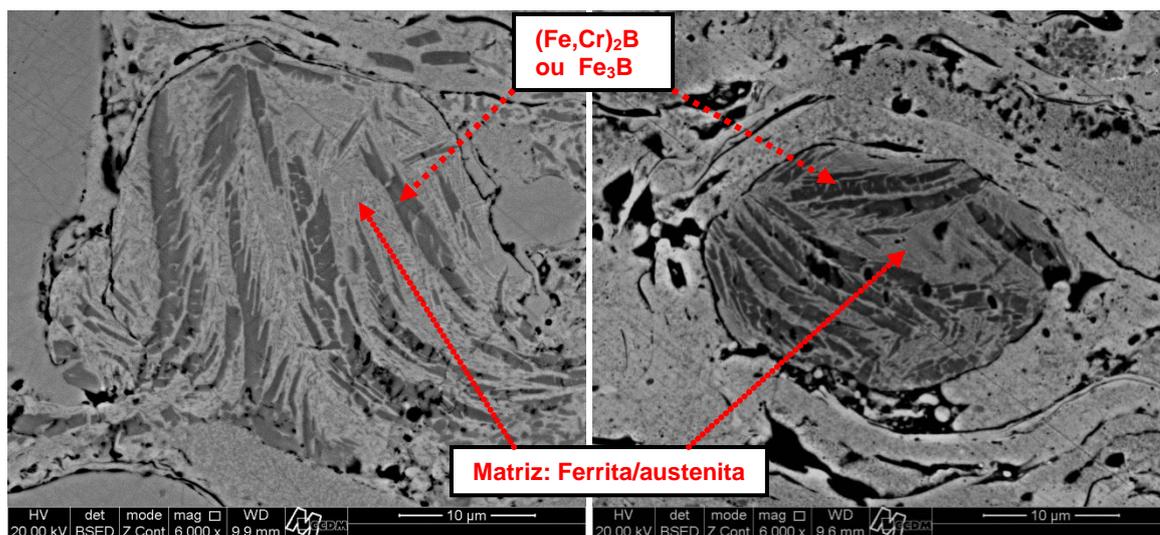
	Espessura média (µm)	Porosidade média (%)
Camada HVOF (Spray)	112 (9)	2,9 (0,6)
Camada HVOF (ZOZ-1)	135 (10)	3,7 (0,5)

A Figura 4.32 mostra com maior detalhe a microestrutura apresentada pelos dois recobrimentos. A imagem obtida por MEV em detector de elétrons retro-espalhados nos mostra a formação de uma microestrutura mais escura e facetada em forma de ripas, sendo que a camada do pó (Spray) apresenta uma quantidade bem maior dessas ripas que o recobrimento do pó (ZOZ-1), devido principalmente a maior quantidade de fase cristalina presente na camada HVOF (Spray).

Com o auxílio da técnica de DRX, podemos afirmar que essas microestruturas na forma de ripas tratam-se das microestruturas dos boretos, principalmente pelo aspecto facetado típico de estruturas de elevada dureza, pertencentes ao boreto (Fe_3B) de estrutura tetraédrica ou ao boreto $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ de estrutura ortorrômbica.

Esses boretos estão imersos em uma matriz eutética de ferrita e austenita, lembrando também que uma boa parte da matriz refere-se às regiões de estrutura amorfa.

A Tabela 4.11 mostra resultados representativos para todos os recobrimentos de micro-análises realizadas numa região geral, nos boretos e na matriz próxima aos boretos. Nota-se que não há diferença significativa entre as micro-análises da região geral e da matriz. Porém, os boretos apresentam elevada concentração de Cr e baixa concentração de Ni. Lembrando novamente que o boro não é detectado por essa técnica.



Camada SDM por HVOF (Pó-Spray)

Camada SDM por HVOF (Pó-ZOZ-1)

Figura 4.32 Imagem por MEV das microestruturas dos recobrimentos a partir dos pós (Spray) e (ZOZ-1).

Tabela 4.11 Análise semi-quantitativa EDS em diferentes regiões da camada de recobrimento.

	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Geral	1,86	0,73	21,02	2,18	65,82	6,90	1,50
Matriz	-	0,62	20,69	2,43	67,77	6,84	1,64
Boreto	0,06	0,35	33,33	2,25	59,30	3,41	1,30

Realizou-se a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) somente no segundo recobrimento do pó advindo do primeiro processo de moagem (ZOZ-1), pois trata-se da amostra com maior porcentagem de fase amorfa sendo possível a melhor observação e distinção entre os cristalitos presentes.

A Figura 4.33 mostra imagem em campo claro de um cristalito isolado na amostra, envolvido por uma matriz amorfa. O padrão de difração do cristalito está anexo à imagem. Trata-se de um cristalito bastante presente na amostra, facilmente identificado devido ao aspecto típico de franjas na estrutura, indicando a presença de falhas de empilhamento.

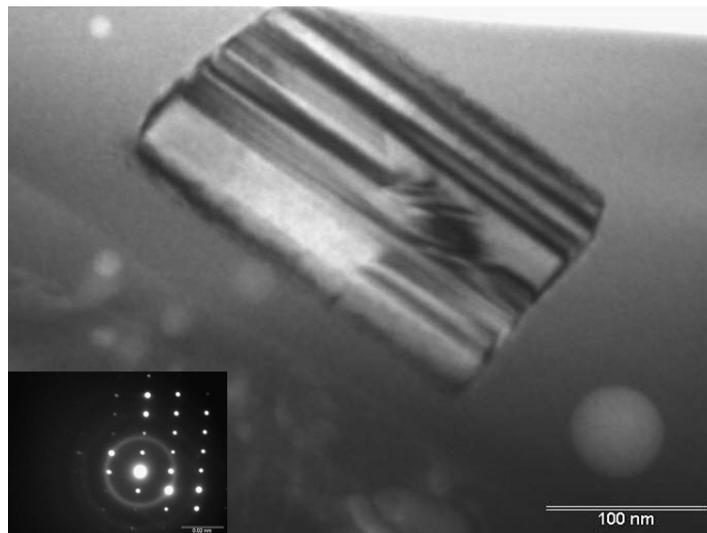


Figura 4.33 Imagens em campo claro e padrão de difração do cristalito para a camada HVOF do pó obtido via moagem (ZOZ-1).

Este aspecto é típico em estruturas de boretos M_2B [57,58]. E segundo Lin et al. [56] o empilhamento atômico encontrado no Cr_2B consiste de quatro seções: A,B,C,D alinhados ao longo do eixo a, como mostrado na Figura 4.34. Enquanto que para o Fe_2B pode ser visto como um arranjo das mesmas seções A e C (apenas um pequeno ajuste dos átomos de boro é necessário). Neste sentido a estrutura do Fe_2B pode ser visto como uma falha de empilhamento da estrutura Cr_2B e pode ser deduzido que a estrutura Fe_2B pode coexistir na estrutura do Cr_2B na forma de falhas de empilhamento como finas fatias entre os planos (100) do Cr_2B , no sentido de redução da energia interfacial.

A Tabela 4.12 mostra a análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) realizada em MET da superfície do cristalito e na matriz próxima ao cristalito. Vemos com maior clareza a concentração de Cr na estrutura do cristalito, sendo de concentração próxima à do Fe, reforçando ainda mais a identificação de que o cristalito analisado pertencente à estrutura do boreto $(Fe,Cr)_2B$. Verificamos também a ausência do Ni nesta estrutura.

Tabela 4.12 Análise semi-quantitativa EDS realizada em MET da superfície do cristalito visto na Figura 4.33e na matriz ao seu redor.

Região	Si	Cr	Ni	Fe
Cristalito	1,94	42,01	0,00	56,04
Matriz	1,01	17,39	11,23	70,35

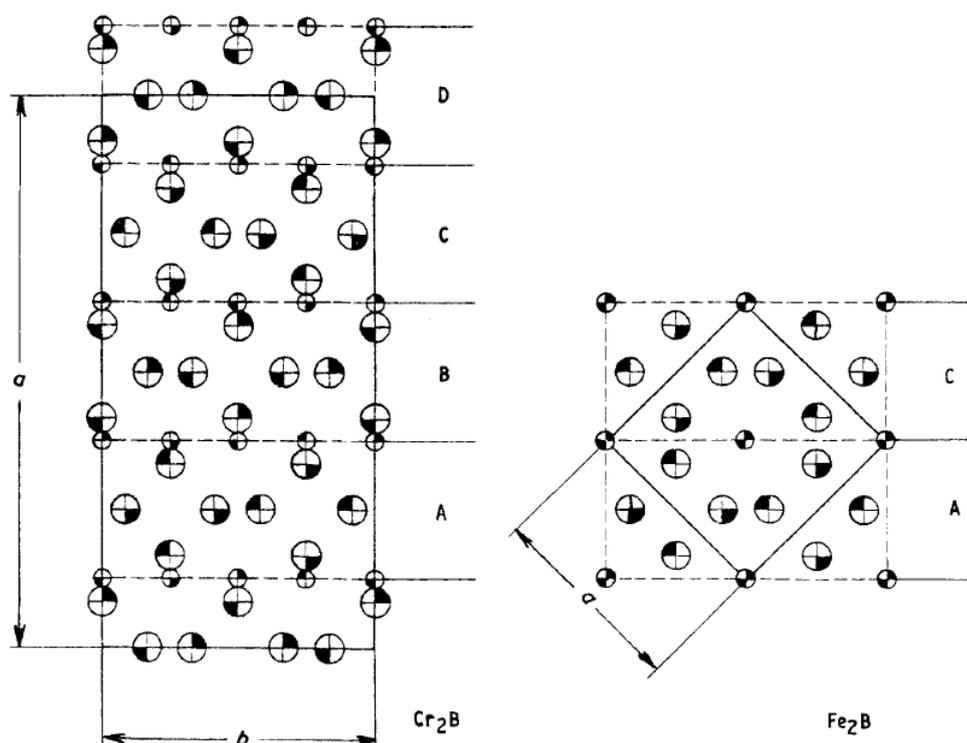


Figura 4.34 Esquema do empilhamento atômico da estrutura Cr_2B e Fe_2B [56].

4.3.5 Ajuste do processo de aspersão térmica HVOF

As principais diferenças observadas nestas duas primeiras camadas foram analisadas, e um novo procedimento foi adotado para a terceira camada.

Primeiramente a camada HVOF obtida do pó conformado via spray demonstrou uma maior porcentagem de fases cristalinas, constatou-se a este efeito o fato de que a diferença de dispersão granulométrica dos pós utilizados como material de alimentação da aspersão térmica foi significativa. Verificou-se com o auxílio da análise de distribuição granulométrica das partículas presentes nos pós, realizado pela empresa Hydro-Québec, Figura 4.35, que os

dois possuíam praticamente a mesma granulometria média, no entanto, para o pó advindo da conformação por spray, uma maior quantidade de pós de diâmetros entre 1 a 10 μm foram constatados. Este fato sugere uma maior heterogeneidade do processo de deposição, pois partículas de menor diâmetro se fundem e se solidificam mais rapidamente, assim estas partículas provavelmente se solidificaram mais rápido, acarretando uma maior porcentagem de estrutura cristalina no depósito.

Provavelmente, essa diferença também é consequência do processo de moagem de alta energia, nos quais as partículas sofrem uma grande quantidade de processos de aglomeração e soldagem, isto faz com que haja uma quantidade bastante reduzida de partículas de baixa granulometria nestas amostras.

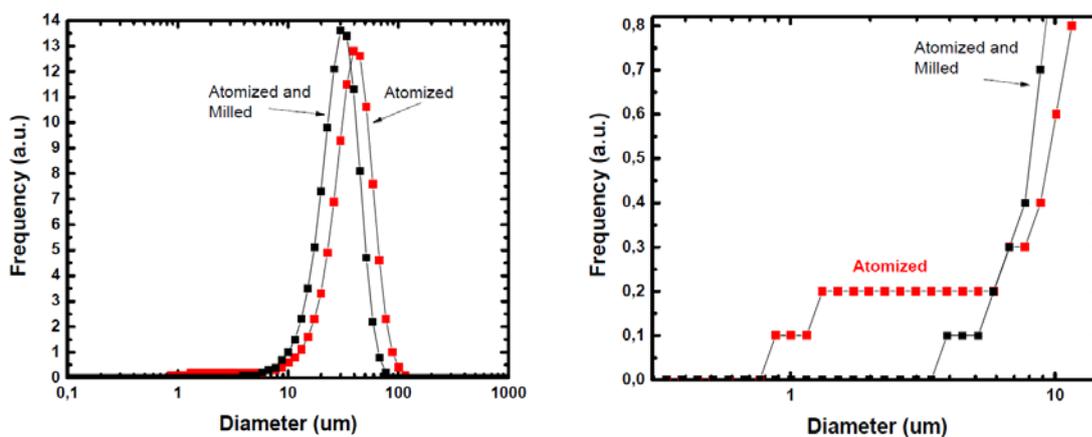


Figura 4.35 Análise de distribuição granulométrica das partículas dos pós (Spray) e (ZOZ-1). Análise realizada pela empresa Hydro-Québec.

Uma segunda diferença significativa observada foi na adesão da camada obtida a partir dos pós via moagem (ZOZ-1). Esta camada apresentou baixa adesão, observada pelo descolamento da camada do substrato nos processos de corte, lixamento e polimento. A Figura 4.36 mostra imagens obtidas por MEV da interface camada-substrato.

Observa-se uma camada de óxido nesta interface. A presença desta camada de óxido foi designada ao fato de que esta superfície da placa utilizada como substrato, foi a segunda superfície recoberta no processo HVOF, logo após o recobrimento da superfície contrária, sem ser realizado nenhum

processo de limpeza e desoxidação. Assim, formou-se uma camada de óxido devido ao aquecimento provocado do primeiro processo. Parte desse óxido ficou presa na interface e parte foi incorporada à camada, como pode ser identificado também no padrão de DRX para essa camada, Figura 4.30.

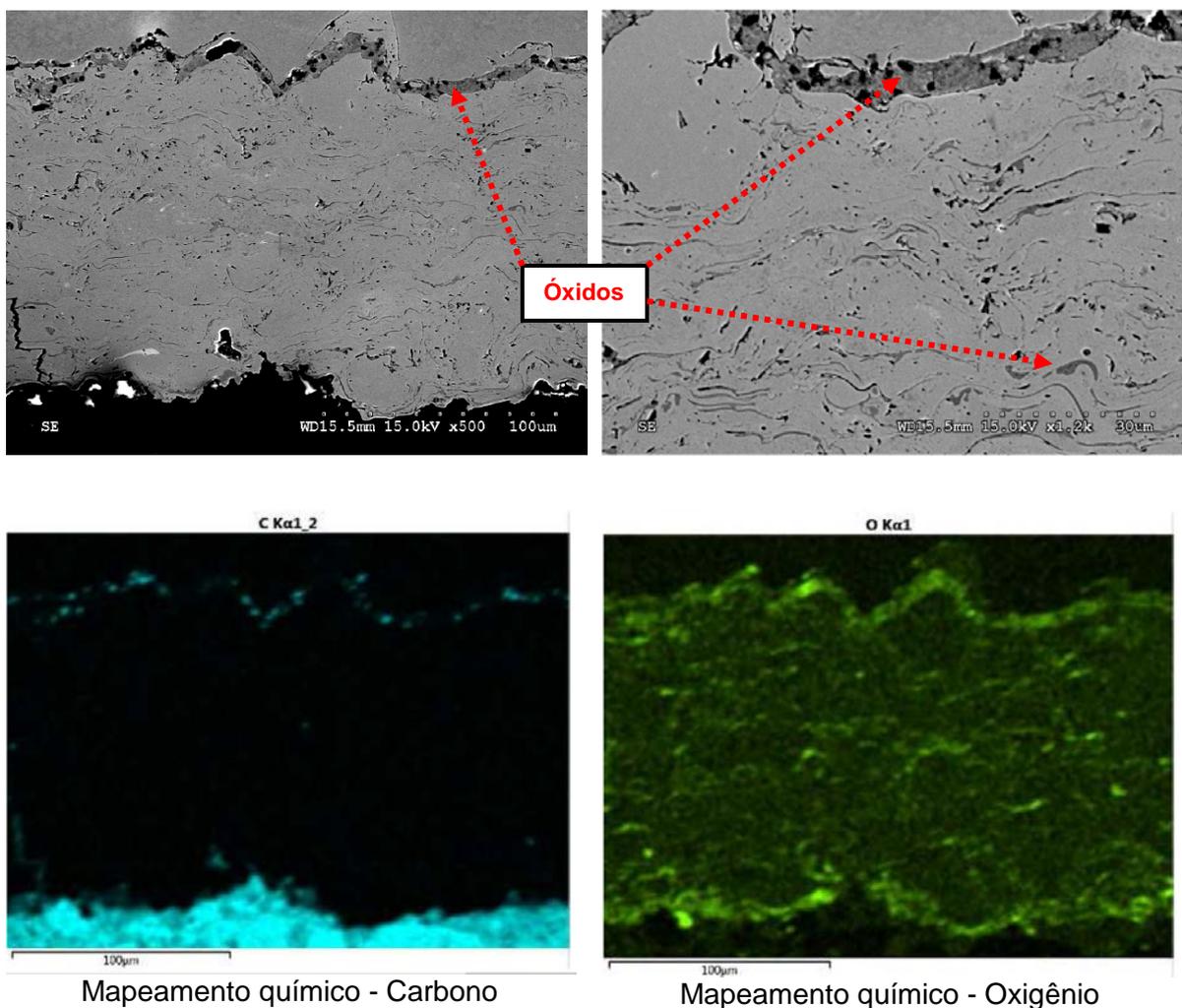


Figura 4.36 Imagens por MEV do mapeamento dos elementos Carbono e Oxigênio na interface (camada HVOF e substrato), indicando a presença de óxidos nesta interface e no recobrimento.

Devido aos fatos presenciados foi definida uma terceira deposição, seguindo os mesmos parâmetros utilizados no pó (ZOZ-1), contudo, os pós peneirados deveriam estar numa granulometria ajustada entre 20 a 53 µm e apenas um dos lados do substrato sofreriam o processo de aspersão térmica HVOF.

4.3.6 Aspersão térmica HVOF – pó (ZOZ-2)

Após a realização da segunda etapa dos processos de recobrimento, descritos no item 3.3.4, obteve-se 6 placas com somente um dos lados recoberto, Figura 4.37.

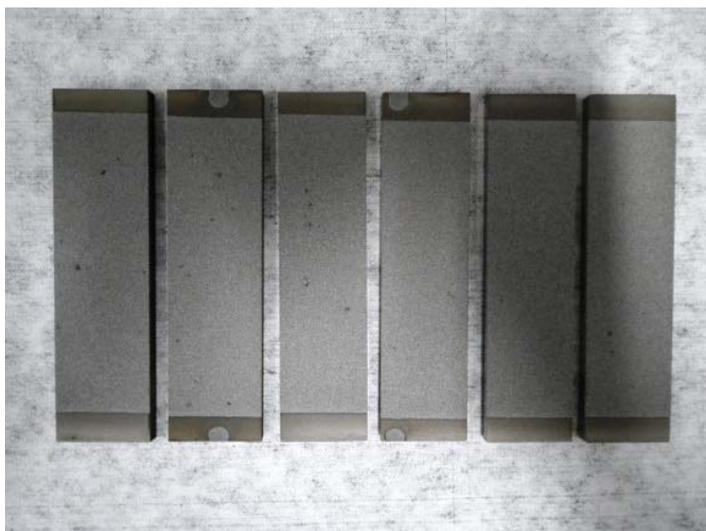


Figura 4.37 Imagem das placas recobertas por aspersão térmica HVOF a partir dos pós via moagem (ZOZ-2).

O resultado da análise de rugosidade superficial da camada está contido na Tabela 4.13. As rugosidades das outras camadas também foram acrescentadas a título de comparação.

Tabela 4.13 Medidas de rugosidade de todos os recobrimentos HVOF realizados. Desvio padrão entre parêntesis.

	Ra (μm)	Ry (μm)	Rz (μm)	Rq (μm)
Camada HVOF(ZOZ-2)	6,7 (0,3)	51,8 (5,5)	44,6 (0,5)	8,6 (0,3)
Camada HVOF(Spray)	6,7 (0,5)	53,0 (5,3)	44,6 (3)	8,5 (0,7)
Camada HVOF(ZOZ-1)	5,7 (0,3)	45,0 (1,3)	40,3 (1,7)	7,3 (0,4)

Imagens feitas por MEV deste terceiro recobrimento, camada HVOF (ZOZ-2) são mostradas na Figura 4.38. Nota-se novamente a presença de um

maior número de partículas achatadas e espalhadas sobre a superfície, revelando que a maioria das partículas não se solidificaram durante o voo entre a pistola e o substrato, assim as partículas chegaram ao substrato em um estado fundido ou semi-fundido.

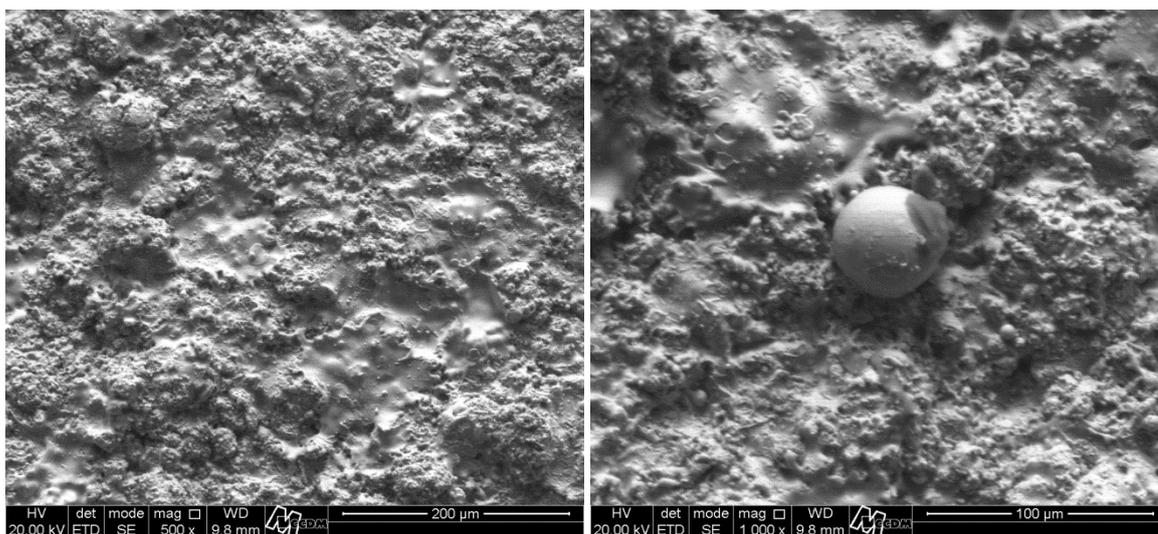


Figura 4.38 Imagens por MEV da superfície do recobrimento HVOF a partir do pó (ZOZ-2).

Foi realizado o mesmo processo de caracterização utilizado nas outras camadas, para esta terceira camada. O padrão de DRX, mostrado na Figura 4.39, apresenta as mesmas estruturas presentes nas camadas anteriores. Assim, estão presentes as estruturas ferrítica (Fe-Cr) e austenítica ($\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$) e as estruturas dos boretos ($(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ de estrutura ortorrômbica e (Fe_3B) de estrutura tetraédrica, sendo que novamente os picos referentes à estrutura dos boretos $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ apresentam maior intensidade que os picos referentes a estrutura do boreto (Fe_3B) . Não foi detectado o óxido de níquel e ferro nesta camada, como foi detectado na camada do pó advindo da primeira moagem (ZOZ-1).

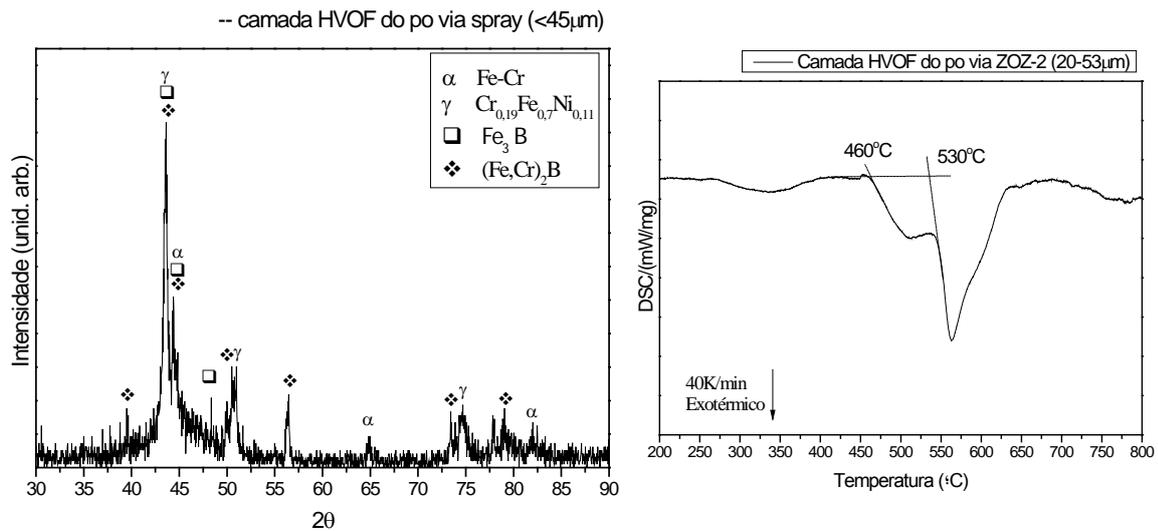


Figura 4.39 Padrão de DRX e termograma do recobrimento HVOF do pó obtido via moagem (ZOZ-2).

Novamente, como o ocorrido para as outras camadas HVOF, observamos dois picos exotérmicos no termograma desta terceira camada, Figura 4.39. Os *onset's* dos picos são muito similares aos vistos nas camadas anteriores, sendo aproximadamente de 460 e 530°C. O cálculo da porcentagem de fase amorfa utilizando a energia liberada pelos dois picos foi de aproximadamente de 40%.

Figura 4.40 mostra imagens obtidas por MEV em detector de elétrons retro-espalhados do corte transversal da camada obtida pelo processo (ZOZ-2).

Observa-se novamente as características típicas de camadas produzidas por aspersão térmica, com macroestrutura lamelar, presença de poros e certa quantidade de óxidos inclusos. A microestrutura é novamente formada pelos boretos, representados pelas estruturas escuras e facetadas na forma de ripas e matriz parcialmente cristalina formada pelo eutético ferrita/austenita.

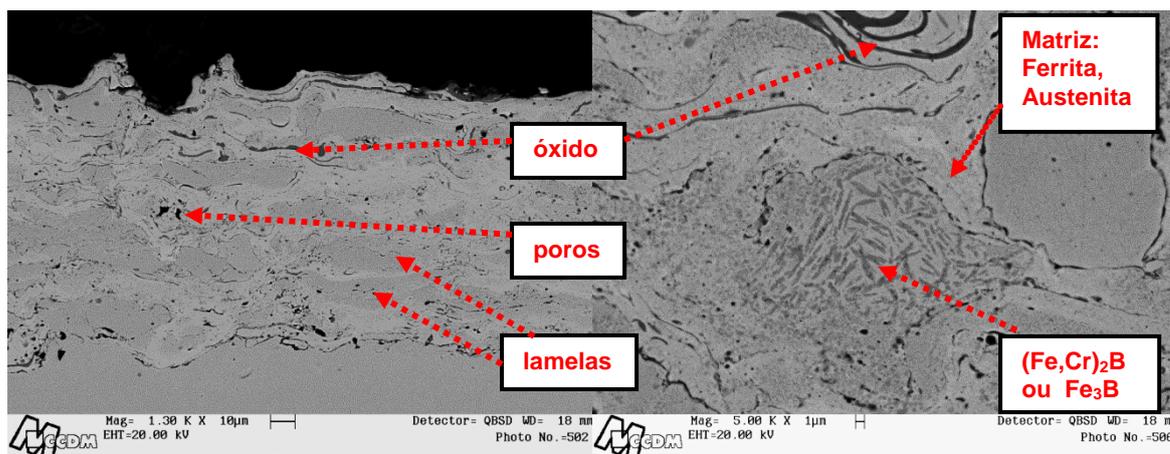


Figura 4.40 Imagem por MEV da macro e microestrutura do recobrimento obtido a partir do pó (ZOZ-2).

Com auxílio novamente do analisador de imagens mediou-se a espessura média e porosidade média (Tabela 4.14). Nota-se uma porosidade bastante reduzida para esta camada possivelmente devido a maior homogeneidade granulométrica do material de alimentação do processo de aspersão térmica. Os dados das outras camadas foram adicionados para comparação.

Tabela 4.14 Espessura e porosidade média de todas as camadas de recobrimento realizados. Desvio padrão entre parêntesis.

	Espessura média (μm)	Porosidade média (%)
Camada HVOF (ZOZ-2)	103 (8)	0,51 (0,12)
Camada HVOF (Spray)	112 (9)	2,9 (0,6)
Camada HVOF (ZOZ-1)	135 (10)	3,7 (0,5)

4.3.7 Resistência ao desgaste abrasivo dos recobrimentos HVOF

Os recobrimentos HVOF, a liga comercial SAF 2205, a liga API 5L X80 e um aço de referência AISI H13, foram submetidos ao mesmo ensaio de desgaste abrasivo de roda de borracha e areia seca, seguindo os procedimentos referenciados na norma ASTM G65-04 [25]. Nesta norma é indicado o procedimento C (100 rotações) para camadas finas, porém, devido à

alta resistência abrasiva das camadas, utilizou-se 2000 rotações da roda de borracha como indicado no procedimento B para obtenção de resultados mais representativos.

Os resultados da análise de desgaste abrasivo para todas as amostras são mostrados na Figura 4.41, juntamente com as respectivas durezas de cada amostra. Também foi adicionado ao gráfico o desvio padrão médio obtido após cinco ensaios de desgaste abrasivo em cada amostra. Pode-se observar um baixo desvio padrão médio para todas as amostras, isto só foi possível após controle total e persistente ajuste dos parâmetros de ensaio, pois notou-se que pequenas variações de um dos parâmetros, como por exemplo, um grão de areia de maior granulometria que ficasse presa na saída do bocal, mudaria o fluxo de saída de areia seca e isto já interferiria nos resultados.

Devido à sensibilidade do ensaio, o mesmo é utilizado como meio comparativo entre os materiais analisados em relação à resistência ao desgaste abrasivo nas condições expostas, e não como valores absolutos de resistência, assim, não foram utilizados valores de referência existentes na literatura de outros materiais, apenas como referência foi utilizado o aço ferramenta AISI H13, o qual foi ensaiado nas mesmas condições que os demais.

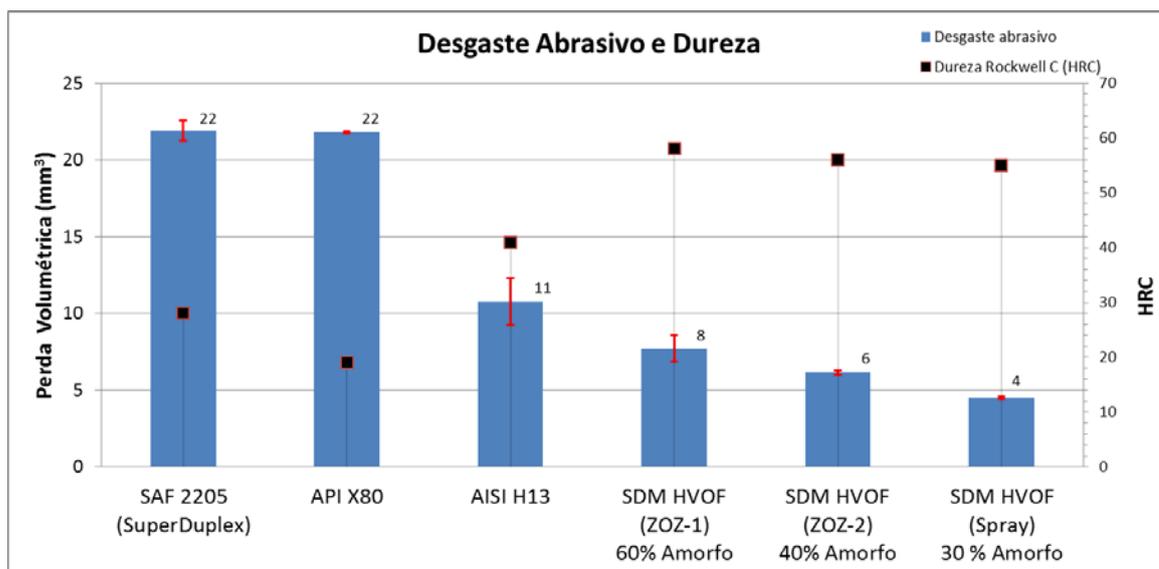


Figura 4.41 Resultado do ensaio de desgaste abrasivo e de dureza dos recobrimentos e das ligas SAF2205, API 5L X80 e AISI H13.

Analisando os dados, constatamos o aumento significativo de dureza e de resistência ao desgaste abrasivo da liga superduplex modificada pela adição de boro e pelos processos realizados. Em média cerca de quatro vezes mais resistente. Esta mesma proporção vale se comparado ao material utilizado nas tubulações Risers fornecidas pela Petrobrás.

Dentre os recobrimentos a camada que apresentou melhor resistência foi a camada com menor porcentagem de estrutura amorfa, ou seja, maior porcentagem de estrutura cristalina, na qual a formação de uma maior quantidade de boretos garantiu um melhor desempenho em frente aos mecanismos de desgaste abrasivo.

Contudo, mesmo a formação de menor quantidade de boretos nos recobrimentos de maior porcentagem de fase amorfa, já foi condição suficiente para garantir uma resistência ao desgaste abrasivo bastante elevada para essas ligas, pois os boretos se apresentam de forma bastante refinada em todas as microestruturas analisadas.

4.3.8 Resistência à corrosão dos recobrimentos HVOF

As curvas de polarização para todos os recobrimentos HVOF são mostradas na Figura 4.42, juntamente com as curvas da fita amorfa SDM, da

liga comercial SAF2205 e do aço API 5L X80. Todas as curvas foram obtidas em meio neutro com 35g/L de NaCl, como descrito no item materiais e métodos, item 3.4.11, o acabamento superficial de todas as amostras foi o mesmo, com polimento de pasta de diamante de 1 μ m. Os principais dados obtidos das curvas estão listados na Tabela 4.15.

Os dados foram novamente definidos como na 1^a e 2^a parte do trabalho, sendo obtidos o potencial de corrosão (E_{cor}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{cor}) da liga com a respectiva solução, o potencial crítico (E_{crit}) relativo ao aumento abrupto da corrente e ainda a amplitude do intervalo ($\Delta E = E_{crit} - E_{cor}$). A taxa de corrosão é calculada segundo a fórmula 2.5, descrita no item 2.7. O potencial crítico (E_{crit}) é novamente definido como o potencial onde a densidade de corrente alcança o nível de 10 $\mu A/cm^2$, pois acima desse valor a taxa de corrosão começa a ser bastante representativa na ordem de 0,1mm/ano. Lembrando novamente que o eletrodo de referencia é o cloreto de prata (Ag/AgCl).

Primeiramente observa-se o comportamento progressivo e não abrupto de perda da resistência à corrosão com a diminuição da porcentagem de fase amorfa, sendo este comportamento igualmente comprovado na 2^a parte do presente trabalho.

Um resultado bastante expressivo pode ser visto no recobrimento HVOF do processo (ZOZ-1), o qual obteve a maior porcentagem de fase amorfa (60%) dentre todos os outros processos realizados no presente trabalho, (excluindo, é claro, a própria fita amorfa), onde observou-se um potencial de corrosão muito similar à fita amorfa e a liga comercial SAF 2205, e uma densidade de corrente de corrosão também muito próxima às obtidas pela liga comercial SAF 2205. Demonstrando a forte influência do fator da porcentagem de fase amorfa destas ligas quanto à resistência à corrosão, pois mesmo contendo boretos em sua estrutura, as mesmas podem chegar a valores de taxas de corrosão muito próximas às estruturas totalmente cristalinas de aço inoxidável duplex, porém, com um grande ponto a seu favor, elas são muito mais resistentes ao desgaste se comparadas aos aços inoxidáveis comerciais.

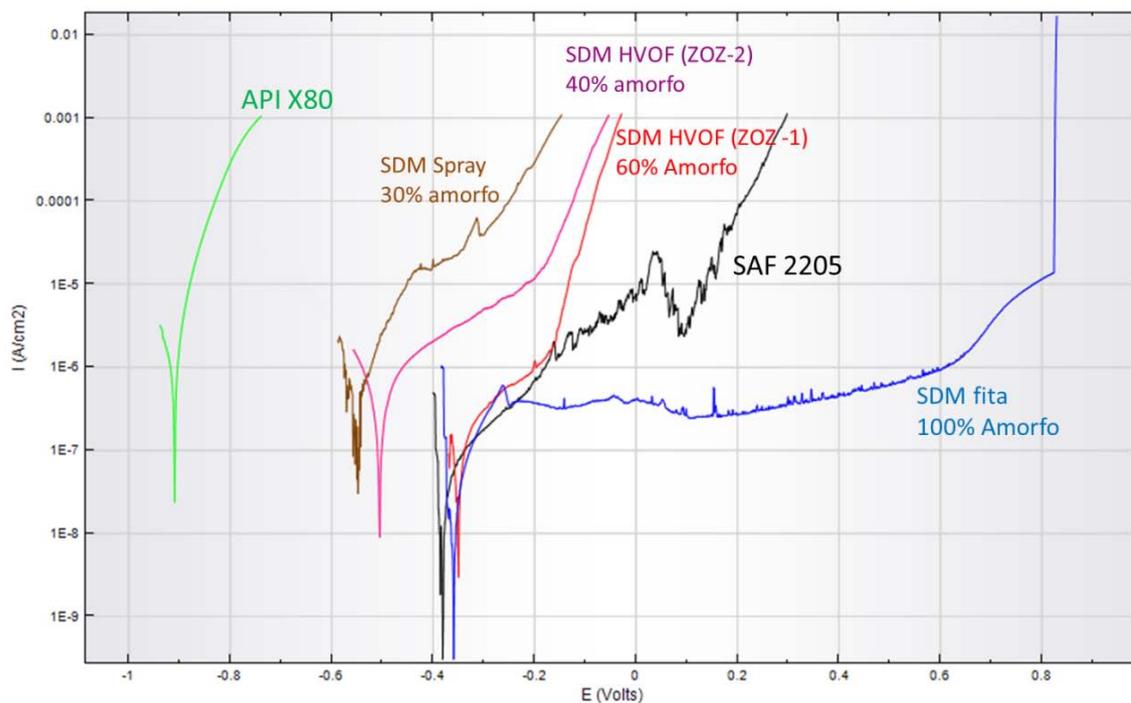


Figura 4.42 Curvas de polarização dos recobrimentos de SDM e das ligas SAF 2205 e API 5L X80. Meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: Cloreto de Prata (Ag/AgCl).

Tabela 4.15 Principais dados das curvas de polarização dos recobrimentos de SDM e das ligas SAF 2205 e API 5L X80. Meio neutro com 35g/L de NaCl, eletrodo de referência: Cloreto de Prata (Ag/AgCl).

	E_{corr} (mV)	E_{crit} (mV)	ΔE (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
SDM fita	-358	785	1143	3×10^{-8}	3×10^{-4}
SAF 2205	-380	7	387	5×10^{-8}	6×10^{-4}
SDM HVOF (ZOZ-1) 60% amorfo	-350	-133	217	1×10^{-7}	1×10^{-3}
SDM HVOF (ZOZ-2) 40% amorfo	-505	-219	286	8×10^{-7}	1×10^{-2}
SDM HVOF (Spray) 30% amorfo	-637	-540	97	2×10^{-6}	2×10^{-2}
API X80	-910	-880	30	3×10^{-6}	3×10^{-2}

Outro resultado que pode ser obtido das presentes curvas é referente às camadas SDM HVOF (ZOZ-1 e ZOZ-2), onde verifica-se que a camada SDM HVOF (ZOZ-2) possui um nível de porosidade bastante inferior, sendo de 0,5% contra 3,7% e mesmo assim possui propriedades de resistência à corrosão inferior, destacando, deste modo, o fator porcentagem amorfa sobre o fator porosidade média da camada.

Nota-se que mesmo obtendo uma porcentagem de fase amorfa de 60% para o recobrimento SDM HVOF (ZOZ-1), não foi possível verificar a formação de camada passivante, como o observado na fita 50% amorfa referente à 2ª parte do trabalho, item 4.2.2. Isto pode ter ocorrido devido ao fato de que, verificou-se a tendência, durante as caracterizações das ligas, de uma maior formação de boreto Fe_3B advindo do processo de aquecimento das fitas amorfas e uma maior tendência de formação do boreto $(Fe,Cr)_2B$ advindo do resfriamento das ligas fundidas. Desta maneira, uma maior porcentagem de Cr está presente na matriz das fitas tratadas do que nos recobrimentos, sendo que o elemento Cr tem grande influência de estabilização de um filme protetor passivante. Isto pode de certa forma, justificar a presença de uma região passiva na fita tratada com 50% de fase amorfa, mesmo que o filme formado seja de baixa capacidade protetiva. Contudo observa-se também que mesmo para a liga comercial SAF 2205, não foi possível a formação de um filme passivante estável, devido ao meio bastante agressivo da solução.

E por último verifica-se a grande diferença das propriedades de resistência à corrosão da liga API 5L X80 com potencial de corrosão bastante inferior e taxas de corrosão similares às ligas SDM totalmente cristalinas que foram consideradas como sendo as amostras de SDM com as piores condições de resistência à corrosão deste trabalho.

Uma última análise foi realizada, em todas as amostras dos recobrimentos HVOF, para observação do processo de corrosão na superfície desses materiais. Para tanto as ligas permaneceram em solução neutra com 35g/L de NaCl, durante 4 horas a um potencial de -100mV. A Figura 4.43 mostra a condição inicial e final representativa de todas as amostras. Observa-se que a corrosão foi seletiva e localizada, concentrou-se em regiões onde era

possível verificar certa aglomeração de boretos, provavelmente, regiões que apresentavam fases cristalinas. As regiões que permaneceram brancas, sem ataques e sem modificações aparentes, provavelmente, tratam-se de regiões de fases amorfas.

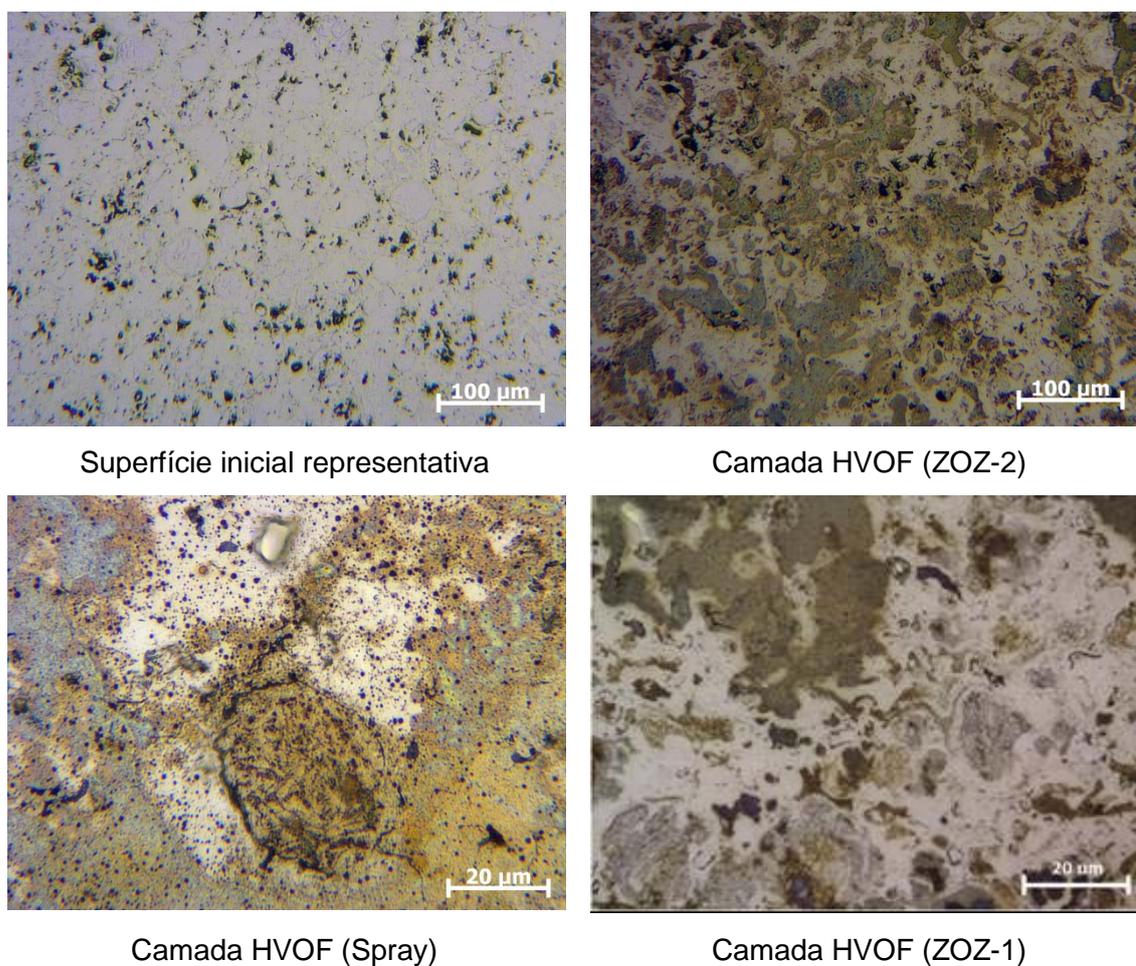


Figura 4.43 Imagens por microscopia ótica das condições iniciais e finais dos recobrimentos HVOF após rigoroso ensaio potencioestático.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

- Os estudos preliminares mostraram que ligas amorfas a base de ferro aliadas a elementos passivantes como o cromo possuem excelentes propriedades de resistência à corrosão. A formação de um filme passivo bastante estável foi observada, mesmo a condições elevadas de agressividade do meio (35g/L de NaCl e adições de H₂SO₄ até pH=1,0) e potenciais na ordem de 1 V acima do potencial de corrosão não foram suficientes para provocar sua dissolução.
- Ligas amorfas sem a presença do Cr apesar de possuírem grande homogeneidade estrutural não apresentaram bons resultados, indicando a dependência de elementos formadores da camada passiva para garantir sua estabilidade eletroquímica.
- Ligas amorfas (SDM) elaboradas a partir de ligas comerciais apresentaram propriedades de resistência à corrosão, similares às ligas amorfas (Fe₅₃Cr₂₂Ni_{5,6}B₁₉) elaboradas a partir de elementos de alta pureza, demonstrando a grande estabilidade do sistema mesmo na presença de impurezas.
- A perda das propriedades de resistência à corrosão, frente ao grau de cristalização, é contínuo nas ligas (SDM). Não se verificou queda abrupta de propriedades, fortalecendo ainda mais a idéia de um equilíbrio otimizado e atrativo entre as resistências de desgaste e corrosão.
- As ligas SDM demonstraram grande capacidade de amorfização em processos de aspersão térmica HVOF, chegando a apresentar 60% de fase amorfa, em específico esta camada 60% amorfa, apresentou níveis

de taxas de corrosão muito próxima à liga comercial SAF 2205, contudo, com a grande diferença de apresentar uma microestrutura formada por precipitados nanocristalinos de boreto os quais apresentaram perdas volumétricas bastante reduzidas, cerca de três vezes menores que a liga SAF 2205.

- O fator porcentagem de fase amorfa se sobressaiu ao fator porosidade, pois mesmo possuindo uma porosidade reduzida de 0,5% na camada HVOF (ZOZ-2), a mesma apresentou piores propriedades de resistência à corrosão em relação à camada HVOF (ZOZ-1) com 3,7% de porosidade, sendo que a porcentagem de fase amorfa é de 60 % desta para 40% daquela.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de mais processos de aspersão térmica HVOF da liga SDM com mais variações de faixas granulométricas e maior controle das mesmas, verificando porosidades e principalmente porcentagem de fases amorfas;
- Aumentar espessura da camada e verificar efeito na corrosão;
- Estudo da interface entre a camada HVOF e o substrato, variando as condições iniciais de acabamento superficial dos substratos e buscando o aumento de adesão das mesmas, realizações de ensaios de dobramento e de adesão das camadas;
- Estudo mais detalhado da cristalização vs corrosão das ligas SDM, com maior controle de temperatura de tratamento e completa identificação das fases por microscopia eletrônica de transmissão;
- Realização de ensaios que verifiquem a resistência a outros tipos de desgaste, como exemplo, desgaste a fricção em equipamento *pin-on-disk* e ensaios que melhor simulem as condições de uso das ligas nos equipamentos e instalações das indústrias petroquímicas, por exemplo.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] KAWAZOE, Y. et al. Phase diagrams and physical properties of nonequilibrium alloys, 1997.
- [2] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. Bulk Metallic Glasses. Florida: Taylor & Francis (Publishers), 2010.
- [3] AFONSO, C. R. M. **Conformação por spray de ligas amorfificáveis a base de ferro com característica de magnetos moles. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2004.
- [4] GERMAN, R. M. Powder Metallurgy Science. **Metal Powder Industries Federation**, n. 2a, 1994.
- [5] KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFORINI, C. Processing of glass former alloys by spray forming.. **Mat.-wiss.u.Werkstofftech**, v. 41, 2010.
- [6] CACERES, J. A. S. **Modelagem matemática da etapa de deposição do processo de conformação por spray para a liga Fe-6%Si. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 1998.
- [7]. METCO, S. High Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) solutions. **Sulzer**, 2013. Disponível em:
<http://www.sulzermetco.com/en/portaldata/13/Resources//documents2/Brochures/HVOFSolutions_EN4.pdf>.
- [8] INOUE, A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. **Progress in Materials Science**, v. 43, p. 365, 1998.
- [9] KIMINAMI, C. S. et al. Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M=Mo, Nb).
- [10] GOTTSCHAL, R. J. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 29A, p. 1777-1778, 1998.
- [11] BONAVIDA, L. F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe66B30Nb4. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2008.
- [12] LU, Z. P. L. C. T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. **Acta Mater**, v. 50, p. 3501-3512, 2002.
- [13] INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, p. 279-306, 2000.
- [14] MIGUEL, S. Análise sistemática dos processos de desgastes. Classificação dos fenômenos de desgaste.. **Meturgia e Materiais**, v. 53, n. 470, p. 619-622, 1997.
- [15] SARE, I. R. Abrasion resistance and fracture toughness of White cast irons. **Metals Technology**, v. 6, p. 412-419, 1979.
- [16] FULCHER, J. K.; KOSEL, T. H.; FIORE, N. F. The effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons. **Wear**, v. 84, p. 313-325, 1983.
- [17] KASAMA, A. H. Microstructure and wear resistance of spray formed high chromium white cast iron. **Materials Science and Engineering A**, v. 375-377, p.

589-594. ISSN 10.1016/j.msea.2003.10.093,2004.

- [18] MELLE, A. K. **Produção e caracterização de recobrimentos de aço empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2012.
- [19] SILVA, A. M. B. **Produção de recobrimentos metálicos a partir de liga de ferros amorfizáveis. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2011.
- [20] CATTO, F. L. **Resistência ao Desgaste abrasivo da liga Fe66B30Nb4 com adições de Ti processada por conformação por spray. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2009.
- [21] RUFF, A. W. Wear measurement – Friction, lubrication and wear technology.. **ASM Handbook**, v. 18, 2004.
- [22] LIU, Z. High Boron Iron-Based Alloy and Its Modification. **Journal of Iron and Steel Research**, v. 16, n. 3, p. 37-54, 2009.
- [23] GUO, C.; KELLY, P. Boron solubility in Fe–Cr–B cast irons. **Materials Science and Engineering: A**, v. 352, n. 1-2, p. 40-45.
- [24] BERALDO, L. G. **Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2011.
- [25] MATERIALS, A. S. T. F. G65-04. **Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus**, 2010.
- [26] DONALD, P. Inc. – **Handbook of Stainless Steels**. I.M. Bernstein: McGraw-Hill, 1977.
- [27] CARBÓ, H. M. Aços inoxidáveis: aplicações e especificação. **Apostila da Acesita 2001, Núcleo Inox.**, v. 49, 2001.
- [28] SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3ª. ed. Lisboa: McGraw-Hill, v. 896, 1998.
- [29] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2ª. ed. New York: A Wiley-Interscience Publications, 1996.
- [30] ROSSITTI, S. M. **Efeito do nióbio na estrutura e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável super duplex fundido SEW410 W. Nr. 1.4517**. São Carlos: [s.n.], 2000.
- [31] SOLOMON, H.; DEVINE JR, T. Duplex Stainless Steel – A tale of two phases. **Proc. Conf. Duplex Stainless Teel**, St Louis, v. 25-28, p. 693-756, 1982.
- [32] HORNBOGEN, E. On the microstructure of alloys.. **Acta Metallurgica**, v. 32, p. 615- 627, 1984.
- [33] ERAUZKIN, E. A. I. A. M. Effect of the testing temperature on the fracture toughness of a duplex stainless steel. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 25, p. 1731-1736, 1991.
- [34] IZA-MENDIA, A. et al. Microstructural and mechanical behavior of a duplex stainless steel under hot working conduction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29A, p. 2975-2985, 1998.

- [35] CHARLES, J. Duplex stainless steel from theory to the practice. **La Metallurgia Italiana**, v. 87-nº2, p. 83-91, 1995.
- [36] NILSSON, J. O. Overview – “Super duplex stainless steels.”. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-700, 1992.
- [37] MAGNABOSCO, R. E. F. Relação entre a microestrutura e resistência à corrosão de um aço inoxidável duplex SAF 2205. **Pesquisa & Tecnologia nº24**, 2002.
- [38] EVANS, U. R. . **J. Franklin Inst.** **208**, v. 45, 1929.
- [39] SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. Influence of microstructure on the mechanical properties and localized corrosion of a duplex stainless steel. **ASTM STP 672**. , p. 23-67, 1979.
- [40] FUJIMOTO, S. T. K. A. S. T. Growth and properties of Cr-rich thick and porous oxide films on type 304 stainless steel formed by Square wave potential pulse polarization. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 543-551, 2001.
- [41] SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films” Problems of recent and future research. **Eletrochimica Acta**, v. 45, p. 2499-2513; 200.
- [42] OLSSON, C. O. A. & L. D. Passive films on stainless steels. – Chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1093-1104, 2003.
- [43] GREENE, N. D. Experimental Electrode Kinetics, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, 1965; ASTM Standard G5 - 94 (Reapproved 1999). **ASTM**, West Conshohocken, PA.
- [44] MANSFELD, F. A. I. R. Corrosion, v. 35 (1), 21, 1979.
- [45] KELLY, R. G. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering , New York , p. 1054 – 1055., 2003.
- [46] UHLIG, H. H.; REVIE, R. W. Corrosion and corrosion control, n. 4ª, p. 16.
- [47] GRANT, P. S. Spray forming.. **Progress in Materials Science**, v. 39, p. 497-545., 1995.
- [48] FOGAGNOLO, J. B. **Estudo do processo de fabricação de materiais compósitos de matriz de alumínio por metalurgia do pó, via moagem de alta energia e extrusão. Tese (Doutorado Engenharia de Mecânica)**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2000.
- [49] TAKIMI, A. S. **Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspensão térmica hipersônica (HVOF). Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2004.
- [50] SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science**. [S.l.]: [s.n.], v. 46, 2001.
- [51] TAKIMI, A.; POSSAMAI, L.; BERGMAN, C. P. Revestimentos depositados por aspensão térmica hipersônica (HVOF) como alternativa ao cromo duro. Disponível em: <<http://www.rijeza.com.br>>. Acesso em: janeiro 2013.
- [52] LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspensão Térmica: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2007.
- [53] Disponível em: <<http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=103>>. Acesso em: Julho 2012.

- [54] MATERIALS, A. S. T. F. Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, 2003.
- [55] FARMER, J. et al. The Corrosion Resistance of Fe-Based Amorphous Metals. **Materials Science & Technology**, Detroit, 2007.
- [56] LIN, Y.; HU, J. Borides in microcrystalline Fe-Cr-Mo-B-Si alloys. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 2833-2840, 1991.
- [57] HU, X. B.; ZHU, Y. L.; MA, X. L. Crystallographic account of nano-scaled intergrowth of M2B-type borides in nickel-based superalloys. **Acta Materialia**, v. 68, p. 70-81, 2014.
- [58] GARCIA, A. B. TEM-studies on the borides formed in an austenitic steel with 38 ppm boron. **Scripta Metallurgica**, Cidade do México, v. 19, p. 57-62, 1985.
- [59] NASSAU, L.; MEELKER, H. A. H. J. Welding in the world, v. 31, p. 323 – 343, 1993.
- [60] POHL, M. Z. The ferrite/austenite ratio of duplex stainless steels. **Metallfd.** , v. 86, n.2, p. 97-102, 1995.
- [61] SCHNEIDER, H. “Investment casting of high-hot strength 12 percent chrome steel”. **Foundry Trade Journal**, v. 108, p. 562, 1960.
- [62] BATISTA, S. R. D. F. Resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex fundidos em ambientes contendo íons cloreto e CO₂. Tese de Doutorado, UFSCar, 2002.
- [63] PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. Aços Inoxidáveis – microestrutura e propriedades. **Hemus**.