

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

**PRODUÇÃO DE RECOBRIMENTOS METÁLICOS A PARTIR DE LIGAS DE  
FERRO AMORFIZÁVEIS**

Ana Martha Branquinho e Silva

São Carlos  
2011

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

**PRODUÇÃO DE RECOBRIMENTOS METÁLICOS A PARTIR DE LIGAS DE  
FERRO AMORFIZÁVEIS**

Ana Martha Branquinho e Silva

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: Prof. Dr. Walter José Botta Filho

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2011

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

B821pr

Branquinho e Silva, Ana Martha.

Produção de recobrimentos metálicos a partir de ligas de ferro amorfizáveis / Ana Martha Branquinho e Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

105 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Engenharia de materiais. 2. Materiais amorfos. 3. Solidificação rápida. 4. Conformação por spray. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

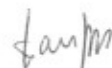
Aos meus pais, Ana Maria e Norberto, e ao meu irmão, Beto, com imenso carinho e admiração.

## **VITAE DA CANDIDATA**

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2009).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANA MARTHA BRANQUINHO E SILVA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 24 DE OUTUBRO DE 2011.

**BANCA EXAMINADORA:**



---

PROF. DR. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO

ORIENTADOR  
UFSCar/PPGCEM/DEMa



---

PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI

UFSCar/PPGCEM/DEMa



---

DR. ALEXANDER HIROSHI KASAMA

CENPES/Petrobras



## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Walter José Botta Filho, pela orientação concedida ao longo de tantos anos.

Aos profs. Claudemiro Bolfarini e Conrado R.M. Afonso, e ao colega de trabalho César Aliaga, pelas ajudas imprescindíveis na elaboração deste trabalho.

Ao PPGCEM, DEMa/UFSCar e CAPES pela oportunidade e suporte para a realização deste mestrado.

Aos técnicos Samuel, Candinho, Rover e Regina, por todo o apoio nas etapas de caracterização e produção de amostras.

Ao LCE e seus componentes: Helena, Diego, Vítor, Profs. Alberto e Botta, pelos ensinamentos na área de microscopia eletrônica e preparação de amostras.

Aos colegas de trabalho: Silvia, Mariana, Bruno, Geocris, Ana Karla, e ao aluno de iniciação científica Hugo, pela colaboração durante a pesquisa.

À empresa Ogramac, pela imensa prestatividade e colaboração na produção dos recobrimentos apresentados.

Com muito carinho, agradeço à Thays, Gabi, Bruna, Bibi, Vanessa e Jonas, pelo companheirismo incondicional.





## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a produção de recobrimentos metálicos amorfos a partir de ligas Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso), com especial enfoque nas propriedades de dureza/desgaste e microestruturais. Inicialmente, estudos preliminares foram feitos através da produção de fitas metálicas e *bulks* de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X = 3,5, 4,5 e 5,5% peso) para a avaliação da capacidade de formação de fases amorfas destas composições. A liga cujos resultados se mostraram mais satisfatórios foi utilizada na produção das seguintes amostras através do processo de conformação por *spray*: depósitos utilizados na avaliação dos principais parâmetros de processo envolvidos; recobrimentos fabricados através da utilização de pré-camadas de ligas de níquel, cujo intuito foi permitir a adesão das partículas de pó sobre o substrato; e pós, sendo posteriormente peneirados e separados em granulometrias específicas. Estes pós, juntamente com os pós produzidos pela mesma liga através do processo de moagem de alta energia, foram enviados à empresa Ogramac para a fabricação de recobrimentos via processo de aspersão térmica HVOF (*high velocity oxy-fuel*). A caracterização de todas as amostras foi feita através de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). No caso dos recobrimentos, foram feitos testes de dureza e resistência ao desgaste. Embora os resultados das amostras preliminares tenham demonstrado boas perspectivas no tocante à formação de fases amorfas, estas fases não foram identificadas nos depósitos, recobrimentos e pós com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$  produzidos em conformação por *spray*. No entanto, estes recobrimentos exibiram eficiente aderência ao substrato, sendo este um ponto altamente vantajoso em sua produção no equipamento DEMa-UFSCar. Os recobrimentos processados por aspersão térmica demonstraram interessantes resultados quanto à microestrutura obtida, além de valores superiores de dureza quando comparados a materiais convencionais.



## PRODUCTION OF METALLIC COATINGS BASED ON AMORPHOUS IRON ALLOYS

### ABSTRACT

The aim of this work was to study the production of metal coatings from amorphous alloy Fe-25Cr-7Ni-4,5B (wt.%), with special focus on mechanical and microstructure properties. Initially, preliminary studies were made through the production of ribbons and bulks of metallic alloys Fe-25Cr-7Ni-XB (X = 3.5, 4.5, 5.5 wt.%) for the evaluation of amorphous phase formation. The alloy showed the best results was used in the production of the following samples by spray forming process: deposits used to assess the main process parameters involved; coatings manufactured using pre-layer of nickel alloys, whose aim was to allow the adhesion of particles on the substrate; and powders, that were sieved and separated into specific grain sizes. These powders, together with the same alloy powders produced by grinding through the process of high-energy milling, were sent to the Ogramac company for the manufacture of coatings via thermal spraying process HVOF (high velocity oxygen fuel). The characterization of all samples was performed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The mechanical properties were evaluated by hardness and wear tests. Although the preliminary results of the samples have shown good prospects regarding the formation of amorphous phases, these phases were not identified in deposits, coatings and powders with particle size less than 45  $\mu\text{m}$  produced by spray forming. However, these coatings exhibited efficient adhesion to the substrate, which is a highly advantageous in the production equipment DEMA-UFSCar. The coatings produced by thermal spraying processes have shown interesting results concerning the microstructure obtained in addition to higher values of hardness and wear properties when compared to conventional materials.



## PUBLICAÇÕES

### **Periódicos indexados/Congressos Internacionais:**

- BRANQUINHO, A.M., TONUCCI, S.M., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C.S., BOTTA, W.J., Formation of Fe-based amorphous metallic coatings by spray forming. Submetido ao 14<sup>o</sup> International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Salvador - Brasil, 28 de agosto a 2 de setembro de 2011.

### **Congressos Nacionais:**

- BRANQUINHO, A.M., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C.S., BOTTA, W.J., Conformação por spray de ligas amorfizáveis à base de ferro. 66<sup>o</sup> Congresso da ABM, São Paulo – Brasil, 18 a 22 de julho.



## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>PUBLICAÇÕES.....</b>	<b>vii</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>ix</b>
<b>INDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xvii</b>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....</b>	<b>xxi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 JUSTIFICATIVAS E CONTEXTO DO TRABALHO.....</b>	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1 Metais Vítreos.....</b>	<b>7</b>
3.1.1 Introdução.....	7
3.1.2 Formação de fase vítrea: conceitos.....	8
3.1.3 Tendência na formação de fases amorfas.....	10
3.1.4 Ligas metálicas vítreas de grande volume à base de ferro.....	15
<b>3.2 Produção de recobrimentos metálicos via processos de aspensão térmica HVOF (<i>high velocity oxy-fuel</i>).....</b>	<b>19</b>
3.2.1 Processo HVOF.....	19
3.2.2 Recobrimentos produzidos por processos de aspensão térmica a partir de ligas à base de ferro.....	21
<b>3.3 Conformação por <i>spray</i>.....</b>	<b>25</b>
3.3.1 Parâmetros e processo.....	25
3.3.2 Ligas amorfas à base de ferro produzidas por CS.....	29
<b>3.4 Processo de moagem de alta energia.....</b>	<b>33</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>37</b>

<b>4.2</b>	<b>Métodos.....</b>	<b>38</b>
4.2.1	Estudos Preliminares.....	38
4.2.1.1	Preparação das ligas em forno a arco elétrico	38
4.2.1.2	Preparação de fitas metálicas em equipamento <i>melt-spinning</i> .....	40
4.2.1.3	Preparação de amostras escalonadas em <i>Discovery Plasma</i> .....	41
4.2.2	Conformação por <i>spray</i> .....	42
4.2.2.1	Processo CSD – produção de depósitos.....	46
4.2.2.2	Processo CSR – produção de recobrimentos	48
4.2.2.3	Processo CSP – produção de pós.....	53
4.2.3	Produção de pós em Moinho.....	55
4.2.4	Produção de recobrimentos através do processo de aspersão térmica HVOF ( <i>high velocity oxy-fuel</i> ).....	55
4.2.5	Caracterização Microestrutural.....	56
4.2.5.1	Separação granulométrica dos pós .....	57
4.2.5.2	Análise por difração de raios X (DRX).....	57
4.2.5.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)..	57
4.2.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de transmissão (MET).....	58
4.2.6	Caracterização Mecânica.....	58
4.2.6.1	Ensaio de dureza.....	58
4.2.6.2	Ensaio de desgaste.....	59
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>61</b>
5.1	Estudos Preliminares.....	61
5.1.1	Fitas metálicas produzidas em equipamento <i>melt-spinning</i> .....	61
5.1.2	Amostras cilíndricas produzidas em equipamento <i>Discovery Plasma</i> .....	63



5.2	Processo CSD – produção de depósitos via conformação por <i>spray</i> .....	70
5.3	Processo CSR – produção de recobrimentos via conformação por <i>spray</i> .....	75
5.4	Processo CSP – produção de pós via conformação por <i>spray</i> .....	80
5.5	Produção de pós pelo processo de moagem de alta energia.....	85
5.6	Produção de recobrimentos via processo de aspersão térmica HVOF.....	88
6	CONCLUSÕES.....	94
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> Parâmetros escolhidos durante a produção de recobrimentos de ligas à base de ferro pelo processo HVOF.....	<b>23</b>
<b>Tabela 3.2</b> Ligas amorfas a base de ferro reportadas pela literatura: $t$ é a espessura das amostras, $T_x$ (K) é a temperatura de cristalização, $\Delta T_x$ (K) o intervalo de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x = T_g - T_x$ ) .....	<b>33</b>
<b>Tabela 4.1</b> Composição liga Armacor, sugerida como base para o trabalho.....	<b>38</b>
<b>Tabela 4.2</b> Composição do aço ASTM A 995 M-98-5 <sup>a</sup> , doado pelo Grupo Metal.....	<b>40</b>
<b>Tabela 4.3</b> Composição do aço SAF 2205, doado pelo professor Sebastião Kury.....	<b>44</b>
<b>Tabela 4.4</b> Composição da liga Fe-B, usada durante a preparação da liga no processo de conformação por spray.....	<b>44</b>
<b>Tabela 4.5</b> Parâmetros utilizados durante o processamento CSD.....	<b>48</b>
<b>Tabela 4.6</b> Ligas de níquel escolhidas e suas respectivas propriedades...	<b>50</b>
<b>Tabela 4.7</b> Parâmetros utilizados durante o primeiro processo CSP1.....	<b>54</b>
<b>Tabela 4.8</b> Parâmetros utilizados durante o primeiro processo CSP2.....	<b>54</b>
<b>Tabela 4.9</b> Parâmetros utilizados durante o primeiro processo CSP3.....	<b>54</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> (a) Variação do volume específico com a temperatura para materiais cristalinos e formadores de fases vítreas; (b) Variação da viscosidade com a temperatura para materiais cristalinos e formadores de fases vítreas.....	9
<b>Figura 3.2</b> Diagrama esquemático tempo-temperatura-transformação (TTT) para um sistema de hipotético.....	11
<b>Figura 3.3</b> Relação entre a taxa crítica de resfriamento para a formação de estrutura amorfa, $R_c$ , espessura máxima da amostra processável, $t_{m\acute{a}x}$ , e a temperatura de transição vítrea reduzida, $T_{rg} = T_g/T_m$ [9].....	14
<b>Figura 3.4</b> Esquema de uma tocha de aspensão térmica HVOF, mostrando em detalhe ao lado a formação do recobrimento pelo impacto das partículas no substrato. ....	21
<b>Figura 3.5</b> Representação esquemática do processo de CS.....	26
<b>Figura 3.6</b> Relação entre a temperatura das gotas com a distância de vôo das partículas com diferentes diâmetros.....	27
<b>Figura 3.7</b> (a) Evolução da velocidade axial da partícula em função da distância axial (b) Taxa de resfriamento imposta pelo gás de atomização em função do diâmetro da partícula.....	28
<b>Figura 4.1.</b> Forno a arco para elaboração de ligas.....	39
<b>Figura 4.2</b> Equipamento <i>melt-spinning</i> para produção de fitas.....	41
<b>Figura 4.3</b> Equipamento <i>Discovery Plasma</i> para produção de amostras escalonadas.....	42
<b>Figura 4.4</b> Equipamento de CS para atomização de pós.....	43
<b>Figura 4.5</b> Fluxograma do trabalho elaborado.....	45
<b>Figura 4.6</b> Trajetória das gotas, avaliando as distâncias axiais e radiais envolvidas.....	46

<b>Figura 4.7</b> Fotos ilustrando as diferenças de altura empregada: (a) molde convencional, com altura de 350 mm; (b) molde usado pelo aluno Bonavina [7] com altura de 500 mm; (c) em seguida, a altura é aumentada para 700 mm e (c) molde proposto para o seguinte projeto de mestrado.....	<b>47</b>
<b>Figura 4.8</b> Desenho esquemático das etapas de recobrimento realizadas em cada um dos 9 discos do substrato. No detalhe acima, uma fotografia do molde confeccionado para o trabalho.....	<b>49</b>
<b>Figura 4.9</b> (a) Substrato utilizado no processo CSD e (b) Substrato com novas configurações, utilizado no processo CSR.....	<b>51</b>
<b>Figura 4.10</b> Evolução da temperatura para uma gota de 60 $\mu$ m em diferentes temperaturas de superaquecimento.....	<b>52</b>
<b>Figura 5.1</b> (a) Difrátogramas e (b) termogramas das fitas de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso) processadas em equipamento <i>melt-spinning</i> .....	<b>61</b>
<b>Figura 5.2.</b> Imagem de campo claro e seu correspondente padrão de difração de elétrons, mostrando a ausência de contraste da imagem e a presença de halos largos e difusos, respectivamente, da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso).....	<b>62</b>
<b>Figura 5.3</b> Difrátogramas das amostras escalonadas com 6 mm de diâmetro de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso) processadas em equipamento <i>Discovery Plasma</i> .....	<b>63</b>
<b>Figura 5.4</b> Difrátogramas das amostras escalonadas com 2, 4 e 6 mm de diâmetro, referentes às ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso) processadas em equipamento <i>Discovery Plasma</i> .....	<b>64</b>
<b>Figura 5.5</b> Termogramas das amostras escalonadas com 2 mm de diâmetro, referentes às ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso) processadas em equipamento <i>Discovery Plasma</i> .....	<b>65</b>
<b>Figura 5.6</b> Quadro de micrografias/MEV das amostras escalonadas com 2, 4 e 6 mm de diâmetro das ligas Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso), processadas em equipamento <i>Discovery Plasma</i> .....	<b>66</b>

<b>Figura 5.7</b> Micrografias obtidas em MEV com suas respectivas fases (%at.) determinadas via microanálise. As amostras analisadas, correspondentes às ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso), apresentavam 6mm de diâmetro.....	<b>68</b>
<b>Figura 5.8</b> Termogramas dos depósitos produzidos no processo CSD da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso) .....	<b>70</b>
<b>Figura 5.9</b> Difractogramas dos depósitos produzidos no processo CSD da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso). .....	<b>71</b>
<b>Figura 5.10</b> Depósitos produzidos pelo processo CSD, com suas respectivas micrografias obtidas em MEV e espessuras Z.....	<b>73</b>
<b>Figura 5.11</b> Substrato utilizado na produção dos depósitos ilustrados na figura 5.10. ....	<b>73</b>
<b>Figura 5.12</b> Micrografias obtidas em MEV ilustrando (a), (b) e (c) suas respectivas fases (%at.) determinadas via microanálise e (d) e (e) as porosidades presentes. Todos os depósitos pertencem à liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) .....	<b>74</b>
<b>Figura 5.13</b> Fotografias de recobrimentos feitos partindo de pré-camadas produzidas pelas ligas de níquel Colmonoy 56 (Ni-Cr-Fe), Colmonoy 234 (Ni-Cr-Mo) e Colmonoy 225 (Ni-Si-P) .....	<b>76</b>
<b>Figura 5.14</b> Difractogramas dos recobrimentos produzidos no processo CSR da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso), partindo das ligas de níquel Colmonoy 56 (Ni-Cr-Fe), Colmonoy 234 (Ni-Cr-Mo) e Colmonoy 225 (Ni-Si-P) .....	<b>76</b>
<b>Figura 5.16</b> Micrografias obtidas a partir de recobrimentos produzidos pela liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso), com a utilização das ligas de níquel Colmonoy 234: (a) visão geral do recobrimento, mostrando o conjunto substrato + camada da liga de níquel + recobrimento; (b) microestrutura da camada de liga de níquel 234; (c) interface gerada entre a camada de liga de níquel e substrato, não havendo a formação de camada de óxidos observada para a liga de níquel 225 e (d) microestrutura do recobrimento produzido pela liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso). As fases indexadas foram identificadas pela técnica de microanálise .....	<b>80</b>

<b>Figura 5.17</b> Gráfico exibindo a % de massa para cada faixa granulométrica dos pós produzidos nos três processos CSP da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso).....	<b>81</b>
<b>Figura 5.18</b> Difratomogramas dos pós produzidos a partir da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) com granulometrias <32 $\mu\text{m}$ produzidos pelos processos CSP1, CSP2 e CSP3.....	<b>82</b>
<b>Figura 5.19</b> Difratomogramas dos pós produzidos a partir da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) com granulometrias >250, 180-250, 106-180, 45-106, 32-45 e <32 $\mu\text{m}$ produzidos pelos processos (a) CSP1, (b) CSP2 e (c) CSP3. Os valores da razão G/M e diâmetro do bocal de atomização empregados são indicados nas figuras.....	<b>83</b>
<b>Figura 5.20</b> Micrografias de MEV mostram a superfície do pó com granulometria (a) e (b) >250 $\mu\text{m}$ e (c) < 32 $\mu\text{m}$ . As fases foram detectadas através da técnica de microanálise.....	<b>84</b>
<b>Figura 5.21</b> Difratomogramas dos pós da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) processados moídos nos tempos de 2, 4, 8, 16 e 24 horas.....	<b>86</b>
<b>Figura 5.22</b> Termogramas dos pós da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso) processados em moagem de alta energia.....	<b>87</b>
<b>Figura 5.23</b> Micrografias de MEV mostram a morfologia dos pós (a) com granulometria >250 $\mu\text{m}$ produzidos pelo processo CSP1; (b) com granulometria <45 $\mu\text{m}$ produzidos por moagem de alta energia e (c) fases indexadas por microanálise dos pós produzidos em moagem.....	<b>88</b>
<b>Figura 5.24</b> Recobrimentos produzidos pelo processo de aspersão térmica HVOF, utilizando pós obtidos via processos de (a) moagem de alta energia e (b) conformação por <i>spray</i> .....	<b>89</b>
<b>Figura 5.25</b> Difratomogramas dos recobrimentos produzidos pelo processo de aspersão térmica HVOF a partir dos pós da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso), produzidos por conformação por <i>spray</i> .....	<b>90</b>
<b>Figura 5.26</b> Micrografias de MEV dos recobrimentos/HVOF produzidos por pós obtidos via (a) e (b) moagem e (c) e (d) CS .....	<b>91</b>



<b>Figura 5.27</b> Valores de dureza HV300 dos recobrimentos produzidos pela técnica HVOF [25, 57] .....	<b>92</b>
<b>Figura 5.28</b> Gráfico exibindo os valores de perda volumétrica de cada material em ensaio de desgaste ASTM G65-04 [49, 58] .....	<b>93</b>



**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

ASTM	“American Standart for Testing of Materials”
BMG	“Bulk Metallic Glass”
BSE	“Backscattered electron” (elétrons retro-espalhados)
CS	Conformação por spray
Dema	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difratometria (ou Difração) de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDS	“Energy Dispersive Spectrometry” (Espectrometria por Dispersão de Energia)
GFA	“Glass Forming ability”
G/M	Razão entre as taxas de fluxo mássico do gás e do metal
JCPDS	“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”
LTM	“Late Transition Metals”
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
$R_c$	Taxa crítica de resfriamento
SE	“Secondary electron”
$t_{máx}$	Dimensão máxima amorfa obtida
TTT	Curva tempo-temperatura-transformação
$T_l$	Temperatura Líquidus
$T_g$	Temperatura de Transição Vítea
$T_m$	Temperatura de início de fusão
$T_g/T_m$	Temperatura de transição vítrea reduzida
$T_x$	Temperatura de Cristalização

Z	espessura dos depósitos
%at.	Porcentagem Atômica
<	Menor
$\mu$	mícron (ex: $\mu\text{ m} = 10^{-6}\text{ m}$ )
$\Delta G$	Energia Livre de Cristalização
$\Delta H$	Variação de Entalpia no Processo de Solidificação/Fusão
$\Delta S$	Variação Entrópica do Processo de Solidificação/Fusão
$\Delta T_x$	Intervalo de Estabilidade do Estado Líquido Super-Resfriado

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia do mundo. Junto com o gás natural, oriundo da indústria do petróleo, alimenta mais de 60% das necessidades energéticas das economias industriais. Trata-se de um material com composição química bastante complexa, sendo formado por hidrocarbonetos dos quais são extraídas várias substâncias, como o gás natural, gasolina, querosene, óleo diesel, óleos lubrificantes e matérias-primas para a indústria petroquímica. Também apresenta em sua constituição impurezas como compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, etc, atribuindo-lhe um elevado grau de corrosividade [1].

Para resistir às severas condições de serviço, muitos equipamentos são revestidos internamente com materiais que possuem boa resistência à corrosão e ao desgaste. Como exemplos, são citadas as torres de destilação, responsáveis pela transformação do petróleo cru em subprodutos. Estas torres normalmente são recobertas com aços inoxidáveis, materiais tipicamente utilizados em solicitações de corrosão. Dutos de escoamento de petróleo também apresentam processos de corrosão interna, favorecida pelo acúmulo de depósitos orgânicos e inorgânicos em suas paredes. Este problema é agravado por recorrentes danos de desgaste nos dutos, ocasionados pelo constante fluxo de petróleo. Ambos os problemas acarretam em grandes perdas de espessura da tubulação, o que compromete a integridade estrutural da linha, podendo causar falhas catastróficas [2,3].

A utilização de revestimentos internos em dutos ainda é incipiente no Brasil, embora em países como Canadá e Estados Unidos seja rotineiramente utilizada. A primeira experiência brasileira foi a utilização de pintura interna em alguns trechos do gasoduto Brasil-Bolívia [2].

Entre os revestimentos usados como meios de proteção, destacam-se as tintas, películas protetoras e os revestimentos metálicos. As tintas constituem o mais importante dos revestimentos, dada sua facilidade de aplicação e eficiente proteção contra corrosão. O processo de co-laminação, por sua vez, produz revestimentos de camadas relativamente espessas de

metais, como o aço inox em aço carbono, aliando a resistência à corrosão superior do metal de revestimento às boas propriedades mecânicas do material revestido. Já o processo de eletrodeposição se destaca pelo rigoroso controle que permite da camada de proteção obtida [4].

Métodos mais recentes de revestimentos metálicos têm se baseado em processos de aspensão térmica, técnica que consiste no aquecimento de um consumível (pós ou arame) dentro de uma pistola, que é atomizado e acelerado através de um fluxo de gases quentes contra um substrato. O impacto e deformação das partículas levam à formação de um revestimento. A literatura traz recobrimentos produzidos a partir desta técnica com bons valores de propriedades mecânicas e de corrosão, destacando-se frente aos resultados de recobrimentos convencionalmente produzidos.

Os promissores resultados alcançados devem-se principalmente à presença de fases amorfas na estrutura do recobrimento. Esta nova classe de materiais tem chamado grande atenção dos pesquisadores ao longo dos anos, pela atrativa combinação entre altos valores de dureza/limite de resistência à fratura e ótima resistência à corrosão.

No tocante ao projeto proposto, será dado enfoque à produção de recobrimentos metálicos através de ligas com alta tendência de formação de fases amorfas, partindo de processos de aspensão térmica e conformação por *spray* sob condições que se aproximem das condições industriais. No grupo de pesquisa DEMa/UFSCar, trabalhos realizados com ligas à base de ferro através do processo de conformação por *spray* demonstraram sucesso na obtenção de pós com tais fases, trazendo boas perspectivas para o trabalho.

Dentre as diversas ligas estudadas durante a revisão bibliográfica, a liga ARMACOR mostrou-se bastante atrativa, pois o fato de se basear em um material comercial e relativamente barato (quando comparado a ligas de titânio e zircônio, por exemplo) atribui ao projeto consideráveis facilidades de processo, tanto em escala laboratorial quanto industrial. Para uma análise mais criteriosa na formação das fases amorfas, serão estudadas composições a partir de diferentes teores de boro.

## 2 JUSTIFICATIVAS E CONTEXTO DO TRABALHO

O seguinte projeto de mestrado propõe o estudo e desenvolvimento de recobrimentos metálicos a partir de ligas de ferro amorfizáveis, cujo intuito é a obtenção de propriedades mecânicas superiores àquelas apresentadas pelos métodos de proteção usualmente utilizados em indústrias petroquímicas. Para tal, o estudo se baseou em três diferentes rotas de processamento na produção dos recobrimentos: processos de solidificação rápida (com ênfase na técnica de conformação por *spray*), moagem de alta energia e técnicas de aspersão térmica via HVOF (“high velocity oxy-fuel”).

A revisão bibliográfica apresentada procurou abordar, inicialmente, conceitos fundamentais na compreensão dos metais vítreos (**capítulo 3.1**), tais como sua origem, habilidade demonstrada por certas ligas em obter fases amorfas, bem como critérios associados a parâmetros termodinâmicos e cinéticos na avaliação da formação destas fases. Neste mesmo capítulo, são também apresentados trabalhos encontrados na literatura cujo intuito foi a obtenção de fases amorfas em *bulks* produzidos a partir de ligas à base de ferro, utilizando técnicas de solidificação rápida em condições similares às industriais. Tendo em vista ser este um projeto com importante foco na processabilidade industrial destes recobrimentos, a procura por bons resultados de *bulks* metálicos à base de ferro produzidos em condições diferentes das utilizadas em laboratórios indica reais chances de resultados futuros satisfatórios.

Os capítulos posteriores procuraram apresentar as rotas de processamento sugeridas na elaboração do trabalho. O **capítulo 3.2** apresenta a produção de recobrimentos via processo de aspersão térmica HVOF. Trabalhos citados exibiram resultados com boa obtenção de fases amorfas para os recobrimentos produzidos com ligas à base de ferro, além de propriedades mecânicas superiores aos materiais convencionalmente utilizados em aplicações de proteção.

Já os **capítulos 3.3 e 3.4** discutem os processos de conformação por *spray*, especificamente para as ligas à base de ferro já produzidas em nosso

grupo de pesquisa, e de moagem de alta energia. A idéia central do trabalho de mestrado consiste em utilizar o equipamento de conformação por *spray* na produção de recobrimentos que retenham a estrutura amorfa, bem como a produção de pós que serão utilizados na fabricação de recobrimentos industriais via processo HVOF. Estes últimos também serão produzidos a partir de pós produzidos pela técnica de moagem de alta energia, permitindo ao trabalho discutir as diferenças nos pós produzidos em cada técnica, e também dos recobrimentos resultantes.

O **capítulo 4** traz informações a cerca da liga escolhida para a produção dos recobrimentos neste trabalho e de todos os métodos de produção envolvidos em seu processamento. As ligas ARMACOR (**capítulo 4.1**), vendidas comercialmente na forma de pó e com composição química bastante próxima a de um aço inoxidável duplex, porém com adições de boro, demonstraram grande similaridade com o propósito do projeto: indicaram a possibilidade de amorfização de seus recobrimentos produzidos por HVOF, além de exibirem excelentes propriedades de desgaste. Partindo destas informações, é possível vislumbrar a fácil reprodução destes pós no equipamento de conformação por *spray* do laboratório de Fundição DEMa/UFSCar, tomando como matéria-prima aços tipo inoxidável duplex e boro, ambos facilmente comercializados e com custo relativamente acessível. Tais facilidades representaram um ponto vantajoso e bastante relevante na escolha da composição a ser utilizada.

No **capítulo 4.2** são apresentados os métodos de produção utilizados ao longo do trabalho. Os estudos preliminares (**capítulo 4.2.1**) procuraram definir uma composição com bons resultados no tocante à formação de fase amorfa. Para tal, foram sugeridas algumas composições baseadas na liga ARMACOR e produzidas fitas metálicas e amostras escalonadas, ambas a partir de técnicas de solidificação rápida.

A liga com resultados mais promissores foi então utilizada na etapa de conformação por *spray* (**capítulo 4.2.2**), tema chave desta dissertação. Foram feitos três diferentes processos a partir desta técnica. O primeiro deles, chamado CSD (conformação por spray – produção de depósitos), presente no



**capítulo 4.2.2.1**, propõe a fabricação de depósitos através da utilização de um novo substrato, com o intuito de avaliar a influência dos parâmetros críticos deste processo (como distâncias axiais e radiais) nas propriedades finais de cada depósito formado. A análise dos resultados em função dos parâmetros escolhidos no processo indica, assim, quais as melhores condições de processo para futuros trabalhos.

Em seguida, o **capítulo 4.2.2.2** descreve o processo CSR (conformação por spray – produção de recobrimentos), em que foi feita a produção de recobrimentos metálicos a base de ferro, utilizando o mesmo substrato citado anteriormente, porém com algumas modificações. Cada substrato foi recoberto previamente com ligas de níquel, cuja finalidade foi produzir uma “camada de brasagem” que viabilizasse a adesão das partículas do pó (provenientes da atomização da liga de ferro) no substrato, formando assim recobrimentos eficientemente aderidos à superfície.

Por fim, o processo CSP (conformação por spray – produção de pós) focou na produção de pós para que estes pudessem ser utilizados na produção de um recobrimento industrial, por meio do processo de aspersão térmica HVOF (**capítulo 4.2.2.3**). Este processo exige pós com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Sendo assim, todo o pó produzido em conformação por *spray* foi peneirado, e aqueles cuja granulometria excedia o valor limite (45  $\mu\text{m}$ ) foram reaproveitados no processo de moagem de alta energia (**capítulo 4.2.3**).

Esta técnica permitiu que os pós não utilizados em função da elevada granulometria fossem moídos e transformados em partículas com dimensões inferiores a 45  $\mu\text{m}$ , tornando-as aptas a serem também utilizadas na fabricação dos recobrimentos por HVOF. Além do mais, o processo de moagem poderia favorecer a produção de pós com estrutura amorfa, fase esta de grande interesse no trabalho.

Por fim, os dois tipos de pós; produzidos por conformação por *spray* e moagem de alta energia; foram enviados à empresa Ogramac para a produção de dois diferentes recobrimentos por aspersão térmica HVOF. O estudo de ambos os recobrimentos permitiu comparações a cerca de suas propriedades em função dos pós utilizados (**capítulo 4.2.4**).

Todas as amostras produzidas ao longo deste trabalho; fitas e *bulks* dos estudos preliminares, depósitos (processo CSD), recobrimentos utilizando ligas de níquel (processo CSR), pós (processos CSP e moagem de alta energia), e os recobrimentos finais (processo de aspersão térmica); foram caracterizados segundo as técnicas presentes no **capítulo 4.2.5**.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Metais vítreos

#### 3.1.1 Introdução

O rápido progresso tecnológico durante os anos 1950-1960 e a forte demanda industrial por novos produtos ao longo do século acarretaram no desenvolvimento de materiais avançados, cujas propriedades superiores, como resistência mecânica e à corrosão consideravelmente elevadas, permitiram suas utilizações em temperaturas mais altas e/ou ambientes mais agressivos do que aqueles tradicionalmente utilizados [5].

Dentre os processos empregados na produção destes materiais, destacam-se aqueles que ocorrem em condições fora do equilíbrio, como os processos de solidificação rápida (RSP ou “rapid solidification process”), cujo principal objetivo é obter materiais com estrutura metaestável. Em 1960, Duwez et al. [6] foram os primeiros a produzir um metal vítreo através deste processo, solidificando a liga do sistema Au-Si a partir de seu estado fundido em taxas de resfriamento superiores a  $10^5 \text{ Ks}^{-1}$ . Peças de grande volume com tal estrutura (chamadas de BMGs ou “bulk metallic glasses”) apresentam atributos com grande perspectiva de aplicação industrial, pois possuem alta resistência mecânica e à corrosão, boa resiliência e resistência ao desgaste, além da capacidade de conformação no estado viscoso, o que favorece a produção de peças com formas mais complexas [5,7].

Desde então, diversas novas composições têm sido testadas quanto à 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, responsável pelas propriedades mencionadas [7].

Os itens a seguir buscam elucidar os principais tópicos necessários à compreensão na formação de materiais vítreos de grande volume (BMGs), bem como discutir suas propriedades de interesse e limitações.

### 3.1.2 Formação da fase vítrea: conceitos

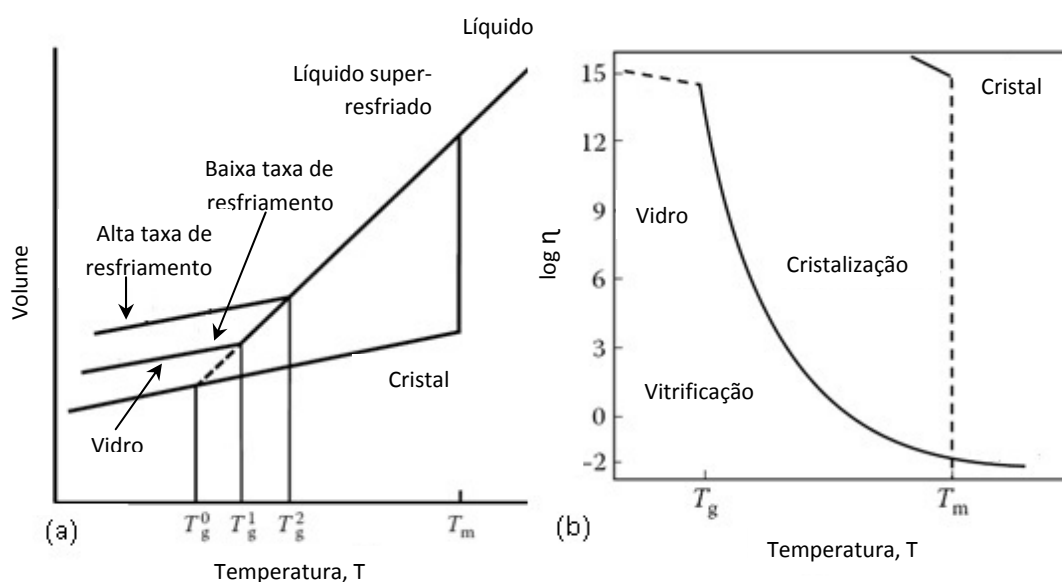
A vitrificação de um líquido, ou seja, processo em que a configuração atômica sem ordem de longo alcance do líquido se torna “congelada”, requer altas taxas de resfriamento, para que seja evitado um significativo grau de cristalização. Materiais com este tipo de configuração atômica são chamados de não-cristalinos, amorfos ou vítreos [8].

A figura 3.1(a) permite compreender as diferenças implícitas durante o resfriamento de materiais cristalinos e não-cristalinos. Para ambos os materiais, à medida que a temperatura do líquido metálico é reduzida, seu volume diminui até a temperatura de fusão,  $T_m$ . No caso dos materiais cristalinos, há uma queda abrupta no volume específico do metal nesta temperatura, até ele atingir o valor característico do sólido cristalino. Posteriormente, o volume diminui lentamente. Quanto à viscosidade do líquido, pode-se observar, na figura 3.1(b), que esta aumenta abruptamente (aproximadamente 15 ordens de magnitude) quando atinge  $T_m$  [8].

Já para os líquidos formadores de fases vítreas, a situação ocorre de forma diferente. O volume também diminui com a diminuição da temperatura, porém o líquido pode ser super-resfriado através da imposição de altas taxas de resfriamento e/ou remoção de sítios de nucleação heterogênea. Enquanto há diminuição de volume ao longo da região de super-congelamento, a viscosidade aumenta gradativamente. Em temperaturas normalmente abaixo de  $T_m$ , a viscosidade atinge valores tão altos que o líquido se torna “congelado”. Essa temperatura, conhecida como *temperatura de transição vítrea*, ou  $T_g$ , é aquela em que o líquido super-resfriado se torna um sólido vítreo. Trata-se de uma transição cinética, pois  $T_g$  depende da taxa de

resfriamento imposta: quanto maior a rapidez de solidificação a partir do estado líquido, maior o valor de  $T_g$  [4,8].

Metais vítreos geralmente exibem transformações reversíveis do tipo fase líquida  $\rightarrow$  vítrea em  $T_g$ . Na temperatura  $T_x$ , superior à  $T_g$ , o líquido super-resfriado se transforma em fases cristalinas. Por isso,  $T_x$  é conhecida como *temperatura de cristalização*, e o intervalo  $\Delta T_x = T_x - T_g$  é chamado de *intervalo de líquido super-resfriado*. Este último é considerado um importante parâmetro indicativo da estabilidade térmica da fase vítrea produzida. No caso dos BMGs, valores de  $\Delta T_x$  da ordem de 120 K já foram reportados [8].



**Figura 3.1** (a) Variação do volume específico com a temperatura para materiais cristalinos e formadores de fases vítreas; (b) Variação da viscosidade com a temperatura para materiais cristalinos e formadores de fases vítreas [5].

Portanto, enquanto um cristal se transforma em estado líquido na temperatura de fusão  $T_m$ , o metal vítreo se transforma em líquido super-resfriado em  $T_g$ , e depois em fases cristalinas em  $T_x$ , podendo se fundir em  $T_m$  [8].

A estabilidade termodinâmica de um sistema à temperatura e pressão constantes é dada pela energia livre de Gibbs  $G$ , definida segundo a equação

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

onde  $H$  é a entalpia,  $T$  a temperatura absoluta e  $S$  a entropia do sistema.

Usando os conceitos acima, as fases vítreas serão estáveis quando sua energia livre for menor do que a energia das fases cristalinas. Assim,  $\Delta G$  ( $= G_{\text{glass}} - G_{\text{crystal}}$ ) se torna negativo. Matematicamente,

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (2.2)$$

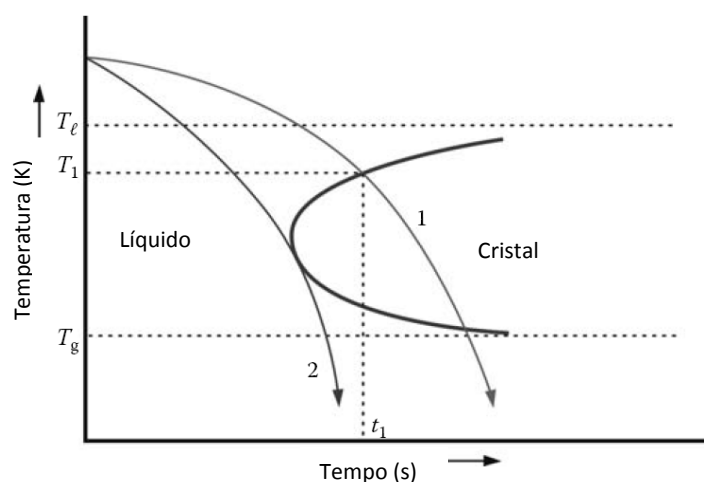
onde o símbolo  $\Delta$  representa a mudança nas quantidades entre os estados final e inicial,  $H_f$  a entalpia de fusão e  $S_f$  entropia de fusão. O sistema se torna estável quando  $G$  for o menor possível, ou quando  $\Delta G$  for negativo. Um valor negativo de  $\Delta G$  pode ser obtido diminuindo os valores de  $\Delta H_f$  ou aumentando os valores de  $\Delta S_f$ , ou ambos. Como a entropia é uma medida das diferentes maneiras que os átomos podem se organizar, este valor aumentará com a maior adição de componentes na liga. Conseqüentemente,  $\Delta H_f$  se alterará, pois haverá novas interações químicas decorrentes da adição de outros elementos na composição [8].

### 3.1.3 Tendência na formação de fases amorfas

A tendência na formação de fases amorfas, comumente chamada de GFA (“glass-forming ability”), está diretamente relacionada com a facilidade de formação de fases vítreas em um material. 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 [7,9].

Um destes parâmetros se refere à *taxa crítica de resfriamento* (ou  $R_c$ ) necessária para a formação de fases vítreas. Sabe-se que estas se formam somente quando o fenômeno de nucleação é evitado, e uma forma de promover tal impedimento é através da imposição de altas taxas de resfriamento no material fundido. Essas taxas podem ser visualizadas através de diagramas TTT (tempo-temperatura-transformação), como mostra a figura 3.2 [10].



**Figura 3.2** Diagrama esquemático tempo-temperatura-transformação (TTT) para um sistema hipotético [10].

Percebe-se que, quando o líquido é resfriado a partir de  $T_1$  (liquidus) na taxa indicada pela curva 1, a solidificação se inicia na temperatura  $T_1$  e no tempo  $t_1$ . O produto formado será um sólido cristalino. Entretanto, se o mesmo líquido for resfriado a partir de  $T_1$  em uma taxa mais alta, indicada pela curva 2, o líquido abaixo de  $T_g$  estará no estado super-resfriado (ou “congelado”), e a fase vítrea é formada. Essa taxa é conhecida como *taxa crítica de resfriamento*  $R_c$  [10].

A adição de certos elementos de liga causa influência na posição da curva TTT. A maioria destes elementos a deslocam para a direita, sugerindo uma maior facilidade de retenção do líquido no estado super-resfriado. Logo, o valor de  $R_c$  diminui, o que facilita a formação de fases vítreas. Um dos grandes problemas enfrentados é a dificuldade em se medir  $R_c$  experimentalmente, sendo este determinado apenas quando a composição da liga é conhecida [9].

Outro parâmetro corresponde à *temperatura de transição vítrea reduzida*,  $T_{rg}$ , representado pela razão entre a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e a temperatura de início de fusão,  $T_m$ . O aumento no número de elementos de liga na composição faz com que  $T_l$  diminua consideravelmente, diminuindo também o intervalo entre  $T_m$  e  $T_g$ . Como consequência, há uma elevação no valor de  $T_{rg}$ . Quanto maior for o seu valor, maior também será a viscosidade do líquido, acarretando em um aumento na GFA da liga [10,11].

Adicionalmente, algumas formulações teóricas são propostas para explicar a GFA dessas ligas. A maioria delas se concentra no tamanho dos átomos de elementos constituintes e seu respectivo arranjo topológico [10].

Em 1984, Egami e Waseda [12] propuseram um critério de instabilidade topológica que descreveu com sucesso a concentração mínima de soluto necessária para amorfização de ligas binárias, utilizando técnicas de resfriamento rápido. Os autores observaram que a mínima concentração de soluto  $c_{\min}^B$  necessária para a formação de fases vítreas estabelece uma relação com a razão entre os raios do soluto (B) e do solvente (A), isto é, a relação de raios ( $r_B/r_A$ ), por meio de um parâmetro de instabilidade topológica  $\lambda_0$ , de tal maneira que  $\lambda_0 \approx 0,1$ , conforme a equação 2.3.

$$\lambda_0 \equiv c_{\min}^B \cdot |R^3 - 1| = c_{\min}^B \cdot \left| \left( \frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \approx 0,1 \quad (2.3)$$

Segundo este critério, para materiais cristalinos, a topologia da estrutura tende a se manter constante após a adição de solutos, fazendo com que estes causem deformações locais na rede. Quando  $c_{\min}^B$  atinge seu valor



crítico, ocorre uma desestabilização do cristal, e assim as fases vítreas se tornam energeticamente mais favoráveis. Já no líquido ou em fases vítreas, a estrutura é determinada pelas tensões e deformações locais, pois a topologia não se restringe a uma organização de longo alcance, como ocorre nos materiais cristalinos. Assim, a rede pode acomodar átomos de diferentes tamanhos, alterando a topologia para manter mínimo o nível de deformações na rede [12].

Kiminami et al. [13] estenderam o critério  $\lambda$  na tentativa de evitar os campos composicionais associados à cristalização primária de solução sólida ou composto intermetálico. O critério  $\lambda$  estabelece que os intervalos de composição com  $\lambda < 0,1$  devem ser evitados, pois estão associados a fenômenos de cristalização primária. No caso do novo critério proposto, é sugerido o uso do volume molar em vez do raio atômico e assume-se que cada composto intermetálico atua como um solvente. Tem-se então a seguinte equação, em que  $V_{m0}$  é o volume molar do intermetálico e  $V_{mi}$  é o volume molar dos componentes B a Z.

$$\lambda \cong \sum_{i=B}^Z c_i \cdot \left| \left( \frac{V_{mi}}{V_{m0}} \right)^3 - 1 \right| \quad (2.4)$$

Inoue [9] propôs três regras empíricas básicas para a produção de ligas que apresentam facilidade em formar vidro:

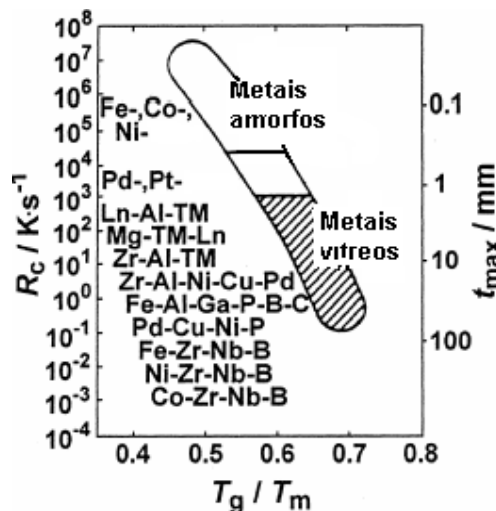
- 1 - Sistemas multicomponentes, que consistem de ligas com três ou mais elementos.
- 2 - Diferença de raios atômicos acima de 12% para os três principais elementos da liga.
- 3 - Entalpia de mistura bastante negativa entre os três principais elementos da liga.

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 (condição de entalpia de calor de mistura  $\Delta H_m$  negativo), de modo que a viscosidade ( $\mu$ ) do material e a tensão interfacial cristal/líquido ( $\sigma$ ) aumentam, enquanto a difusividade dos átomos diminui. Tais fatos dificultam o rearranjo atômico para a formação de fases cristalinas [7, 14].

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 fases vítreas é favorecida. Termodinamicamente, a consequência destes vários elementos é aumentar a entropia de mistura do sistema líquido ( $\Delta S_m$ ) [7].

A figura 3.3 traz a relação entre a taxa crítica de resfriamento para formação de estrutura amorfa,  $R_c$ , a espessura máxima da amostra processável,  $t_{m\acute{a}x}$ , e a temperatura de transição vítrea reduzida,  $T_{rg} = T_g/T_m$ . Observa-se que a GFA, expressa por  $R_c$  baixa e  $t_{m\acute{a}x}$  grande, é diretamente proporcional ao valor de  $T_{rg}$ . Também é importante verificar que as ligas com maiores GFA são as ligas vítreas [7, 14].



**Figura 3.3** Relação entre a taxa crítica de resfriamento para a formação de estrutura amorfa,  $R_c$ , espessura máxima da amostra processável,  $t_{m\acute{a}x}$ , e a temperatura de transição vítrea reduzida,  $T_{rg} = T_g/T_m$  [9].

Em 2004, Miracle [15] elaborou um modelo atômico estrutural para metais vítreos baseado no empacotamento de clusters. Sabe-se que o ordenamento químico de curto alcance é responsável pela formação de “clusters” (pequenos grupos ordenados de átomos), na fase líquida. Estes “clusters” podem ser preservados durante o resfriamento rápido do metal líquido e se tornam fundamentais para impedir o rearranjo atômico necessário à formação de fases cristalinas.

O modelo prevê a formação de clusters cujas posições centrais são ocupadas por átomos de solutos, rodeados por átomos de solventes. A eficiência de empacotamento está relacionada com a razão entre os raios do solvente e do soluto [7,14].

A capacidade de prever consistentemente o número de átomos de soluto nos primeiros “vizinhos” de um típico átomo de solvente e de reproduzir a concentração atômica em uma ampla faixa de composições de vidros metálicos fornece uma validação conveniente e é um notável avanço do modelo [14].

### **3.1.4 Ligas metálicas vítreas de grande volume à base de ferro**

As ligas metálicas vítreas de grande volume, comumente chamadas de BMGs (“bulk metallic glasses”) são definidas como sólidos não-cristalinos obtidos através do resfriamento contínuo de um líquido, com espessura da ordem de poucos milímetros [8].

Sua origem ocorreu em 1974, quando Chen et al. [16] reportaram a produção de barras com diâmetro de 2mm da liga ternária  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ , utilizando técnicas de resfriamento com água. Em 1982, Drehman et al. [17] produziram uma amostra vítrea de 6mm da liga  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ , partindo de processos de eliminação de heterogeneidades da superfície através do ataque químico em soluções de HCl e  $H_2O_2$ . Este processo permitiu a utilização de taxas de resfriamento bastante baixas (em torno de  $1.4 Ks^{-1}$ ). Mais tarde, Kui et al. [18] produziram amostras vítreas com 10mm de espessura, adicionando um

fluxo de  $B_2O_3$  na liga fundida de composição  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ . Os resultados dos padrões de raios-X confirmaram a completa ausência de fases cristalinas, cuja formação foi suprimida pela eliminação dos sítios de nucleação heterogênea.

Através dos estudos destes materiais ao longo dos anos, foi possível identificar quatro características de maior importância presentes nos BMGs [8]:

- As ligas devem apresentar no mínimo três componentes;
- Podem ser produzidos em baixas taxas de solidificação, da ordem de  $10^3 \text{ Ks}^{-1}$ ;
- Apresentam espessuras ou diâmetros de pelo menos 1 mm;
- Exibem amplas regiões de líquido super-resfriado, uma vez que altos valores de  $\Delta T_x$  sugerem alta estabilidade térmica do líquido super-resfriado, o que evidencia sua resistência à nucleação e crescimento de fases cristalinas.

Dentre as características citadas acima, a mais importante se refere à espessura do BMG. Daí a grande importância do parâmetro  $t_{m\acute{a}x}$ , referente à espessura máxima alcançada capaz de manter estável a estrutura vítrea. Altos valores de  $t_{m\acute{a}x}$  estão diretamente associados à redução da taxa crítica de resfriamento necessária para o processo de vitrificação,  $R_c$ .

Além do mais, os BMGs não devem conter fases cristalinas, já que se tratam de um sólidos não-cristalinos. A confirmação da estrutura completamente vítrea se dá por técnicas de raios X seguidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A presença de halos típicos de estrutura amorfa nos difratogramas da amostra, bem como a ausência total de contraste observada nas imagens de alta resolução obtidas em MET, confirmam a não-cristalinidade da amostra [8].

A revisão seguinte procurou buscar na literatura trabalhos feitos com ligas metálicas vítreas à base de ferro que tenham sido produzidas sob condições similares às utilizadas em uma planta industrial. Sabe-se que estas ligas apresentam uma vasta aplicabilidade industrial, atribuída às suas excelentes propriedades mecânicas e ao baixo custo do ferro, tornando-as extremamente atraentes no contexto tecnológico deste projeto. No entanto, elas apresentam uma relativa dificuldade em formar fases vítreas. Daí a

importância em desenvolver todo o trabalho em condições adversas às utilizadas em trabalhos laboratoriais (como altos valores de vácuo e utilização de elementos de elevada pureza), permitindo assim uma fiel avaliação da capacidade dos recobrimentos formarem fases amorfas quando fabricados em escala industrial [19,20].

Para as ligas à base de ferro, a presença de átomos das classes dos ETM (“Early Transition Metals”) e LTM (“Late Transition Metals”) (Al,Ga), (Nb,Zr), (Cr,Mo,W), age de modo a coordenar os átomos de Fe prioritariamente aos átomos de menor tamanho, ou seja, a classe dos metalóides (Si,P,C,B). Como as fases de equilíbrio para tais ligas geralmente incluem a formação de intermetálicos do tipo  $Fe_x(P,C,B)$  (com  $x = 2$  ou  $3$ ), além da fase majoritária  $Fe-\alpha$ , os ETM e LTM criam barreiras para a difusão dos átomos dos semi-metais em direção ao Fe para a formação dos respectivos intermetálicos, o que acarreta na melhoria da GFA da liga [19].

Em 2004, um trabalho elaborado por Lu et al. [20] produziu aços amorfos estruturais (SAS) a partir de ligas comerciais, usando fornos com baixo vácuo e processos de fundição convencionais. Os resultados exibidos pelos difratogramas de raios X e termogramas de DSC mostraram que as adições de ítrio facilitaram a formação de fases amorfas para as amostras de 12 mm de diâmetro das ligas  $(Fe_{44.3}Cr_5Co_5Mo_{12.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$  e  $(Fe_{44.3}Cr_{10}Mo_{13.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$  (%at.). O elemento ítrio favorece a formação de fases amorfas, pois retarda a nucleação e crescimento da fase primária (carbeto de ferro), fazendo com que haja uma diminuição de  $T_1$  e conseqüente estabilização das fases líquidas.

Este tipo de aço foi também produzido por Zhao et al. [21], partindo de ligas do sistema FeCrMoCBErMe (Me = Al, Be, In, Nb, Ni and Pb) através de processos de solidificação rápida, gerando amostras com diâmetros de 5-10 mm. A presença de elementos terra-rara fez com que estes aços pudessem ser fundidos ao ar sem comprometer a manutenção da estrutura amorfa, confirmada pela técnica de difração de raios X. Estes elementos apresentam alta afinidade com o oxigênio, formando óxidos que flutam e protegem o banho contra contaminações atmosféricas.

Inoue [22] produziu um ferro fundido FC20 ( $\text{Fe}_{81.1}\text{C}_{13.8}\text{Si}_{5.1}$  %at.) com adições de boro (0,3 a 2% em peso) e analisou a ductilidade das amostras no estado vítreo, parcialmente e totalmente cristalino. As fitas produzidas por *melt-spinning* com 0,4% de boro mostraram-se completamente amorfas, e exibiram boa ductilidade e interessantes propriedades mecânicas no estado recozido, contrariando resultados já reportados de que ligas amorfas à base de ferro dos tipos Fe-P, Fe-B, Fe-P-C, Fe-P-B, Fe-Si-B e Fe-B-C, quando recozidas em temperaturas inferiores à  $T_x$ , sofrem perda catastrófica de ductilidade. A melhor resistência à fratura foi obtida quando a amostra apresentou nanopartículas de Fe- $\alpha$  embebidas em matriz amorfa, alcançando valores de 3900 MPa. Mesmo no estado totalmente cristalino, as amostras exibiram resistência à fratura de 1300 MPa, combinada com deformação plástica de 13%. Estes valores são de seis a sete vezes superiores àqueles apresentados pela liga convencional FC20.

Em 2009, um estudo feito por Li et al. [23] avaliou a influência de elementos metálicos e metalóides (C, Si, P, B, Cr, Al e Co) na produção de amostras vítreas utilizando pré-ligas do tipo “pig-iron” ( $\text{Fe}_{79.5}\text{C}_{18}\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.2}$  %at.). Os resultados mostraram que as amostras da liga  $\text{Fe}_{75.5}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}$  (%at) com 1mm de diâmetro apresentaram estrutura amorfa. A adição de elementos metálicos promoveu melhoria considerável na GFA da liga  $\text{Fe}_{68.2}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Al}_{2.0}\text{Co}_{3.0}$  (%at.), resultando em amostras vítreas com 4mm de diâmetro. Os elementos metálicos e metalóides corroboraram na diminuição de  $T_l$  e conseqüente estabilização das fases líquidas.

Um ano antes, Pan et al. [24] fizeram um estudo relacionado à influência exercida pelo oxigênio na GFA das ligas. Para tal, propôs a produção de ligas de composição  $\text{Fe}_{43.7}\text{Co}_{7.3}\text{Cr}_{14.7}\text{Mo}_{12.6}\text{C}_{15.5}\text{B}_{4.3}\text{Y}_{1.9}$  (%at.) a partir de materiais comerciais “crus” (pré-ligas como Fe-B), usando atmosferas de fundição com e sem vácuo. Foram produzidas amostras de 5 a 10 mm em condições de baixo vácuo e ao ar. Houve uma queda em  $T_g$  e  $T_x$  para maiores teores de oxigênio, porém  $\Delta T_x$  se manteve constante. Os difratogramas exibiram halos típicos de estruturas amorfas para ambas as amostras.

O ítrio também age sobre a limpeza da liga durante sua fundição, formando óxidos que protegem o banho metálico de contaminações atmosféricas, além de eliminar possíveis pontos de nucleação. Este fato foi confirmado através de difratogramas de raios X, que exibiram picos de  $Y_2O_3$  somente na superfície do banho.

### **3.2 Produção de recobrimentos metálicos via processos de aspersão térmica HVOF (“high velocity oxy-fuel”)**

#### **3.2.1 Processo HVOF**

O estudo de recobrimentos feitos a partir de materiais amorfos tem se mostrado uma solução bastante satisfatória nos problemas enfrentados por equipamentos em indústrias petroquímicas. Estes recobrimentos vêm sendo amplamente produzidos a partir de processos de aspersão térmica, cujos resultados mostram excelentes valores de resistência ao desgaste e à corrosão, elevada taxa de deposição, baixa porosidade e ótimo acabamento superficial, qualidades estas superiores aos recobrimentos produzidos por eletrodeposição de cromo duro, processo também de grande aplicabilidade industrial. Estes revestimentos de cromo são eletrodepositados através da redução do íon  $Cr_2O_7^{-2}$ , proveniente da solução de ácido crômico, na superfície do componente. Paralelamente à reação de deposição, ocorre liberação de gases como  $H_2$ , que arrastam consigo íons  $Cr_2O_7^{-2}$  da solução, mais conhecido como cromo hexavalente, formando uma névoa. A inalação desta névoa ou do cromo hexavalente representa a forma mais aguda de contaminação por cromo. Além disso, uma grande quantidade de efluentes líquidos é gerada durante o processo de eletrodeposição, sendo necessário um tratamento físico-químico adequado antes de seu descarte na natureza, processo este bastante dispendioso [25].

Por conta dos problemas ocasionados pelo processo de eletrodeposição, as técnicas de aspersão térmica ganham cada vez mais

espaço neste cenário. Embora o custo envolvido neste processo seja bastante alto, a maior vida útil do revestimento (cerca de 5 vezes superior ao cromo duro) e a redução nas perdas devido ao menor número de paradas para manutenção contribuem para o aumento de competitividade do processo de aspersão térmica HVOF em relação ao cromo duro [25].

Os processos de aspersão térmica se baseiam na deposição de materiais metálicos ou não-metálicos finamente divididos, na condição fundida (ou semi-fundida) sobre um substrato. No caso do processo HVOF, o material a ser depositado encontra-se na forma de pó, cujas partículas são injetadas por uma chama em alta velocidade contra um substrato previamente preparado. Após a colisão, as partículas se deformam e se aderem ao substrato, formando então um revestimento. A chama é gerada pela combustão entre oxigênio e combustível (geralmente querosene) dentro da câmara de combustão, enquanto o pó metálico, geralmente produzido por processos de atomização, é alimentado no equipamento por um fluxo gasoso de argônio [26].

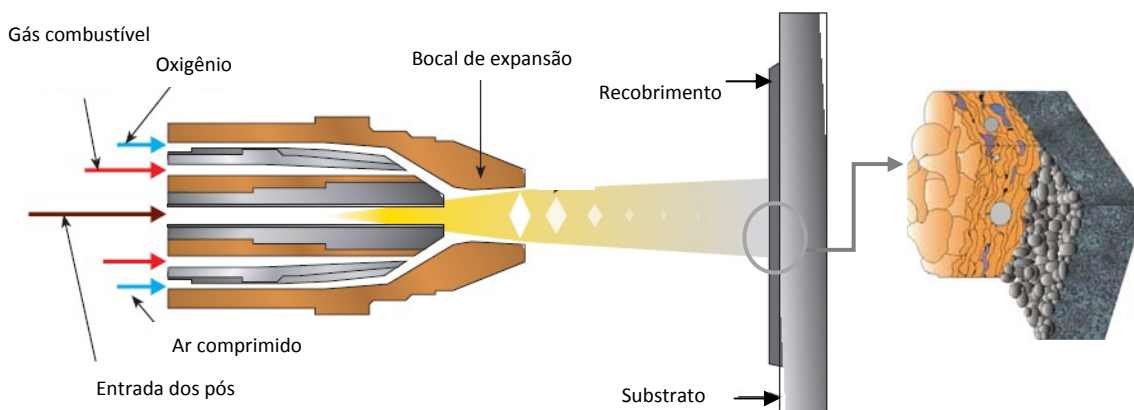
A qualidade dos revestimentos dependerá do material utilizado, distribuição do tamanho de partículas a serem aspergidas, velocidade de solidificação, pressão e substratos utilizados [26].

Quanto à microestrutura destes revestimentos, 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 porosidades [26].

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



**Figura 3.4** Esquema de uma tocha de aspersão térmica HVOF, mostrando em detalhe ao lado a formação do recobrimento pelo impacto das partículas no substrato [27].

### 3.2.2 Recobrimentos produzidos por processos de aspersão térmica a partir de ligas à base de ferro

A literatura apresenta uma série de trabalhos baseados na fabricação de recobrimentos a partir de ligas à base de ferro, sendo utilizados como técnica de produção os processos de aspersão térmica, com destaque para o processo HVOF (“high velocity oxy-fuel”). Este último mostrou algumas propriedades favoráveis quando comparadas as de outros processos de aspersão térmica, tais como APS (“air plasma spraying”), LPPS (“low pressure plasma spraying”) e VPS (“vacuum plasma spraying”): seus recobrimentos exibiram baixíssima porosidade (menor que 1%), altos valores de dureza (40-70 HRC), baixa quantidade de óxidos e ótima adesão (>70 MPa) [28].

Estudos realizado por Zhou et al. [29,30] produziram recobrimentos amorfos pela técnica HVOF a partir de pós da liga  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  (%at.). Estes pós metálicos foram produzidos pelo processo de conformação por *spray*, sendo utilizados na fabricação do recobrimento apenas pós com granulometria inferior a  $45\ \mu\text{m}$ .

O espectro de raios X exibiu a presença de fases amorfas nos pós e no recobrimento, consequência da alta GFA da liga, além das elevadas taxas de resfriamento e parâmetros adotados pelo processo HVOF. Porém, grãos nanocristalinos foram detectados nas imagens de MET, sendo sua formação possivelmente provocada pelos diversos passes necessários na produção do recobrimento [28,29].

Além do mais, observou-se também que os recobrimentos demonstraram maior fração de fase amorfa (78,3%) quando comparada a dos pós originais (75,4%). Este comportamento inesperado pode ser atribuído a total fusão dos pós pelas altas temperaturas do *spray*, seguida de elevadas taxas de resfriamento envolvidas durante a solidificação das gotículas que atingiram o substrato, favorecendo sua completa amorfização [30,32].

No mesmo ano, Cheng et al. [33] produziram um recobrimento amorfo/nanocristalino, com espessura de  $500\ \mu\text{m}$ , a partir de ligas do sistema  $\text{FeBSiCrNbMnY}$ , utilizando o processo “wire arc spraying”. O recobrimento produzido mostrou porosidade inferior a 1.7% e ótima resistência ao desgaste.

Um importante trabalho publicado em 2010 por Movahedi et al. [34] exibiu a forte influência dos parâmetros utilizados no processo HVOF nas propriedades finais do recobrimento. Estes foram fabricados a partir de pós da liga  $\text{Fe}_{56}\text{Cr}_{13}\text{Mo}_{1.9}\text{P}_{7.2}\text{B}_{16.6}\text{C}_{3.7}\text{Si}_{1.6}$  (at.%), produzidos pelo processo de moagem de alta energia. O substrato de aço foi resfriado para que não houvesse um super-aquecimento (temperaturas não ultrapassaram  $250\ ^\circ\text{C}$ ). Os parâmetros futuramente discutidos são exibidos na tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Parâmetros escolhidos durante a produção de recobrimentos de ligas à base de ferro pelo processo HVOF [34].

PARÂMETROS DE PROCESSO	MICROESTRUTURA		
	Amorfa (HVOF- G1)	Amorfa/Nanocris. (HVOF- G2)	Nanocristalina (HVOF- G3)
Fluxo de Oxigênio	833	682	560
Fluxo de Combustível	0.37	0.21	0.14
Comb./Oxig. (Vol.%)	0.044	0.031	0.025

Os difratogramas de raios X e as imagens de MET confirmaram a presença de um recobrimento completamente amorfo para HVOF-G1. Ele se formou por conta dos elevados valores da razão entre combustível/oxigênio, o que faz com que a temperatura da chama e a velocidade das partículas de pó sejam bastante altas. Assim, as partículas de pó foram totalmente refundidas pela chama e então rapidamente solidificadas e resfriadas no substrato resfriado, lidando com a supressão da nucleação de fases e formando uma estrutura amorfa [34].

Ao diminuir esta razão, a velocidade das partículas decresce, e estas não se refundem de forma significativa, oferecendo condições para que haja cristalização do pó amorfo dentro da chama do HVOF. Isto justifica, portanto, a maior porcentagem de fases cristalinas do recobrimento HVOF-G3 [34].

Já no recobrimento HVOF-G2, a microestrutura amorfa com presença de nanocristais embebidos na matriz ocorreu pelo resfriamento de partículas semi-fundidas quando se chocaram com o substrato. Algumas partículas não fundidas se cristalizaram dentro da chama do HVOF, e estas condições geraram uma microestrutura mista [34].

Outro parâmetro cuja influência é notória nas propriedades do recobrimento é o tamanho das partículas de pós usados no processo. Segundo Zhang et al. [35], pós com granulometria entre 20-33  $\mu\text{m}$  da liga  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  (%at.) deram origem a um recobrimento com menor

fração de poros e mais bem aderido ao substrato quando comparado a recobrimentos produzidos com pós com dimensões 45-55  $\mu\text{m}$ , pois as velocidades e temperaturas de impacto das partículas são maiores. Ambos os fatos corroboram na formação de recobrimentos mais densos.

Algumas ligas dos sistemas FeCrB e FeCrCBSi, ditas metamórficas, são comercializadas na forma de pós pela empresa ARMACOR™ e utilizados na fabricação de recobrimentos via processos de aspersão térmica HVOF, cujos resultados exibem excelentes propriedades de desgaste [36].

Acredita-se que estas ligas podem ser amorfizadas quando processadas por HVOF ou mesmo durante as condições de serviço em mineração (exploração em águas profundas). O desenvolvimento da superfície com estrutura amorfa durante o desgaste é induzido pelo próprio processo de desgaste, descrito como transformação “metamórfica”. O resultado é uma superfície com microestrutura constituída de muitos boretos finamente dispersos em matriz amorfa, resultando em um drástico aumento na dureza da superfície [36-38].

O sucesso nos resultados reportados acima pode ser relacionado aos seguintes fatores [39]:

- **Altos valores de corrente:** favorece a fundição de todas as partículas em vôo, e assim, ao colidir com o substrato, formarão um recobrimento denso com poucos poros.

- **Baixa porosidade:** os poros se formam dentro das partículas de pó não fundidas, próximos às partículas não fundidas e/ou parcialmente fundidas, e na matriz do recobrimento. O pequeno número de poros está intimamente relacionado com os valores de altas temperaturas, bem como a distância entre equipamento/substrato e tamanho das partículas de pó.

- **Distância entre equipamento HVOF - substrato:** quanto maior for esta distância, menor será a velocidade com que as partículas atingirão o substrato, e maior o tempo em que estas permanecerão nas altas temperaturas da chama, oferecendo condições para que haja uma fusão das partículas mais homogênea. Há um aumento da taxa de extração de calor entre as partículas e

o substrato, pois o número de partículas não fundidas ou semi-fundidas diminui consideravelmente.

**-Baixa espessura do recobrimento:** espessuras maiores apresentam menor fração de fases amorfas, por conta de fenômenos de cristalização e baixa condutividade térmica do recobrimento.

Por fim, pode-se concluir que, quanto maior a distância do *spray* e a corrente de plasma, e quanto menor for o tamanho das partículas de pó do *spray*, menor será a quantidade de poros e fases cristalinas, beneficiando as propriedades de corrosão do material. Taxas de resfriamento insuficientes, fenômenos de cristalização ocasionados pelo reaquecimento do recobrimento durante os diversos passes feitos, bem como a presença de grande fração de partículas não fundidas no *spray* com estrutura cristalina, resultantes das baixas temperaturas envolvidas, interferem consideravelmente na manutenção de fases amorfas no recobrimento [32].

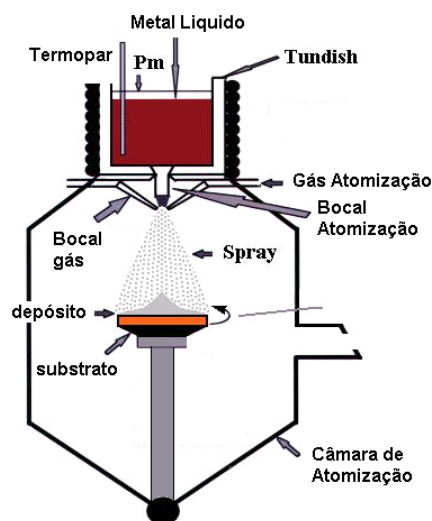
A origem dos bons valores de GFA exibidos pelas ligas acima citadas tem origem nas três regras empíricas de Inoue, já discutidas no item anterior, lidando com a formação de configurações atômicas aleatórias densas, alta viscosidade e baixa difusividade [30,34].

### 3.3 Conformação por *Spray*

#### 3.3.1 Parâmetros e processo

No processo CS (conformação por *spray*), o metal ou liga fundida é pulverizado na forma de gotas em um atomizador por meio da injeção de um gás inerte à alta pressão. Quando o fluxo de metal líquido entra em contato com o gás inerte à alta velocidade, ocorre a formação de um *spray* cônico em uma variada gama de tamanhos de gotas, que são impulsionadas em direção a um substrato móvel ou estático, onde as gotas se solidificam e formam um depósito [7, 40].

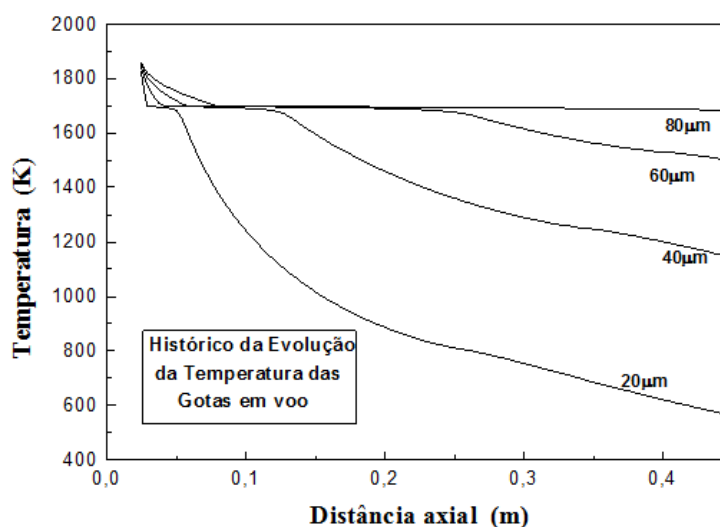
As gotas de metal líquido (em pleno vôo) são submetidas a altas taxas de resfriamento, e podem ser dissociadas em gotas de tamanhos menores até alcançar um tamanho mínimo de equilíbrio. Desta forma, passam a coexistir no *spray* gotas líquidas, parcialmente solidificadas e completamente sólidas, que são interrompidas pelo substrato posicionado abaixo da trajetória do *spray*. Ao fim do processo, ocorre a formação de uma pré-forma coerente e de grande densidade, de acordo com uma distribuição gaussiana de partículas. A figura 3.5 traz uma representação esquemática do processo CS [7].



**Figura 3.5** Representação esquemática do processo de CS [7].

As principais vantagens do processo a serem destacadas são a não-restrição quanto às dimensões da peça, permitindo a produção de componentes na sua forma final diretamente a partir do metal líquido (como na fundição convencional), e a geração de depósitos com microestrutura refinada, cujos grãos equiaxiais de apresentam, em geral, baixo nível de segregação de soluto e refinamento de intermetálicos, precipitados secundários e fases eutéticas. A presença de porosidades (1 a 10%) e a formação do *overspray*, responsável pela diminuição do rendimento do processo, são exemplos das desvantagens implícitas no processo [19].

Diversos são os parâmetros a serem controlados. Um deles, de grande importância, é a temperatura de superaquecimento. Quanto maior for o valor desta, maior será o calor contido no metal líquido, o que dificulta a solidificação das gotas antes do impacto com o substrato. Caceres [40] observou em seu trabalho de mestrado que a temperatura de superaquecimento possui uma grande influência na temperatura e fração sólida da gota de  $60\mu\text{m}$ , já que uma variação de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  na temperatura de vazamento pode ocasionar uma variação de até 66 % na fração sólida em uma dada distância axial. Uma forma de facilitar o fenômeno de solidificação das gotas é aumentando a distância entre o bocal de atomização e o substrato, fornecendo tempo suficiente às partículas para que elas se solidifiquem (ver figura 3.6).

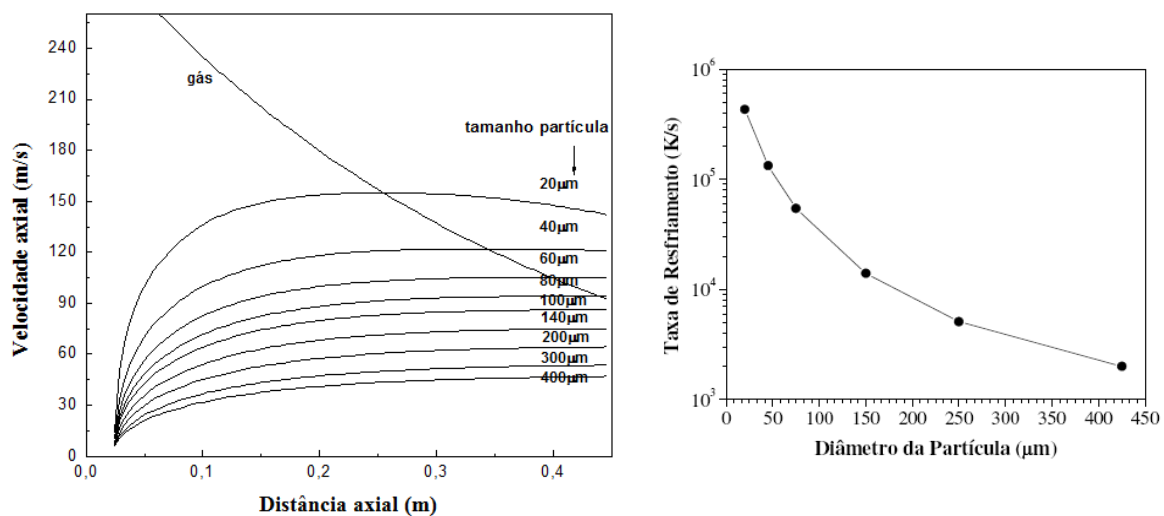


**Figura 3.6** Relação entre a temperatura das gotas com a distância de vôo das partículas com diferentes diâmetros [40].

Já o fluxo de metal líquido depende da forma e tamanho do bocal de atomização. Este está diretamente relacionado com o diâmetro médio das gotas, e quanto menor for seu tamanho, maiores serão as velocidades e as taxas de resfriamento a que as gotas serão submetidas durante o vôo (figura

3.7a e b). Gotas menores também apresentam maior tendência em alcançar maiores distâncias radiais que as gotas de maior dimensão [40].

Um parâmetro bastante importante e geralmente utilizado nas publicações para caracterizar um processo de conformação por *spray* é a 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, normalmente expresso simplesmente como “razão gás-metal” ou “razão G/M”. 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. Essas duas conseqüências geram um processo de deposição com uma maior fração de gotas completamente sólidas que atingem o substrato [7,19].



**Figura 3.7** (a) Evolução da velocidade axial da partícula em função da distância axial (b) Taxa de resfriamento imposta pelo gás de atomização em função do diâmetro da partícula [40].

A investigação dos parâmetros de atomização na distribuição do tamanho das gotas tem mostrado, portanto, que o tamanho médio das gotas



decrece com: i) o aumento das distâncias radiais e axiais; ii) diminuição do diâmetro do bocal; iii) aumento da razão entre os fluxos de gás e de metal [40].

Quanto à deposição das partículas, há duas questões importantes a serem mencionadas: a temperatura máxima que atinge o depósito durante o processo e a taxa de resfriamento do depósito. Um aquecimento do depósito acima da temperatura de cristalização da liga fará com que as partículas solidificadas rapidamente durante o voo, possivelmente no estado amorfo, se cristalizem na deposição. A taxa de resfriamento do depósito deve ser superior ao valor crítico, garantindo assim que a fração líquida presente no processo solidifique com estrutura amorfa [7].

Como já mencionado, um dos grandes problemas deste processo envolve a porosidade resultante nas peças. Os poros podem existir por conta do aprisionamento de gás no interior das gotas líquidas, bem como pelos vazios existentes entre as partículas sólidas durante o empacotamento. Para evitá-los, é preciso ajustar os parâmetros de processo para que as partículas não atinjam o substrato em suas condições limites, ou seja, todas completamente líquidas ou sólidas, pois, no primeiro caso, tem-se a formação de um depósito denso, com microestrutura pobre e baixa resistência, enquanto no segundo, há formação de grande porosidade, baixa resistência, e ótima condição microestrutural das partículas individuais. Assim, busca-se um meio termo entre a deposição de partículas com tamanhos variados (o que permite melhor empacotamento das mesmas, diminuindo a formação de poros) e a chegada das gotas num estado físico próximo da solidificação. Ambos os fatos corroboram na formação de um depósito com boas propriedades finais [7].

### **3.3.2 Ligas amorfas à base de ferro produzidas por conformação por spray**

O grupo de pesquisas DEMa-UFSCar elaborou trabalhos produzidos com ligas à base de ferro, em equipamento de conformação por *spray*, com resultados bastante promissores. Estes resultados estimularam a utilização do

mesmo processo na fabricação de recobrimentos propostos neste trabalho, também partindo de ligas à base de ferro.

Afonso et al. investigaram a microestrutura do *spray* formado pelas ligas  $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$  [41],  $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_4\text{Zr}_1\text{Ti}_1\text{B}_9\text{Cu}_2$  [42] e  $\text{Fe}_{63}\text{Nb}_{10}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{B}_{20}$  [4,43]. O metal líquido foi ejetado por um bocal de atomização de 6 mm de diâmetro sob uma pressão de nitrogênio de 1.0 MPa. A razão G/M foi de aproximadamente 0.23.

O *overspray* formado apresentou partículas com diâmetro médio de 150  $\mu\text{m}$  para as duas primeiras composições, e 120  $\mu\text{m}$  para a última. Os difratogramas de raios X do *overspray* produzido mostraram o surgimento de fases cristalinas à medida que o tamanho das partículas aumentou. Já as imagens do pó de 5-25  $\mu\text{m}$  obtidas por MEV (microscopia eletrônica de varredura) identificaram partículas esféricas lisas e rugosas, típicas de fases amorfas e cristalinas, respectivamente, com presença de fases intermetálicas na superfície de alguma delas. A não-identificação destas fases pelo espectro de raios X demonstra sua presença em volume muito pequeno, abaixo do limite de detecção.

Os difratogramas referentes ao depósito mostram a total cristalinidade da estrutura para as regiões mais grossas, enquanto picos cristalinos e de fases amorfas são observados para a região mais fina. A ausência de alguns picos no difratograma do *overspray* presentes no depósito evidencia a possível cristalização das fases amorfas dos pós durante a deposição, aludindo a um aquecimento do material em função do calor liberado durante a solidificação das gotas líquidas e semi-sólidas que atingiram o substrato, oferecendo assim condições propícias para a cristalização. A grande fração de poros irregulares na borda do depósito mostra que este foi formado basicamente por partículas totalmente solidificadas quando atingiram o substrato. Ensaio de DSC (calorimetria diferencial de varredura) mostraram alta GFA para a liga  $\text{Fe}_{63}\text{Nb}_{10}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{B}_{20}$ , pois exibiu cerca de 80% de fases amorfas para partículas inferiores a 75 $\mu\text{m}$ .

O aumento da razão G/M e/ou da distância entre o bocal de atomização e o substrato, bem como a diminuição da temperatura de

superaquecimento, poderiam gerar temperaturas e tempos inferiores aos necessários para que ocorresse a cristalização [41].

Bonavina et al. [44] também obtiveram bons resultados na produção de depósitos da liga  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ . Como substrato, foram utilizados 5 discos de 80 mm de diâmetro dispostos no centro e na periferia do cone de atomização, com distância do bocal de atomização igual a 700 mm. Foram obtidos depósitos com 1.0 e 0.5 mm de espessura para os substratos periféricos, e outro depósito de 5 mm para o disco central.

As curvas de DSC indicaram picos exotérmicos, referentes a fenômenos de cristalização, somente nos depósitos de 0.5 mm. Já os difratogramas de raios X exibiram estrutura totalmente cristalina para os depósitos de 1.0 e 5.0 mm de espessura, e fases cristalinas e amorfas para o depósito de 0.5 mm. Também foi detectada uma alta fração de porosidade irregular nos depósitos de substratos periféricos (15%). Imagens de MEV exibiram alta porosidade irregular nos depósitos formados em substratos periféricos. Apenas uma pequena fração de fase amorfa foi encontrada.

Fausto et al. [45] fizeram um estudo a cerca do potencial de formação de fases amorfas para as ligas  $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ ,  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$  e  $\text{Fe}_{63}\text{B}_{29}\text{Nb}_4\text{Ti}_4$  processadas por conformação por *spray*. No caso das duas últimas composições, o elemento titânio foi adicionado à composição da liga  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ , cujos resultados exibiram cerca de 8.5% de fase amorfa para regiões do depósito com 1 mm de espessura. O objetivo em alterar a composição original por meio de adições de titânio foi aumentar os valores de dureza dos depósitos.

O *overspray* da liga  $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$  exibiu alta porcentagem em volume de fase amorfa, com valores de  $\Delta T_x$  iguais a 40 K. Esta fase também foi detectada na parte mais fina do depósito, com valores de espessura de até 4 mm. A parte central do depósito, por sua vez, apresentou somente fases cristalinas.

Já os depósitos produzidos com as ligas  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$  e  $\text{Fe}_{63}\text{B}_{29}\text{Nb}_4\text{Ti}_4$  exibiram apenas fases cristalinas, indicando que a adição de titânio à composição reduziu a GFA da liga original  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ . Embora não tenha sido

possível formar a estrutura amorfa desejada, houve um notável aumento nos valores de dureza para as novas composições (cerca de 17% para a liga com 1% at. Ti, e 35% para a liga com 4% at.Ti).

A tabela a seguir lista os resultados mais interessantes encontrados em todos os artigos citados acima, que se resumem a BMGs produzidos em condições próximas às industriais e pós *overspray* /depósitos fabricados por conformação por *spray* no grupo de pesquisa DEMa-UFSCar, todos partindo de ligas à base de ferro. Estes resultados complementam as composições reportadas nas teses de doutorado dos alunos do DEMa/UFSCar Luiz Fernando Bonavina e Conrado R.M. Afonso, trabalhos estes de grande importância no estudo das ligas de grande volume à base de ferro.

**Tabela 3.2** Ligas amorfas a base de ferro reportadas pela literatura:  $t$  é a espessura das amostras,  $T_x$  (K) é a temperatura de cristalização,  $\Delta T_x$  (K) o intervalo de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ).

Composição (%at)	$t_{\text{máx}}$	$T_x$	$\Delta T_x$	$T_g/T_l$	Ref.
Ligas vítreas à base de Fe	(mm)	(K)	(K)		
$(\text{Fe}_{44.3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12.8}\text{Mn}_{11.2}\text{C}_{15.8}\text{B}_{5.9})_{98.5}\text{Y}$	12			0,57	[20]
$(\text{Fe}_{44.3}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_{13.8}\text{Mn}_{11.2}\text{C}_{15.8}\text{B}_{5.9})_{98.5}\text{Y}_{1.5}$	12			0,58	[20]
$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_9\text{C}_{10}\text{B}_6\text{Er}_2\text{Ni}_3$	8.0	827	29	0.55	[21]
$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_9\text{C}_{13}\text{B}_6\text{Er}_2$	8.0	848	40	0.55	[21]
$(\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_9\text{C}_{13}\text{B}_6\text{Er}_2)_{98}\text{Be}_2$	8.0	843	50	0.56	[21]
$(\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_9\text{C}_{13}\text{B}_6\text{Er}_2)_{98}\text{Al}_2$	8.0	846	36	0.57	[21]
$\text{Fe}_{75.5}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}$	1.0		23	0,59	[23]
$\text{Fe}_{73.2}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}$	2.0		24	0,60	[23]
$\text{Fe}_{71.2}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Al}_{2.0}$	3.0		21	0,60	[23]
$\text{Fe}_{68.2}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Al}_{2.0}\text{Co}_{3.0}$	4.0	808	19	0.60	[23]
$\text{Fe}_{43.7}\text{Co}_{7.3}\text{Cr}_{14.7}\text{Mo}_{12.6}\text{C}_{15.5}\text{B}_{4.3}\text{Y}_{1.9}$ (ar)		867	46	0.570	[24]
$\text{Fe}_{43.7}\text{Co}_{7.3}\text{Cr}_{14.7}\text{Mo}_{12.6}\text{C}_{15.5}\text{B}_{4.3}\text{Y}_{1.9}$ (vácuo)		874	44	0.577	[24]
$\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$	0.5	932	24		[44]
$[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$	4.0		40		[45]

### 3.4 Processo de moagem de alta energia

O processo “*Mechanical Alloying*” foi desenvolvido por John Benjamin no final da década de 60, e consiste no processamento mecânico de materiais por meio da energia transferida pelo impacto das bolas dentro de um recipiente (cuba) que vibra ou gira em alta velocidade, com o objetivo de produzir ligas

endurecidas por dispersão de óxido. [46]. A designação inglesa “*Mechanical Alloying*” foi originalmente generalizada para englobar todos os processos que podem ser resultantes da moagem de alta energia (*high energy ball milling*), ou seja, os processos de *elaboração mecânica de ligas* (originando a sigla MA), a própria *moagem convencional* (*mechanical milling*, ou seja, cominuição / amorfização puramente mecânica) e a *moagem com reação* (*mecanochemistry*, ou seja, cominuição / amorfização mecano-química) [47].

Dois termos são usados comumente na literatura para denotar o processamento de partículas de pó pelo processo de moagem de alta energia. A elaboração mecânica de ligas (MA) descreve o processo cujo objetivo é a produção de ligas homogêneas a partir da moagem de pós de diferentes metais ou ligas. Já a moagem mecânica (MM) parte de pós com composição uniforme, como metais puros, intermetálicos e pós de pré-ligas, cujo intuito é apenas reduzir o tamanho da partícula e/ou outras transformações que necessitem de indução mecânica [46].

Estudos desenvolvidos no ano de 1983 demonstraram a possibilidade de obtenção de fase amorfa através da elaboração mecânica (MA) de ligas do sistema Ni-Nb, partindo de pós dos elementos puros Nb e Ni. O fenômeno de amorfização por MA/MM não é claramente compreendido, porém acredita-se que, durante o processo MM, a desestabilização das fases cristalinas ocorra em função do acúmulo de defeitos estruturais, como vacâncias, discordâncias, contornos de grãos e anti-fase, etc. Estes defeitos elevam a energia livre do sistema para níveis superiores aos necessários na formação de fase amorfa, e como consequência, é possível formá-la [46].

A formação de fase amorfa demonstrou forte correlação com as condições de moagem empregadas, tais como razão bola/massa, intensidade de moagem e temperatura de moagem. O aumento na intensidade de moagem, obtido através de altos valores de razão bola/massa e velocidade de rotação, causa o aumento no nível de tensões e concentração de defeitos nos pós, o que facilita o processo de amorfização. No entanto, o aumento da energia de moagem também produz uma elevação da temperatura, o que pode favorecer a cristalização da fase amorfa. Este fato foi observado a partir da

produção de ligas do sistema Ni-Zr em um moinho planetário. Notou-se que, quando foi utilizado valor de intensidade igual a 3, não houve a formação de fase amorfa devido à baixa energia envolvida. Ao elevar a intensidade para valores iguais a 5, constatou-se a formação de fase amorfa em uma ampla faixa de composições (30-83%Ni). Porém, quando a intensidade subiu para, a formação desta fase foi detectada para uma faixa inferior de composições, entre 66-75%Ni. É importante, portanto, alcançar um valor ideal de intensidade que não comprometa a amorfização do material processado [46].

O aumento da razão massa/bola apresenta efeito similar. Para ligas do sistema Al-Ta, a formação completa de fase amorfa ocorreu apenas para razões de 36:1 ou 108:1. Quando a razão utilizada foi de 12:1, houve obtenção de fases cristalinas, enquanto para valores de 324:1, uma mistura de fases amorfas e cristalinas [46].

Ao comparar o sucesso na formação de fase amorfa através dos processos MA e de solidificação rápida, pode-se dizer que a faixa de composições das fases amorfas obtidas por MA é mais ampla. No caso do processo por solidificação rápida, as ligas com composições eutélicas são mais facilmente amorfizáveis, pois apresentam valores de transição vítrea reduzida ( $Tr=Tg/Tm$ ) elevados. A facilidade em formar fase amorfa é maior quanto maior for o valor de  $Tr$ . Já no caso dos materiais processados por MA, a fase amorfa é obtida principalmente ao redor da composição estequiométrica, o que aumenta a faixa de composições possíveis em sua formação [46].





## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

As ligas estudadas no seguinte trabalho de mestrado basearam-se nas ligas ARMACOR [45], cujos resultados reportados na literatura indicaram a possibilidade de amorfização de seus recobrimentos produzidos por HVOF, ou mesmo durante as condições de serviço em mineração (exploração de petróleo). O desenvolvimento da superfície com estrutura amorfa durante o desgaste é induzida pelo próprio processo de desgaste, descrito como transformação “metamórfica”. O resultado é uma superfície com microestrutura constituída de muitos boretos finamente dispersos em matriz amorfa. Esta transformação resulta em um drástico aumento na dureza da superfície [36,45].

Dentre todas as referências pautadas durante a revisão bibliográfica, esta última demonstrou grande similaridade com o propósito do trabalho, que é desenvolver um recobrimento com boas propriedades de desgaste para aplicações petrolíferas. O fato de ser um material vendido na forma de pó, cuja liga se baseia em um aço tipo duplex com adições de boro, permite vislumbrar a fácil reprodução destes pós em nosso equipamento de conformação por *spray*, representando um ponto vantajoso e bastante relevante na escolha da composição a ser utilizada.

A composição da liga Armacor é exibida na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Composição liga Armacor, sugerida como base para o trabalho.

ARMACOR MASTER ALLOYS							
Elem.	C	Si	Mn	Cr	Ni	B	Fe
% em peso	0,04- 0,06	0,04- 0,06	1,2-2,4	25,5-30,0	5,0-7,0	3,2-3,7	Rest.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Estudos Preliminares

A avaliação de composições com boas perspectivas de trabalho foi feita a partir de estudos preliminares através da produção de fitas metálicas e *bulks* cilíndricos por processos de solidificação rápida, com posterior caracterização das amostras. As composições escolhidas basearam-se nas ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (onde X = 3,5 , 4,5 e 5,5 %peso). Conforme já discutido, o elemento boro atua favoravelmente na formação de fases amorfas, pois propicia um bom empacotamento aleatório denso dos átomos, corroborando com a maior estabilidade do líquido super-resfriado.

A liga cujos resultados se mostrarem mais promissores será então utilizada nas seguintes etapas:

- 1- Produção de depósitos a partir do processo de conformação por *spray*, utilizando substrato com novas configurações.
- 2- Produção de recobrimentos a partir do processo de conformação por *spray*, utilizando mesmo substrato (porém com algumas alterações) previamente recoberto com diferentes ligas de níquel.
- 3- Produção de pós, através das técnicas de conformação por *spray* e moagem de alta energia, para posterior produção de recobrimento via processo de aspersão térmica HVOF.

#### 4.2.1.1 Preparação das ligas em forno a arco elétrico

Primeiramente, as ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X = 3,5 , 4,5 e 5,5 %peso) foram preparadas em forno a arco (Arc-Melter, Hechingen D72329) equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, em molde de cobre, com sistema de refrigeração à água e em atmosfera controlada (ver figura 4.1). Para a preparação da liga, foram utilizados aço duplex ASTM A 995, doado pelo

Grupo Metal (tabela 4.2), e boro de elevada pureza (99,5%). Antes de proceder à fusão no forno a arco, os metais foram decapados com soluções ácidas a fim de remover óxidos superficiais. A decapagem do aço foi feita com uma solução 10% HNO<sub>3</sub> aquecida até 60 °C durante 20 minutos, enquanto para o boro foi usada uma solução 10% HF. As massas dos elementos foram calculadas para obter um lingote de 15 gramas.



**Figura 4.1** Forno a arco para elaboração de ligas

Na preparação das amostras, foram realizadas as seguintes operações: inserção do material (aço duplex e boro) no cadinho do forno, fechamento do forno, seguido de três lavagens da câmara de vácuo com argônio. Posteriormente, foi realizada a abertura do arco, que funde o *getter* de Ti antes da fusão dos elementos da liga, com o intuito de reduzir ao máximo a pressão parcial de oxigênio na câmara do forno. Por fim, foi feita a fusão dos elementos metálicos. Para garantir a homogeneização das amostras, foram feitas três refusões das ligas, com perdas de material inferiores a 0,5% em peso.

Um item importante a ser mencionado é a dificuldade em preparar ligas que contenham o elemento boro, pois durante a preparação da liga em forno a

arco elétrico, ele pode se espalhar dentro da câmara quando em contato com o arco. Neste caso, a alternativa foi colocar o boro primeiramente no cadinho de cobre, cobrindo-o e protegendo-o com os pedaços de aço duplex.

**Tabela 4.2** Composição do aço ASTM A 995 doado pelo Grupo Metal

ASTM A 995 M-98 -5A											
Elem.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	Nb	N	P	Fe
% em peso	0,03	0,79	1,04	24,94	7,49	4,23	0,01	0,014	0,224	0,02	Rest.

#### 4.2.1.2 Preparação de fitas metálicas em equipamento *melt-spinning*

O equipamento *melt-spinning* (marca Bühler D7400), ilustrado na figura 4.2, foi utilizado na produção de fitas metálicas das ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X = 3,5 , 4,5 e 5,5 %peso). As amostras previamente fundidas em forno a arco foram colocadas no interior de um cadinho de quartzo, posicionado no interior da bobina de indução. As ligas foram fundidas por indução e ejetadas em temperaturas de aproximadamente 1600 °C, com uma diferença de pressão de 200 mbar entre a câmara e o reservatório do *melt-spinning*. Durante a ejeção da liga líquida, a roda girava a 90 Hz, proporcionando uma taxa de resfriamento da ordem de  $10^5 - 10^6$  K/s. A distância da ponta de ejeção do cadinho para a roda foi de aproximadamente 0,5 mm. As fitas foram utilizadas para a avaliação da capacidade de formação de fase amorfa e estudo do processo de cristalização [18].

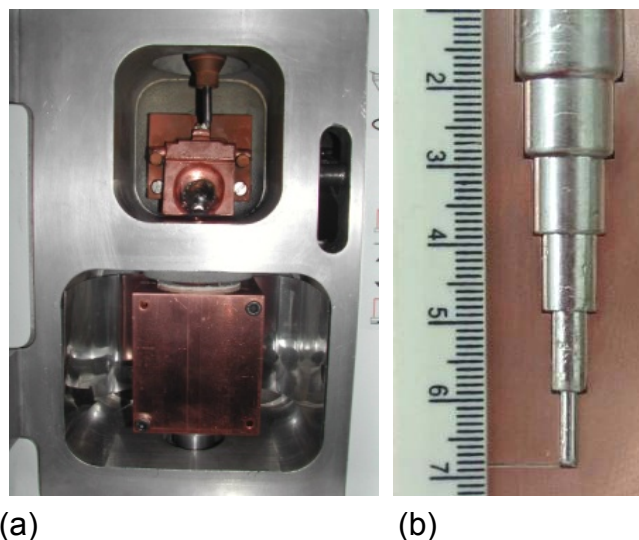


**Figura 4.2** Equipamento *melt-spinning* para produção de fitas.

#### **4.2.1.3 Preparação de amostras escalonadas em *Discovery Plasma***

O equipamento *Discovery Plasma* (marca EDG) é um sistema de solidificação por sucção, que utiliza como princípio de funcionamento o plasma como meio de energia para fundir os metais, sob atmosfera de argônio (ver figura 4.3).

Amostras previamente preparadas em forno a arco foram colocadas sobre o cadinho de cobre do equipamento, e fundidas por plasma durante aproximadamente 10 segundos, em atmosfera de argônio. O processo de fundição se dá pelo modo *Push-Pull* (empurra-puxa), onde o molde é submetido à pressão de 2 kg/cm<sup>2</sup> na parte superior e vácuo na parte inferior, resultando na injeção do material fundido dentro do molde. O molde de cobre escolhido possui geometria escalonada com cilindros concêntricos de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mm de diâmetro e 10 mm de altura para cada diâmetro.



**Figura 4.3** (a) Equipamento *Discovery Plasma* para produção de amostras escalonadas e (b) amostra escalonada produzida a partir do processo *Discovery Plasma*

#### 4.2.2 Conformação por *spray*

O processamento de conformação por *spray* foi realizado no equipamento do laboratório de fundição do DEMa/UFSCar (figura 4.4). A liga de composição Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% peso), cujos resultados se destacaram frente aos das outras composições estudadas em etapas preliminares, foi fundida em cadinho revestido com refratário sílico-aluminoso por indução com lança de argônio sobre o metal fundido. Os materiais utilizados na elaboração da liga foram: aço duplex SAF 2205 (tabela 4.3), ligas comerciais Fe-B (tabela 4.4), e elementos puros como Cr, Ni e Mn para acerto da composição desejada.

O gás atomizador utilizado foi o nitrogênio (N<sub>2</sub>), 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 [7, 53].

Conforme discutido na revisão bibliográfica, parâmetros como temperatura de superaquecimento, razão G/M, tamanho do bocal de atomização e pressão do gás utilizado devem ser controlados para que os depósitos produzidos apresentem boas propriedades.



**Figura 4.4** Equipamento de conformação por *spray* para atomização de pós.

Assim, o banho foi aquecido até temperaturas de aproximadamente 1600 °C, cerca de 200 °C acima da temperatura de fusão do aço SAF 2205 (aproximadamente 1415°C [48]), o que ajudou no não 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. Tais conseqüências geram um processo de deposição com uma maior fração de gotas completamente sólidas que atingem o substrato, fazendo com que as temperaturas do depósito não ultrapassem a temperatura de cristalização ( $T_x$ )

da liga metálica. Estes fatos corroboram, portanto, na formação de fases amorfas [7-18].

Foram realizados três diferentes processos de conformação por *spray*, que serão explicados mais detalhadamente a seguir. São eles:

**CSD** - Produção de depósitos utilizando substrato com novas configurações.

**CSR** - Produção de recobrimentos utilizando mesmo substrato (porém com algumas alterações) previamente recoberto com diferentes ligas de níquel.

**CSP** – produção de pós para produção de recobrimentos pela empresa Ogramac Ltda, a partir do processo HVOF.

Para facilitar a compreensão de cada etapa do projeto, um fluxograma do trabalho experimental é ilustrado na figura 4.5.

**Tabela 4.3** Composição do aço SAF 2205, doado pelo professor Sebastião Kury.

SAF 2205										
Elem.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	N	P	Fe
% em peso	0,024	0,35	1,57	22,6	5,38	2,58	0,008	0,13	0,013	Rest.

**Tabela 4.4** Composição do liga Fe-B, usada durante a preparação da liga no processo de conformação por *spray*.

LIGA Fe-B				
Elemento	B	C	Si	Fe
% em peso	16,5	0,3	0,57	Rest.



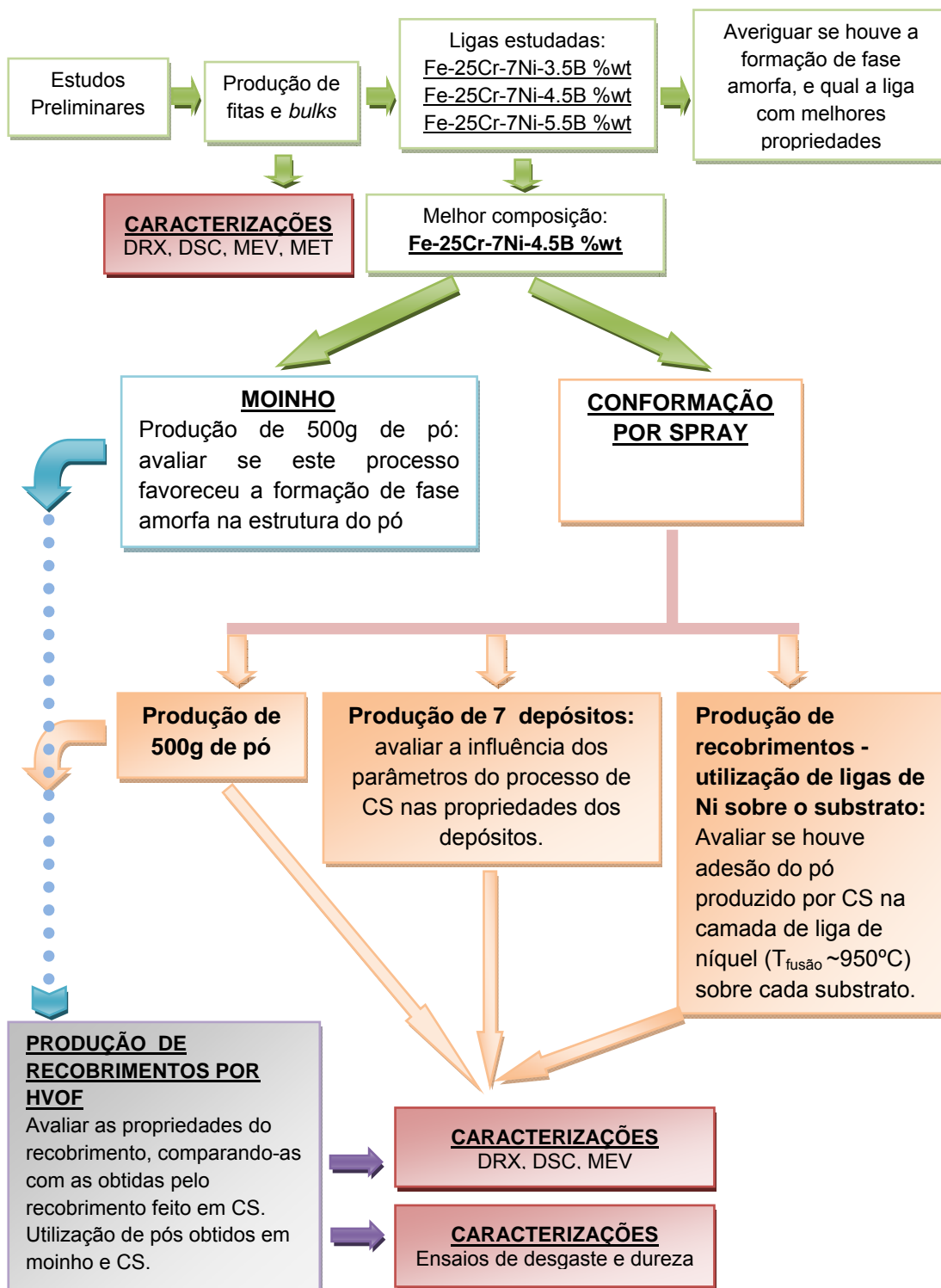
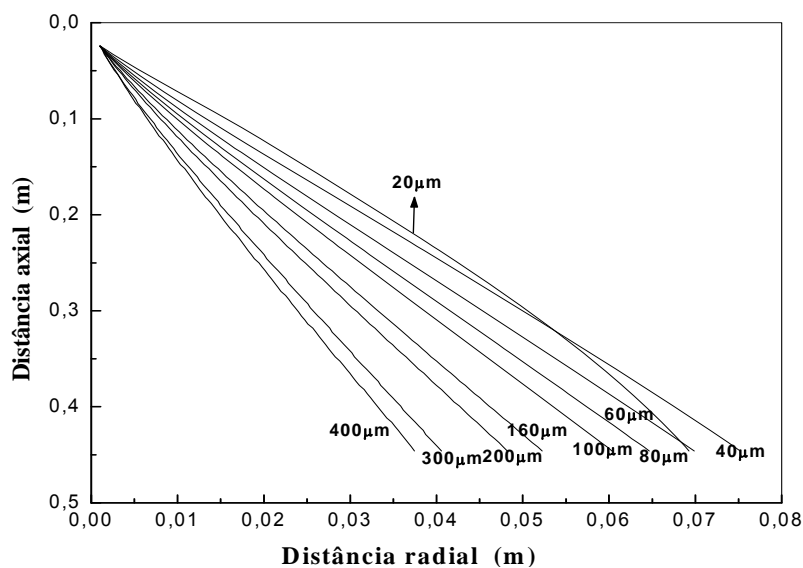


Figura 4.5 Fluxograma do trabalho elaborado.

#### 4.2.2.1 Processo CSD – produção de depósitos

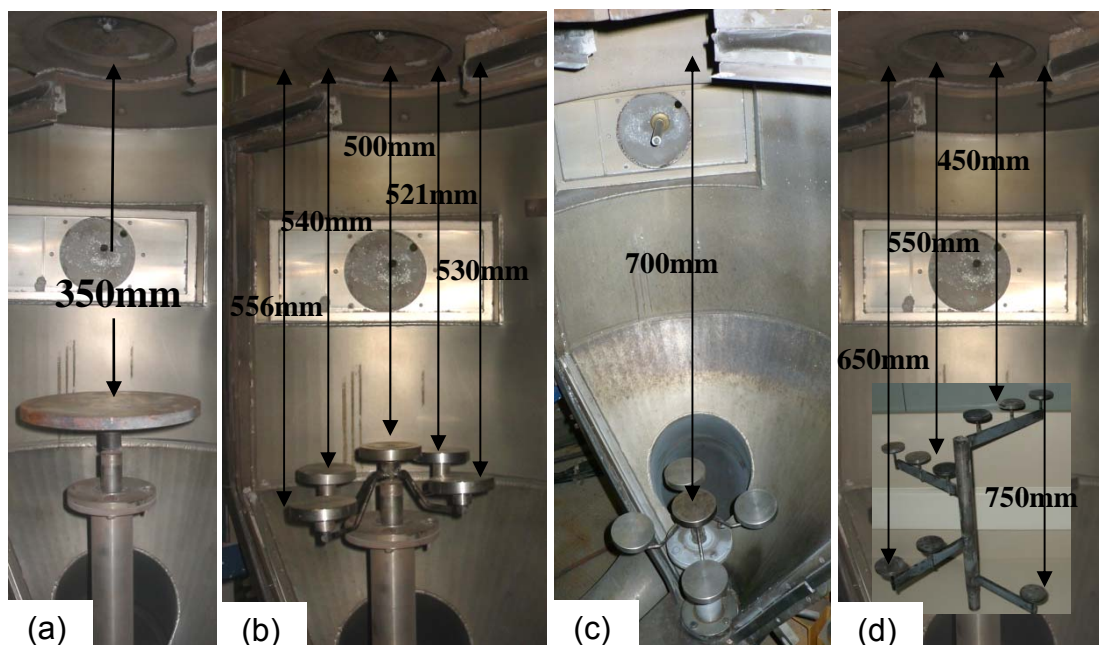
Para esta primeira etapa do trabalho, cujo foco foi a obtenção e estudo de depósitos da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% peso), criou-se um novo substrato baseado na tese de doutorado do aluno Bonavina [7]. Em seu trabalho, ele propôs que a distância do bocal de atomização ao substrato fosse primeiramente aumentada de 350 mm (figura 4.7a) para 500 mm (figura 4.7b), sendo em seguida aumentada novamente para 700 mm (figura 4.7c), usando um substrato construído com uma geometria de 5 discos de 80 mm de diâmetro e distância radial de 60 mm.

Segundo Bonavina [7], na máxima distância radial, as partículas coletadas a partir da zona periférica do cone de atomização exibem menores dimensões e maior fração já solidificadas, aumentando as chances de obtenção de fases amorfas (ver figura 4.6). Maiores distâncias axiais, por sua vez, também favorecem a coleta de partículas já solidificadas, pois o caminho percorrido por elas até o substrato será maior, dando-lhes tempo suficiente para que ocorra a sua solidificação.



**Figura 4.6** Trajetória das gotas, avaliando as distâncias axiais e radiais envolvidas [40].

A configuração de substratos proposta neste trabalho procurou avaliar diferenças significativas de distâncias axiais e radiais em um único molde, como mostra a figura 4.7d. Segundo resultados obtidos por Caceres [40], partículas com dimensões de  $40\ \mu\text{m}$  alcançam distâncias radiais e axiais iguais a 80 mm e 450 mm, respectivamente, como exibido na figura 4.6. Partindo deste fato, o substrato foi construído usando 9 discos de 47 mm de diâmetro, dispostos em quatro braços de 90 mm de comprimento cada, posicionados a  $90^\circ$ , que se distanciam em alturas de 100 mm. As distâncias relativas de cada braço até o bocal de atomização foram de 1)450, 2)550, 3)650 e 4)750 mm, permitindo ao estudo avaliar se as diferenças significativas de altura imposta entre o bocal de atomização e cada braço do substrato, bem como as diferenças de distâncias radiais entre o centro do bocal de atomização e cada disco, acarretaram em mudanças nas propriedades dos depósitos formados.



**Figura 4.7** Fotos ilustrando as diferenças de altura empregada: (a) molde convencional, com altura de 350 mm; (b) molde usado pelo aluno Bonavina [7] com altura de 500 mm; (c) em seguida, a altura é aumentada para 700 mm e (c) molde proposto para o presente projeto de mestrado.

Os parâmetros utilizados para o processamento CSD da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% peso) encontram-se na tabela 4.5.

**Tabela 4.5** Parâmetros utilizados durante o processamento CSD.

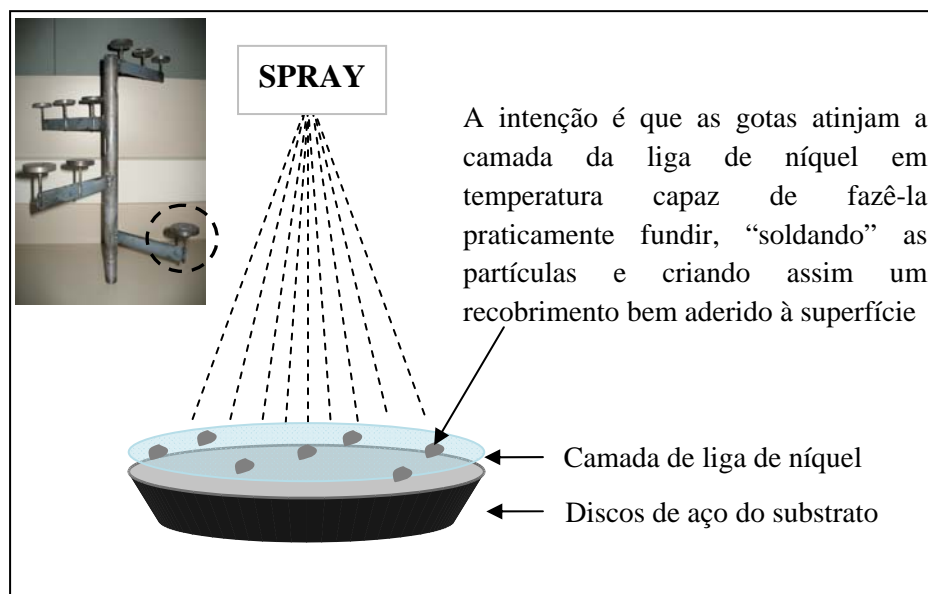
Parâmetros do processo	Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso)
Taxa de Fluxo de Gás - N <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /min)	8,66
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	13,97
Razão Gás Metal - G/M (m <sup>3</sup> /Kg)	0,62
Distância de Vôo (mm)	450
Carga Atomizada (kg)	2,24
Temperatura de Vazamento (°C)	1580
Pressão (bar)	8
Bocal de atomização (mm)	6

#### 4.2.2.2 Processo CSR – produção de recobrimentos

A segunda etapa do projeto teve como objetivo a produção de recobrimentos metálicos a partir do processo de conformação por *spray*, partindo também da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso). Para tal, seria preciso estudar alguma técnica que viabilizasse a adesão das partículas de pó no substrato, o que permitiria a produção de recobrimentos eficientes e capazes de proteger a superfície do substrato quanto ao desgaste e corrosão.

Uma opção que se mostrou atrativa e viável foi a utilização de ligas de níquel [26] que pudessem recobrir previamente os substratos. Estas ligas, cujo ponto de fusão varia de 900-1035 °C, poderiam atuar como uma “camada de brasagem” de pós, fazendo com que estes, ao se depositarem sobre esta camada durante o processo de atomização, tenham temperatura suficiente

para praticamente fundi-la, o que permitiria a “soldagem” das partículas. A figura 4.8 traz um desenho esquemático do sistema do recobrimento proposto.



**Figura 4.8** Desenho esquemático das etapas de recobrimento realizadas em cada um dos 9 discos do substrato. No detalhe acima, uma fotografia do molde confeccionado para o trabalho.

As ligas de níquel foram escolhidas em função de seu ponto de fusão e elementos constituintes, buscando composições que se assemelham à composição da liga estudada, Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% peso). A tabela 4.6 traz as três ligas de níquel escolhidas e suas respectivas propriedades.

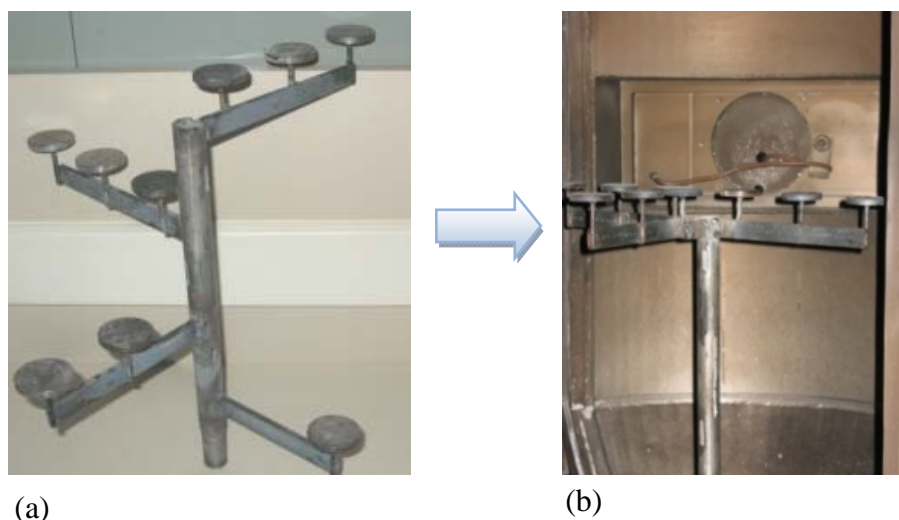
Todos os 9 discos foram previamente lixados e em seguida recobertos, cada três com um tipo de liga. No caso das ligas 1 e 2 (ver tabela 4.6), os pós foram espalhados homogeneamente sobre os discos, e um maçarico foi posicionado na face oposta àquela com os pós. A idéia seria aquecer o substrato, de forma que o calor transferido para os pós fosse capaz de fundi-los, formando uma camada de liga de níquel bem aderida e uniformemente distribuída sobre o disco.

No caso da liga 3, em forma de vareta, houve maior dificuldade de deposição deste material sobre o disco. Ao tentar fundir a vareta e gotejar o líquido fundido sobre o disco, a liga não demonstrou boa molhabilidade, além de seu ponto de fusão superior aos demais (1025 °C) ter também prejudicado a eficiência do processo. Por fim, não foi possível formar uma camada uniforme sobre o disco.

**Tabela 4.6** Ligas de níquel escolhidas e suas respectivas propriedades.

	LIGA 1	LIGA 2	LIGA 3
Nome	<b>COLMONOY 234</b>	<b>COLMONOY 225</b>	<b>COLMONOY 56</b>
Forma	Vareta	Pó	Pó
Dureza (HRC)	34	14	53
T. fusão (°C)	995	900	1025
Comp. química			
B (%)	1,05	0,50	2,60
C(%)	0,15	-	0,60
Cr(%)	4,00	-	13,20
Mo(%)	3,00	-	-
Fe(%)	-	-	4,40
P(%)	2,10	1,90	-
Si(%)	2,80	2,20	3,80
Ni(%)	Rest.	Rest.	Rest.

Para este processo, foi feita uma alteração no substrato utilizado no processo CSD. A peça deixa de ter 4 braços dispostos em alturas diferentes (figura 4.9a) e passa a ter somente 3 braços dispostos em mesma altura, cada um com três discos recobertos pelo mesmo tipo de liga de níquel, como mostra a figura 4.9b.

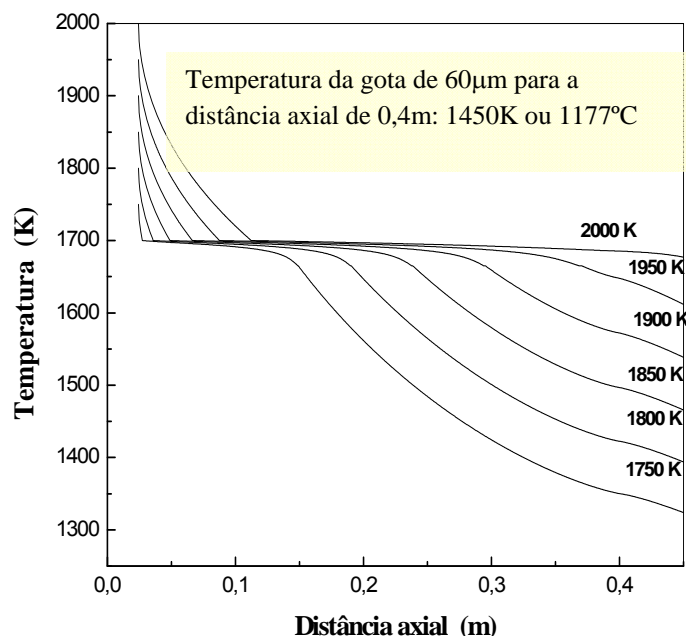


**Figura 4.9** (a) Substrato utilizado no processo CSD e (b) Substrato com novas configurações, utilizado no processo CSR.

Um parâmetro de fundamental importância neste processo é a distância axial, pois é preciso que as gotas alcancem o substrato em temperaturas suficientemente altas para se soldar à camada de níquel. No caso das ligas escolhidas, a maior temperatura de fusão observada é de  $1035^{\circ}\text{C}$ . Logo, as gotas deverão colidir com o substrato em temperaturas próximas à mencionada.

A distância axial foi escolhida com base no trabalho de Caceres [53], que observou a evolução da temperatura de uma gota de  $60\ \mu\text{m}$  para diferentes temperaturas de superaquecimento. Levando-se em conta que a temperatura de superaquecimento utilizada no processo CSD anterior foi de aproximadamente  $1600^{\circ}\text{C}$ , e extrapolando as curvas da figura 4.10, pode-se dizer que, para uma temperatura de superaquecimento de  $1800\ \text{K}$ , ou  $1527^{\circ}\text{C}$ , a temperatura de uma gota de  $60\ \mu\text{m}$  com distância axial de  $0,4\ \text{m}$  seria algo em torno de  $1450\ \text{K}$ , ou  $1177^{\circ}\text{C}$ . Estes valores são cerca de  $150^{\circ}\text{C}$  superiores ao valor da máxima temperatura de fusão das ligas de níquel.

Além do mais, os resultados dos depósitos produzidos pelo processo CSD também foram levados em conta, pois o intuito desta etapa foi avaliar quais os melhores parâmetros do processo de conformação por *spray* capazes de produzir depósitos com boas propriedades. Neste caso, a distância axial de 750mm gerou um depósito com estrutura bastante refinada. No entanto, os altos valores desta distância inviabilizariam a adesão das partículas no substrato. Sendo assim, a distância axial adotada foi de 400 mm, seguindo as análises de Cáceres [40].



**Figura 4.10** Evolução da temperatura para uma gota de 60µm em diferentes temperaturas de superaquecimento [40].

Para facilitar a identificação de cada tipo de recobrimento, eles serão identificados da seguinte forma:

**Recobrimento 1** – substrato + liga Colmonoy 56 + recobrimento por CS da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% peso).



**Recobrimento 2** – substrato + liga Colmonoy 225 + recobrimento por CS da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% peso).

**Recobrimento 3** – substrato + liga Colmonoy 234 + recobrimento por CS da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% peso).

#### 4.2.2.3 Processo CSP – produção de pós

A terceira etapa do projeto procurou produzir apenas pós da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso), também através do processo de conformação por *spray*, com o objetivo de utilizá-los na fabricação de recobrimentos pela técnica HVOF. Estes pós foram enviados à empresa Ogramac Ltda, cuja colaboração foi de extrema importância neste trabalho.

Conforme observado durante a revisão bibliográfica, recobrimentos feitos a partir do processo de aspersão térmica HVOF exibem excelentes propriedades, especialmente no tocante ao desgaste e corrosão, ambas de grande interesse para a proposta de trabalho.

De acordo com as exigências do processo HVOF, os pós deveriam possuir dimensões inferiores a 45  $\mu\text{m}$ , sendo necessária também uma massa de no mínimo 500 gramas para a produção do recobrimento. A obtenção de 500 gramas de pó foi alcançada através de três corridas de conformação por *spray*, denominadas CSP1, CSP2 e CSP3.

Alguns parâmetros foram ajustados no intuito de favorecer a formação de gotículas menores. Assim, na segunda e terceira corridas, a carga atomizada foi reduzida e o diâmetro do bocal de atomização alterado de 6 mm para 4 mm, buscando aumentar ainda mais a relação G/M.

Os parâmetros utilizados em cada processo são exibidos nas tabelas abaixo.

**Tabela 4.7** Parâmetros utilizados durante o primeiro processo CSP1.

<b>Parâmetros do processo</b>	<b>Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso)</b>
Taxa de Fluxo de Gás - N <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /min)	14
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	23
Razão Gás Metal - G/M (m <sup>3</sup> /Kg)	0,60
Rendimento de pós (%)	24
Carga Atomizada (kg)	3,69
Temperatura de Vazamento (°C)	1580
Pressão (bar)	8
Bocal de atomização (mm)	6

**Tabela 4.8** Parâmetros utilizados durante o segundo processo CSP2.

<b>Parâmetros do processo</b>	<b>Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso)</b>
Taxa de Fluxo de Gás - N <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /min)	3,12
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	7,50
Razão Gás Metal - G/M (m <sup>3</sup> /Kg)	0,80
Rendimento de pós (%)	23
Carga Atomizada (kg)	1,20
Temperatura de Vazamento (°C)	1600
Pressão (bar)	8
Bocal de atomização (mm)	8-4

**Tabela 4.9** Parâmetros utilizados durante o terceiro processo CSP3.

<b>Parâmetros do processo</b>	<b>Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso)</b>
Taxa de Fluxo de Gás - N <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /min)	14
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	19,50
Razão Gás Metal - G/M (m <sup>3</sup> /Kg)	0,70
Rendimento de pós (%)	20
Carga Atomizada (kg)	3,115
Temperatura de Vazamento (°C)	1580
Pressão (bar)	8
Bocal de atomização (mm)	8-4

### 4.2.3 Produção de pós em Moinho

Os pós com faixa granulométrica superior a 250 $\mu\text{m}$ , produzidos através dos três processos CSP citados acima, foram moídos em ar, utilizando moinho Zoz (Simoloyer CM08) instalado no Laboratório de Hidrogênio do DEMa.

O intuito deste processo é promover a quebra das partículas com granulometria >250  $\mu\text{m}$ , tornando-as pequenas o suficiente para permitir também sua utilização na fabricação de recobrimentos pelo processo HVOF.

Nas moagens, foram utilizadas esferas de aço cromo de 5mm e razão entre massa de bolas e massa do material de 30:1. A mistura foi moída em tempos de 2, 4, 8, 16 e 24 horas.

### 4.2.4 Produção de recobrimentos através do processo de aspersão térmica HVOF (*high velocity oxy-fuel*)

Nesta etapa, os pós produzidos por conformação por *spray* e moagem de alta energia foram enviados à empresa Ogramac para a produção de dois recobrimentos via aspersão térmica HVOF. Neste processo, o gás combustível é queimado com oxigênio a alta pressão, gerando um jato de exaustão em alta velocidade. Os produtos da combustão foram liberados e se expandiram através de um bocal, fazendo com que as velocidades do gás alcançassem valores supersônicos (em torno de 1700 m/s). A temperatura da chama foi de 2900 °C. Conforme o exigido, todos os pós apresentaram granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$  [26].

Primeiramente, as superfícies foram limpas, retirando traços de umidade, ferrugem, crostas de óxido, etc, com o objetivo de criar rugosidades apropriadas na superfície para que ocorresse a adesão satisfatória do revestimento, geralmente obtida através de jateamento abrasivo. Este processo foi feito durante 30 segundos nas superfícies dos substratos, com posterior aplicação de acetona na finalização da limpeza.

É de fundamental importância a preparação das superfícies a serem aspergidas, pois o principal mecanismo de aderência do substrato é o do ancoramento mecânico, e por conta disso, as superfícies devem ser adequadamente preparadas antes de receberem a camada de revestimento [26].

Em seguida, o substrato foi pré-aquecido em temperaturas entre 80 e 120 °C, pois experiências mostraram que esta etapa favorece a adesão do revestimento. A distância de aspersão foi de 350 mm, e cada recobrimento foi feito em aproximadamente 3 passes.

#### **4.2.5 Caracterização Microestrutural**

O processo de caracterização microestrutural teve início com a preparação metalográfica das amostras produzidas em estudos preliminares e dos depósitos/recobrimentos produzidos através do processo de conformação por *spray*. Primeiramente, 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. No caso dos recobrimentos e depósitos, os cortes foram feitos de forma a obter seções transversais de cada amostra, o que permitiu averiguar a maneira na qual o recobrimento se aderiu à superfície do substrato, bem como as diferenças microestruturais ao longo da espessura das amostras.

Em seguida, cada amostra foi embutida a frio em resina polimérica, e então lixadas com lixas na seguinte sequência: 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 mesh. Para o polimento, utilizou-se alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de granulometria 1 e 0,3  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.5.1 Separação granulométrica dos pós

Os pós foram peneirados através de peneiramento ultra-sônico e classificados em diferentes faixas granulométricas: >250, 250-180, 180-106, 106-45, 45-32, <32  $\mu\text{m}$ . O equipamento utilizado (Produtest) pertence ao Departamento de Cerâmica da UFSCar. Foram feitos três peneiramentos, cada um com 20 minutos de duração. O objetivo da separação granulométrica foi possibilitar a análise do efeito do tamanho de partícula na taxa de resfriamento do pó, uma vez que é sabido que partículas de tamanhos menores são submetidas a taxas de resfriamento superiores às daquelas de tamanhos maiores [7].

#### 4.2.5.2 Análise por difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos por um difratômetro da marca Rigaku Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ). Esta técnica permitiu identificar picos de fases cristalinas e/ou fases amorfas presentes, esta última indicada pela presença de um halo típico. Os difratogramas foram analisados comparando os ângulos dos picos de difração através do software *X'perto HighScore Plus*.

#### 4.2.5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Ensaio de DSC foram feitos em um DSC 404 da Netzsch, utilizando cadinho de alumina, atmosfera de argônio ultrapuro com aquecimento a uma taxa de 40K/min. O aparecimento de picos exotérmicos denota a cristalização de fases, sugerindo a pré-existência de fases amorfas. A fração volumétrica da fase amorfa será determinada quantitativamente pela comparação da energia de cristalização do termograma da amostra com as energias das respectivas fitas totalmente amorfas de mesma composição.

#### **4.2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)**

As imagens em MEV foram feitas a partir de um microscópio Philips XL 30 FEG, equipado com microanálise por dispersão de raios X (EDS). As imagens obtidas através desta técnica permitiram observar a morfologia das partículas de pó, se elas apresentam ou não rugosidades e fases intermetálicas em sua superfície, e caso existam, identificá-las e compará-las com fases identificadas por meio dos difratogramas de raios-X. Quanto aos depósitos e recobrimentos, além de também averiguar a presença e morfologia das fases, permite analisar a distribuição e forma dos poros.

Já as análises em MET foram feitas por um microscópio CM120 Philips. A voltagem de aceleração utilizada na operação do equipamento foi de 120 kV. A ausência de contraste observada na imagem das fitas metálicas, juntamente com a presença do padrão de difração de elétrons com halos largos e difusos, indicaram a estrutura amorfa na amostra.

#### **4.2.6 Caracterização Mecânica**

##### **4.2.6.1 Ensaio de dureza**

As medidas de microdureza foram realizadas em um durômetro Stiefelmayer, utilizando-se carga de 300 gramas-força. A microdureza Vickers (HV) foi determinada utilizando-se a equação:

$$HV = \frac{1.854,4Q}{a^2} = \text{kgf/mm}^2$$

sendo, Q a carga em gramas-força, e “a” o comprimento das diagonais em  $\mu\text{m}$ .

As amostras dos recobrimentos produzidos por HVOF foram primeiramente preparadas metalograficamente, tendo suas superfícies lixadas

e polidas. Em seguida, foram feitas 10 medidas de dureza em cada amostra, com tempos de penetração de 15 segundos.

#### **4.2.6.2 Ensaios de desgaste**

Os ensaios de desgaste foram feitos seguindo a norma ASTM G65-04 (Ensaio com roda de borracha e areia seca) [49]. As condições do equipamento encontram-se dentro dos padrões estabelecidos pela norma.

Foram produzidos 6 corpos de prova (cada três pertencente a um tipo de recobrimento), com medidas de 75x24x4 mm, através do processo de eletroerosão a fio, que permitiu melhor precisão e acabamento. Antes dos ensaios, cada corpo de prova foi pesado, com precisão de 4 casas decimais. Em seguida, os ensaios foram feitos seguindo o Procedimento B da norma, com velocidade da roda de 200 rpm por 10 minutos, dando um total de 2000 ciclos. Ao fim, todos os corpos de prova foram novamente pesados, averiguando a perda de massa de cada amostra pós-ensaio. Os resultados foram exibidos em função da perda volumétrica de massa ( $\text{mm}^3$ ).



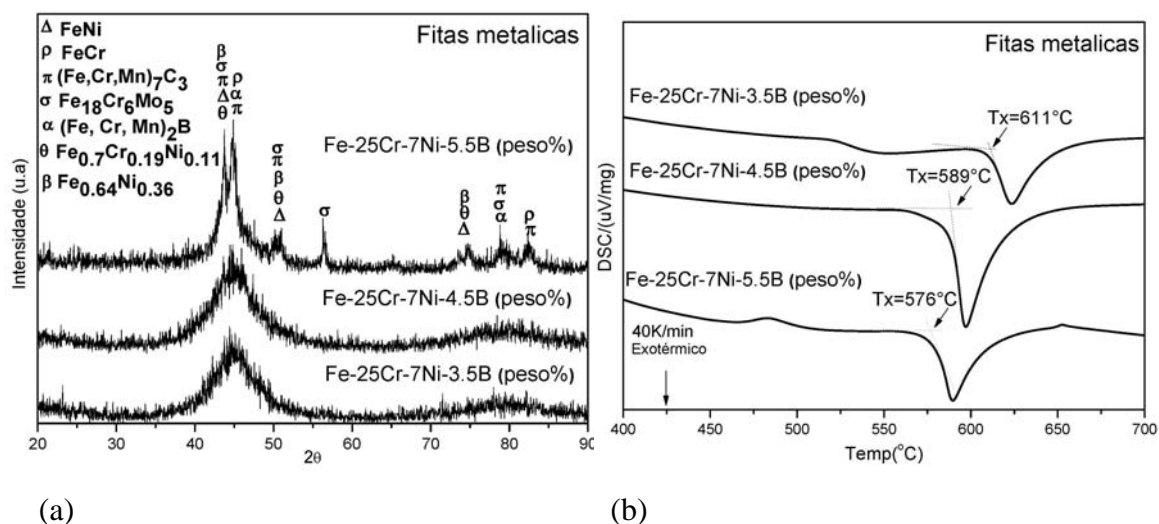


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Estudos Preliminares

#### 5.1.1 Fitas metálicas produzidas em equipamento *melt-spinning*

As figuras 5.1a e b apresentam os difratogramas de raios X e curvas de DSC das fitas produzidas a partir de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% peso), respectivamente. Todos os padrões confirmam a presença de fase amorfa, apresentando um “halo” em  $2\theta = 40-50^\circ$  característico de materiais amorfos. A ausência de picos característicos de fases cristalinas pode ser notada nas adições de 3,5B e 4,5B (% peso). A composição com 5,5B (% peso), porém, apresenta fases cristalinas em adição às fases amorfas.

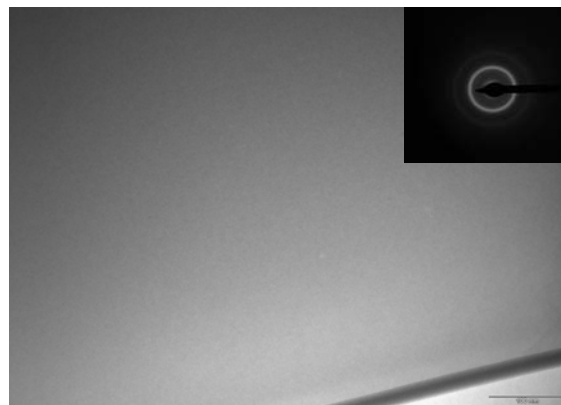


**Figura 5.1** (a) Difratogramas e (b) termogramas das fitas de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5 % em peso) processadas em equipamento *melt-spinning*.

Os termogramas de DSC exibem picos exotérmicos em todas as curvas, sugerindo a transformação de fases amorfas presentes em fases cristalinas. As temperaturas de cristalização  $T_x$  em que ocorrem os fenômenos de cristalização, para cada liga produzida, estão ilustrados na figura 5.1b. Sabendo que foram utilizadas massas iguais de cada amostra na elaboração dos ensaios de DSC, pode-se dizer que a maior energia liberada nos fenômenos de cristalização da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% peso) sugere uma maior fração de fase amorfa presente.

A figura 5.2 apresenta uma imagem obtida em MET a partir da fita de composição Fe-25Cr-7Ni-4.5B (% em peso). Trata-se de uma imagem de campo claro com o seu correspondente padrão de difração de elétrons, em que a ausência de contraste observada, bem como a presença do padrão de difração com halos largos e difusos, confirmam a presença de fase amorfa na amostra.

O sucesso na obtenção de fase amorfa para as fitas metálicas destas ligas estimulou o seu estudo a partir da produção de amostras de grande volume. O intuito, mais uma vez, é averiguar a tendência de formação desta fase, agora em condições de resfriamento inferiores ao processo *melt-spinning*.

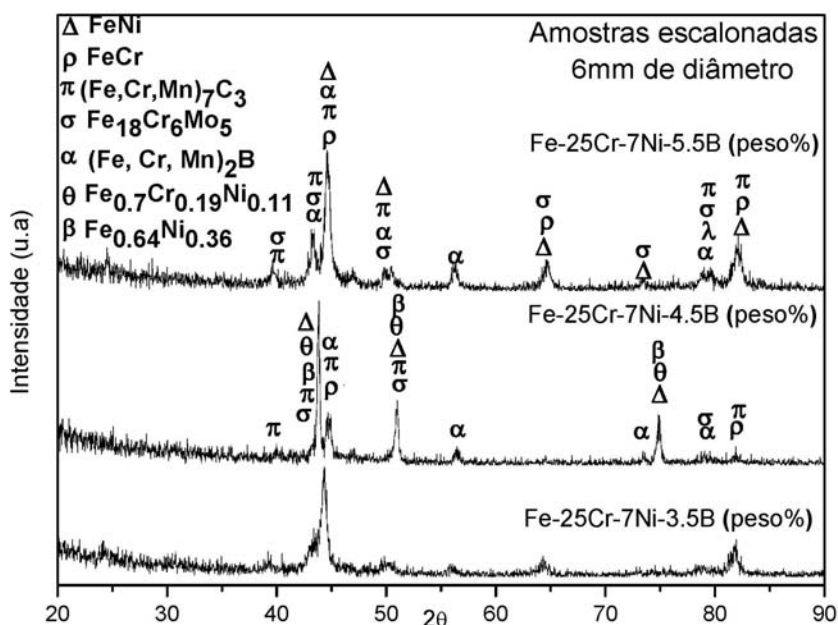


**Figura 5.2.** Imagem de campo claro e seu correspondente padrão de difração de elétrons, mostrando a ausência de contraste da imagem e a presença de halos largos e difusos, respectivamente, da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso).

### 5.1.2 Amostras cilíndricas produzidas em equipamento *Discovery Plasma*

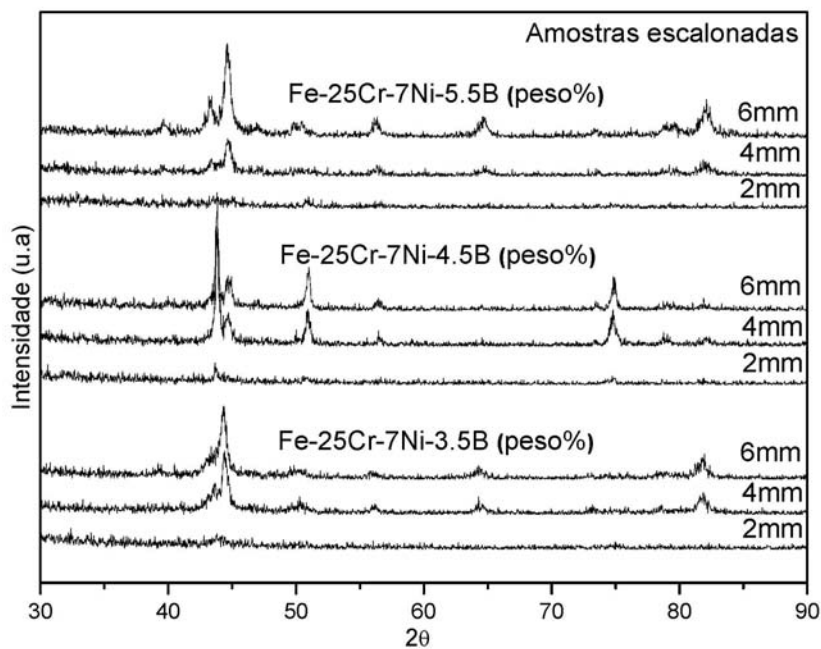
As amostras produzidas em equipamento *Discovery Plasma*, baseadas nas mesmas composições escolhidas na produção de fitas metálicas, foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, DSC e MEV.

Os difratogramas de raios X das amostras com 2, 4 e 6 mm de diâmetro são exibidos nas figuras 5.3 e 5.4. Todos apresentam características típicas de fases cristalinas. As fases identificadas a partir da comparação dos ângulos dos picos de difração com a base de dados JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) foram: FeNi, FeCr,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_7\text{C}_3$ ,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$ ,  $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,19}\text{Ni}_{0,11}$  e  $\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$ .



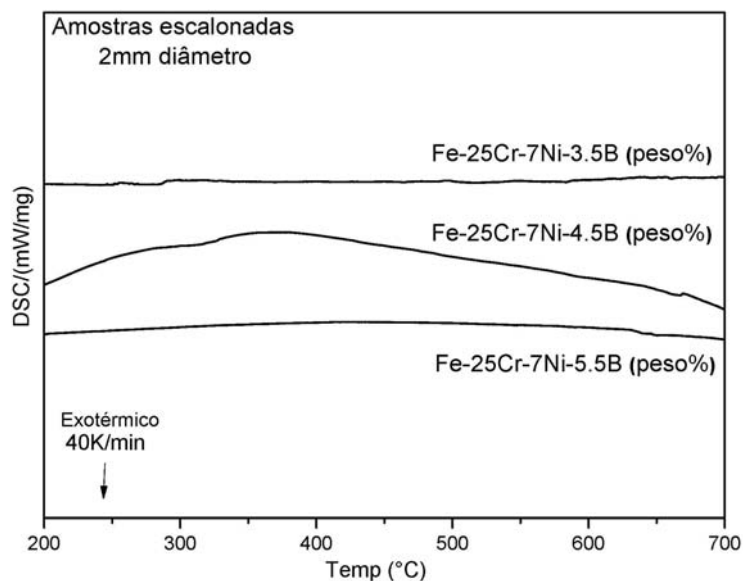
**Figura 5.3** Difratogramas das amostras escalonadas com 6 mm de diâmetro de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso) processadas em equipamento *Discovery Plasma*.

Os resultados mostraram que houve uma diminuição na intensidade dos picos à medida que o diâmetro das amostras decrescia, como mostra a figura 5.4.



**Figura 5.4** Difrátogramas de raios X das amostras escalonadas com 2, 4 e 6 mm de diâmetro, referentes às ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso) processadas em equipamento *Discovery Plasma*.

A análise dos termogramas das amostras com 2 mm de diâmetro indica a ausência de picos exotérmicos típicos de fenômenos de cristalização, como mostra a figura 5.5, confirmando a ausência da fase amorfa.

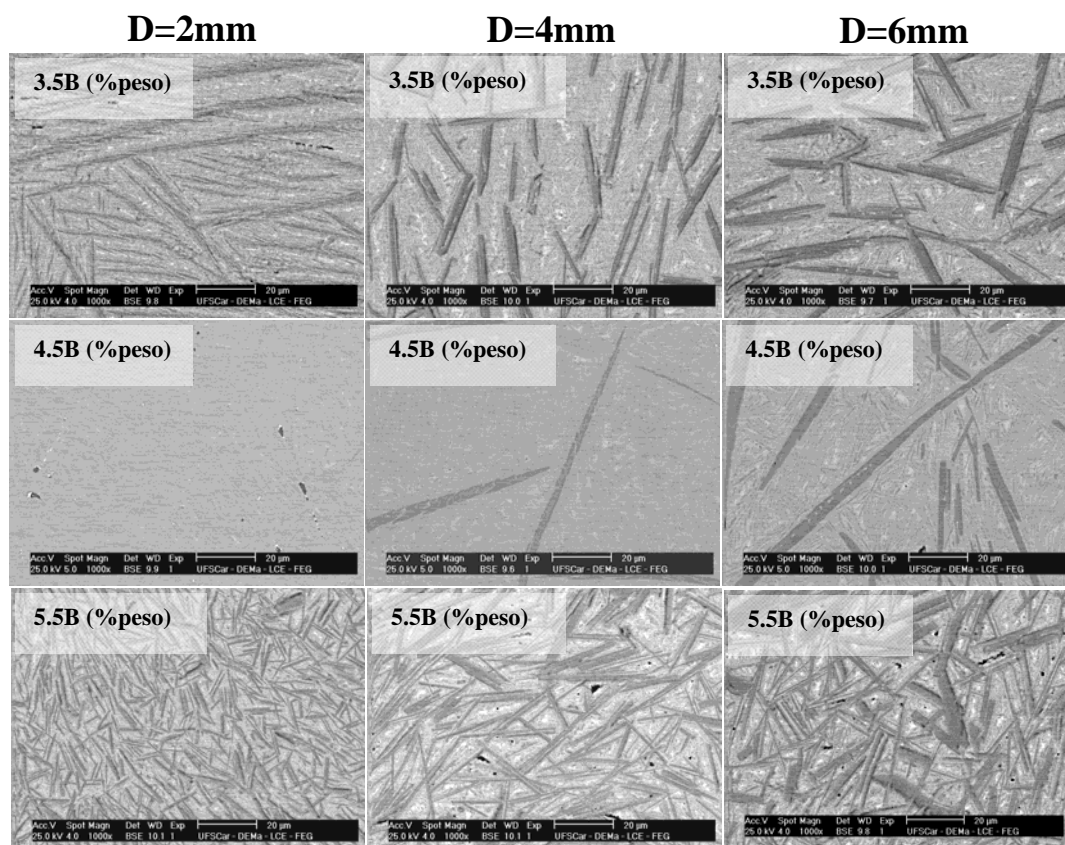


**Figura 5.5** Termogramas das amostras escalonadas com 2 mm de diâmetro, referentes às ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso) processadas em equipamento *Discovery Plasma*.

As micrografias exibidas na figura 5.6 foram obtidas em MEV com aumento de 1000 vezes. O sinal utilizado foi do tipo BSE, formado por elétrons retro-espalhados que foram re-emitidos através da superfície do material. A intensidade de espalhamento está relacionada com o número atômico do elemento: quanto maior for este, maior será o coeficiente de retro-espalhamento, o que forma a base para diferenciação de fases [50].

Segundo Suutala [51], é possível prever a microestrutura de um aço duplex a partir dos valores da razão (Cr/Ni)equivalente, dado pelo diagrama de Schaeffler [52]. No caso do aço duplex SAF 2205 utilizado neste trabalho, a razão encontrada foi de 2.3. Para valores de (Cr/Ni)<sub>eq</sub> >1.93, Suutala sugere uma composição constituída de ferrita acicular e estrutura eutética ferrita+austenita, podendo coexistir fases secundárias na forma de precipitados. No entanto, esta previsão foi feita a partir de amostras que sofreram processos de solidificação com baixas taxas de resfriamento. Como as amostras deste trabalho foram produzidas através de técnicas de

solidificação rápida, além de adições de boro que as diferenciam de um aço duplex puro, não se deve esperar microestruturas idênticas às mencionadas, embora elas possam servir de parâmetros para análise das fases encontradas no material de estudo.



**Figura 5.6** Quadro de micrografias obtidas em MEV das amostras escalonadas com 2, 4 e 6 mm de diâmetro das ligas Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso), processadas em equipamento *Discovery Plasma*.

Todas as amostras analisadas apresentaram basicamente ripas escuras e pequenas fases brancas espalhadas em uma matriz com estrutura aparentemente lamelar. Verifica-se claramente que as amostras com 5,5B (%

peso) exibem maior quantidade de ripas escuras do que as amostras com 3,5B (%peso). O aumento na quantidade de ripas observado com os valores crescentes de boro nas composições sugere que este se encontra nas ripas. No entanto, isto não pode ser comprovado via microanálise, pois o detector de EDS utilizado não consegue detectar o boro, dado o baixo peso atômico deste elemento.

Também é possível notar um gradiente de evolução microestrutural partindo das amostras com 2 mm de diâmetro, cuja estrutura se mostra mais refinada que as amostras com 6 mm de diâmetro. Este fato é consequência da diminuição da taxa de resfriamento com o aumento da seção da amostra, em que a dificuldade de extração de calor favorece o crescimento das fases.

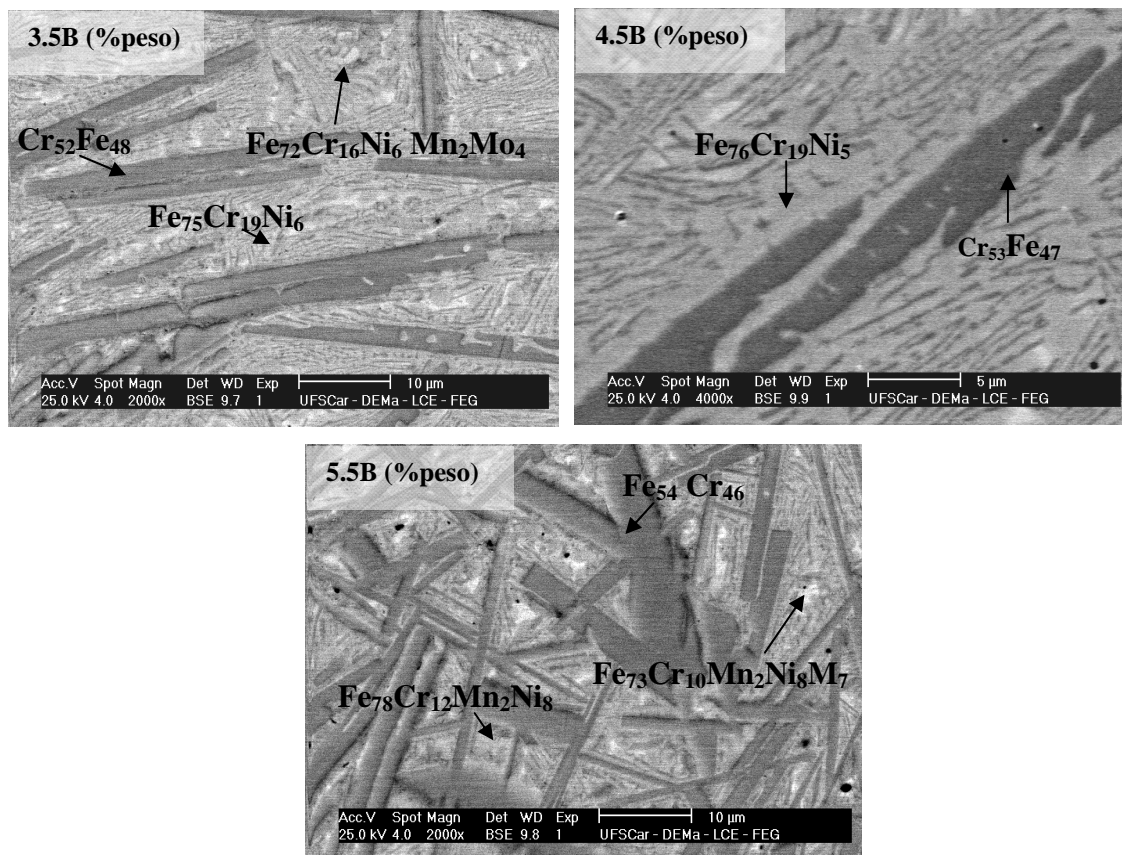
As amostras com 4,5B (% peso) exibem, no entanto, um comportamento bastante adverso aos demais. A microestrutura da amostra com 2 mm de diâmetro mostra-se bastante homogênea, com pouquíssimos contrastes composicionais, indicando ser ela extremamente refinada. As amostras com 4 e 6 mm de diâmetro apresentam as mesmas ripas escuras observadas nas amostras de outras composições, porém, em quantidades inferiores às amostras com 3,5B (% peso). A tendência seria observar quantidades intermediárias de ripas para amostras com 4,5B (% peso), fato este que não se confirmou.

Este comportamento sugere, por fim, uma maior facilidade de amorfização da liga, podendo esta composição estar mais próxima de uma composição eutética.

As amostras também foram analisadas quanto à composição química através de microanálise utilizando a técnica de espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS). As fases encontradas para cada amostra de 6 mm de diâmetro são mostradas na figura 5.7. Todas as micrografias foram registradas com aumentos de 2000 vezes.

Os resultados mostram que as ripas escuras são fases ricas em ferro e cromo, e provavelmente, também em boro, como já discutido. Já a matriz apresenta altos teores de níquel, além de ferro e cromo como elementos majoritários. Os altos teores de níquel presentes na matriz e de cromo nas

ripas sugerem a presença de fases austeníticas e ferríticas, respectivamente, uma vez que estes elementos são estabilizadores destas fases. A comparação entre as fases identificadas pelas técnicas de microanálise e DRX supõe que a fase FeCr ferrítica seja uma versão das fases detectadas nas ripas em MEV/EDS, assim como a fase FeNi a fase austenítica presente na matriz.



**Figura 5.7** Micrografias obtidas em MEV com suas respectivas fases (%at.) determinadas via microanálise. As amostras analisadas, correspondentes às ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso), apresentavam 6mm de diâmetro.

A estrutura aparentemente lamelar da matriz, somado aos consideráveis valores de cromo encontrados nela, são condizentes com o



sugerido por Suutala [51], que prevê para esta composição uma estrutura eutética de austenita+ferrita.

As fases brancas, por sua vez, pequenas e dispersas ao longo da matriz, apresentam molibdênio em sua composição, sugerindo a formação de carbeto de molibdênio. Como o molibdênio é o elemento de maior peso atômico na liga, ele aparece nas fases mais claras, pois o coeficiente de retroespalhamento dos elétrons é diretamente proporcional ao número atômico [50].

Já os boretos  $(Fe, Cr, Mn)_2B$  e carbonetos do tipo  $(Fe, Cr, Mn)_7C_3$  não foram visualizados nas imagens de MEV, embora tenham sido identificados nos difratogramas da figura 5.3. Isto pode ter ocorrido em função do alto grau de refinamento destas fases.

A não-coincidência entre as fases obtidas via microanálise e DRX ocorreu devido ao limite de resolução espacial (volume de interação) da técnica EDS/ MEV, o que diminui o grau de precisão na identificação das fases.

Contrariamente às fitas metálicas, as amostras escalonadas não demonstraram a presença de fase amorfa. No entanto, as imagens de MEV da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) exibiram uma estrutura consideravelmente mais refinada do que as demais (ver quadro da figura 5.6). Somando-se isso ao fato de que as fitas metálicas de mesma composição se destacaram nos resultados obtidos em DSC, o que se confirmou pela maior energia liberada nos fenômenos de cristalização visualizada pela intensidade do pico exotérmico, conclui-se que a liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) obteve maior sucesso no tocante às expectativas deste projeto. Todos os processos posteriores, incluindo a produção de recobrimentos, tema chave desta dissertação, foram feitos a partir desta liga.

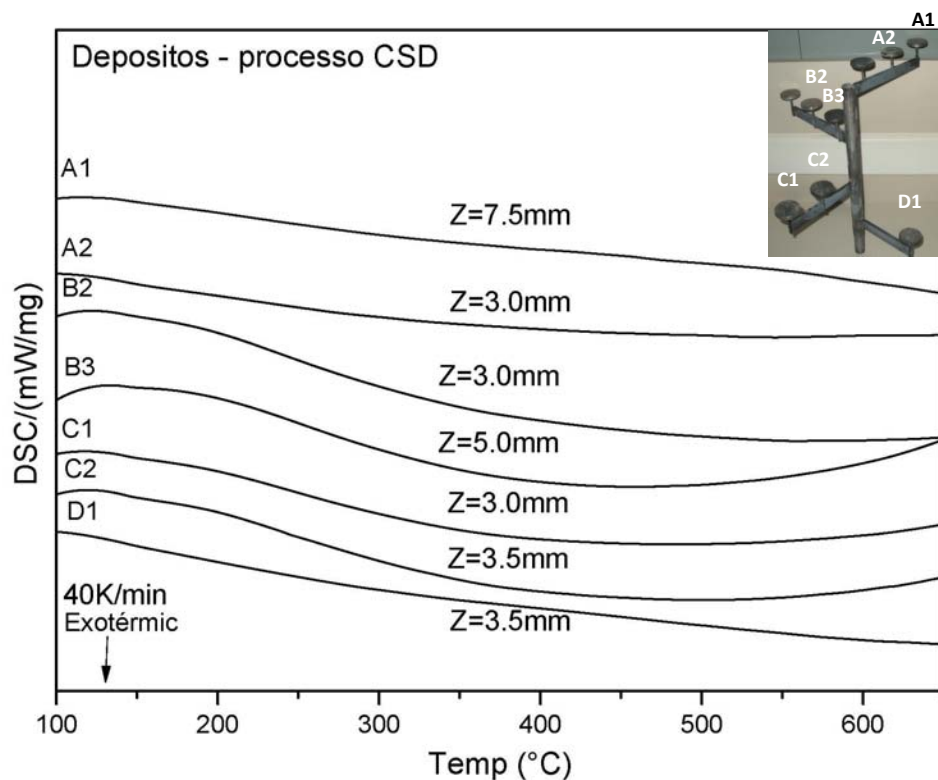
## **5.2 Processo CSD – produção de depósitos via conformação por *spray***

Os termogramas e difratogramas de raios X dos depósitos obtidos por conformação por *spray* da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) são exibidos nas figuras 5.8 e 5.9, respectivamente. Uma imagem do molde é colocada no canto

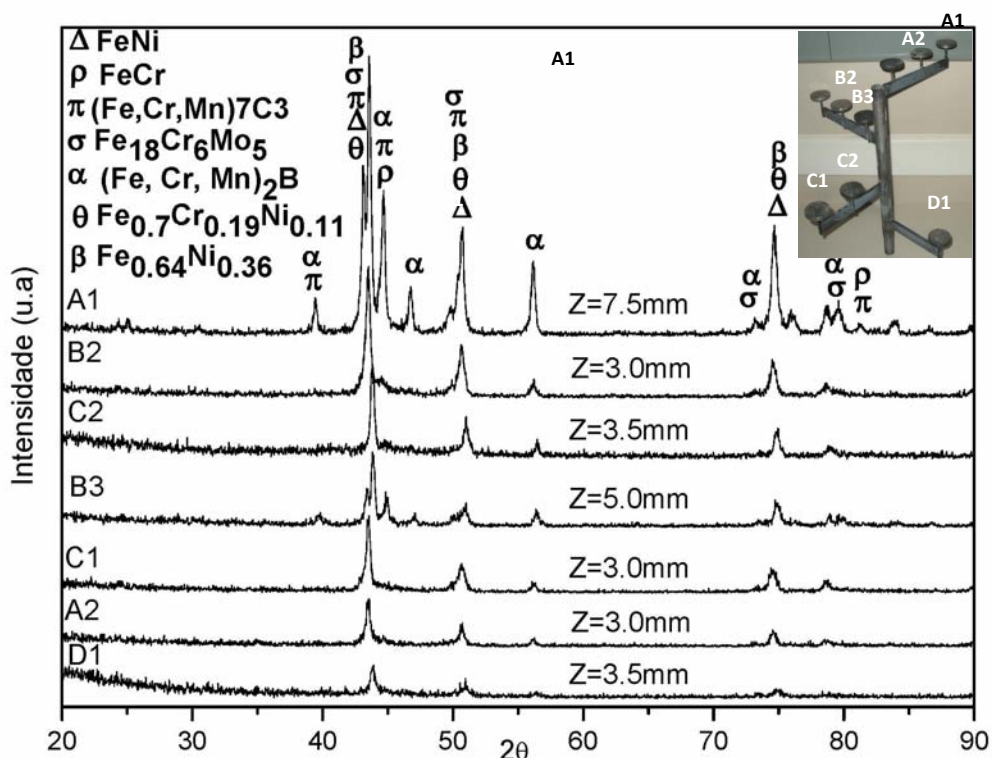
superior de cada gráfico para facilitar a identificação dos depósitos produzidos nos diferentes substratos.

As curvas de DSC não exibiram picos relativos a reações exotérmicas características de processos de cristalização da fase amorfa, como observados nos termogramas referentes às fitas metálicas obtidas em *melt-spinning*.

Também não houve a formação do halo característico de materiais amorfos em nenhum dos difratogramas, sendo detectadas apenas fases cristalinas. As fases identificadas correspondem a fases disponíveis no banco de dados JCPDS, e são elas: FeNi, FeCr, (Fe,Cr,Mn)<sub>2</sub>B, (Fe,Cr,Mn)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>18</sub>Cr<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>, Fe<sub>0,7</sub>Cr<sub>0,19</sub>Ni<sub>0,11</sub> e Fe<sub>0,64</sub>Ni<sub>0,36</sub>. Este resultado é coerente com os termogramas apresentados.



**Figura 5.8** Termogramas dos depósitos produzidos no processo CSD da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso).



**Figura 5.9** Difratomogramas dos depósitos produzidos no processo CSD da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso).

As micrografias obtidas por MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) de todos os depósitos produzidos são exibidas na figura 5.10. Todas as imagens foram registradas com aumento de 2000 vezes. Ao lado de cada micrografia, são também ilustradas as fotografias de cada depósito e sua respectiva espessura Z. O molde utilizado durante o processamento encontra-se presente na figura 5.11.

As microestruturas observadas mostram-se bastante similares àquelas observadas nas amostras escalonadas, sendo constituídas basicamente de ripas escuras, fases claras e outras aparentemente lamelares.

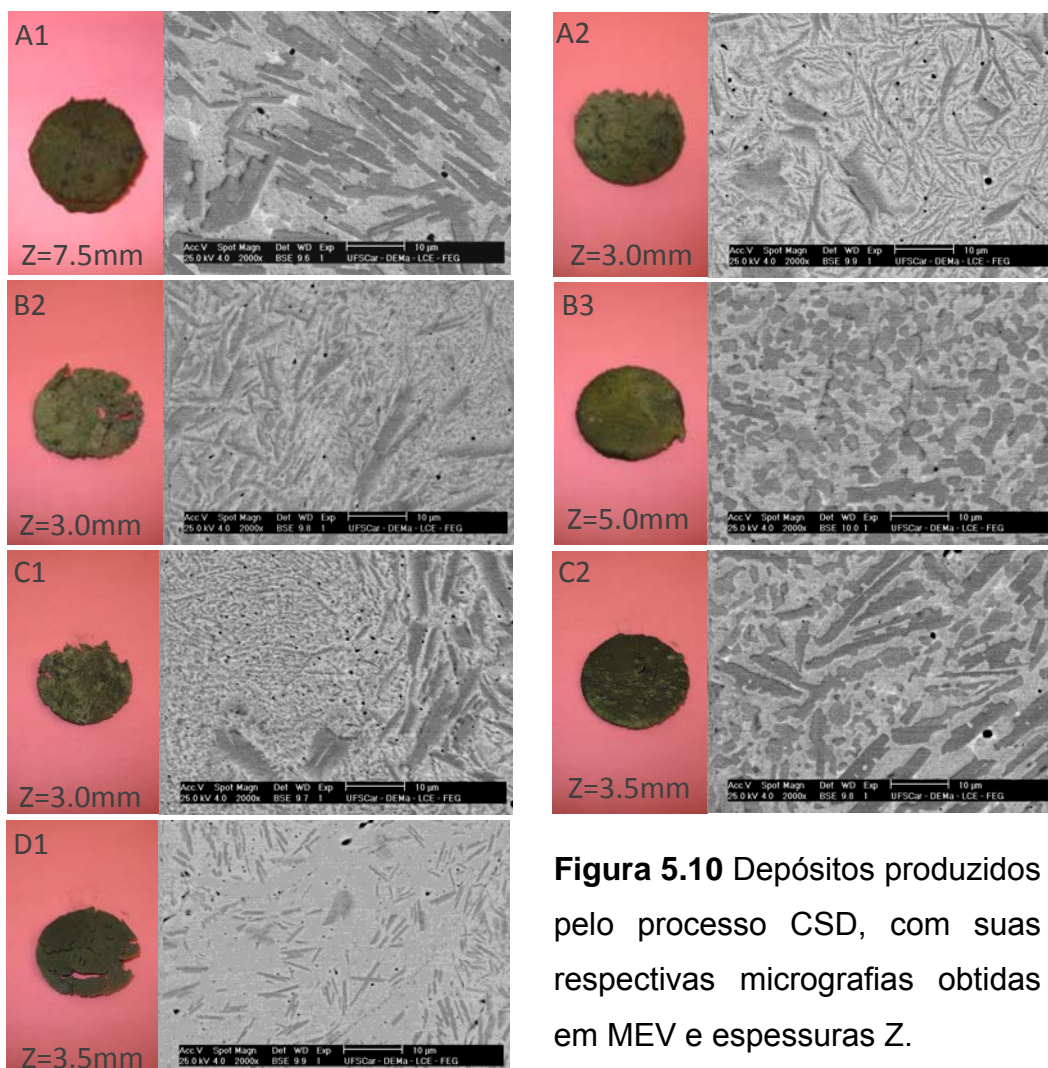
O depósito A1 (Z= 7.5 mm) exibe microestrutura formada por ripas escuras grossas e fases claras imersas na matriz. Durante o processo de solidificação, pode ocorrer um aquecimento dos depósitos pela liberação de

calor das gotas líquidas e semi-sólidas que atingiram o substrato. Isso faz com que as taxas de resfriamento se tornem mais lentas, fornecendo condições favoráveis para ocorrência de fenômenos de cristalização.

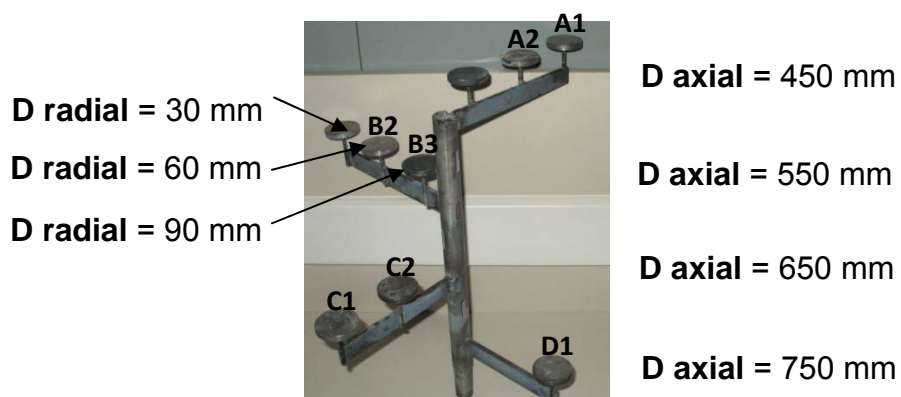
Este fato justifica a estrutura grosseira do depósito A1, pois sua formação envolveu grande participação de partículas líquidas, dada a pequena distância axial presente ( $D_{axial} = 450 \text{ mm}$ ). Já o depósito D1 ( $Z = 3.5 \text{ mm}$ ) se destacou pelo alto teor de refinamento da estrutura, cuja matriz exibiu praticamente ausência total de contraste, com ripas bastante finas e distribuídas. Da mesma forma, o grande distanciamento entre o bocal de atomização e o substrato ( $D_{axial} = 750 \text{ mm}$ ) onde se formou o depósito D1 propiciou sua formação com maior quantidade de partículas já solidificadas, o que pode ter favorecido a manutenção de fases mais refinadas.

Os depósitos C2 ( $Z = 3.5 \text{ mm}$ ) e B3 ( $Z = 5.0 \text{ mm}$ ), por sua vez, exibem estruturas similares ao depósito A1, porém com ripas um pouco mais arredondadas. Tais microestruturas podem ter sido resultantes do posicionamento dos substratos (ver figura 5.11), pois embora estejam mais distantes do bocal, suas posições próximas ao centro do cone de atomização favorecem a captura de gotículas maiores, com coeficiente de transferência de calor e taxas de resfriamento inferiores [55], o que dificulta sua solidificação. Como consequência, há tempo suficiente para o crescimento das fases.

As imagens do depósito A2 ( $Z = 3.0 \text{ mm}$ ) mostram morfologias de ripas diferenciadas, parecendo uma estrutura lamelar e bem distribuída. Esta estrutura se torna cada vez mais refinada, com regiões adjacentes a ela ricas em ripas escuras e grosseiras, como observado nas imagens dos depósitos B2 ( $Z = 3.0 \text{ mm}$ ) e C1 ( $Z = 3.0 \text{ mm}$ ). Ambos os depósitos são formados em distâncias radiais superiores aos depósitos B3 e C2 citados acima, o que pode ter favorecido a formação de estruturas um pouco mais finas, pois gotas menores são mais facilmente arrastadas para maiores distâncias radiais.



**Figura 5.10** Depósitos produzidos pelo processo CSD, com suas respectivas micrografias obtidas em MEV e espessuras Z.

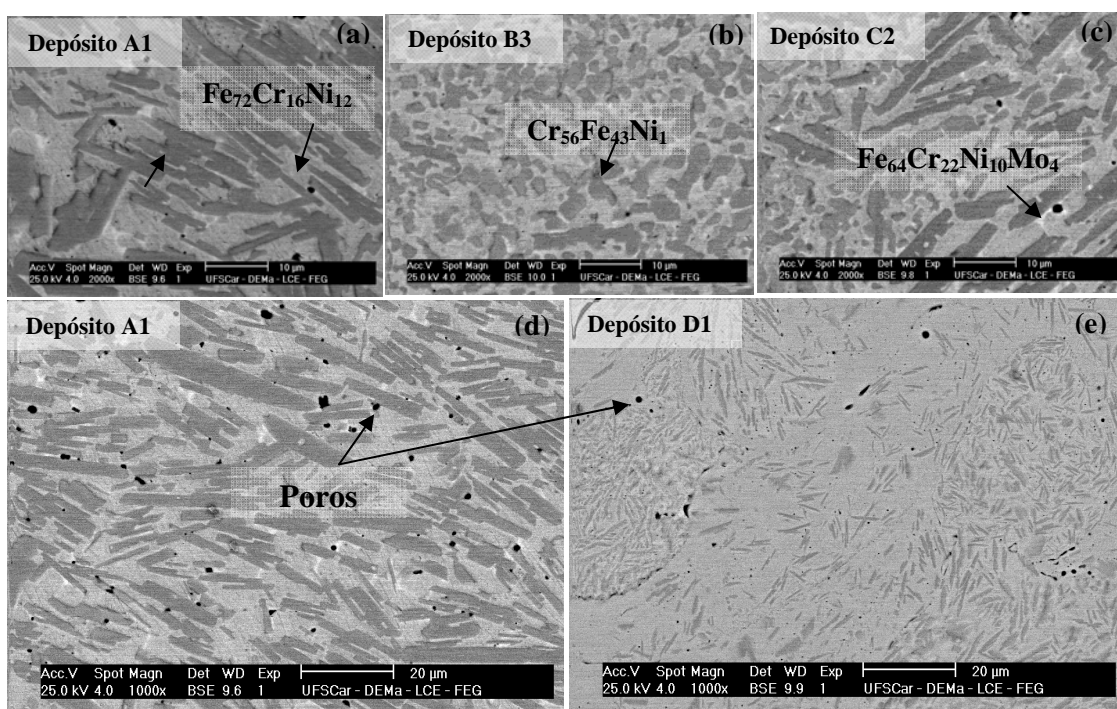


**Figura 5.11** Substrato utilizado na produção dos depósitos ilustrados na figura 5.10.

As amostras A1, B3 e C2 também foram analisadas quanto à composição química através da técnica de microanálise, como mostra a figura 5.12. As imagens 5.12a, b e c foram registradas com aumento de 2000 vezes, enquanto a imagens 5.12d e 5.12e com aumento de 1000 vezes.

As composições observadas para cada fase são bastante semelhantes às apresentadas nas amostras escalonadas, sendo as ripas escuras ricas em cromo, a matriz em níquel e a fase branca em molibdênio, sugerindo novamente a existência das fases ferrítica, austenítica e  $\sigma/\chi$ , respectivamente.

Poros com morfologia arredondada foram observados nas figuras 5.12d e 5.12e. A alta fração de partículas líquidas gera o aprisionamento de gás na microestrutura que, por sua vez, causa o aumento de poros com morfologia esférica. A maior quantidade de poros observada nas imagens do depósito A1 evidencia sua formação com grande participação de gotículas líquidas.



**Figura 5.12** Micrografias obtidas em MEV ilustrando (a), (b) e (c) as fases (%at.) determinadas via microanálise e (d) e (e) as porosidades presentes. Todos os depósitos pertencem à liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso).

A ausência de fase amorfa em todos os depósitos pode estar vinculada com a deposição de uma alta fração de gotas líquidas nos substratos, que por sua vez proporcionou uma combinação de tempo e temperatura suficiente para a cristalização das fases [41]. Embora todos os depósitos tenham apresentado fases cristalinas, diferenças microestruturais foram notadas, com bons resultados para o depósito D1, formado na máxima distância axial ( $D = 750$  mm) e com distância radial de 60 mm. Por fim, o estudo dos parâmetros envolvidos no processo de conformação por *spray* possibilitou avaliar quais as condições mais favoráveis na produção de depósitos com estrutura refinada.

### **5.3 Processo CSR – produção de recobrimentos via conformação por *spray***

As fotos da figura 5.13 trazem os recobrimentos produzidos através do processo de conformação por *spray* da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso), com utilização prévia de recobrimentos sobre os substratos de aço feitos com as seguintes ligas de níquel: Colmonoy 56 (Ni-Cr-Fe), Colmonoy 225 (Ni-Si-P) e Colmonoy 234 (Ni-Cr-Mo), denominados respectivamente de recobrimentos 1, 2 e 3. Conforme já discutido, estas ligas foram responsáveis pela formação de uma camada homogênea e bem distribuída sobre o substrato, cujo intuito é fornecer condições favoráveis para que os pós do processo de conformação por *spray* grudem no substrato, formando um recobrimento final bem aderido à superfície e com boas propriedades.

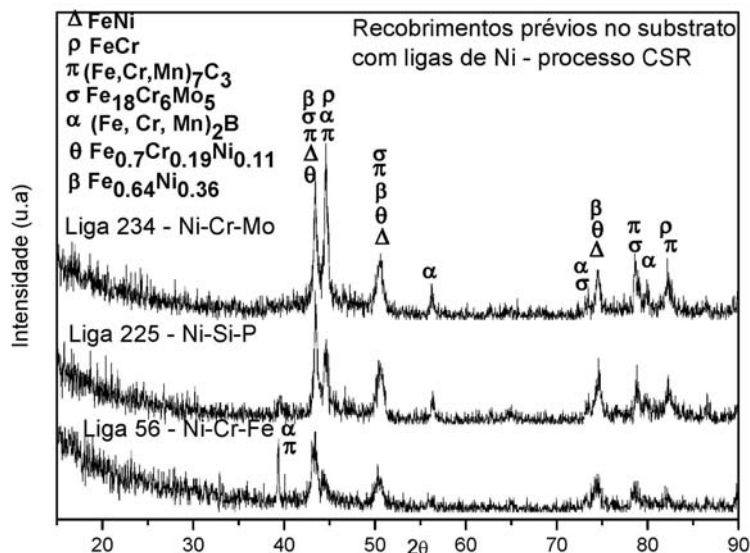
As fotos concluem que os recobrimentos tipo 2 e 3 mostraram-se mais bem aderidos e distribuídos sobre o substrato, com destaque para o primeiro, cuja imagem exhibe um recobrimento bastante homogêneo. O não-sucesso no recobrimento tipo 1 foi conseqüência da dificuldade de deposição da liga Colmonoy 56 sobre o substrato, devido à sua baixa molhabilidade e alto ponto de fusão.





**Figura 5.13** Fotografias de recobrimentos feitos partindo de pré-camadas produzidas pelas ligas de níquel Colmonoy 56 (Ni-Cr-Fe), Colmonoy 234 (Ni-Cr-Mo) e Colmonoy 225 (Ni-Si-P).

Os difratogramas de raios-X da figura 5.14 exibiram, mais uma vez, somente fases cristalinas, sendo elas: FeNi, FeCr,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_7\text{C}_3$ ,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$ ,  $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,19}\text{Ni}_{0,11}$  e  $\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$ .

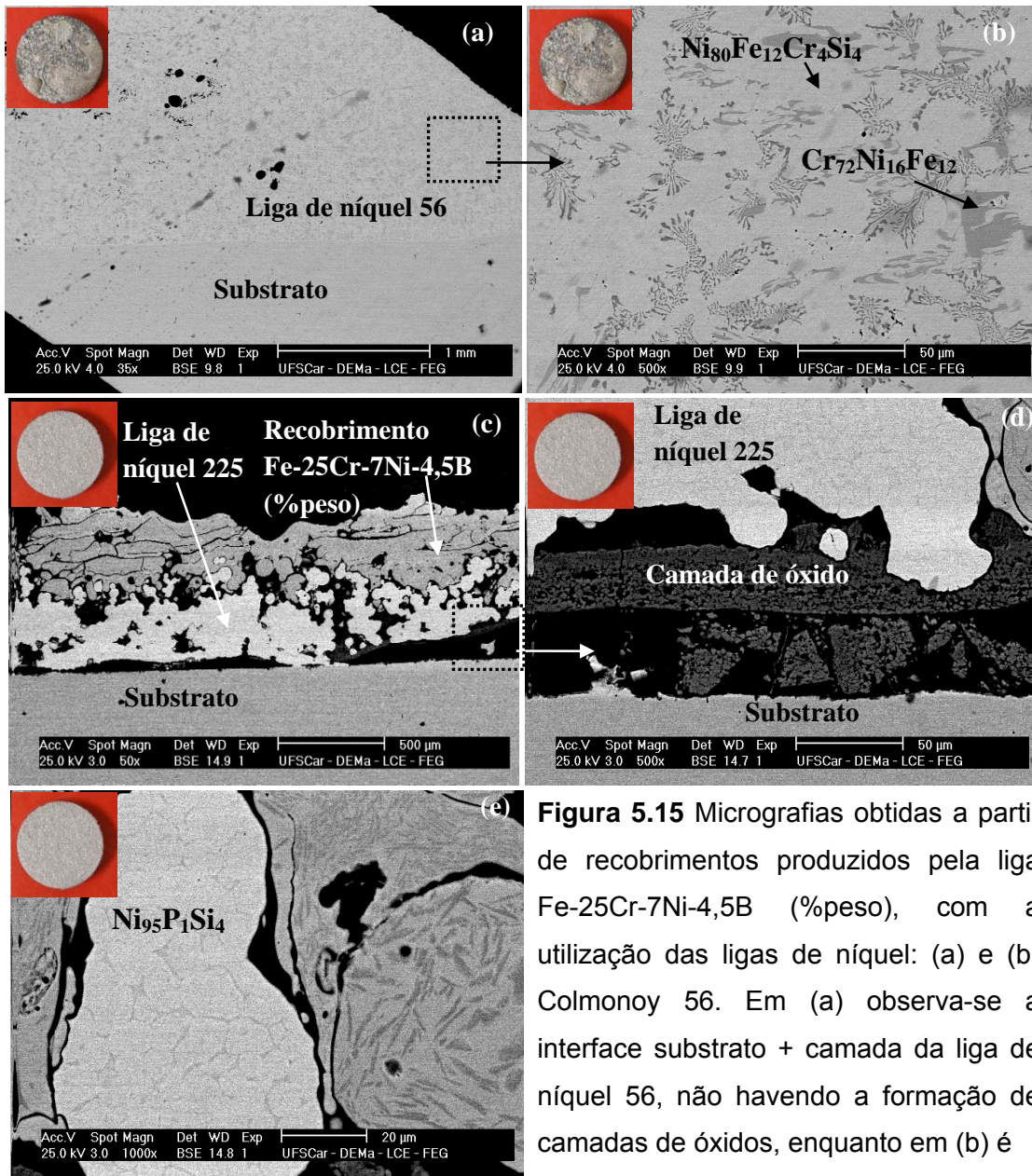


**Figura 5.14** Difratogramas de raios X dos recobrimentos produzidos no processo CSR da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso), partindo das ligas de níquel Colmonoy 56 (Ni-Cr-Fe), Colmonoy 234 (Ni-Cr-Mo) e Colmonoy 225 (Ni-Si-P).



As micrografias das figuras 5.15 e 5.16 trazem os recobrimentos feitos com a utilização das ligas de níquel Colmonoy 56 , 225 e 234. As imagens referentes ao recobrimento tipo 1 (figuras 5.15a e 5.15b) mostram somente a interface produzida entre o substrato de aço e a liga de níquel, pois durante o corte da peça, o recobrimento da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso) descolou da camada de níquel, não demonstrando boa eficiência.

Já as imagens referentes ao recobrimento tipo 2 (figuras 5.15c à 5.15e) mostram claramente três camadas formadas sobre o substrato de aço: uma camada escura de óxido de ferro, seguida do recobrimento intermediário da liga de níquel 225, finalizando com o recobrimento da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso), formado pelos pós produzidos no processo de conformação por *spray*. Esta camada de óxido percorre todo o substrato, e se formou pela reação entre o oxigênio presente na atmosfera e o ferro do substrato durante o aquecimento deste nos processos de deposição, tanto da liga de níquel quanto do pó.



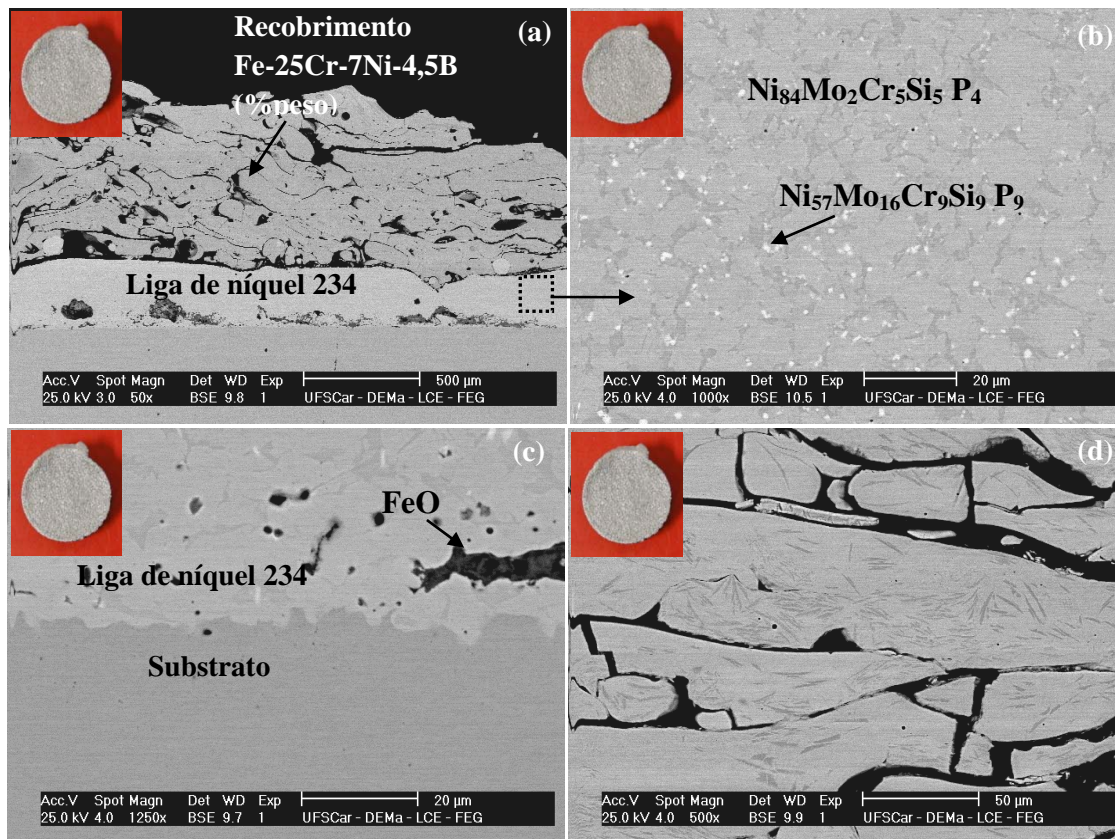
**Figura 5.15** Micrografias obtidas a partir de recobrimentos produzidos pela liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso), com a utilização das ligas de níquel: (a) e (b) Colmonoy 56. Em (a) observa-se a interface substrato + camada da liga de níquel 56, não havendo a formação de camadas de óxidos, enquanto em (b) é mostrado o detalhe da microestrutura da

liga de níquel 56 ; (c), (d) e (e) Colmonoy 225. Em (c) visualiza-se o conjunto substrato + camada da liga de níquel 225 + recobrimento. A camada de óxido formada entre o substrato e camada de liga de níquel é ilustrada em (d), enquanto em (e) é possível visualizar as microestruturas dos recobrimentos. As fases indexadas foram identificadas pela técnica de microanálise.

Embora o recobrimento tipo 3 (ver figura 5.16) também tenha exibido a presença de óxidos, estes não se estenderam ao longo de todo o substrato, conforme notado no recobrimento 2. Observa-se também que o desenho da camada da liga de níquel Colmonoy 234 exibe formas mais regulares quando comparada com as formas da camada da liga tipo 225, como mostram as figuras 5.16a e 5.15c. Esta diferença pode ter favorecido a formação mais intensa da camada de óxido.

As morfologias presentes nos recobrimentos da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) mostraram-se bastante semelhantes às observadas nas amostras escalonadas e depósitos de conformação por *spray*: ripas escuras de ferrita imersas em uma matriz austenítica. Já as fases indexadas foram identificadas pela técnica de microanálise por dispersão de energia de raios X-EDS. Para a liga de níquel 56, observa-se uma microestrutura constituída de fases retangulares escuras ( $\text{Cr}_{72}\text{Ni}_{16}\text{Fe}_{12}$ ) e ramificadas, imersas em uma matriz cinza clara ( $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_2\text{Cr}_5\text{Si}_5\text{P}_4$ ). Em contrapartida, as fases presentes nas ligas 225 e 234 exibem formas mais globulares, com composições iguais a  $\text{Ni}_{95}\text{P}_1\text{Si}_4$  e  $\text{Ni}_{84}\text{Mo}_2\text{Cr}_5\text{Si}_5\text{P}_4$ , respectivamente. Pequenas fases brancas e distribuídas são também observadas na microestrutura da liga 234, com composição  $\text{Ni}_{57}\text{Mo}_{16}\text{Cr}_9\text{Si}_9\text{P}_9$ .

Estes resultados indicaram um avanço significativo no tocante às possibilidades de novas rotas de processamento para os recobrimentos em estudo, especialmente pelo fato de se ter comprovado a viabilidade de sua fabricação utilizando apenas equipamentos do laboratório DEMa-Fundição. Os recobrimentos produzidos através das ligas de níquel 225 e 234 mostraram-se bem aderidos e homoganeamente dispersos sobre o substrato, características estas fundamentais para o seu bom desempenho.



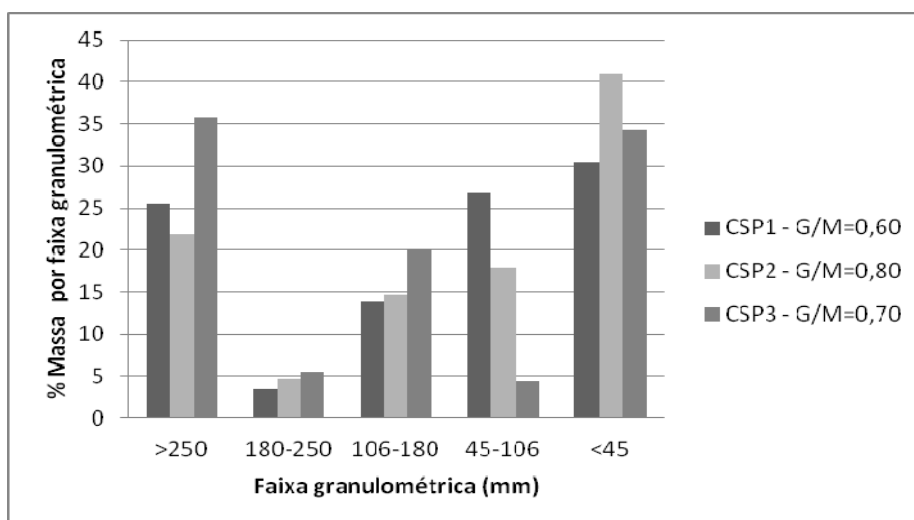
**Figura 5.16** Micrografias obtidas a partir de recobrimentos produzidos pela liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso), com a utilização das ligas de níquel Colmonoy 234: (a) visão geral do recobrimento, mostrando o conjunto substrato + camada da liga de níquel + recobrimento; (b) microestrutura da camada de liga de níquel 234; (c) interface gerada entre a camada de liga de níquel e substrato, não havendo a formação de camada de óxidos observada para a liga de níquel 225 e (d) microestrutura do recobrimento produzido pela liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso). As fases indexadas foram identificadas pela técnica de microanálise.

#### 5.4 Processo CSP – produção de pós via conformação por *spray*

O gráfico da figura 5.17 traz as quantidades percentuais de pós produzidos em cada processo CSP para diferentes faixas granulométricas. Conforme já mencionado, o intuito desta etapa foi a produção de 500 gramas

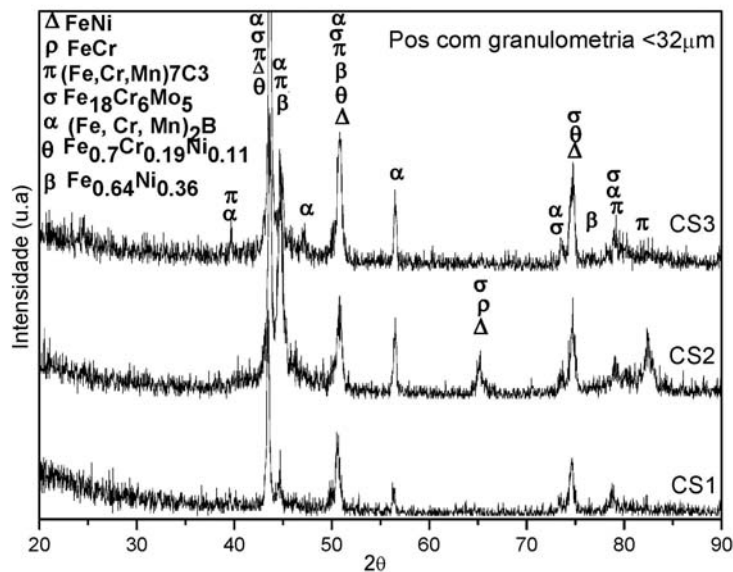
de pós finos para que pudessem ser utilizados na fabricação de recobrimentos via processo HVOF.

Nota-se que todos os processos produziram quantidades significativas de pós com granulometria  $<45 \mu\text{m}$ , com destaque para o processo CSP2, que apresentou valores da ordem de 40%. Este valor superior aos demais foi consequência de mudanças nos parâmetros impostos, pois a carga inserida no forno foi cerca de um terço das cargas utilizadas nos processos CSP1 e CSP3, o que aumentou os valores da razão G/M. O bocal de atomização também foi alterado, passando de 6 mm de diâmetro para 8-4 mm de diâmetro. Ambas as alterações corroboraram na formação de partículas mais finas, com maiores velocidades e taxas de resfriamento envolvidas.



**Figura 5.17** Gráfico exibindo a % de massa para cada faixa granulométrica dos pós produzidos nos três processos CSP da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso).

Todas as faixas granulométricas dos pós produzidos nos três processos foram caracterizados pela técnica de difração de raios X (DRX). As fases identificadas nos difratogramas dos pós com granulometria  $<32 \mu\text{m}$  (figura 5.18) são as mesmas observadas nos depósitos: FeNi, FeCr,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$ ,  $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,19}\text{Ni}_{0,11}$  e  $\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$ .

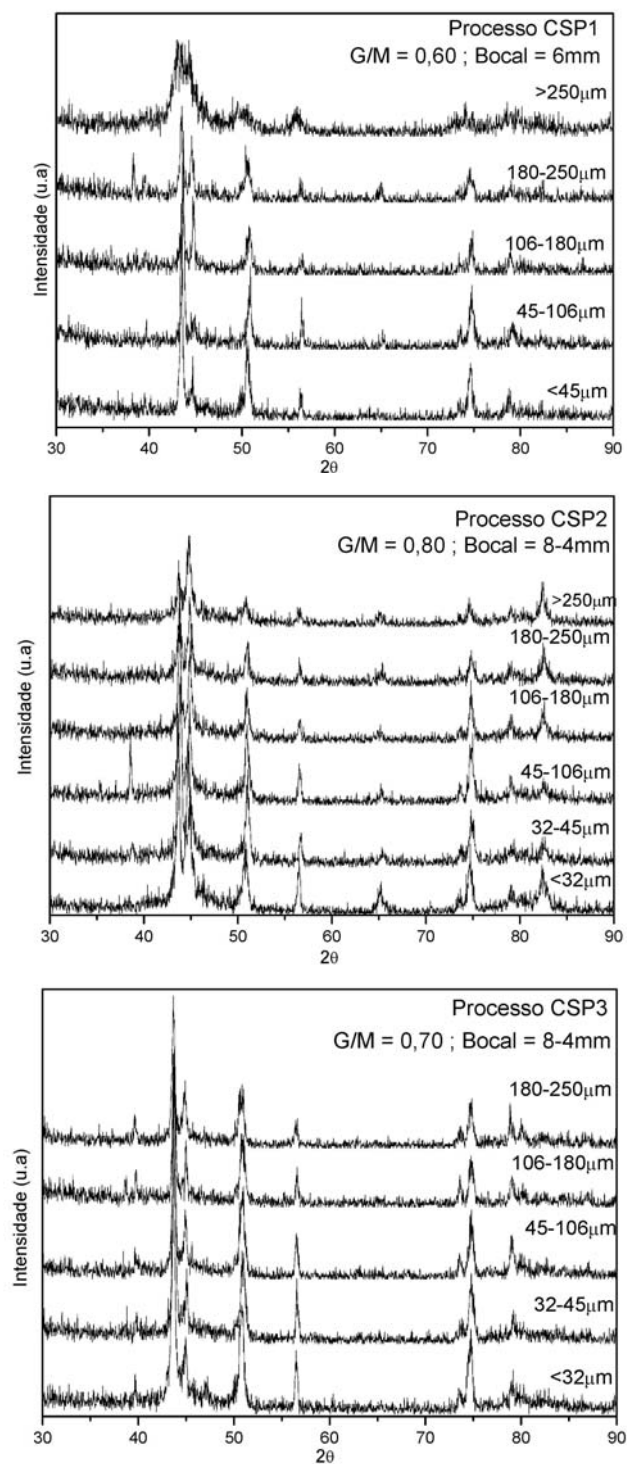


**Figura 5.18** Difratogramas dos pós produzidos a partir da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) com granulometrias  $<32\mu\text{m}$  produzidos pelos processos CSP1, CSP2 e CSP3.

Segundo os difratogramas da figura 5.19, apenas as partículas com granulometria  $>250\ \mu\text{m}$  produzidas no processo CSP1 (figura 5.19a) exibiram o halo típico de materiais amorfos, fato este contraditório, pois o esperado seria que as partículas menores demonstrassem maior tendência de amorfização, o que não se comprovou.

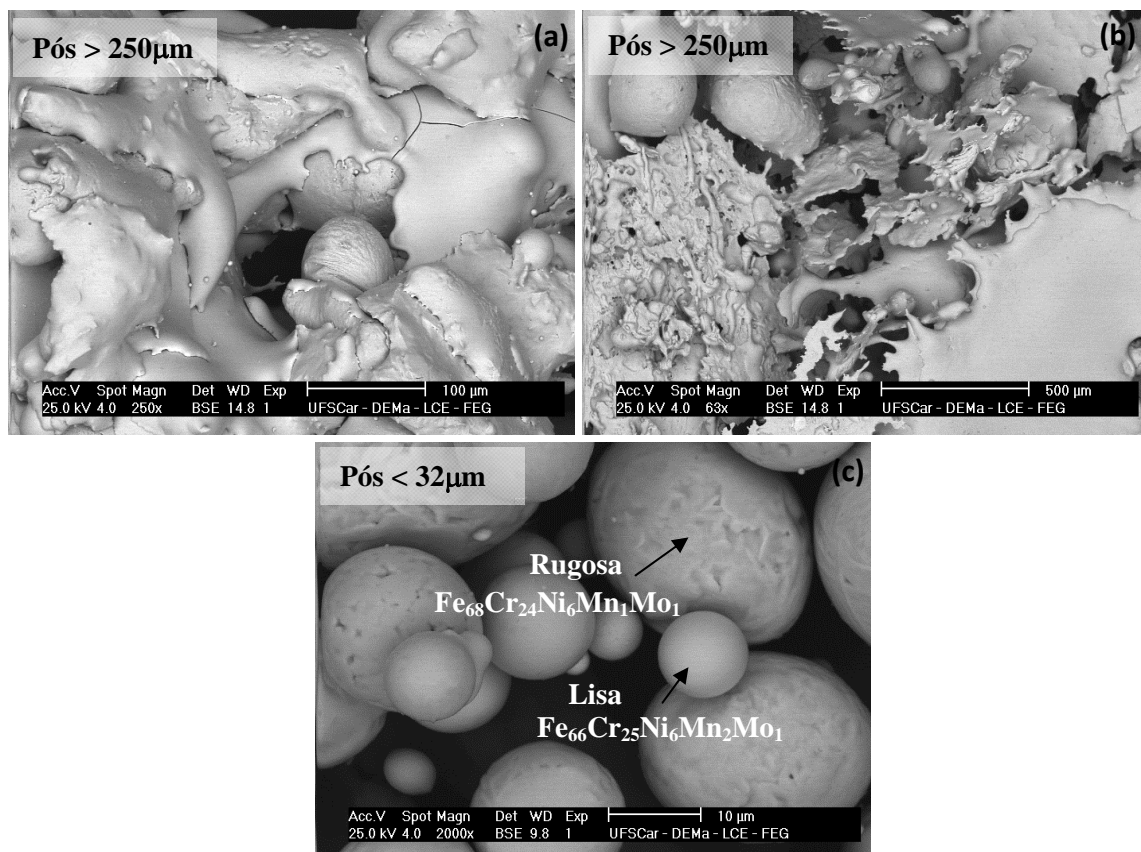
As imagens de MEV/BSE exibidas na figura 5.20 confirmam o fato mencionado acima. As figuras 5.20a e b mostram os pós obtidos no processo CSP1 com granulometria superior a  $250\ \mu\text{m}$ , em que é possível observar algumas partículas esféricas rugosas, denotando a presença de fases cristalinas, imersas em placas irregulares/*sp/ats* com estrutura homogênea (sem contrastes), confirmando a presença de fase amorfa [43]. Este comportamento foi também observado por Afonso [41,43], que atribuiu à formação de fase amorfa as altas taxas de resfriamento a que as partículas ainda líquidas sofreram ao bater na câmara de atomização.





**Figura 5.19** Difractogramas dos pós produzidos a partir da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) com granulometrias >250, 180-250, 106-180, 45-106, 32-45 e <32  $\mu\text{m}$  produzidos pelos processos (a) CSP1, (b) CSP2 e (c) CSP3. Os valores da razão G/M e diâmetro do bocal de atomização empregados são indicados nas figuras.

Já na imagem do pó com granulometria  $<32\ \mu\text{m}$  (figura 5.20c), são observadas partículas esféricas com superfície lisa (homogênea) e rugosa (heterogênea), indicando respectivamente a presença de fases amorfas e cristalinas [7]. Embora as imagens tenham exibido a presença de partículas aparentemente amorfas, esta fase não foi detectada nos difratogramas de raios X, como observado na figura 5.18, em função de sua quantidade ínfima presente na amostra. As taxas de resfriamento impostas pelo gás de atomização não foram suficientes para causar a sua amorfização.



**Figura 5.20** Micrografias de MEV mostram a superfície do pó com granulometria (a) e (b)  $>250\ \mu\text{m}$  e (c)  $<32\ \mu\text{m}$ . As fases foram detectadas através da técnica de microanálise.

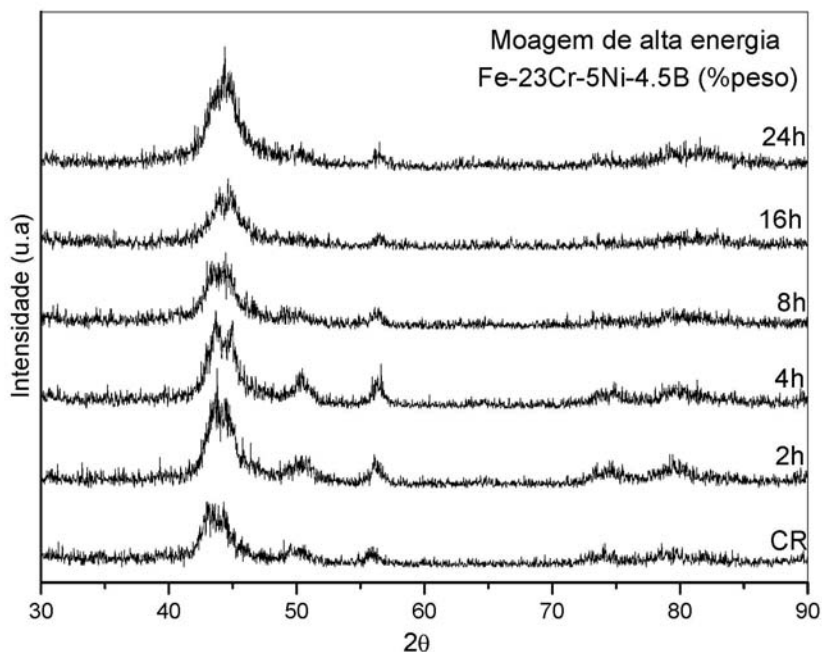


Os três processos realizados foram suficientes para a aquisição de 500 gramas de pós com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$ , conforme exigido pela empresa Ogramac. Embora estes pós tenham apresentado estrutura totalmente cristalina, acreditou-se que a utilização destes na fabricação de recobrimentos via técnica HVOF poderia gerar resultados interessantes para o grupo de pesquisa, tendo em vista ser este um projeto inicial e com grandes perspectivas para trabalhos futuros. Os resultados dos recobrimentos mencionados serão exibidos em tópicos posteriores.

Os pós com granulometria superior a 250  $\mu\text{m}$  foram reutilizados no processo de moagem de alta energia, na tentativa de diminuir suas partículas para dimensões abaixo de 45  $\mu\text{m}$ , além de preservar a fase amorfa já existente. Os resultados alcançados são exibidos no item abaixo.

### **5.5 Produção de pós pelo processo de moagem de alta energia**

Os difratogramas dos pós com faixa granulométrica superior a 250  $\mu\text{m}$ , produzidos através das três etapas de conformação por *spray* e posteriormente moídos em processo de moagem de alta energia, são exibidos na figura 5.21. Como já discutido no item anterior, o difratograma dos pós com granulometria >250  $\mu\text{m}$  demonstrou o halo típico de materiais com fase amorfa, estrutura esta de grande interesse neste trabalho. No entanto, o tamanho destas partículas inviabiliza sua utilização na fabricação de recobrimentos pela técnica HVOF, pois esta técnica exige partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$ . Sendo assim, uma alternativa encontrada para tentar viabilizar a utilização destes pós foi processá-los através de moagem de alta energia, em que a quebra das partículas pelo impacto das bolas diminui o seu tamanho para as dimensões desejadas, além de poder gerar maiores quantidades de fase amorfa no material.



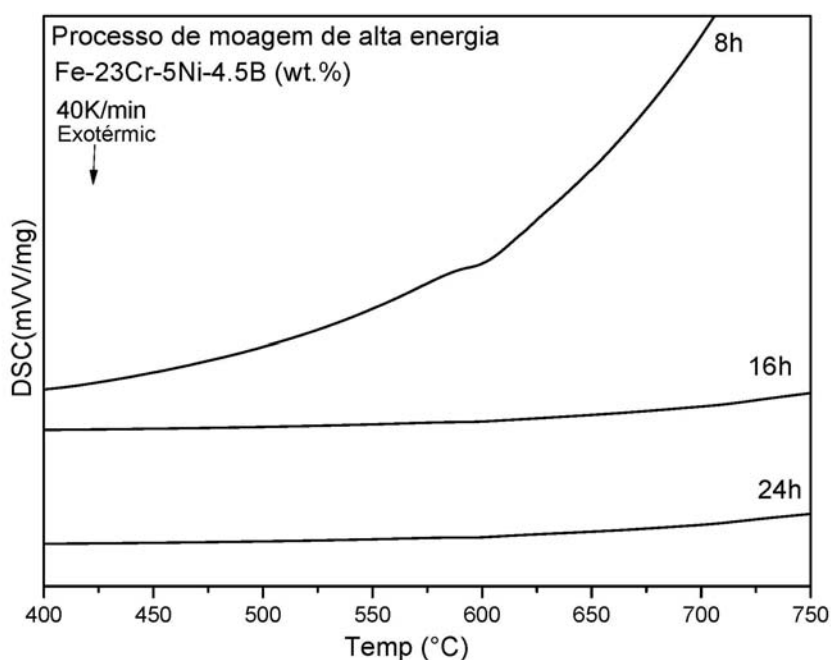
**Figura 5.21** Difratogramas dos pós da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) processados em moagem de alta energia, nos tempos de 2, 4, 8, 16 e 24 horas.

O processo de moagem foi então feito para tempos de moagem de 2, 4, 8, 16 e 24 horas. Todos os difratogramas mostram a presença do halo amorfo, porém com alguns pequenos picos aliados ao halo. Estes picos aparentemente aumentam de intensidade até o difratograma referente à amostra com tempo de 4 horas de moagem, onde se mostram mais pronunciados, e depois voltam a diminuir.

Embora os difratogramas de raios X tenham demonstrado a presença da fase amorfa, as curvas de DSC da figura 5.22, referentes aos pós moídos em 16 e 24 horas, não exibiram pico exotérmico de fenômenos de cristalização, sendo este presente apenas na curva do pó processado por 8 horas. A pequena intensidade desse pico sugere uma fração bastante pequena da fase amorfa.

A ausência de picos de cristalização em todos os termogramas é bastante incoerente com os resultados mostrados nos difratogramas da figura 5.21, uma vez que todas as curvas demonstram a presença do halo típico de

fases amorfas. É válido, portanto, questionar a veracidade dos termogramas apresentados.

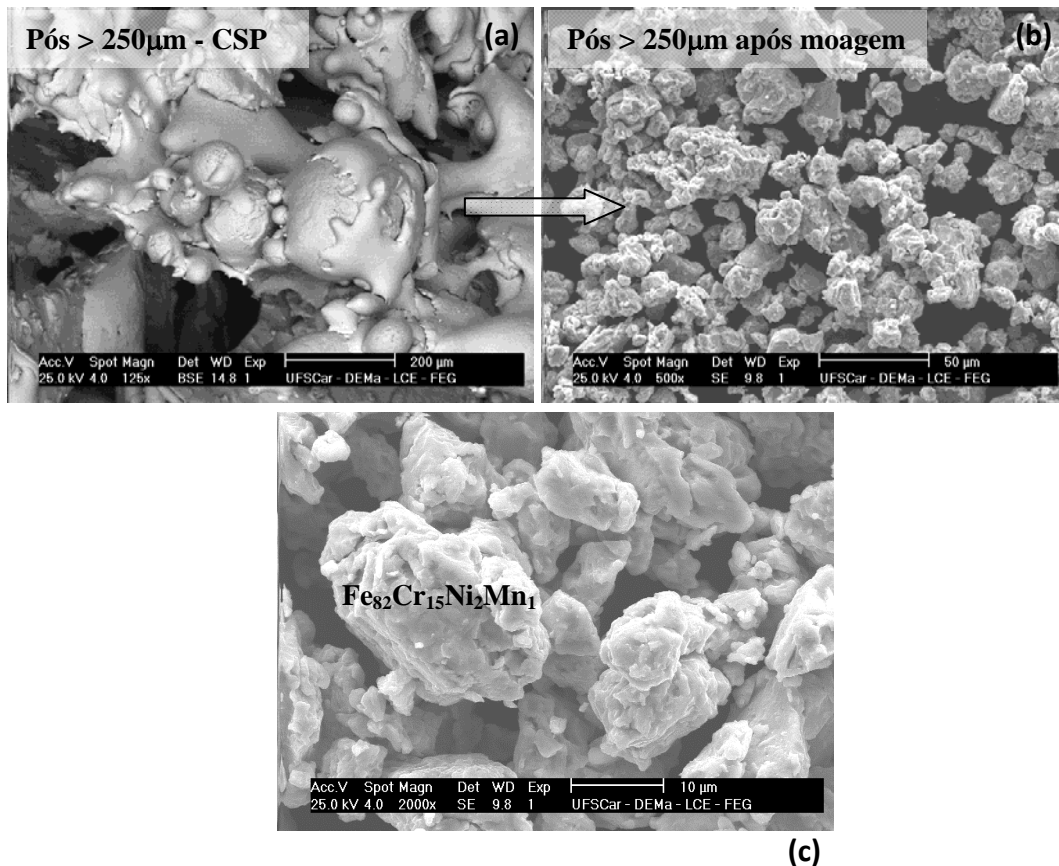


**Figura 5.22** Termogramas dos pós da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso) processados em moagem de alta energia, nos tempos de 8, 16 e 24 horas.

Já as imagens de MEV/BSE ilustram morfologias bastante diferentes às observadas nos pós produzidos por conformação por *spray*. O processo de moagem causou a deformação e quebra das partículas, com redução de suas dimensões de 250  $\mu\text{m}$  (figura 5.23a) para aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  (figura 5.23b). A técnica de microanálise identificou a fase  $\text{Fe}_{82}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_2\text{Mn}_1$  para a partícula indicada na figura 5.23c.

Embora o processo de moagem tenha aparentemente preservado a fase amorfa inicial presente nas partículas  $>250 \mu\text{m}$ , as curvas de DSC confirmaram apenas uma baixa fração desta fase. Mesmo assim, estes pós, assim como aqueles produzidos nos três processos de conformação por *spray*

com granulometria  $>45 \mu\text{m}$ , foram também utilizados na fabricação de recobrimentos pela empresa Ogramac.

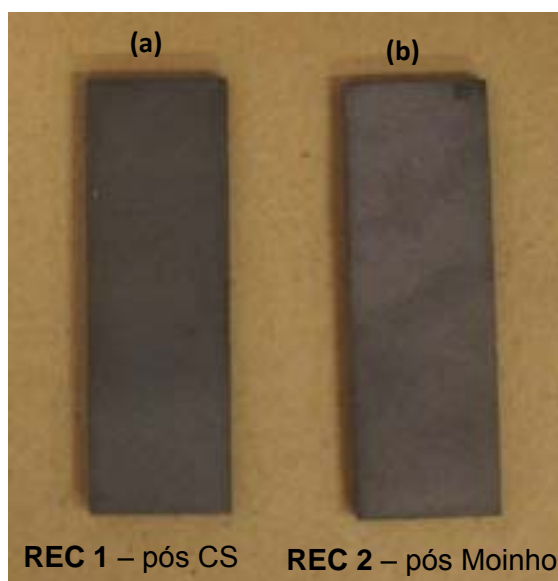


**Figura 5.23** Micrografias de MEV mostram a morfologia superficial dos pós (a) com granulometria  $>250 \mu\text{m}$  produzido pelo processo CSP1; (b) com granulometria  $>250 \mu\text{m}$  produzido pelo processo CSP1 e posteriormente processado por moagem de alta energia, adquirindo dimensões em torno de 20-40  $\mu\text{m}$  e (c) fases detectadas por microanálise da partículas produzidas em moagem de alta energia.

## 5.6 Produção de recobrimentos via processo de aspersão térmica HVOF

Esta última etapa do projeto se baseou na produção de dois tipos de recobrimentos, ambos produzidos pela técnica de aspersão térmica HVOF. Mais uma vez, a liga utilizada foi Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso).

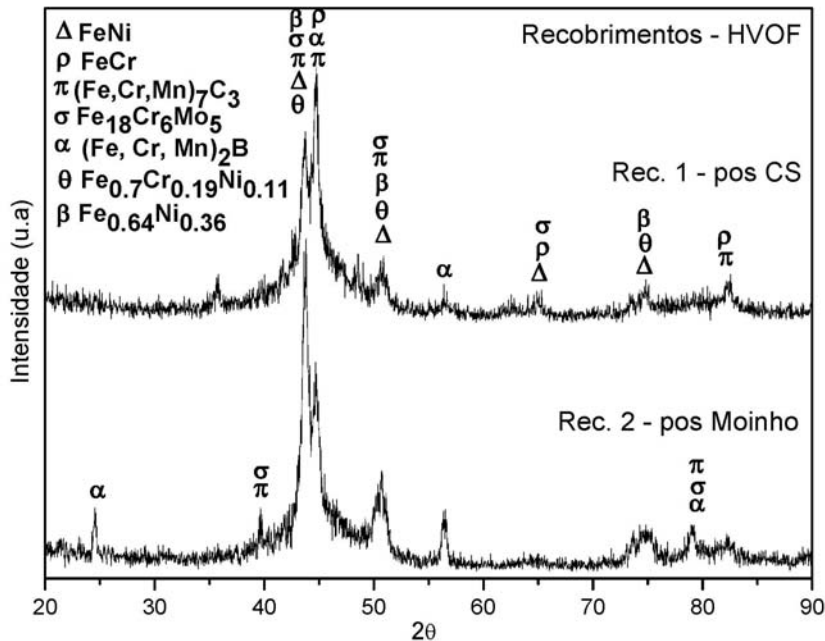
Na produção do primeiro recobrimento, foram utilizados 500 gramas de pós com granulometria  $<45\ \mu\text{m}$ , todos coletados nos três processos CSP, conforme descrito anteriormente. Já o segundo recobrimento foi produzido pelos pós resultantes do processo de moagem de alta energia. As fotografias de cada recobrimento são ilustradas na figura 5.24.



**Figura 5.24** Recobrimentos produzidos pelo processo de aspersão térmica HVOF, utilizando pós obtidos via processos de (a) conformação por *spray* e (b) moagem de alta energia

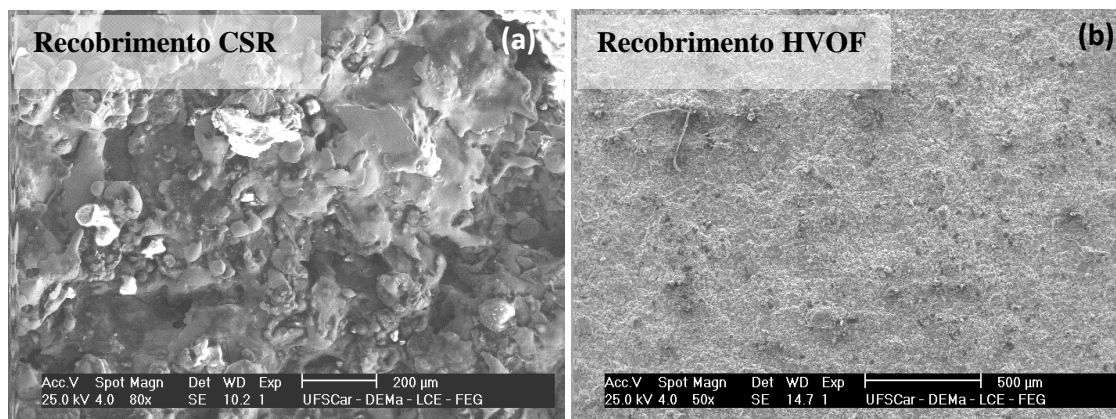
Os difratogramas de raios X de cada recobrimento são exibidos na figura 5.25. É possível identificar picos aliados a um “halo” referente à fase amorfa remanescente, sugerindo a existência de uma estrutura nanocristalina.

As fases detectadas foram: FeNi, FeCr, (Fe,Cr,Mn)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>18</sub>Cr<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>, Fe<sub>0,7</sub>Cr<sub>0,19</sub>Ni<sub>0,11</sub> e Fe<sub>0,64</sub>Ni<sub>0,36</sub>.



**Figura 5.25** Difractogramas dos recobrimentos produzidos pelo processo de aspersão térmica HVOF a partir dos pós da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso), produzidos por conformação por *spray* e moagem de alta energia.

As imagens em MEV obtidas da superfície dos recobrimentos no modo SE (elétrons secundários) são ilustradas na figura 5.26. Estas imagens trazem informações a cerca da topografia do recobrimento, e ao compará-la com a superfície do recobrimento produzido através do equipamento de conformação por *spray* (figura 5.26a), nota-se um considerável refinamento do recobrimento fabricado por aspersão térmica. Isso se dá por conta da granulometria selecionada dos pós utilizados na produção do recobrimento por HVOF, pois apenas pós com dimensões inferiores a 45  $\mu\text{m}$  foram usados. No caso do recobrimento produzido por conformação por *spray* (processo CSR) todos os pós, de todas as faixas, participaram de sua formação.

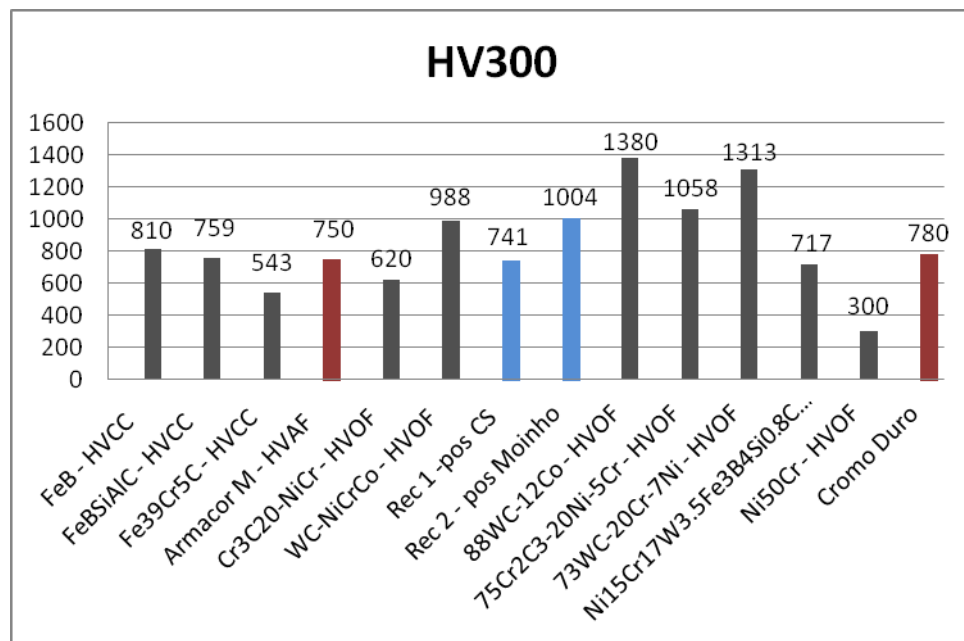


**Figura 5.26** Micrografias de MEV mostram a morfologia superficial dos recobrimentos fabricados pelo processo (a) conformação por *spray* e (b) HVOF.

Os dois recobrimentos tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas por ensaios de dureza e desgaste. As figuras 5.27 e 5.28 trazem os gráficos com valores de dureza  $Hv_{300}$  e perda de massa volumétrica ( $mm^3$ ), respectivamente, dos recobrimentos produzidos neste trabalho e de outros materiais para fins de comparação.

Os resultados mostram que o recobrimento produzido com os pós da conformação por *spray* exibiu valores de dureza bastante próximos ao recobrimento Armacor M [56] produzido por HVAF (*high velocity air fuel*), processo este que se difere do HVOF por utilizar o ar, ao invés do oxigênio, para sustentar a combustão em conjunto com o combustível líquido. Também houve bastante similaridade com os valores do recobrimento feito com cromo duro, técnica amplamente utilizada em requisições de desgaste e corrosão, porém de alto impacto ambiental.

Já a dureza do recobrimento produzido com os pós do moinho mostrou-se consideravelmente superior ao recobrimento produzido com os pós da conformação por *spray*, sendo inferior somente aos recobrimentos feitos com as ligas 88WC-12Co, 75Cr2C3-20Ni-5Cr e 73WC-20Cr-7Ni [25].

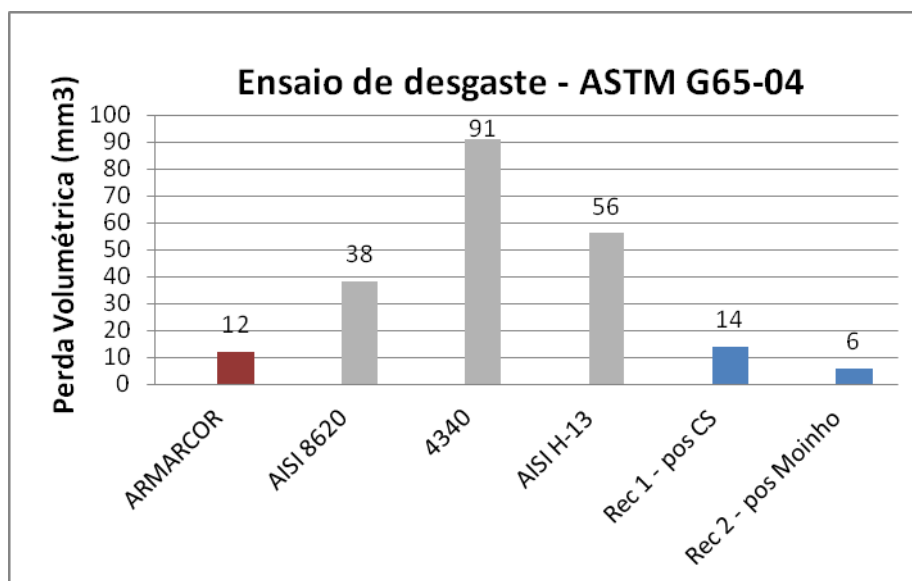


**Figura 5.27** Valores de dureza HV300 dos recobrimentos produzidos pela técnica HVOF [25, 57].

Os resultados de desgaste mostraram-se bastante coerentes aos valores de dureza exibidos na figura 5.27. Mais uma vez, as perdas de massa ( $\text{mm}^3$ ) ilustradas pelo recobrimento produzido com os pós da conformação por *spray* e da liga Armacor foram bem parecidas. Já o recobrimento dos pós produzidos em moinho teve um amplo destaque quando comparado a todos os demais, com perdas de massa da ordem de  $6\text{mm}^3$ .

Segundo Movahedi [34] e Kishitake [58], recobrimentos com estrutura mista (fase amorfa + nanocristalina) apresentam propriedades mecânicas superiores a recobrimentos constituídos de estrutura totalmente amorfa. Este fato é atribuído à precipitação de boretos e carbetos na matriz, cuja influência nos valores de dureza e desgaste é fortemente decisiva.





**Figura 5.28** Gráfico exibindo os valores de perda volumétrica de cada material em ensaio de desgaste ASTM G65-04 [49, 59].

Os excelentes resultados exibidos pelos dois recobrimentos produzidos neste trabalho podem ser atribuídos a uma estrutura composta de matriz amorfa com boretos finamente dispersos, o que elevou exponencialmente os valores de dureza e, conseqüentemente, diminuiu as perdas de massa volumétricas em ensaios desgaste. No caso do recobrimento feito com pós do moinho, os boretos encontram-se possivelmente mais bem distribuídos ao longo da matriz, razão esta que elevou seus valores de dureza.



## 6 CONCLUSÕES

- ❖ Os estudos preliminares mostraram que a liga de composição Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%peso) exibiu os melhores resultados no tocante à formação de fase amorfa. As fitas metálicas demonstraram maior energia liberada nos fenômenos de cristalização em ensaios de DSC, enquanto os *bulks* com diâmetro de 2mm exibiram microestrutura com pouquíssimos contrastes composicionais, indicando estar a microestrutura bastante refinada.
- ❖ O processo CSD possibilitou averiguar a influência de importantes parâmetros do processo de conformação por *spray* (distâncias axiais e radiais) na microestrutura de cada depósito. Os resultados indicaram que o depósito formado em distância axial de 750mm e distância radial de 60mm exibiu a estrutura mais refinada dentre todos, embora em nenhum deles tenha sido detectada a fase amorfa.
- ❖ O processo CSR teve importante destaque neste trabalho, pois através dele foi possível produzir recobrimentos bem aderidos à superfície do substrato, utilizando apenas equipamentos do grupo DEMa/UFSCar. Estes resultados representam um importante avanço no contexto de novas técnicas a serem utilizadas em nosso grupo de pesquisa.
- ❖ As diferenças de parâmetros impostas para cada processo CSP confirmam a produção de maior fração de pós finos (<45  $\mu\text{m}$ ) quando utilizados altos valores da razão G/M e menor diâmetro do bocal de atomização, confirmando resultados reportados na literatura. Apenas os pós com granulometria >250  $\mu\text{m}$  exibiram fase amorfa, tendo sido possivelmente formada pelo super-resfriamento na troca de calor com o substrato ou as paredes da câmara de atomização [19].

- ❖ Embora os pós com granulometria  $>250 \mu\text{m}$  tenham exibido a presença de fase amorfa, o processo de moagem de alta energia não promoveu um aumento na fração destas fases, fato confirmado pelos picos de baixíssima intensidade nas curvas de DSC.
  
- ❖ Os recobrimentos produzidos pela técnica HVOF, partindo de pós produzidos por conformação por *spray* e moagem de alta energia, apresentaram excelentes valores de dureza e desgaste quando comparados a outros resultados da literatura, incluindo valores da liga ARMACOR, utilizada como referência neste trabalho. Houve grande destaque para o recobrimento feito com pós do moinho, em que suas propriedades mecânicas se mostraram consideravelmente superiores aos demais materiais. Este fato pode estar vinculado a uma grande presença de boretos finamente dispersos em sua matriz.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Produzir recobrimentos através de conformação por spray através da seguinte preparação prévia do substrato: usinagem grosseira + jateamento abrasivo + aplicação da camada de ligação (com ligas de níquel, conforme utilizadas neste trabalho). Esta preparação combinada poderia favorecer uma adesão máxima do recobrimento.
- ❖ Investigar a tendência de formação de fases amorfas para composições com diferentes teores de boro, tendo como foco o processo de moagem de alta energia.
- ❖ Estudo da precipitação dos boretos e carbetos a partir de microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- ❖ Realização de ensaios de dobramento na avaliação da aderência do recobrimento formado.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Disponível em: <mundopetroleo.wordpress.com> Acesso em 10/01/2011.
2. GOMES, R.V.B., JUNIOR, S.S.C. Reparo interno “in situ” de dutos por revestimentos epoxídicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PED EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro - Brasil. **Anais eletrônicos**. Disponível em: < <http://www.portalabpg.org.br> > Acesso em 22/09/2011.
3. SILVA, C.C et al. Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis utilizados como revestimentos de torres de destilação de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PED EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador – Brasil. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br> > Acesso em 22/09/2011.
4. FERREIRA, L.A., COSTACURTA, R.F., ALBERTI, S.M.A., SDEBSKY, S.R. Tópicos especiais de corrosão. **Curso de Formação de operadores de refinaria – Química aplicada – Corrosão**. Curitiba: Equipe Petrobrás, 2002.
5. SURYANARAYANA C., INOUE, A. Introduction. **Bulk Metallic Glasses**. Florida: Taylor & Francis (Publishers), 2003. p. 1-3.
6. KLEMENT, W., WILLENS, R.H., DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. **Nature**, v.187, p.869–870, 1960.

7. BONAVIDA, L.F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe<sub>66</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub>**. 2008. 131f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
8. SURYANARAYANA, C. INOUE, A. **Metallic Glasses. Bulk Metallic Glasses**. Florida: Taylor & Francis (Publishers), 2010. p 11-23.
9. LU, Z.P. LIU, C.T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. **Acta Mater.** v. 50, p. 3501–3512, 2002.
10. SURYANARAYANA, C. INOUE, A. **Glass-Forming Ability. Bulk Metallic Glasses**. Flórida: Taylor & Francis (Publishers), 2010. p 11-23. Florida, USA.
11. LU, Z.P., LI, Y., NG, S.C. Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 270, p.103–114, 2000.
12. EGAMI, T., WASEDA, Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 64, p. 113–134, 1984.
13. KIMINAMI, C. S. et al. Topological instability as a criterion for design and selection of easy glass-former compositions in Cu-Zr based systems. **Materials Transactions**, v. 48, p. 1739-1742, 2007.
14. INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, p. 279–306, 2000.
15. MIRACLE, D.B. A structural model for metallic glasses. **Nat. Materialia**, v. 3, p. 697–702, 2004.



16. CHEN, H.S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. **Acta Materialia**. v. 22, p. 1505–1511, 1974.
17. DREHMAN, A.J., GREER, A.L., TURNBULL, D. Bulk formation of a metallic glass: Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>. **Appl. Phys. Lett.** v. 41, p. 716–717, 1982.
18. KUI, H.W., GREER, A.L., TURNBULL, D. Formation of bulk metallic glass by fluxing. **Appl. Phys. Lett.** v. 45, p. 615–616, 1984.
19. AFONSO, C.R.M. **Conformação por spray de ligas amorfificáveis a base de ferro com características de magnetos moles**. 2004. 164f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
20. LU, Z. P. et al. Structural amorphous steels. *Physical Review Letters*, v. 92, 2004.
21. ZHAO, Y.H et al. Synthesis and elastic properties of amorphous steels with high Fe content. **Intermetallics**, v.14, p.1107-1111, 2006.
22. INOUE, A. WANG, X.M. Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties. **Acta Materialia**, v.48, p. 1383-1395, 2000.
23. LI, H.X. et al. Glass formation and magnetic properties of Fe-C-B-P-(Cr-Al-Co) bulk metallic glasses fabricated using industrial raw materials. **J. Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 2833-2837, 2009.
24. PAN, J. et al. Formation of centimeter Fe-based bulk metallic glasses in low vacuum environment. **J. Alloys and Compounds**, v. 463, p. 246-249, 2008.

25. TAKIMI, A., POSSAMAI, L., BERGMAN, C.P. Revestimentos depositados por aspersão térmica hipersônica (HVOF) como alternativa ao cromo duro. Disponível em: <<http://www.rjeza.com.br>>. Acesso em 13/01/2011.
26. LIMA, C.C., TREVISAN, R. **Aspersão Térmica: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.
27. Disponível em: <<http://sitedasoldagem.com.br>>. Acesso em 12/09/2011.
28. WU, Y. et al. Formation of amorphous and nanocrystalline phases in high velocityoxy-fuel thermally sprayed a Fe–Cr–Si–B–Mn alloy. **Mat. Science and Engineering**, v. 430, p. 34-39, 2006.
29. ZHOU, Z. et al. Formation and corrosion behavior of Fe- based amorphous metallic coatings by HVOF thermal spraying. **Surface and Coatings Technology**, v 204, p. 563-570, 2009.
30. ZHOU, Z. et al. Microstructure and wear resistance of Fe-based amorphous metallic coatings prepared by HVOF thermal spraying. **J. of Thermal Spray Technology**, v. 19, p. 1287-1293, 2010.
32. ZOIS, D., LEKATOU, A., VARDAVOULIAS, M. Preparation and characterization of highly amorphous HVOF stainless steel coatings. **J. Alloys and Compounds**, v. 504, p. 283-287, 2010.
33. CHENG, J. et al. Formation and properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloy coating prepared by wire arc spraying process. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 355, p. 1673-1678, 2009.
34. MOVAHEDI, B., ENAVATI, M.H., WONG, C.C. Structural and thermal behavior of Fe-Cr-Mo-P-B-C-Si amorphous and nanocrystalline HVOF coatings. **J. of Thermal Spray Technology**, v. 19, p. 1093-1099, 2010.

35. ZHANG, C. et al. Influence of the size of spraying powders on the microstructure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coating. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 6380-6388, 2011.
36. CATTO, F.L. **Resistência ao desgaste abrasivo da liga Fe<sub>66</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub> com adições de Ti processada por conformação por spray**. 2009. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
37. CROOPNICK, G.A., New amorphous metallic coating delivers engineered wear surface. **Marine Equipment News**, 2000.
38. KIM, H.J., GROSSI, S., KWEON, Y.G. Characterization of Fe-Cr-B based coatings HVOF and PTA processes produced. **Metals and Materials**, v. 5, p. 63-72, 1999.
39. LIU, X.Q. et al. Microstructure and properties of Fe-based amorphous metallic coating produced by high velocity axial plasma spraying. **J. Alloys and Compounds**, v. 484, p. 300-307, 2009.
40. CACERES, J.A.S. **Modelagem Matemática da Etapa de Deposição do Processo de Conformação por Spray para a Liga Fe-6%Si**. 114f. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
41. AFONSO, C.R.M. et al. Spray forming of the glass former Fe<sub>83</sub>Zr<sub>3.5</sub>Nb<sub>3.5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub> alloy. **Mat. Science and Engineering**, v.375-377, p.571-576, 2004.
42. AFONSO, C.R.M. et al. Microstructure of spray formed Fe<sub>83</sub>Nb<sub>4</sub>Zr<sub>1</sub>Ti<sub>1</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>2</sub> alloy. **Mat. Science Forum**, v. 416-418, p. 388-395, 2003.

43. AFONSO, C.R.M. et al. Spray forming of glass former  $\text{Fe}_{63}\text{Nb}_{10}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{B}_{20}$  alloy. **Mat. Science and Engineering**, v. 449-451, p. 884-889, 2007.
44. BONAVINA, L.F. et al. (2010). Microstructural characterization of spray formed  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$  alloy. **J. Alloys and Compounds**, v. 495, p. 417-419, 2010.
45. CATTO, F.L. et al. Amorphous phase formation by spray forming of alloys  $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$  and  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$  modified with Ti. **J. Alloys and Compounds**, v.509, p.148-154, 2011.
46. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Prog. Mater. Sci.** v.46, p.1-184.
47. CASTRO, J.F.R. Desenvolvimento de nanocompositos a base de Mg armazenadores de hidrogenio processados por moagem de alta energia. 2003. 104f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
48. Disponível em: < <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=103>>. Acesso em 22/08/2010.
49. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1988). **ASTM G65-04**. Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus.
50. JORGE, A.M., BOTTA, W.J. Microscopia Eletrônica de Varredura e sua utilização na resolução de problemas industriais. **Apostila**, São Carlos-SP.

51. SUUTALA, N., TAKALO, T., MOISIO, T. Single-phase ferritic solidification mode in austenitic-ferritic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions**, v.10A, p.1183-1190, 1979.
52. SCHAEFFLER, A.L., Constitution diagramo f stainless steel weld metal. **Metal Progress**, v.56, p.680-680B, 1949.
53. CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties. In: DUPLEX STAINLESS STEELS, 91.,1991, Beaune. **Proceedings of the conference.**
54. SOLOMON, H.D., KOCH, E F. High temperature precipitation of  $\alpha'$  in a multicomponent duplex stainless steel. **Scripta Metallurgica**, v.13, p.971-974, 1979.
55. GRANT, P.S. Spray Forming. **Progress in Materials Science**, v. 39, p.497-545, 1995.
56. VERSTAK, A., BARANOVSKI, V. HVOF Arc Spraying. In: THERMAL SPRAY: ADVANCES IN TECHNOLOGY AND APPLICATION, 2004. Osaka – Japão. Proceedings of the conference.
57. WANG, B.Q. Hot erosion behavior of two new iron-based coatings sprayed by HVCC process, *Wear*, v.255, p.102-109, 2003.
58. KISHITAKE, H., ERA, H., OTSUBO, F. Characterization of plasma sprayed Fe-10Cr-10Mo-(C,B) amorphous coatings. *J. of Thermal Technology*, v.5, p.145-153, 1996.
59. Disponível em: <[coatings.liquidmetal.com/application.techniques.hvof.asp](http://coatings.liquidmetal.com/application.techniques.hvof.asp)>. Acesso em: 04/07/2011.