

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

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, ELETROQUÍMICA E
TRIBOLÓGICA DE REVESTIMENTOS HVOF $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$

Igor Gabriel Coinete Mota

São Carlos-SP
2023

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

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, ELETROQUÍMICA E
TRIBOLÓGICA DE REVESTIMENTOS HVOF $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$

Igor Gabriel Coinete Mota

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

Orientador: Dr. Walter José Botta Filho

Coorientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: (CNPq – Processo: 161112/2021-8)

São Carlos-SP

2023

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Milton e Edelira, aos meus irmãos Caio, Bruna e Cinthia, com imenso carinho, amor e gratidão.

VITAE

Licenciado em Física pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul –
UEMS (2018)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Igor Gabriel Coinete Mota, realizada em 28/02/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Dilermando Nagle Travessa (UNIFESP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Milton e Edelira, por todo o incentivo, apoio e amor me dado.

Ao professor Walter José Botta Filho, pela orientação e ao professor Guilherme Yuuki Koga pela coorientação, os quais foram essenciais para minha formação acadêmica, profissional e pessoal. Agradeço a eles pela paciência, amizade, oportunidade e confiança depositada em mim. Aos senhores, todo o meu agradecimento, respeito e admiração.

Aos funcionários do PPGCEM/DEMa/UFSCar, por todo suporte, esclarecimentos e por estarem sempre disponíveis.

Aos colaboradores da Universidade de Concórdia – Canadá, pela oportunidade, colaboração e orientação ao longo do projeto de pesquisa.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, através do processo: 161112/2021-8.

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

RESUMO

Elevada resistência à corrosão e ao desgaste são requisito básicos de materiais que operam em ambientes agressivos, como os encontrados nas indústrias petroquímicas, de mineração e na agroindústria. As ligas vítreas/nanocristalinas a base de Fe-Cr-B são candidatas bem estabelecidas para aplicações onde alta resistência à corrosão e ao desgaste são exigidas, já que a matriz vítrea rica em Cr permite a passivação, enquanto os boretos duros e refinados asseguram a proteção da matriz face ao desgaste. Trabalhos recentes e pioneiros realizados no DEMa-UFSCar têm desenvolvido revestimentos ferrosos e nanocristalinos, produzidos por aspensão térmica, resistentes ao desgaste e à corrosão. Tanto a corrosão em meios salinos (ácidos e básicos) quanto o desgaste (abrasivo e por deslizamento) foram investigados, apontando excelente desempenho e durabilidade comparados com aços carbono e inoxidáveis. Além das interessantes combinações entre propriedades químicas e físicas, essas ligas configuram-se como sistemas de relativo baixo custo dentre sistemas de alta tendência de formação vítrea e, sendo assim, são viáveis do ponto de vista econômico. A presente dissertação de mestrado investigou a microestrutura do revestimento da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ produzido pelo processo de aspensão térmica a ar combustível de alta velocidade (do inglês, *High Velocity Air-Fuel*, HVAF) através do emprego de elementos de pureza comercial e pós produzidos por atomização a gás, e sua avaliação à corrosão e ao desgaste. O revestimento produzido foi caracterizado por microscopia ótica (MO), microscopia confocal (MC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difratometria de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ensaios de desgaste (norma ASTM G133-05), ensaios de corrosão (polarização potenciodinâmica), medidas de dureza e porosidade. Os resultados obtidos indicaram boa resistência à corrosão do revestimento face ao substrato (SAE 1020) e ao lingote, porém, devido aos mecanismos de desgaste presentes durante os ensaios e as características advindas do processo de deposição empregado, o revestimento demonstrou baixa resistência ao desgaste. **Palavras-chave:** Aço; Ligas vítreas/nanocristalinas; HVAF; Revestimento; Corrosão; Desgaste.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURAL, ELECTROCHEMICAL AND TRIBOLOGICAL CHARACTERIZATION OF THERMALLY SPRAYED $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ HVAF COATINGS

High corrosion and wear resistance are basic requirements for materials that operate in aggressive environments such as those found in the petrochemical, mining and agro-industry industries. Fe-Cr-B-based vitreous/nanocrystalline alloys are well-established candidates for applications where high corrosion and wear resistance are required, as the Cr-rich vitreous matrix allows passivation, while the hard, refined borides ensure the die protection against wear. Recent and pioneering works carried out at DEMa-UFSCar have developed ferrous and nanocrystalline coatings, produced by thermal spray, resistant to wear and corrosion. Both corrosion in saline media (acidic and basic) and wear (abrasive and sliding) were investigated, indicating excellent performance and durability compared to carbon and stainless steels. In addition to the interesting combinations of chemical and physical properties, these alloys are relatively low-cost systems and, therefore, are viable from an economic point of view. The present master's thesis investigated the microstructure of the FeCr alloy coating produced by High Velocity Air-Fuel process (HVAF) through the use of commercially pure elements and powders produced by gas atomization, and their evaluation to corrosion and wear. The coating produced was characterized by optical microscopy (OM), confocal microscopy (CM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X ray diffractometry (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), wear tests (Standard Test ASTM G133-05), corrosion tests (potentiodynamic polarization), hardness and porosity measurements. The results obtained indicated good corrosion resistance of the coating against the substrate (SAE 1020) and the ingot, however, due to the wear mechanisms present during the tests and the characteristics arising from the deposition process used, the coating showed low wear resistance.

Keywords: Steel; Glassy/nanocrystalline alloys; HVAF; Coating; Corrosion; Wear.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Metais vítreos.....	5
2.2 Formação de fases vítreas.....	6
2.3 Ligas vítreas/nanocristalina.....	7
2.3.1 Efeitos dos elementos de liga na TFA, corrosão e desgaste.....	8
2.3.2 Resistência à corrosão de ligas vítreas/nanocristalinas à base de Fe.....	11
2.3.3 Resistência ao desgaste de ligas vítreas/nanocristalinas à base de Fe....	16
2.4 Revestimentos protetores produzidos por HVOF e HVOF.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Seleção da liga.....	32
3.2 Pós metálicos produzidos por Atomização a Gás.....	33
3.3 Produção de revestimentos metálicos por ar-combustível de alta velocidade.....	34
3.4 Caracterização dos pós, revestimentos e ensaios de dureza.....	34
3.5 Ensaios de desgaste e corrosão.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1 Produção e caracterização dos pós e do revestimento.....	39
4.2 Resistência à corrosão do revestimento produzido por HVOF.....	48
4.3 Resistência ao desgaste do revestimento produzido por HVOF.....	53
5 CONCLUSÕES.....	63
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....67

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Microanálise por EDS dos pontos das regiões identificadas na Figura 2.11.....	20
Tabela 2.2 - Comparação entre os equipamentos de aspersão térmica HVOF e HVAF.....	22
Tabela 3.1 - Composição elementar das ligas de pureza comercial que foram utilizadas para a produção do lingote.....	32
Tabela 3.2 - Elementos e massas das matérias-primas que foram utilizadas na produção da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ %at.....	32
Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados no processo de atomização a Gás.....	33
Tabela 3.4 - Parâmetros utilizados na produção dos revestimentos por Ar-combustível de alta velocidade.....	34
Tabela 4.1 - Análise de mapeamento químico por EDS realizada sobre o revestimento, no modo “linescan”.....	44
Tabela 4.2 - Relação entre taxa de alimentação dos pós e espessura dos revestimentos.....	45
Tabela 4.3 - Resultados eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica para o revestimento HVAF, lingote e o substrato.....	49
Tabela 4.4 - Análise de EDS dos cristais indicados em “B” na Figura 4.8.....	52
Tabela 4.5 - Resultados de EDS (%at.) das regiões 1, 2, 3 e 4 da Figura 4.14.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Gráfico da entalpia versus temperatura para uma formação vítrea e indicando quatro estados distintos, sendo eles: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal, onde T_f é a temperatura de fusão e T_g a temperatura de transição vítrea.....	5
Figura 2.2 - Mecanismos necessários para estabilização do líquido super-resfriado e aumento da TFA para ligas de multicomponentes.....	7
Figura 2.3 - Microscopia eletrônica de transmissão da liga $Fe_{67.7}B_{20}Cr_{12}Nb_{0.3}$: (a) microscopia de campo claro; (b) padrão de difração de elétrons da área selecionada.....	9
Figura 2.4 - (a) Microestrutura do aço inoxidável superduplex modificado com 3,7 %p. de boro e (b) identificação das fases presentes na microestrutura	11
Figura 2.5 - Taxas de corrosão das ligas vítreas $Fe_{(65-x)}Cr_xMo_{14}C_{15}B_6$ em solução de $6NH_2SO_4$ em relação ao teor de Cr.....	13
Figura 2.6 - Curvas de densidade de corrente versus potencial da liga $Fe_{(65-x)}Cr_xMo_{14}C_{15}B_6$ em solução de $6NH_2SO_4$ em relação ao teor de Cr.....	13
Figura 2.7 - Curvas de polarização potenciodinâmica em pH = 5.5 e T = 25 °C para amostras de composição $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ %at. obtidas através das seguintes rotas: <i>melt spinning</i> (fita), fitas recozidas à 450 °C, 550 °C, 640 °C e amostras cristalinas. A curva para o aço inoxidável AISI 430 foi incluída por razão comparativa.....	14
Figura 2.8 - Imagens de MET em sinal de campo claro (BF) e a correspondente difração de elétrons para as áreas selecionadas para (a) fitas recozidas à 450 °C, (b) fitas recozidas à 550 °C e (c) fitas recozidas à 640°C.....	15
Figura 2.9 - Inverso da taxa de desgaste (1/Q) e dureza para a liga $Fe_{68}Cr_{18}Mo_2B_{12}$ em função da temperatura de recozimento para períodos	

constantes	de	30
min.....		16
Figura 2.10 - Gráfico combinado dos valores de dureza (HV) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para destacar como o recozimento e, conseqüentemente, a microestrutura, afetam os parâmetros relacionados ao desgaste	e	à
corrosão.....		18
Figura 2.11 - (a) Micrografias de elétrons retroespalhados do lingote Fe ₆₆ Nb ₅ B ₁₉ e (b) o microconstituente eutético.....		19
Figura 2.12 - Imagem obtida por MEV-BSE, indicando as posições onde foram realizadas microanálises por EDS das regiões identificadas em (a) e (b).....		20
Figura 2.13 - Esquema de uma tocha de aspersão HVOF M3.....		21
Figura 2.14 - Seção transversal apresentando a microestrutura dos revestimentos HVOF (a, c) e HVOF (b, d).....		23
Figura 2.15 - Curvas de polarização de revestimentos produzidos por HVOF e HVOF em comparação com o substrato e a fita amorfa em solução de 3,5 %p. de NaCl.....		24
Figura 2.16 - Seções transversais demonstrando a microestrutura dos revestimentos HVOF e HVOF.....		25
Figura 2.17 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras em solução de 35% de NaCl à 25°C.....		26
Figura 2.18 - Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos produzidos por HVOF, FeNiCrBC (A, C) e FeNiCrMoBC (B, D).....		28

Figura 3.1 – Fluxograma da sequência de atividades experimentais desenvolvidas durante o projeto de mestrado.....	31
Figura 4.1 - Micrografia de MEV correspondente à morfologia dos pós 32-53 μm	39
Figura 4.2 - Padrões de DRX do revestimento produzido por HVOF da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B e dos pós (32-53 μm) obtidos por atomização a gás. M representa os respectivos elementos metálicos da liga: Fe, Cr e Fe, Mo.....	41
Figura 4.3 - Termograma DSC dos pós 32-53 μm e do revestimento Fe-Cr-MoNb-B produzidos por atomização a gás. T_g indica a temperatura de transição vítrea e T_x o início do primeiro evento de cristalização, onde o intervalo de estabilidade do líquido super-resfriado é ΔT_x , a diferença entre T_x e T_g	42
Figura 4.4 - (a) Micrografia (MET) em campo claro para o revestimento HVOF e (b) Selected area electron diffraction patterns (SAEDP).....	43
Figura 4.5 – Micrografia da seção transversal do revestimento da liga Fe-Cr-MoNb-B. A linha amarela corresponde a análise da distribuição dos elementos no revestimento.....	44
Figura 4.6 – Imagens em BSE da seção transversal do revestimento $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. produzido por HVOF utilizando pós atomizados (32-53 μm), revelando: (a) a espessura, porosidade (setas da cor laranja) e <i>intersplats</i> nas interfaces das partículas não fundidas no revestimento (setas da cor roxa); (b) partículas não fundidas (região A) e (c) partículas não fundidas, parcialmente fundidas e lamelas ricas em Fe, Cr (região B).....	47
Figura 4.7 – Curvas de polarização potenciodinâmica em $T = 25^\circ\text{C}$ para amostras da composição $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. Os valores de E_{corr} e i_{corr} foram determinados a partir da extrapolação de Tafel. As curvas do lingote e do substrato foram incluídas por razões comparativas.....	48

- Figura 4.8** – (a) Imagens de MEV no modo BSE de um produto de corrosão no revestimento $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. resultante do ensaio de corrosão, (b) o EDS em área (região A) realizado sobre o mesmo, (c) a região “B” demonstra cristais ricos em Fe, Cr, Mo e Nb dentro de uma partícula não fundida do revestimento pós corrosão, (d) produtos de corrosão e partículas não fundidas e (e, f) a superfície pós corrosão do lingote.....51
- Figura 4.9** – Média dos valores de coeficiente de atrito (COF) para o revestimento HVOF.....54
- Figura 4.10** – Topografias das superfícies desgastadas obtidas por microscopia confocal: (a) revestimento, (b) substrato e (c) lingote.....55
- Figura 4.11** – Taxa específica de desgaste (k) obtida para trilha desgastada por 100 m e microdureza Vickers ($\text{HV}_{0.5}$) para o revestimento da liga Fe-Cr-Mo-NbB produzido por HVOF, para o lingote e para o substrato.....56
- Figura 4.12** – (a) Imagem de MEV em BSE da seção transversal da trilha desgastada por 10 m, destacando a zona do *intersplat* no revestimento e (b) análise de EDS no modo “*linescan*” realizada sobre o *intersplat* e indicada pela seta da cor preta.....57
- Figura 4.13** – Imagens de MEV (SE e BSE) das superfícies desgastadas por 100 m do revestimento e do substrato (a, c), de modo que as análises da superfície do substrato foram adicionadas para comparação. As regiões 1, 2, 3 e 4 indicam os locais que foram submetidos ao mapeamento químico por EDS, onde os resultados estão informados na Tabela 5.5, e (b) a superfície do revestimento desgastada por 10 m.....59
- Figura 4.14** – Mapeamento químico por EDS da trilha de desgaste de 100 m do revestimento HVOF da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B.....61

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AISI	- <i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	- <i>American Standard for Testing of Materials</i>
Al	- Elemento químico Alumínio
B	- Elemento químico Boro
BSE	- <i>Backscattered Electrons</i>
C	- Elemento químico Carbono
CR	- Taxa de corrosão
Cr	- Elemento químico Cromo
Cl	- Elemento químico Cloro
Co	- Elemento químico Cobalto
Cu	- Elemento químico Cobre
DRX	- Difração de Raios-X
DSC	- Calorimetria diferencial de varredura
EDS	- Espectroscopia por energia dispersiva
F	- Constante de Faraday
Fe	- Elemento químico Ferro
Ga	- Elemento químico Gálio
H	- Dureza
H	- Elemento químico Hidrogênio
K	- Coeficiente de desgaste
HVAF	- <i>High Velocity Air-Fuel</i>
HVOF	- <i>High Velocity Oxygen-Fuel</i>
M	- Massa molar
MC	- Microscopia confocal
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
Mn	- Elemento químico Manganês
MO	- Microscopia ótica
Mo	- Elemento químico Molibdênio

N	- Carga normal
Na	- Elemento químico Sódio
Nb	- Elemento químico Nióbio
Ni	- Elemento químico Níquel
O	- Elemento químico Oxigênio
P	- Elemento químico Fósforo
S	- Distância de deslizamento
Si	- Elemento químico Silício
TFV	- Tendência à formação de vidro
W	- Elemento químico Tungstênio
z	- Camada de valência
T_f	- Temperatura de fusão
T_g	- Temperatura de transição vítrea
T_x	- Temperatura de cristalização
V_w	- Volume desgastado
%at.	- Porcentagem atômica
ΔT_x	- Intervalo de estabilidade do líquido super-resfriado
α	- Alfa
Δ	- Delta
γ	- Gama
μ	- Micron
ρ₁	- Densidade

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos processos de fratura que ocorrem em materiais metálicos origina-se em sua superfície [1]. As causas principais são a corrosão e o desgaste, principalmente quando os componentes operam em ambientes agressivos contendo íons cloretos e partículas abrasivas, ou atritando com outras superfícies. Essas condições são comumente encontradas em indústrias petroquímicas, de mineração e na agroindústria, setores essenciais para a economia brasileira.

A engenharia de superfície é uma rota eficaz e econômica para produção de materiais com boas propriedades físico-químicas, pois é possível preservar características desejadas do material e, ao mesmo tempo, acrescentar novas propriedades, modificando apenas sua superfície, assegurando a extensão da vida útil de componentes em aço carbono, que asseguram a funcionalidade estrutural, porém que se degradam rapidamente quando expostos à ambientes hostis. Um exemplo são os revestimentos aplicados em peças de motores de carros, que conseguem reduzir o atrito provocado pelo contato entre as peças em movimento, de modo que, com menor atrito, o carro gasta menos combustível e, conseqüentemente, gera ganhos econômicos e ecológicos.

O processo Ar-Combustível de Alta Velocidade (do inglês, *High Velocity Air-Fuel*, HVAF) baseia-se na aspersão térmica de alta velocidade, que utiliza ar como gás oxidante. O processo HVAF é considerado como um processo eficiente para a deposição de revestimentos à base de ferro, pois ele apresenta propriedades equivalentes, e muitas vezes superiores, ao do processo HVOF [2–4]. Comparando rotas de produção de revestimentos por aspersão térmica, em muitos casos o HVAF é vantajoso em relação ao HVOF, já que diminui os custos de operação devido à substituição do oxigênio puro por ar comprimido, além de diminuir o grau de oxidação no revestimento e aumentar a flexibilidade do processo, produzindo revestimentos de alta qualidade, isto é, densos, coesos e com elevada resistência à corrosão e ao desgaste [2,5–9]. A corrosão é inevitável para a maioria dos metais utilizados em projetos de engenharia, sendo um dos principais processos de degradação que resultam na falha prematura e catastrófica de materiais metálicos [10]. A maioria dos metais possui um estado energético superior em relação a seus minerais de origem em diversas condições de operação. Portanto, os metais em geral são metaestáveis em

condições ambientes e tendem a retornar à sua forma oxidada, através da corrosão, resultando normalmente em perdas de propriedades. As consequências da corrosão envolvem diversos aspectos, como econômicos, de segurança e de conservação. O custo anual associado à corrosão em 2012 foi cerca de 2,2 trilhões de dólares¹, correspondendo a 3% do Produto Mundial Bruto (PMB) [11].

O desgaste também é um fenômeno superficial em que ocorre geralmente deterioração devido ao atrito e, conseqüentemente, é uma das maiores causas de redução de vida útil de máquinas e dispositivos industriais. O desgaste também é associado a perdas econômicas consideráveis, estimadas em aproximadamente 1% do Produto Interno Bruto (PIB) de países desenvolvidos, como Alemanha e Estados Unidos [12,13].

Ligas ferrosas vítreas/nanocristalinas atraem muitas atenções devido às suas boas características, como elevada resistência à corrosão e ao desgaste. Entre as ligas vítreas à base de Fe, destacam-se ligas do sistema Fe-Cr-Nb-B, pois: i) é um sistema com relativamente poucos elementos (04) [14]; ii) permite a produção de ligas de elevada estabilidade do líquido super-resfriado ($\Delta T_x \sim 60$ K) [15]; iii) precursores comerciais permitem a produção de ligas majoritariamente vítreas; iv) ligas de elevada resistência à corrosão e ao desgaste podem ser produzidas [16]. Além disso, as ligas do sistema Fe-Cr-Nb-B não são consideradas as mais eficientes em cada propriedade isolada do material, no entanto, elas satisfazem um bom equilíbrio de propriedades, pois a cristalização parcial dessas ligas é eficiente para aumentar a resistência ao desgaste devido à presença de boretos duros e, apesar da cristalização parcial prejudicar a resistência à corrosão de ligas vítreas à base de Fe-Cr, há a possibilidade de aumentar a resistência ao desgaste, sem comprometer a resistência à corrosão consideravelmente [17]. Recentemente, uma variante de ligas nesse sistema foi desenvolvida, resultando na liga Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ (%at.) [18,19], na qual apresentou elevada tendência de formação de vidro (TFV) e manutenção da resistência à corrosão e ao desgaste mesmo após a cristalização parcial da liga. O presente trabalho visou a produção de revestimentos a partir da liga Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ (%at.) pelo processo de

¹ A título de comparação, o Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil em 2019 foi de 7,3 trilhões de reais. (Fonte IBGE, <https://www.ibge.gov.br/explica/pib.php>).

aspersão térmica HVAF, utilizando matérias-primas de pureza comercial e sua avaliação face à corrosão e ao desgaste.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metais vítreos

Os metais vítreos não apresentam uma estrutura atômica ordenada de longo alcance, sendo essa uma característica de uma estrutura cristalina, onde o arranjo atômico é regular e sistemático por todo o material. Com isso, metais que apresentam estruturas desordenadas de longo alcance podem ser chamados de vítreos ou de líquidos super-resfriados, devido à semelhança de sua estrutura com a de seu líquido parental [20].

Devido à ausência de uma ordenação atômica de longo alcance, as ligas vítreas apresentam características estruturais diferentes de um metal cristalino, ou seja, elas são desprovidas de defeitos cristalinos como contornos de grão e discordâncias [21].

A **Figura 2.1** demonstra o resfriamento dos vidros metálicos, onde um gráfico da entalpia *versus* temperatura é exibido, demonstrando o resfriamento a partir do estado líquido.

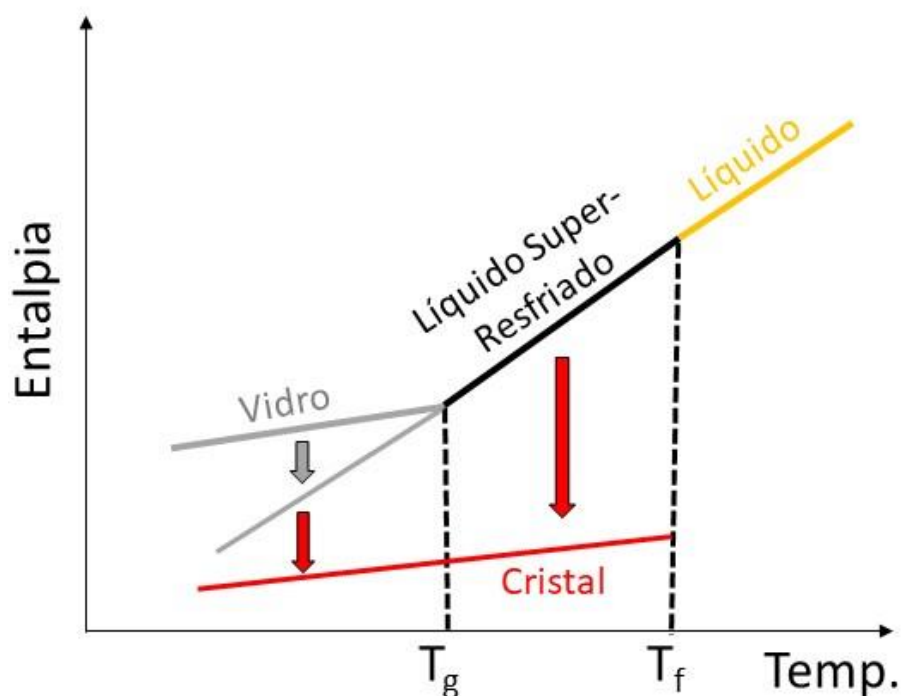


Figura 2.1 – Gráfico da entalpia *versus* temperatura para uma formação vítrea e indicando quatro estados distintos, sendo eles: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal, onde T_f é a temperatura de fusão e T_g a temperatura de transição vítrea. Adaptado de [22].

Podemos observar que o estado líquido é termodinamicamente estável em temperaturas acima do ponto de fusão. Já os líquidos super-resfriados são metaestáveis e estão presentes entre as temperaturas de fusão e de transição vítrea, de modo que este estado do líquido super-resfriado ocorre quando a fase líquida é resfriada rapidamente, evitando a formação de cristais a partir de temperaturas inferiores à temperatura de fusão. Mesmo assim, o estado líquido pode avançar para o processo de cristalização, a partir do ponto em que uma barreira termodinâmica seja superada. Em relação aos vidros, eles são instáveis e existem abaixo da temperatura de transição vítrea e, por fim, os cristais são estáveis abaixo da temperatura de fusão [22].

2.2 Formação de fases vítreas

A formação de fases vítreas está associada aos parâmetros cinéticos e termodinâmicos do material, de modo que são capazes de restringir o processo de nucleação e crescimento de cristais, por meio da aplicação de elevadas taxas de resfriamento no material fundido e de sua elevada TFV [21].

Nas últimas décadas grandes esforços foram realizados para selecionar ligas à base de Fe com elevada estabilidade do líquido super-resfriado em relação a cristalização, isto é, selecionar ligas com elevada TFV. Neste sentido, Inoue [21] formulou empiricamente três critérios de amorfização, sendo eles:

- Primeiro critério: É necessário que seja uma liga de multicomponentes, ou seja, possua três ou mais componentes;
- Segundo critério: É necessário que haja uma diferença de raios atômicos acima de 12% entre os três principais elementos constituintes;
- Terceiro critério: A entalpia de mistura entre os três principais constituintes deve ser negativa.

O primeiro critério baseia-se nos aspectos cinéticos e termodinâmicos que estão relacionados à formação vítrea. Já o segundo critério se refere aos aspectos topológicos, como estrutura e empacotamento atômico e, por fim, o terceiro critério é de suma importância para que ocorra a formação de uma fase vítrea homogênea.

Portanto, os critérios citados e suas consequências para a seleção apropriada de uma liga com elevado potencial de amorfização, estão resumidos na **Figura 2.2** [23]:

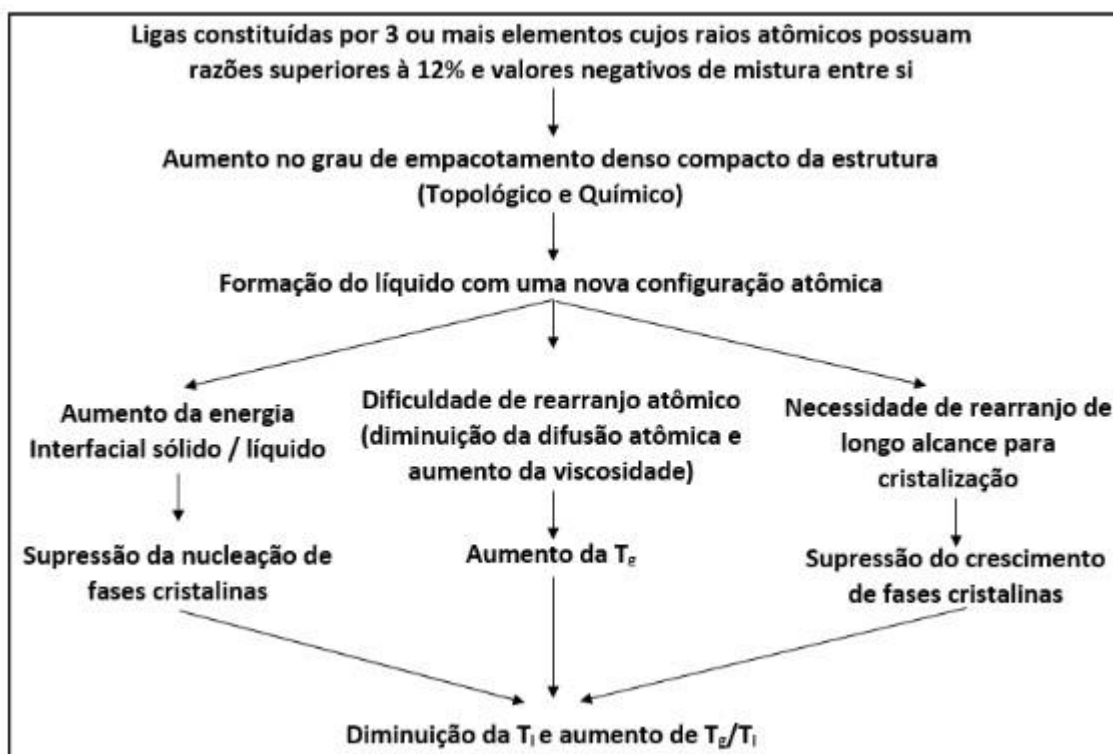


Figura 2.2 – Mecanismos necessários para estabilização do líquido superresfriado e aumento da TFA para ligas de multicomponentes. Adaptado de [23].

2.3 Ligas vítreas/nanocristalinas à base de Fe

As ligas vítreas à base de Fe apresentam características únicas que não são exibidas em ligas cristalinas equivalentes em termos de composição [24]. Elas podem garantir ótimas combinações de propriedades tribológicas e eletroquímicas, as quais são atrativas para o uso em componentes de engenharia de diversos setores produtivos onde elevada resistência ao desgaste e à corrosão são requisitos básicos. Além disso, as ligas vítreas à base de Fe possuem alta temperatura de cristalização e custo relativamente baixo, tornando-as bastante viáveis para utilização na proteção de superfícies de aços [25].

As primeiras ligas vítreas à base de Fe foram baseadas nos primeiros anos de pesquisa em meados da década de 1970, utilizando a liga binária Fe-B processada por *melt-spinning* [24], um processo avançado e de pouco interesse tecnológico. Somente em 1995 foi relatada a primeira liga vítrea de grande volume à base de Fe ($\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4$), desta vez produzida por sucção em coquilha de cobre. Desde então, diversos estudos foram desenvolvidos a fim de aprimorar suas propriedades [24,26,27].

Inoue *et al.* [28] desenvolveram uma nova liga vítrea à base de Fe de grande volume a partir de precursores comerciais processados por *splat-casting*. A liga contemplava o sistema Fe-C-Si, utilizando o ferro fundido cinzento da classe FC-20. A liga FC-20 fundida é composta pelas fases: Fe- α , Fe- γ e Fe₃C. No entanto, com acréscimo de 0,3% em massa de B, a estrutura foi alterada para uma mistura de fase vítrea coexistindo com Fe- α . Com acréscimo de mais de 0,4% em massa de B, foi possível obter uma estrutura completamente vítrea.

2.3.1 Efeitos dos elementos de liga na TFA, corrosão e desgaste

Além de características como excelente resistência à corrosão e ao desgaste, as ligas vítreas também são notáveis por uma série de propriedades físicas e químicas. A resistência à corrosão dessas ligas pode ser atribuída a homogeneidade química e à ausência de imperfeições, tais como contornos de grão e segundas fases. Combinado com uma composição química adequada (por exemplo, a presença de Cr no caso de ligas à base de ferro), tais características estruturais resultam em um filme superficial passivo que é mais uniforme e estável que os filmes formados nas superfícies das ligas cristalinas [25].

Kiminami *et al.* avaliaram a resistência à corrosão, estabilidade térmica e efeito da cristalização parcial de quatro ligas vítreas à base de Fe-Cr contendo Mo e/ou Nb [29]. As fitas das ligas $\text{Fe}_{68}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}$, $\text{Fe}_{67.7}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{0.3}$, $\text{Fe}_{67.7}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Nb}_{0.3}$ e $\text{Fe}_{67.7}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Nb}_{0.15}\text{Mo}_{0.15}$ foram produzidas pela técnica *melt spinning*. A adição de Nb ou Mo levou a um aumento da temperatura de cristalização, indicando que esses elementos estabilizam a fase vítrea.

A formação da estrutura vítrea também foi confirmada por observações de microscopia eletrônica de transmissão (MET), como demonstrado na **Figura 2.3**.

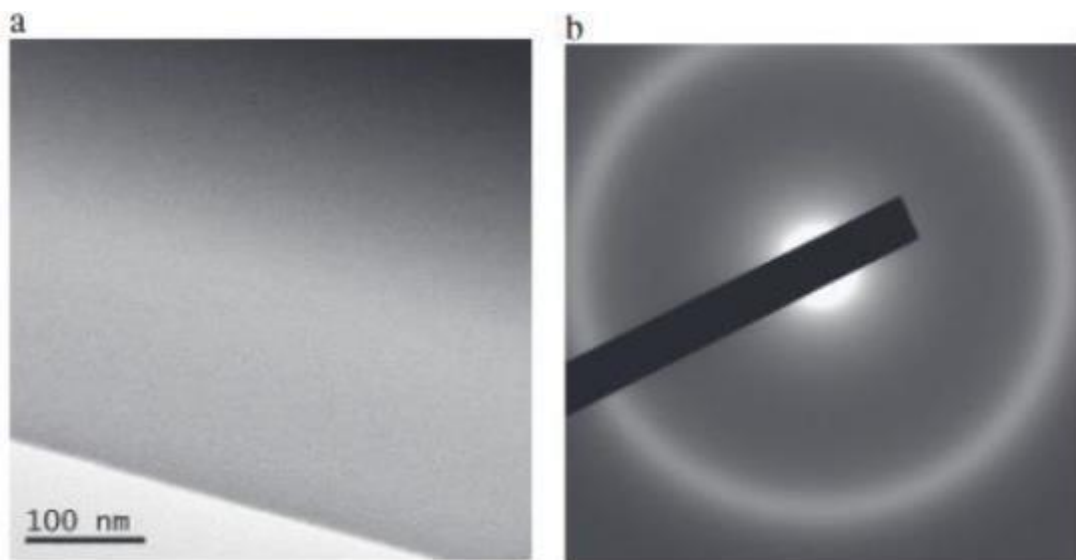


Figura 2.3 – Microscopia eletrônica de transmissão da liga Fe_{67.7}B₂₀Cr₁₂Nb_{0.3}: (a) microscopia de campo claro; (b) padrão de difração de elétrons da área selecionada. Adaptado de [29].

A **Fig. 2.3 (a)** corresponde a uma micrografia de campo claro, onde notase uma estrutura homogênea. A **Fig. 2.3 (b)** corresponde ao padrão de difração de elétrons da área selecionada, demonstrando apenas um anel concêntrico difuso. Ambas as observações são típicas de estruturas vítreas.

Com a presença de cromo, as ligas vítreas à base de ferro podem ser mais resistentes à corrosão do que as ligas no estado cristalino, devido à rápida passivação e alta concentração do elemento benéfico no filme passivo. A maior atividade das ligas vítreas leva ao rápido enriquecimento do cromo na interface liga-eletrólito e à rápida formação de um filme passivo de compostos de Cr ricos em O, altamente protetores. A adição de carbono favorece a formação de uma estrutura vítrea, que também pode ser obtida utilizando o boro [29].

Além do Cr, o Nb e Mo também podem melhorar a resistência à corrosão das ligas à base de ferro. O efeito da adição de Mo e/ou Nb na resistência à corrosão foi avaliado a partir de medições de perda de massa. Os resultados foram obtidos em soluções aeradas de 1,7 M de NaCl, 0,5 M de H₂SO₄ e 0,1 M de H₂SO₄. As medições demonstraram uma redução de perda de massa em

resposta à adição de Mo e/ou Nb, indicando que a resistência à corrosão aumenta com a adição desses elementos de liga. A maior resistência à corrosão foi observada na liga contendo Nb e Mo, sendo que o efeito da adição desses elementos depende da solução em análise. Na solução de NaCl, a liga contendo Mo apresentou resistência à corrosão mais uniforme do que a liga contendo Nb, enquanto que nas soluções de H₂SO₄, a liga contendo Nb apresentou uma maior resistência à corrosão.

O efeito do Nb em aumentar a resistência à corrosão pode ser atribuído à presença do óxido Nb₂O₅ no filme passivo. A presença desse óxido foi observada por Souza *et al.* [30], onde constatou-se que o mesmo aumenta a estabilidade do filme passivo. Também foi reportado que a adição de Mo é vantajosa para o aumento da resistência à corrosão em soluções de HCl [31].

A adição de B é interessante para elevar a TFV em ligas à base de Fe, pois apresenta grande diferença de tamanho atômico e interação considerável com metais de transição, gerando uma diminuição da temperatura de fusão e difusividade atômica. A aplicação do B como elemento de liga em diversas ligas à base de Fe (aço/ferro fundido) resulta em características únicas de resistência ao desgaste que são adquiridas a partir da adição de B em suas microestruturas, sendo que sua segregação nos contornos de grão forma uma rede tridimensional contínua de boretos, principalmente os boretos do tipo M₂B (onde M = Fe, Cr, Mo, Ni), os quais melhoram muito a resistência ao desgaste em diversas aplicações.

A aplicação industrial do B como elemento de liga nos aços é datada antes de 1934. No entanto, seu teor era limitado a 0,005 %p. e atuava no aumento da temperabilidade dos aços [32]. A solubilidade do B no Fe é muito baixa, tanto na austenita quanto na ferrita, entre 0,0005-0,008 %p., sendo que adições mais elevadas promovem a formação de boretos [33].

Beraldo [34] produziu por conformação por spray um aço inoxidável superduplex modificado com 3,7 %p. de boro, no qual apresentou matriz ferrítica/austenítica com boretos uniformemente distribuídos na matriz, como visto na **Figura 2.4**. A formação de boretos aliados à uniformidade e refino da microestrutura proporcionado pelo processo de conformação por spray resultou

em um aço inoxidável com resistência ao desgaste, avaliado pelo ensaio de roda de borracha contra areia seca.

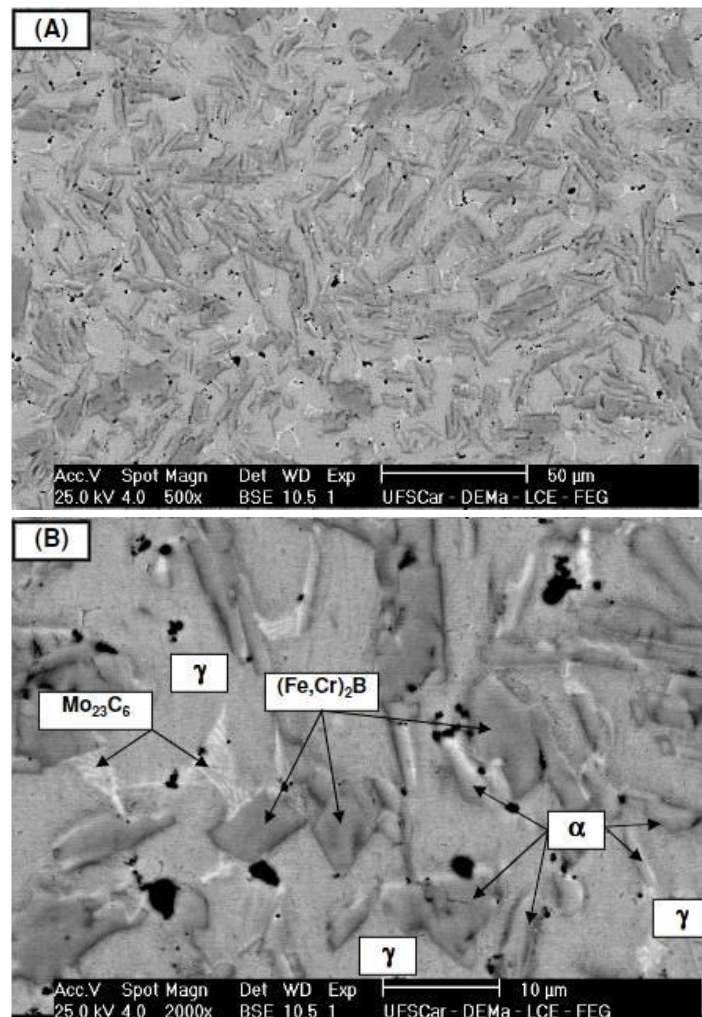


Figura 2.4 – (a) Microestrutura do aço inoxidável superduplex modificado com 3,7 %p. de boro e **(b)** identificação das fases presentes na microestrutura [34].

2.3.2 Resistência à corrosão de ligas vítreas/nanocristalinas à base de Fe

Excelente resistência à corrosão também é uma propriedade característica dos metais vítreos, a qual é atribuída aos seguintes fatores [21]:

- São produzidas por métodos de solidificação rápida, ou seja, não há tempo para ocorrer difusão apreciável e segregação de soluto e, portanto, o material exibe homogeneidade química;
- A melhor resistência à corrosão de ligas vítreas em comparação com um material cristalino equivalente pode ser atribuída à maior homogeneidade

química e ausência de imperfeições tais como discordâncias, precipitados de segunda fase e contornos de grão;

- A presença de fases cristalinas diminui a resistência à corrosão e composições contendo Cr, Nb e Mo geralmente apresentam propriedades de corrosão melhoradas devido à passivação espontânea das ligas [15];
- Os filmes passivos se formam rapidamente e uniformemente nas superfícies das ligas vítreas. Isso se deve a maior homogeneidade composicional e elevada reatividade superficial, permitindo a rápida concentração de elementos passivantes para formar um filme protetor.

A cristalização parcial de ligas vítreas à base de Fe e B é eficiente para aumentar a resistência ao desgaste devido à presença de boretos duros. Entretanto, a cristalização prejudica severamente a resistência à corrosão de ligas vítreas à base de Fe-Cr na maioria dos casos devido à formação de interfaces empobrecidas em Cr, mais propensas a desencadear corrosão por pite em ambientes ricos em cloreto. No entanto, a presença de certas fases cristalinas em uma matriz vítrea pode ter sucesso em um esforço para aumentar a resistência ao desgaste de ligas Fe-Cr-Nb-B, sem comprometer a resistência à corrosão consideravelmente [17].

Em uma pesquisa da área, demonstrou-se que a resistência à corrosão da liga Fe-Cu-Nb-Si-B depende da presença de Nb e da estrutura dessas ligas. Aumentando o teor de Nb (3 a 5%) uma maior resistência à corrosão pode ser notada, devido à natureza protetora do filme de óxido de nióbio. A cristalização leva a formação da liga nanocristalina que, por sua vez, aumenta a resistência à corrosão das amostras contendo Nb, porém, para amostras dessa liga sem Nb, a cristalização diminui a resistência à corrosão [35].

Madinehei *et al.* [36] analisaram o comportamento em corrosão da liga $\text{Fe}_{(65-x)}\text{Cr}_x\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ em solução de 6N H_2SO_4 em temperatura ambiente, variando a proporção de Cr na liga. Notou-se que mesmo com baixo teor de Cr (2 e 4 %at.) a liga já apresentava baixa taxa de corrosão, cerca de 10^{-1} mm/ano. Constatou-se que o aumento excessivo da composição de Cr não variava bruscamente a taxa de corrosão, como visto na **Figura 2.5**.

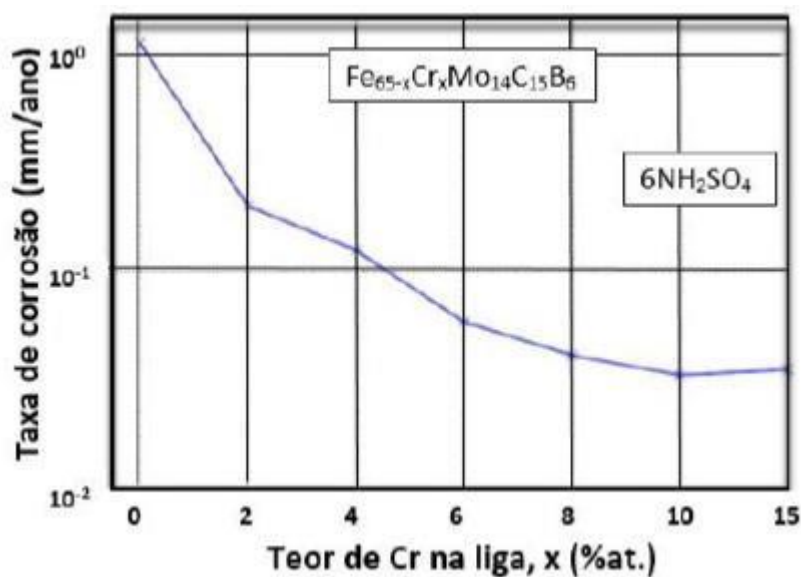


Figura 2.5 – Taxas de corrosão das ligas vítreas Fe_(65-x)Cr_xMo₁₄C₁₅B₆ em solução de 6N H₂SO₄ em relação ao teor de Cr. Adaptado de [36].

Os autores também verificaram que as ligas passivam mesmo contendo baixo teor de Cr (4 %at.). O aumento acentuado de Cr permite a elevação da estabilidade do filme à transpassivação, conforme demonstrado na **Figura 2.6**.

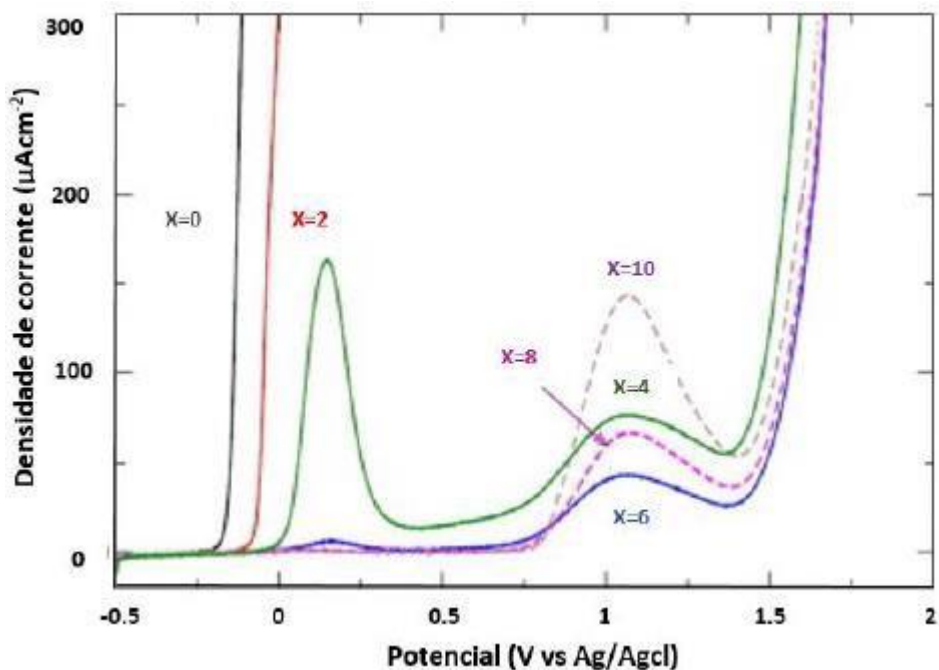


Figura 2.6 – Curvas de densidade de corrente versus potencial da liga Fe_(65-x)Cr_xMo₁₄C₁₅B₆ em solução de 6N H₂SO₄ em relação ao teor de Cr. Adaptado de [36].

Koga *et al.* [15] relataram que as fitas completamente vítreas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ %at., e fitas recozidas a 450 °C e 550 °C, apresentam menores valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) mais elevados em comparação do aço inoxidável AISI 430, conforme demonstrado na **Figura 2.7**.

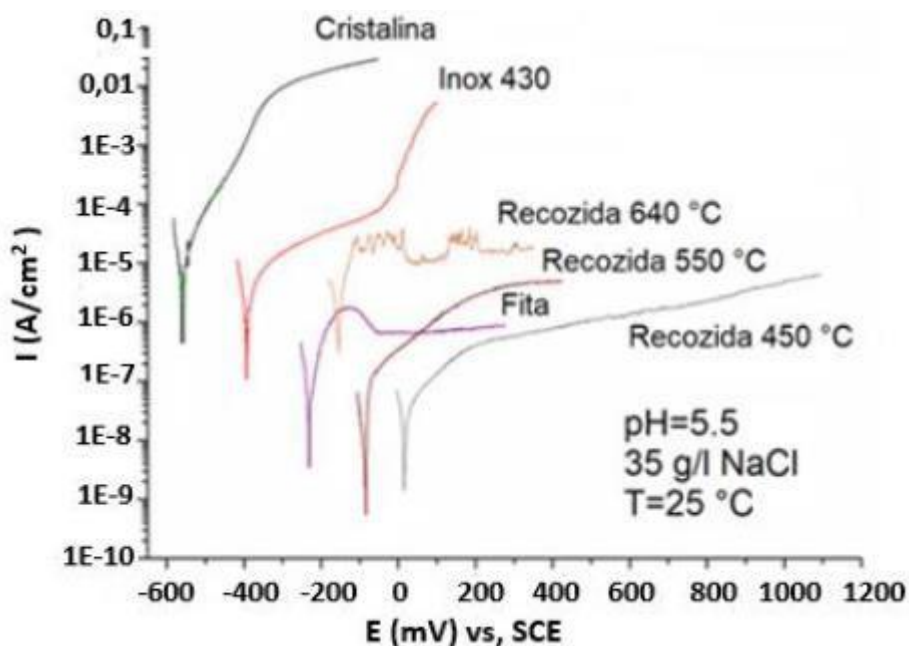


Figura 2.7 – Curvas de polarização potenciodinâmica em $\text{pH} = 5.5$ e $T = 25$ °C para amostras de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ %at. obtidas através das seguintes rotas: *melt-spinning* (fita), fitas recozidas à 450 °C, 550 °C, 640 °C e amostras cristalinas. A curva para o aço inoxidável AISI 430 foi incluída por razão comparativa. Adaptado de [15].

Os resultados observados na **Figura 2.7** são explicados pelo efeito da cristalização sobre a resistência à corrosão. A **Figura 2.8** mostra que as ligas produzidas por *melt-spinning* e recozidas a 450 °C e 550 °C são completamente vítreas, o que justifica a excelente resistência à corrosão observada.

A liga recozida a 640 °C apresenta nanocristais, os quais induziram a perda de resistência à corrosão. Tal fato indica que a cristalização da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ %at. pode comprometer significativamente a sua resistência à corrosão e esse fato deve-se a elevada segregação composicional durante a formação das fases Fe- α e de boretos (FeB, Fe₃B e FeNbB).

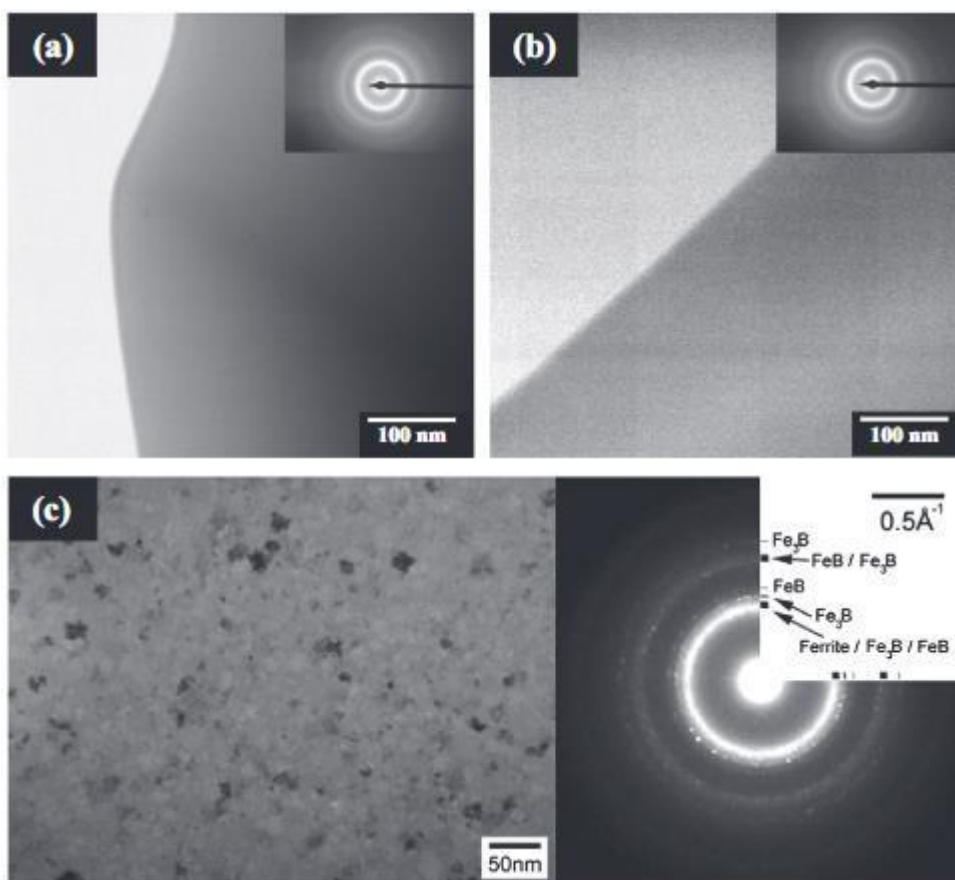


Figura 2.8 – Imagens de MET em sinal de campo claro (BF) e a correspondente difração de elétrons para as áreas selecionadas para **(a)** fitas recozidas à 450 °C, **(b)** fitas recozidas à 550 °C e **(c)** fitas recozidas à 640 °C [15].

Recentemente, Coimbrão *et al.* [18] demonstraram que a liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. completamente vítrea permitiu a formação de um filme passivo altamente estável que apresentou elevada resistência à corrosão. No entanto, o principal resultado foi a manutenção da elevada resistência à corrosão mesmo após os primeiros eventos de cristalização. Contrariamente às ligas do sistema Fe-Cr-Nb-B, que precipitam ferrita e fases ricas em boro, a cristalização inicial da liga vítrea $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ forma as fases Chi do tipo M_{23}B_6 (M = Fe, Cr, Mo, Nb). Essas fases se formam com difusão reduzida e apresentam composição química similar a matriz vítrea, o que justifica a manutenção da elevada resistência à corrosão.

2.3.3 Resistência ao desgaste de ligas vítreas/nanocristalinas à base de Fe

Ligas vítreas apresentam elevada dureza devido à ausência de discordâncias e planos preferenciais de escorregamento. Observou-se que dentro de uma determinada classe das ligas vítreas, existe uma boa correlação entre resistência ao desgaste e dureza. No entanto, as resistências relativas ao desgaste das diferentes classes de ligas vítreas podem ser afetadas, não apenas pela dureza, mas também pela composição química da liga e pela presença de fases cristalinas. É de se esperar que haja uma correlação inversa entre a taxa de desgaste e a dureza em ligas com constituições químicas semelhantes.

Anis *et al.* [37] investigaram a correlação entre temperatura de recozimento, dureza e o inverso da taxa de desgaste da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_2\text{B}_{12}$, conforme demonstrado na **Figura 2.9**. Notou-se que temperaturas de recozimento de 550 °C produzem partículas de Fe_3B finas próximas de 100 nm em matriz de Fe- α , resultando em uma maior dureza. Após recozimento a 800 °C, tem-se a maior resistência ao desgaste, já que a microestrutura é constituída de partículas de 300 nm de M_2B e partículas de 100 nm de boretos de molibdênio em matriz de Fe- α .

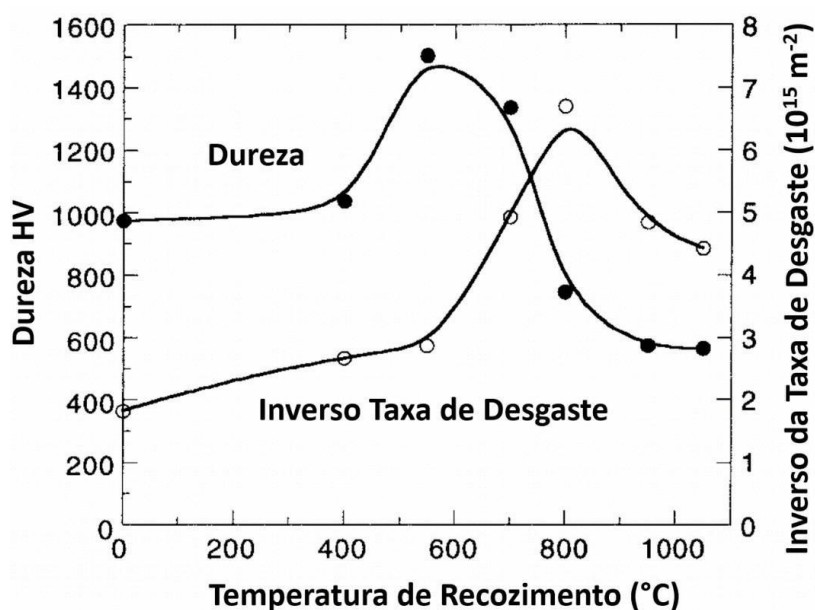


Figura 2.9 – Inverso da taxa de desgaste ($1/Q$) e dureza para a liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_2\text{B}_{12}$ em função da temperatura de recozimento para períodos constantes de 30 min. Adaptado de [37].

Também foi observado que o aumento da resistência à abrasão pode estar relacionado com a presença de partículas duras, pois são suficientemente grandes, demonstrando resistência à carga aplicada durante os ensaios. No entanto, temperaturas de recozimento acima de 800 °C geram microestruturas grosseiras, reduzindo à dureza e consequentemente a resistência à abrasão.

Em outra pesquisa realizada por Koga *et al.* [17], os valores de dureza e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) da liga Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ são demonstrados na **Figura 2.10** para diferentes temperaturas de recozimento. Nesse trabalho, esses dois parâmetros foram escolhidos como indicativos de desgaste e resistência à corrosão. A equação de Archard indica que o volume total do material removido pelo desgaste (V_w) devido a uma carga normal (N) deslizando em uma distância relativa (S) é inversamente proporcional à dureza (H), considerando um coeficiente de desgaste (K), conforme demonstrado abaixo:

$$V_w = K \frac{SN}{H} \quad (1)$$

A extensão da corrosão pode ser avaliada pela taxa de corrosão que fornece a quantidade de ferro dissolvido por unidade de tempo e a densidade da corrente de corrosão através da lei de Faraday, descrita abaixo:

$$CR = \frac{Mi_{corr}}{zF\rho_1} \quad (2)$$

Onde **CR** é a taxa de corrosão expressa pela perda de espessura por tempo, sendo que **M** é a massa molar, **z** a valência, **p₁** a densidade do elemento que se dissolve (nesse caso o ferro) e **F** a constante de Faraday (96,485 C/mol).

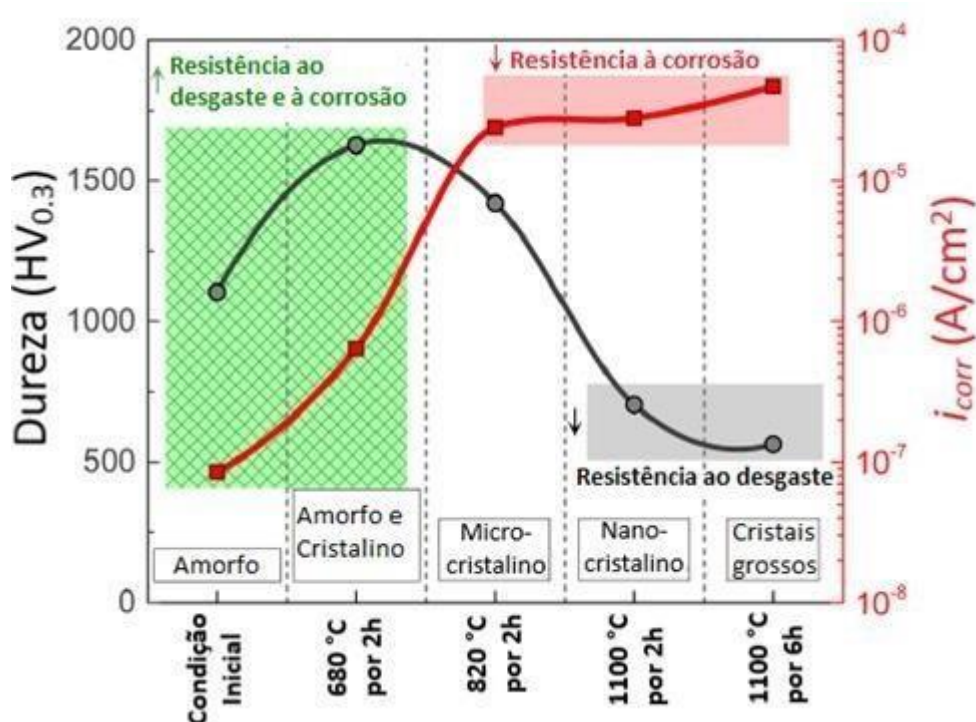


Figura 2.10 – Gráfico combinado dos valores de dureza (HV) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para destacar como o recozimento e, conseqüentemente, a microestrutura, afetam os parâmetros relacionados ao desgaste e à corrosão. Adaptado de [17].

A **Figura 2.10** demonstrou que a liga $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ pode exibir uma elevada dureza e resistência à corrosão na condição totalmente vítrea. A microestrutura nanocristalina é interessante da perspectiva do aumento da dureza, porém, sua deficiência é a baixa resistência à corrosão resultante. As ligas microcristalinas de $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ exibiram os valores mais baixos de dureza e resistência à corrosão em comparação com as microestruturas totalmente vítreas ou vítreas/nanocristalinas.

As microestruturas cristalinas apresentaram boa resistência ao desgaste, devido à grande fração de boretos ($FeNbB$, Fe_2B) em matriz (Fe , Cr) – α , como visto na **Figura 2.11**

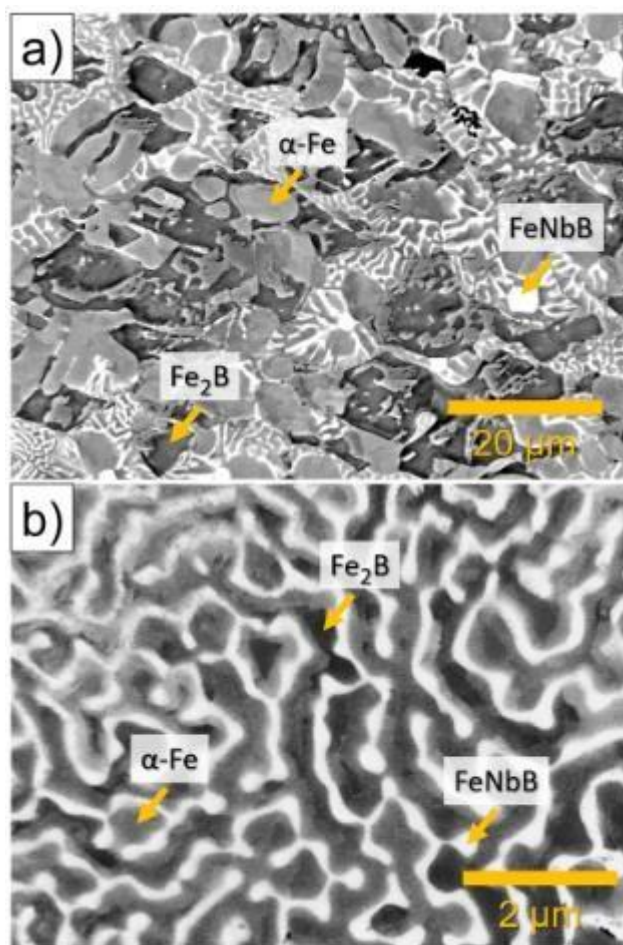


Figura 2.11 – (a) Micrografias de elétrons retroespalhados do lingote Fe₆₆Nb₅B₁₉ e (b) o microconstituente eutético [17].

Em uma pesquisa realizada por Coimbrão *et al.* [18], foi reportado que na microestrutura do lingote da liga Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ há a presença de boretos e, embora a resistência ao desgaste dessa liga não tenha sido analisada, os estudos dos trabalhos citados anteriormente demonstram que a presença desses boretos é responsável pelo aumento da resistência ao desgaste.

A **Figura 2.12** mostra as imagens de MEV-BSE da microestrutura do lingote e a **Tabela 2.1** apresenta as composições resultantes de cada região.

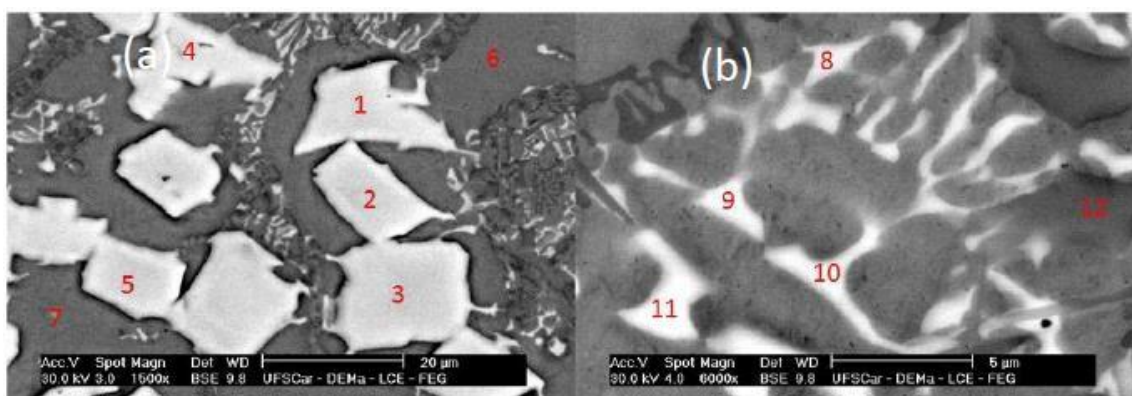


Figura 2.12 – Imagem obtida por MEV-BSE, indicando as posições onde foram realizadas microanálises por EDS das regiões identificadas em **(a)** e **(b)**. Adaptado de [18].

Tabela 2.1 – Microanálise por EDS dos pontos das regiões identificadas na **Figura 2.11**. Adaptado de [18].

Região/Elemento (%at.)	Fe	Cr	Nb	Mo
1	47,39	16,09	14,07	22,45
2	46,45	17,98	13,43	22,14
3	47,24	17,79	13,28	21,69
4	47,19	16,95	13,61	22,24
5	47,52	17,82	13,06	21,59
6	90,09	8,38	0,04	1,49
7	90,18	8,23	0,16	1,44
8	79,43	7,96	6,75	5,86
9	64,52	12,71	9,43	13,34
10	63,42	12,44	9,25	14,89
11	64,98	11,87	8,67	14,48
12	83,10	12,97	1,68	2,25

Na **Figura 2.12 (a)**, fases ricas em Nb e Mo indicaram boretos (regiões claras) que foram destacados nos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 e as regiões que contornam os boretos foram indicadas pelos pontos 6 e 7, às quais demonstraram alto teor de Fe com presença de Cr. A **Figura 2.12 (b)** mostra os campos indicados pelos pontos 8, 9, 10 e 11, representando as fases menores que estavam entre os boretos e a matriz, e a região escura que corresponde à análise por EDS realizado no ponto 12. Devido às limitações da técnica utilizada, o boro não foi detectado.

2.4 Revestimentos protetores produzidos por HVOF e HVAF

O processo ar-combustível de alta velocidade (HVAF) baseia-se em jatos supersônicos obtidos pela expansão de produtos da combustão entre o ar e um combustível (hidrogênio ou hidrocarbonetos) através de um bico convergente-divergente. O material é alimentado em forma de pó, que é aquecido e acelerado pelo fluxo de gás de alta velocidade [38]. As partículas sólidas em pó são aquecidas e aceleradas até velocidades extremas. No impacto com o substrato, a energia cinética das partículas é convertida em energia térmica, que aquece ainda mais as partículas e possibilita que estas fundam ou deformem o suficiente para fazer parte do revestimento.

A **Figura 2.13** apresenta um esquema de uma tocha HVAF (M3).

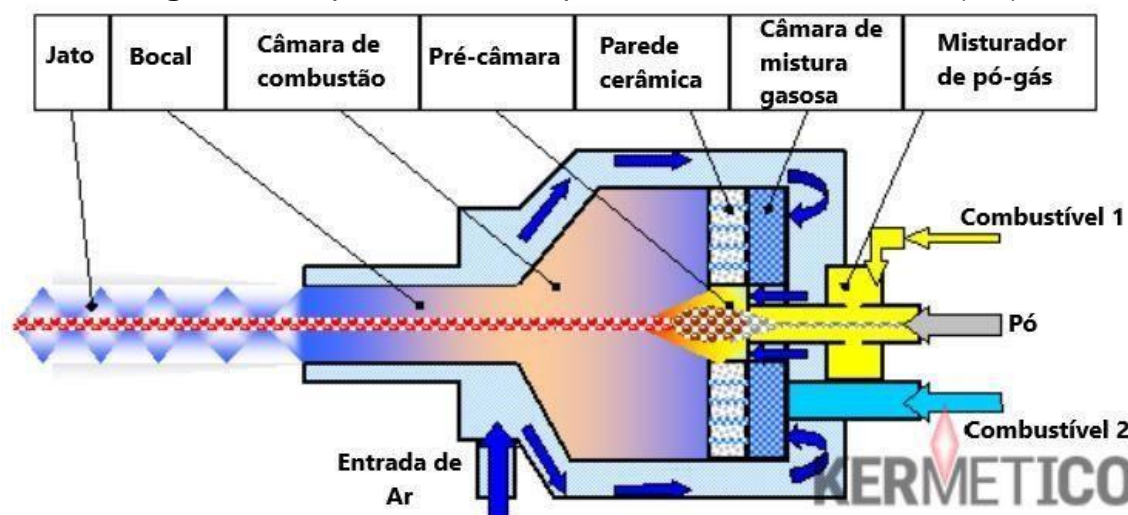


Figura 2.13 – Esquema de uma tocha de aspersão HVAF M3. Adaptado de [39].

Na tocha HVAF, modelo M3, uma mistura secundária de ar e combustível é injetada na garganta do bico secundário para fornecer calor adicional ao processo. O projeto da tocha M3 junto com capacidades de alta pressão e substituição total de oxigênio com ar garante velocidades de partículas mais altas, maior taxa de alimentação do pó, temperaturas mais baixas e atmosfera pouco oxidante, resultando em um método alternativo promissor de fabricação de revestimentos de alta qualidade [5].

A alta velocidade das partículas (1000 – 1200 m/s) no processo HVAF permite a produção de revestimentos muito densos e com baixa porosidade [40]. A baixa temperatura de pulverização (entre 1000 e 1500 °C) e o curto tempo de permanência das partículas devido as suas altas velocidades levam a uma transformação de fase mínima da matéria-prima das partículas em voo. Além desses fatores, em comparação com o processo Oxi-Combustível de Alta Velocidade (HVOF), a substituição do oxigênio puro no processo HVOF por ar no processo HVAF reduz significativamente o teor de óxidos nos revestimentos, o que também é desejável para revestimentos de alto desempenho. Portanto, a alta taxa de deposição, eficiência e baixa temperatura de pulverização tornam o processo HVAF confiável para pulverizar revestimentos à base de ferro, densos e isentos de óxidos, atendendo aos requisitos industriais, como, por exemplo, alta dureza, teor de óxido próximo a zero e baixa porosidade [3,41].

A **Tabela 2.2** demonstra uma comparação entre os dois equipamentos de aspersão térmica: HVOF e HVAF.

Tabela 2.2 – Comparação entre os equipamentos de aspersão térmica HVOF e HVAF. Adaptado de [42].

Pistola	Diamond-Jet (HVOF)	M3 (HVAF)
Velocidade de partículas (m/s)	450-600	960-1300
Combustível	Hidrogênio	Propano
Tipo de resfriamento	Ar/água	Ar
Taxa de aspersão (para metais duros, kg/h)	5,4	23
Taxa de aspersão (Para pó à base de carbeto de tungstênio (WC), kg/h)	4,2	28
Custo para aspergir 1 kg de pó à base de WC	\$ 40,6 – 43,10	\$ 2,75
Custo para aspergir 1 kg de pó metálico	\$ 31,70 – 33,70	\$ 3,35

Guo *et. al.* [43] estudaram a estrutura e a resistência à corrosão de revestimentos à base de Fe depositados pelo processo HVOF e HVAF, onde destacaram a possibilidade de diminuir o teor de óxido usando o processo HVAF, que por sua vez resultou em maior resistência à corrosão por causa da presença de menos caminhos de difusão para o eletrólito penetrar em direção ao substrato.

Os resultados obtidos da análise microestrutural (**Figura 2.14**) indicaram que a quantidade de oxigênio existente nos revestimentos HVOF e HVAF foi de 0,68% e 0,48%, respectivamente, o que indica menor nível de oxidação do revestimento HVAF.

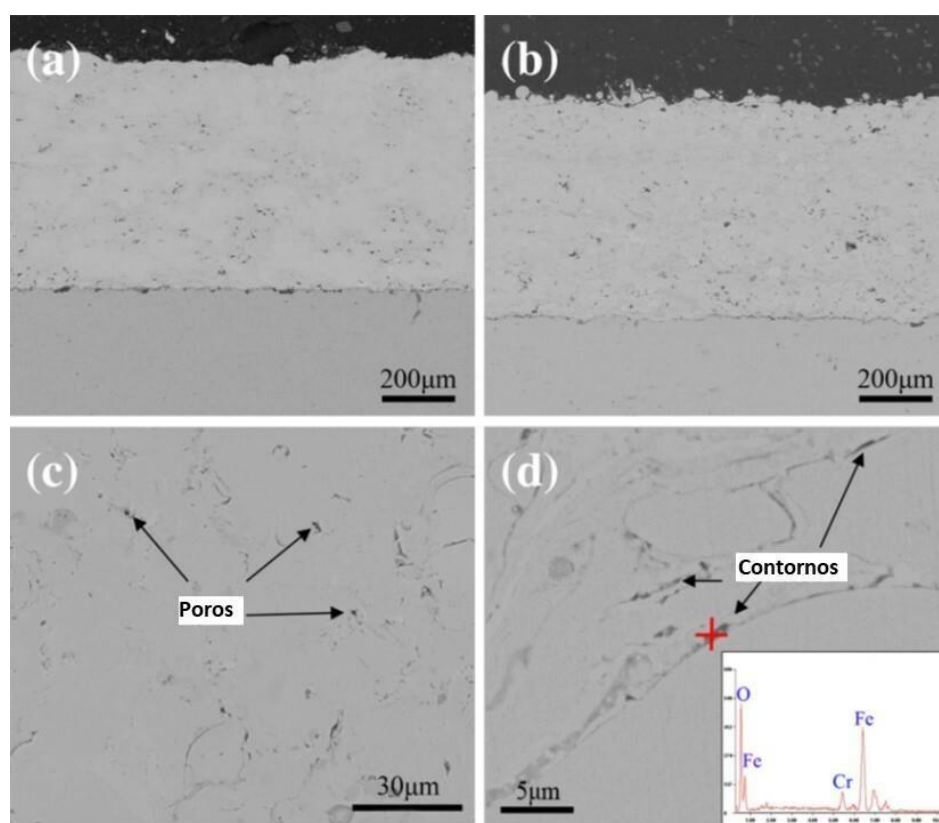


Figura 2.14 – Seção transversal apresentando a microestrutura dos revestimentos HVAF (**a, c**) e HVOF (**b, d**) [43].

Os revestimentos exibiram estrutura densa, com porosidade de 0,4% (em área). Na **Figura 2.14 – (d)**, o resultado de EDS indicou que os contornos escuros contêm, em sua maior parte, óxidos de Fe.

Ao comparar o revestimento produzido por HVAF com o produzido por HVOF para o sistema $\text{Fe}_{47.7}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$, o revestimento

produzido por HVOF exibiu uma melhor resistência à corrosão, conforme indicado pela **Figura 2.15** abaixo, demonstrando um maior potencial de corrosão e de *pitting*, menor densidade de corrente passiva e região passiva muito mais ampla. O comportamento corrosivo dos revestimentos foi superior ao do substrato.

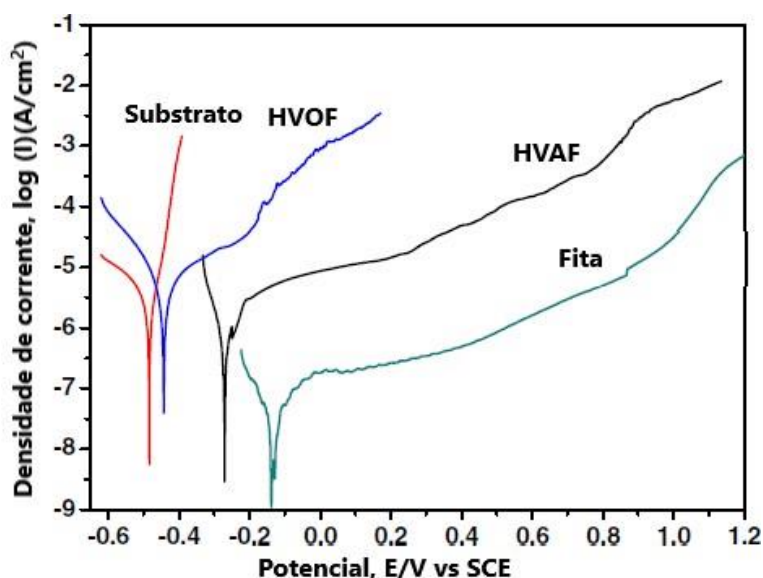


Figura 2.15 – Curvas de polarização de revestimentos produzidos por HVOF e HVOF em comparação com o substrato e a fita vítrea em solução de 3,5 %p. de NaCl. Adaptado de [43].

Os autores concluíram que o revestimento HVOF apresenta melhor resistência à corrosão devido ao menor nível de oxigênio, sendo que os contornos de óxidos formados entre as partículas semi-fundidas no revestimento HVOF podem se tornar canais de difusão para os eletrólitos, o que afeta a formação de um filme passivo e leva a corrosão interna do revestimento.

Em um estudo realizado por Wang *et. al.* [44] pós vítreos atomizados a gás do sistema $Fe_{42.87}Cr_{15.98}Mo_{16.33}C_{15.94}B_{8.88}$ foram depositados para formar revestimentos metálicos vítreos por aspersão térmica (HVOF). Os estudos microestruturais demonstraram que os revestimentos depositados apresentaram natureza vítrea, estrutura densa em camadas e baixa porosidade. O caráter vítreo do revestimento é devido à alta TFV e à alta taxa de resfriamento do processo HVOF. O revestimento HVOF à base de ferro apresentou maior resistência à corrosão em soluções de NaOH e NaCl do que o aço inoxidável 304.

Sadeghimeresht *et. al.* [9] estudaram as características microestruturais e o comportamento à corrosão de revestimentos à base de Fe depositados por HVOF e HVOF. Três composições de pós à base de Fe foram utilizadas, sendo $Fe_{30}Cr_{11}Ni$, $Fe_{28}Cr_{17}Ni_4Mo_{1,8}C$ e $Fe_{10}Cr_5Mo_2C$, e dois tamanhos de partículas, sendo 20-36 μm e 20-53 μm . Os substratos utilizados foram aços de baixo carbono. As amostras foram nomeadas com letras (A, B e C) e números (1, 2 e 3 para revestimentos HVOF e 4 para o revestimento HVOF). Os revestimentos 1 e 4 foram depositados com partículas de tamanho 20-53 μm , e os revestimentos 2 e 3 com partículas de tamanho 20-36 μm . A **Figura 2.16** apresenta a morfologia dos revestimentos aspergidos.

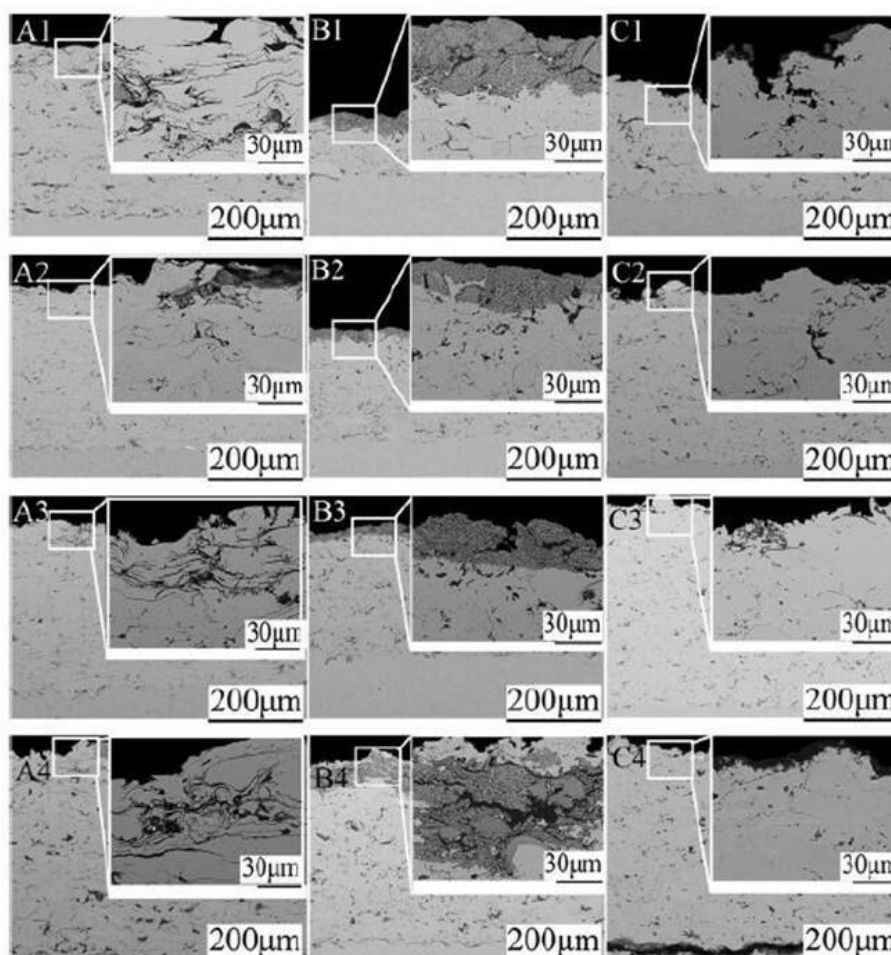


Figura 2.16 – Seções transversais demonstrando a microestrutura dos revestimentos HVOF e HVOF [9].

Os resultados microestruturais indicaram que todos os revestimentos apresentaram algum tipo de microestrutura lamelar que é mais visível nos

revestimentos da série 3, indicando que o menor tamanho de partícula (20-36 μm) utilizado no processo HVOF gerou mais coesão. Na série 4 (HVOF), observou-se que o tamanho e quantidade de poros foram maiores que nas séries depositadas por HVOF, de modo que os poros existentes nas regiões de interface substrato/revestimento levam a uma menor adesão dos revestimentos.

A **Figura 2.17** apresenta as curvas de polarização das amostras em solução de 3,5% de NaCl à 25 °C.

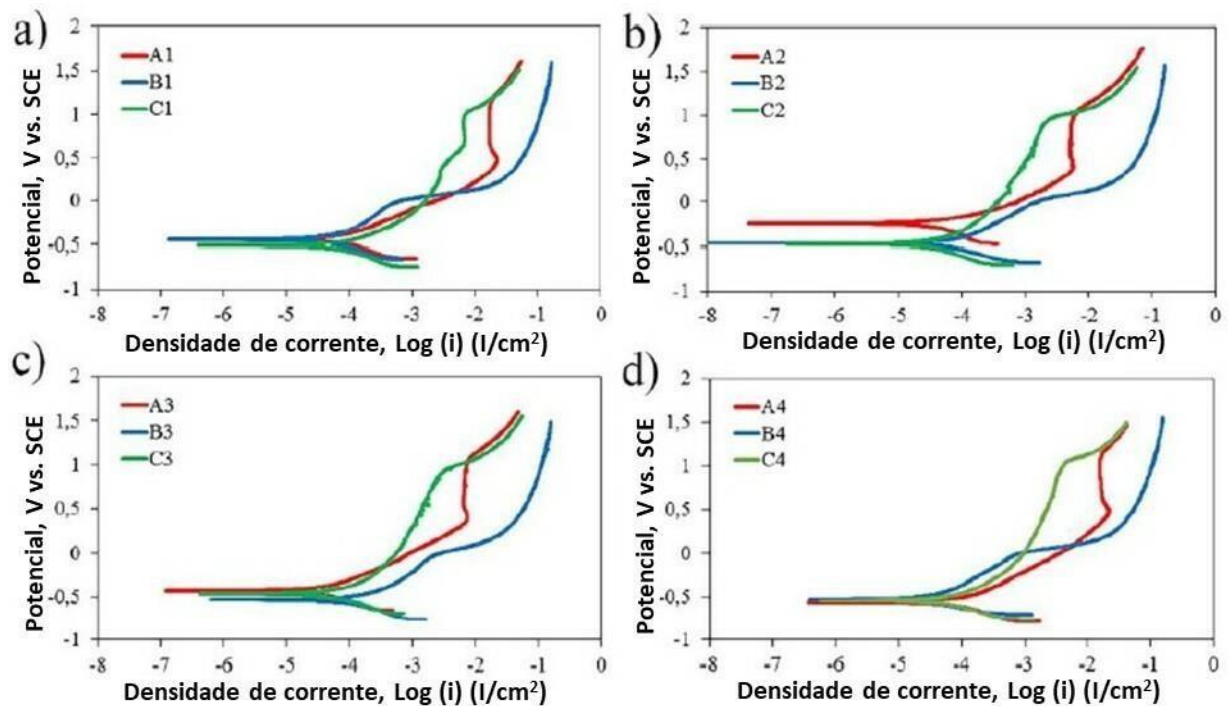


Figura 2.17 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras em solução de 35% de NaCl à 25 °C [9].

Os revestimentos HVOF de série 4 (A4, B4 e C4), seguido pelos revestimentos HVOF de série 3, seguido pelos revestimentos HVOF de série 2 e 3, que possuíram uma superfície de menor rugosidade. A porosidade é outro fator importante que pode afetar o comportamento à corrosão dos revestimentos aspergidos, sendo menor nos revestimentos HVOF com menor tamanho de partícula. A espessura dos revestimentos também é importante para reduzir a taxa de penetração dos íons corrosivos por meio dos defeitos dos revestimentos, de forma que revestimentos mais finos permitem que os eletrólitos cheguem mais rápido ao substrato por meio dos defeitos do revestimento.

As espessuras de todos os revestimentos ficaram na ordem de 300 – 400 μm para reduzir a contribuição à corrosão.

No geral, os revestimentos HVOF apresentaram melhores resultados de resistência à corrosão, porém, os revestimentos HVOF depositados com maior tamanho de partícula (20-53 μm), considerado impróprio para o processo HVOF, tiveram resultados piores que os revestimentos HVOF de tamanho de partícula menor (20-36 μm), e também piores do que os revestimentos HVOF utilizando o tamanho maior de partícula (20-53 μm). Os autores concluíram que os revestimentos de HVOF que possuem médio nível de Cr como elemento formador da camada passiva e menor tamanho de partícula, podem ser eficientes como uma barreira protetora e podem manter as excelentes propriedades de corrosão para controlar a corrosão localizada.

Bolelli *et. al.* [45] investigaram a resistência ao desgaste de revestimentos Fe-Cr-Ni-Si-B-C + WC-Co produzidos por HVOF e HVOF. Uma ligação interlamelar um pouco mais fraca nos revestimentos pulverizados por HVOF resultaram em maiores tendências ao surgimento de microfissuras durante o teste de desgaste por deslizamento a seco em temperatura ambiente.

Características e propriedades de desgaste de ligas FeNiCrBC e FeNiCrMoBC depositados por HVOF foram investigadas em um estudo realizado por Milanti *et. al.* [46]. Neste trabalho, objetivou-se alcançar diferentes propriedades nos revestimentos com a adição de Cr, Ni, B e Mo. Foram utilizados como referência revestimentos convencionais à base de Ni e WC, também depositados por HVOF. O revestimento foi depositado sobre um substrato de baixo carbono, onde os pós comerciais, atomizados a gás, possuíam granulometria de: - 45 + 15 μm (FeNiCrBC) e - 40 + 20 μm (FeNiCrMoBC). A caracterização microestrutural dos revestimentos é demonstrada na **Figura 2.18**, indicando microestrutura densa e com porosidade inferior a 1% em volume. O revestimento FeNiCrBC apresentou uma microestrutura composta por lamelas, indicadas em “1” na **Figura 2.18 (c)**, com a presença de alguns precipitados de grão fino, ricos em Cr e B, indicados por “2” na **Figura 2.18 (c)**. A microestrutura do revestimento FeNiCrMoBC apresentou maior quantidade de partículas caracterizadas por precipitados de grão fino, indicados por “1” na **Figura 2.18 (d)** e baixo desenvolvimento de partículas livres de precipitados, consistente com uma solução sólida supersaturada ou fase vítrea, indicados por “2” na **Figura 2.18 (d)**. Inferiu-se que

as partículas do pó FeNiCrMoBC passaram por maior fusão, devido ao fato de possuírem menor granulometria e parâmetros com temperaturas mais elevadas utilizados durante a deposição.

Os autores verificaram que os revestimentos à base de Fe possuem um coeficiente de atrito mais baixo e mais estável, sendo que a formação de uma incrustação de óxido contendo Mo durante o desgaste por deslizamento é eficaz na redução da adesão ao contra corpo, diminuindo o atrito e diminuindo a flutuação do coeficiente de atrito. Além disso, constatou-se que os revestimentos à base de Fe apresentaram menor taxa de desgaste por abrasão em comparação com um revestimento de referência à base de Ni.

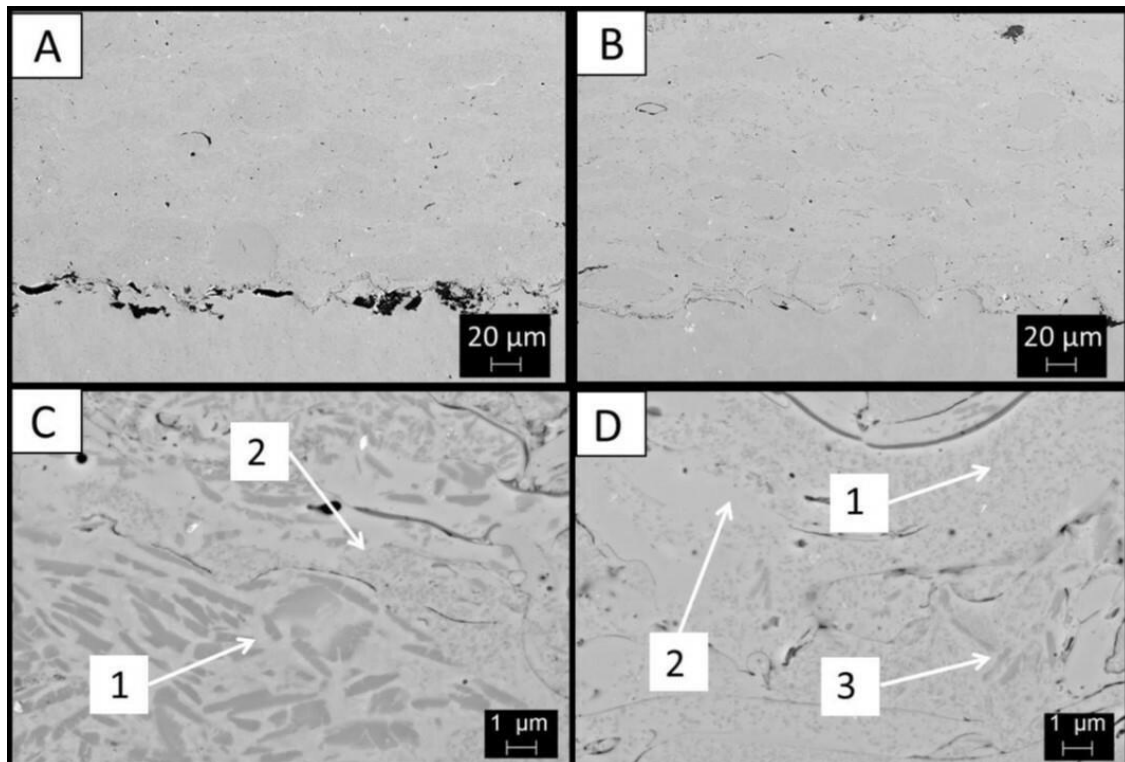


Figura 2.18 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos produzidos por HVOF, FeNiCrBC (A, C) e FeNiCrMoBC (B, D) [46].

Comparado ao processo HVOF, o HVAF é caracterizado por temperaturas de chamas mais baixas (devido ao uso de ar em vez de oxigênio puro) e depende principalmente do impacto no estado sólido de partículas aquecidas abaixo de seu ponto de fusão para atingirem e se achatarem no substrato durante sua

deposição. Esses parâmetros devem limitar a alteração térmica do pó da matéria-prima, evitando fenômenos como oxidação e descarbonetação de partículas. No entanto, como o achatamento das partículas não é auxiliado pela formação de uma fase líquida durante o voo (como no processo HVOF), as condições de impacto devem ser cuidadosamente otimizadas para que haja uma coesão interlamelar satisfatória no revestimento resultante.

Portanto, a alta taxa de deposição, eficiência e baixa temperatura de pulverização tornam o processo HVAF confiável para pulverizar revestimentos à base de ferro, densos e isentos de óxidos, atendendo aos requisitos industriais, como, por exemplo, alta dureza, teor de óxido próximo a zero e baixa porosidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A **Figura 3.1** demonstra o fluxograma da sequência de atividades experimentais desenvolvidas durante o projeto de mestrado, de modo que as cores na imagem representam a ordem dos acontecimentos. A caixa de texto da cor azul corresponde aos experimentos iniciais, indicando a etapa de preparação da pré-liga e do revestimento. As caixas de textos alaranjadas representam a segunda etapa do trabalho, correspondente a caracterização dos pós e do revestimento, assim como os ensaios de desgaste e corrosão. As caixas verdes apresentam a última etapa do trabalho, às quais se referem à análise e discussão dos resultados.

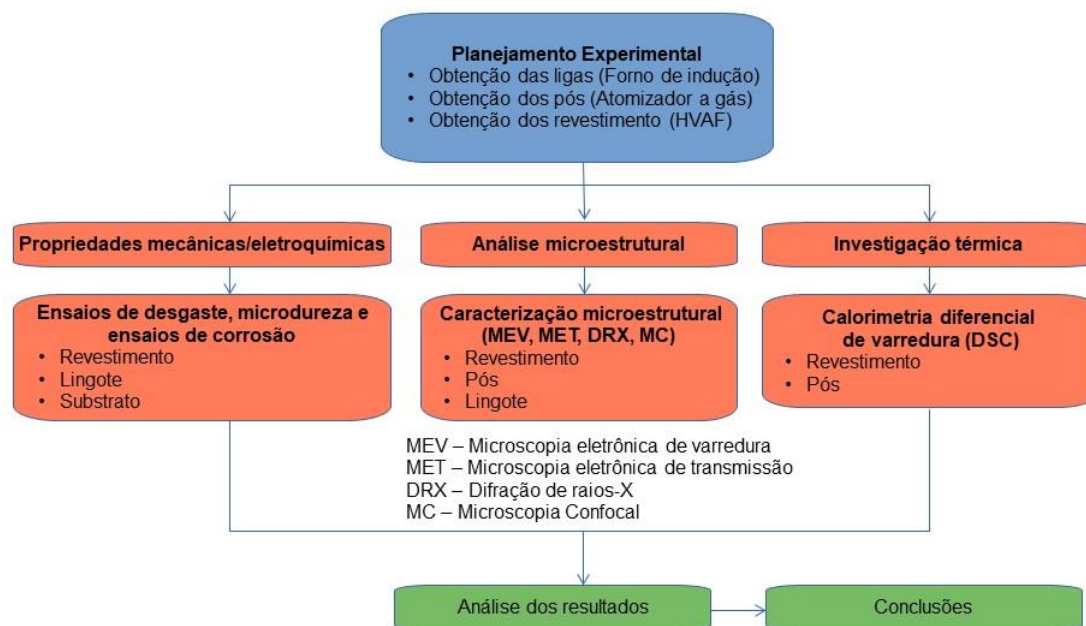


Figura 3.1 – Fluxograma da sequência de atividades experimentais desenvolvidas durante o projeto de mestrado.

As etapas mencionadas serão detalhadas nas seções subsequentes.

3.1 Seleção da liga

Para atingir a composição desejada $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ %at., o lingote foi preparado a partir de elementos metálicos de pureza comercial, onde os dados desses elementos podem ser observados na **Tabela 3.1** abaixo.

Tabela 3.1 – Composição elementar das ligas de pureza comercial que foram utilizadas para a produção do lingote (%at.).

Fe-B (Fornecedor: ACL Metais)								
Elemento	B	Al	Si	C	P	Fe	-	-
Pureza (%at.)	16,540	0,044	0,570	0,326	0,034	82,486	-	-

Fe-Mo (Fornecedor: ACL Metais)								
Elemento	C	S	Fe	Si	Mo	Cu	P	-
Pureza (%at.)	0,0285	0,0288	34,692	2,230	62,580	0,340	0,100	-

Fe-Nb (Fornecedor: ACL Metais)								
Elemento	C	Si	S	P	Al	Nb	Fe	Ta
Pureza (%at.)	0,1	1,1	≤ 0,1	0,1	1,0	68,4	29,2	0,1

As massas de cada elemento utilizado na preparação do lingote estão listadas na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2 – Elementos e massas das matérias-primas que foram utilizadas na produção da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ %at.

Elementos (pureza comercial)	Massa inicial da matéria-prima ($Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ %at.)
Fe-B	1140 g
Fe-Nb	609 g
Cr	454 g
Fe-Mo	668 g

Fe eletrolítico	2727 g
TOTAL	5598 g

O lingote foi produzido por um forno de indução fabricado pela Inductotherm, modelo Power-Trak 50-30 R, localizado no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar, de modo que, para a fusão da liga, todos os elementos foram depositados no cadinho do forno de indução, exceto o Fe-B, para evitar a perda excessiva de B. Um fluxo de argônio e uma manta protetora (lã de rocha) foram utilizadas sob os elementos que foram fundidos, com o objetivo de reduzir a oxidação e aumentar a eficiência do processo. Após a completa fusão e homogeneização do fundido, o material foi vazado em um molde de grafite revestido com alumina, com temperatura de vazamento próxima a 1350 °C. Após o resfriamento, a incrustação de óxidos foi removida mecanicamente por esmerilhamento, para garantir um aspecto de acabamento metálico. A carga resultante obtida do lingote foi de 4,19 kg.

3.2 Pós metálicos produzidos por Atomização a Gás

Na etapa de atomização, a temperatura de vazamento utilizada foi determinada a partir da temperatura *liquidus* da liga reportada por Coimbra *et al.* [18]. Os lingotes foram refundidos e atomizados no equipamento Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI (EAC) da marca PSI localizado no Laboratório de Atomização e Revestimento – DEMa/UFSCar. A **Tabela 3.3** demonstra os parâmetros empregados na etapa de atomização da liga.

Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados no processo de atomização a Gás.

Processo de atomização a Gás	
Equipamento	Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI
Peso inicial (lingote, Kg)	4,190
Cadinho	Alumina
Gás utilizado	Argônio

Diâmetro do bocal (mm)	2,5
Temperatura de vazamento (°C)	1400
Pressão de atomização inicial (bar)	40
Pressão de alimentação inicial (bar)	120
Pressão de alimentação final (bar)	75
Rendimento (%)	90

3.3 Produção de revestimentos metálicos produzidos por ar-combustível de alta velocidade

O revestimento foi produzido com os pós $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ 32-53 μm sobre um aço de baixo carbono a partir do processo HVAF, através de uma colaboração com a Universidade de Concordia, Canadá.

A **Tabela 3.4** demonstra os parâmetros que foram empregados durante o processo HVAF.

Tabela 3.4 – Parâmetros utilizados na produção dos revestimentos por Ar-combustível de alta velocidade.

Pistola de pulverização	HVAF i7
Pressão de propileno (psi)	120
Pressão do ar (psi)	130
Pressão de N_2 (psi)	40
N° de passes	30
Substrato	SAE 1020
Velocidade de marcha (m/s)	1
Largura de sobreposição (mm)	3 30
Taxa de alimentação do pó (g/min)	

3.4 Caracterização dos pós, revestimento e ensaios de dureza

Para a seleção granulométrica, peneiras metálicas da marca Bronzinox, limpas no equipamento de ultrassom Ultronique, modelo Ecosonics, disponível no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa-UFSCar, foram empregadas. A faixa granulométrica adotada foi de 32-53 μm e, para o peneiramento, foi utilizada a agitadora da marca Haver e Boecker, também presente no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa-UFSCar.

Os pós da faixa granulométrica 32-53 μm foram caracterizados por DRX e DSC, de modo que os ensaios de DRX foram realizados no difratômetro da marca Bruker D8 ADVANCE, com radiação Cu-K α , localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/DEMa/UFSCar, com intervalo de $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ por 60 minutos. Os ensaios de DSC foram realizados no calorímetro Netzsch DSC 404, localizado no Laboratório de Análises Térmicas e Termogravimétricas LATTE/DEMa/UFSCar, na faixa de temperatura ambiente até 1000 $^\circ\text{C}$ à 20 K/min em atmosfera de argônio.

Os pós foram espalhados em uma fita carbono para caracterização de suas morfologias no MEV. Para análise da microestrutura dos pós no MEV, as amostras foram embutidas a frio em resina epóxi e lixadas empregando lixas com partículas de carbeto de silício, com granas 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000. As amostras foram polidas utilizando alumina em suspensão com granulometria média de 1 μm . Para as análises, utilizou-se do microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Inspect S 50, presente no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/DEMa/UFSCar.

Os revestimentos produzidos por HVOF foram caracterizados por DRX, MEV e MET. Ensaios de DRX e MEV foram efetuados nas amostras polidas, empregando os mesmos equipamentos utilizados na caracterização dos pós. As análises microestruturais dos revestimentos foram efetuadas após preparação metalográfica, através do lixamento, empregando lixas com partículas de carbeto de silício, com granas 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000, e polimento utilizando alumina em suspensão com granulometria média de 1 μm . Para as análises das seções transversais, as amostras com dimensões de 20 mm x 20 mm foram cortadas ao meio e embutidas a quente no Laboratório de Metalografia do DEMa/UFSCar. Os ensaios de MET foram realizados no microscópio eletrônico

de transmissão FEI TECNAI 52 S-TWIN (LaB₆) para revelar as características nanométricas do revestimento.

O teste de dureza (microdureza/Vickers) foi efetuado no topo do revestimento e substrato polidos empregando o microdurômetro Newage Testing Instrument Model Auto-C.A.M.S. Computer-Assisted Microhardness System, com carga de 500 g e 15 s, presente no Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa - UFSCar. Dez medidas em diferentes regiões foram efetuadas para assegurar a reprodutibilidade.

A porosidade dos revestimentos foi medida através do software de análise de imagens ImageJ a partir de micrografias da seção transversal obtidas por estereomicroscópio, localizado no Laboratório de Metais do DEMa/UFSCar. Foram analisadas pelo menos cinco regiões para cada amostra, na qual foi extraído o valor médio.

3.5 Ensaios de desgaste e corrosão

Os ensaios tribológicos foram realizados com base na norma ASTM G133-05 [47] em superfícies polidas (Al₂O₃- μ m), em configuração recíproca pino sobre placa utilizando o equipamento Plint and Partners, modelo TE 67 COMPENDX do Laboratório de Desgaste do DEMa/UFSCar. Como contra corpo, foi empregado um pino de alumina de 5,4 mm de diâmetro, com pureza (Al₂O₃>99%), Ra de $0,12 \pm 0,03$ e dureza de 1560 ± 70 HV_{0.5}.

Os experimentos de desgaste foram realizados utilizando uma carga de 25 N, distância de deslizamento de 10 e 100 m, frequência 5 Hz, velocidade de deslizamento 0,1 m/s, com umidade relativa (R.H.) $50 \pm 10\%$ e temperatura ambiente (25 ± 5 °C), de modo que a única adaptação de parâmetro da norma foi a realização de um ensaio de deslizamento por uma distância de 10 m, para melhor avaliação do fenômeno de desgaste sobre o revestimento. A perda de volume e a rugosidade média (Ra) foram determinadas através de análises topográficas 3D geradas a partir das superfícies desgastadas e analisadas pelo

microscópio confocal LEXT 3D Measuring LASER Microscopy OLS4100 Olympus. A taxa específica de desgaste foi calculada utilizando a equação abaixo:

$$k = \frac{V}{FL} \quad (3)$$

onde **V** (mm³) é o volume total de material removido, **F** (N) é a carga normal e **L** (m) é a distância de deslizamento.

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada para a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica, com contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado. As superfícies dos eletrodos de trabalho foram preparadas através do lixamento gradual até grana 2000 seguido de polimentos utilizando suspensão contendo partículas Al₂O₃ (1 µm). Os eletrodos de trabalho foram os revestimentos HVAF, o lingote e o substrato. Um potenciostato Gamry 600+ foi utilizado para obtenção dos dados, localizado no Laboratório de Eletroquímica Aplicada do DEMa/UFSCar. Os ensaios foram realizados em uma solução naturalmente aerada contendo 35 g/L de NaCl em temperaturas próximas a 25 °C. A solução foi preparada usando água destilada e NaCl de alta pureza (>99%). Todas as análises de polarização potenciodinâmica foram programadas para serem iniciadas após 60 min em potencial de circuito aberto, partindo-se de um potencial de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto em sentido anódico até uma corrente limitada de 10 mA/cm², empregando uma varredura direta e reversa de 1 mV/s. Os testes foram repetidos três vezes para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Após os ensaios de polarização cíclica e de desgaste recíproco, as superfícies das amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, usando um microscópio FEG Philips XL30 equipado com detector EDS Bruker x Flash 6-60, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Produção e caracterização dos pós e do revestimento

O rendimento da atomização foi de aproximadamente 90%, ou seja, de um lingote inicial de 4190 g, foram recolhidos 3773 g de pós. O restante do material ficou aderido ao cadinho do sistema de atomização. Os pós foram separados por peneiramento e a faixa granulométrica utilizada para deposição no revestimento foi de 32-53 μm .

A **Figura 4.1** apresenta a micrografia dos pós obtidos por atomização a gás. Verifica-se a presença de partículas essencialmente esféricas e de superfície lisa, no entanto, notam-se partículas-satélites, às quais podem afetar a fluidez/escoabilidade do pó.

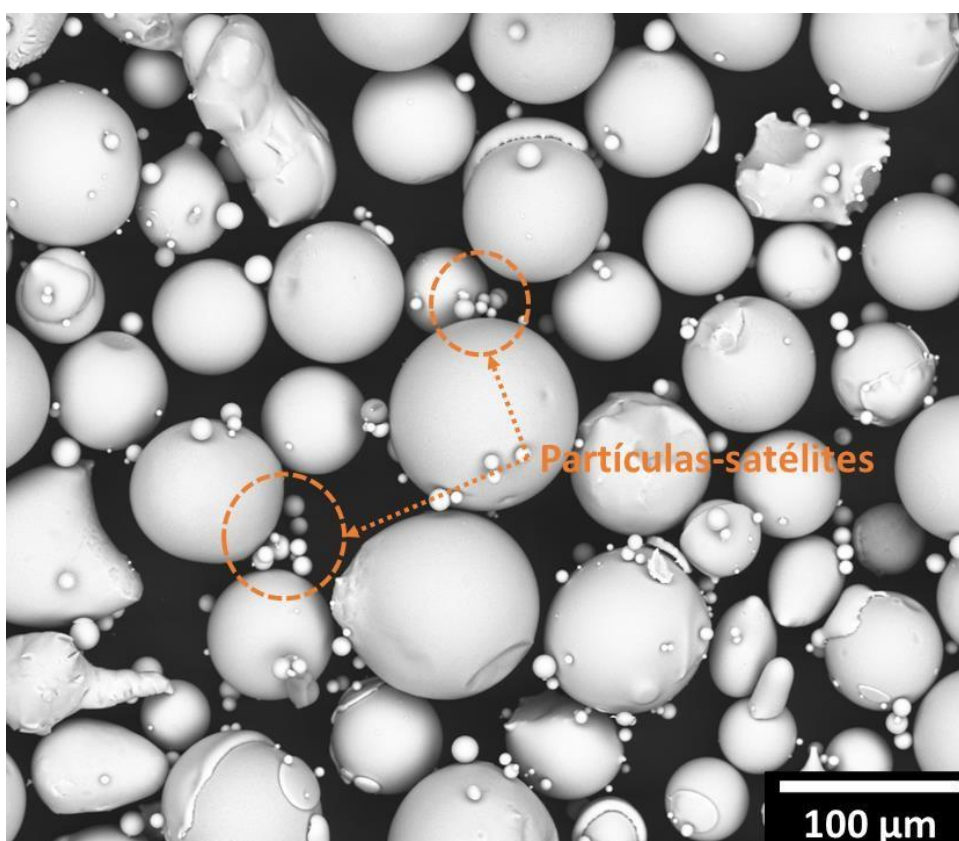


Figura 4.1 – Micrografia de MEV correspondente à morfologia dos pós 32-53 μm .

A **Figura 4.2** demonstra os padrões de DRX dos pós obtidos por atomização a gás para as partículas 32-53 μm , e do revestimento produzidos por HVOF. O resultado de DRX dos pós que foram utilizados na produção do

revestimento foi incluído para comparação. A identificação das fases foi realizada através dos softwares Vesta e Mercury, juntamente ao banco de dados *Crystallography Open Database*, tendo também como referência os trabalhos apresentados por Coimbra *et. al.* [18] e Rodrigues [48], os quais utilizaram a mesma composição da liga presente neste trabalho. Ambos os padrões de DRX indicaram a presença de um halo em torno de 2θ igual a 44° , sendo mais evidente no revestimento, típico de uma estrutura vítrea. Nota-se também a existência de fases cristalinas nos padrões de DRX apresentados, de modo que essas fases foram indexadas como (Fe, Cr)- α , M_2B -tetragonal e M_3B_2 , onde na fase M_2B -tetragonal, M representa o elemento da liga: Fe, Cr, e na fase M_3B_2 , M representa o elemento da liga: Fe, Mo.

Comparando o padrão de DRX dos pós com o do revestimento, nota-se que intensidade dos picos de difração das fases cristalinas do revestimento é menor, ou seja, em comparação com os pós 32-53 μm , o revestimento apresentou um aumento de fase vítrea. Esse efeito possivelmente está relacionado com as taxas de resfriamento, que podem induzir uma maior formação de fase vítrea no revestimento em comparação com os pós precursores.

Os pós apresentam um pico cristalino referente às fases M_3B_2 e M_2B em torno de 2θ igual a 38° . Ademais, nota-se que a intensidade dos picos cristalinos nos padrões de DRX do revestimento e dos pós se assemelham.

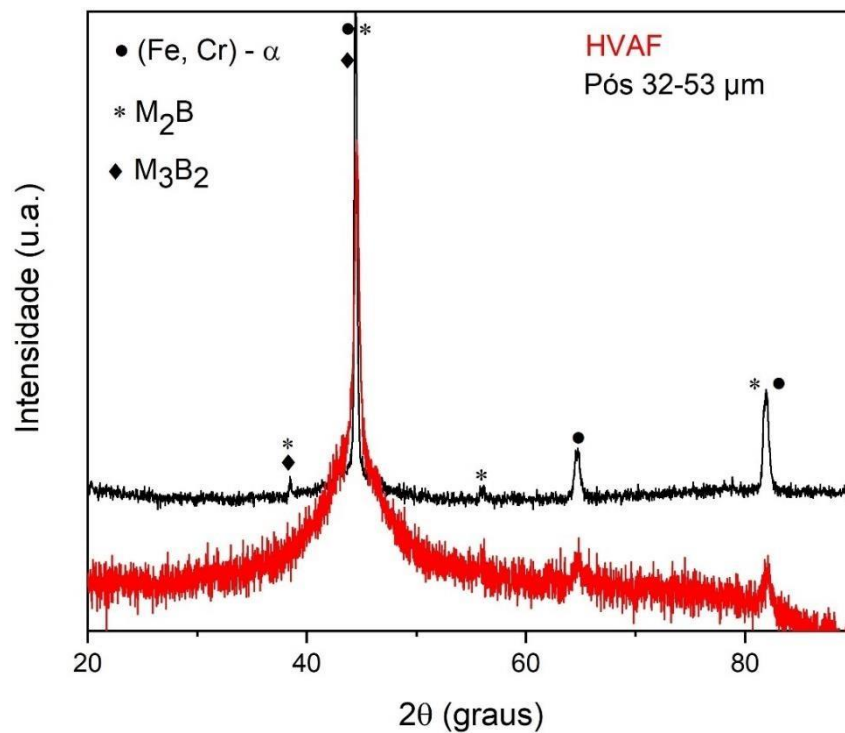


Figura 4.2 – Padrões de DRX do revestimento produzido por HVOF da liga FeCr-Mo-Nb-B e dos pós (32-53 μm) obtidos por atomização a gás. M representa os respectivos elementos metálicos da liga: Fe, Cr e Fe, Mo.

A **Figura 4.3** mostra o termograma dos pós 32-53 μm obtidos por atomização a gás e do revestimento HVOF, de modo que os estágios de cristalização são representados pelos picos exotérmicos P₁, P₂, P₃, P₄ e P₅.

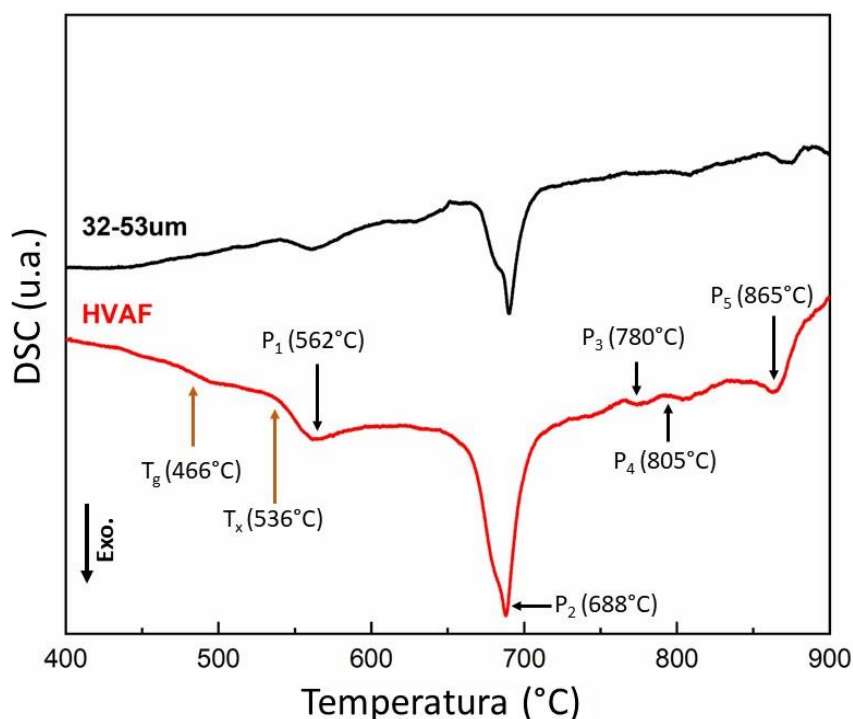


Figura 4.3 – Termograma DSC dos pós 32-53 μm e do revestimento Fe-Cr-Mo-Nb-B produzidos por atomização a gás. T_g indica a temperatura de transição vítrea e T_x o início do primeiro evento de cristalização, onde o intervalo de estabilidade do líquido super-resfriado é ΔT_x , a diferença entre T_x e T_g .

A caracterização por DSC permitiu a obtenção de temperaturas características, tais como: T_g , T_x e ΔT_x . A temperatura T_g (466 °C) aparece como um pico endotérmico classificado como temperatura de transição vítrea. A temperatura T_x (536 °C) indica o início do primeiro evento de cristalização e ΔT_x demonstra o intervalo do líquido super-resfriado, representado pela diferença entre T_x e T_g , correspondendo à 70 °C. Quanto maior for o valor de ΔT_x , maior será a estabilidade do líquido super-resfriado e, a partir disso, maior será a facilidade de vitrificação. Sendo assim, o valor obtido (70 °C) indica elevada TFV da liga em questão.

As imagens de MET abaixo foram realizadas para auxiliar na obtenção de dados adicionais da estrutura do revestimento.

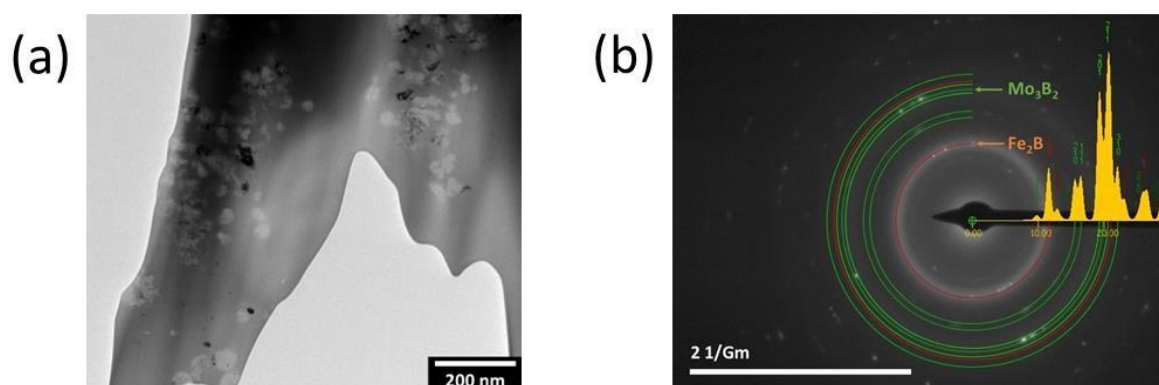


Figura 4.4 – (a) Micrografia (MET) em campo claro para o revestimento HVAF e (b) Selected area electron diffraction patterns (SAEDP).

A **Figura 4.4 (a)** demonstra a presença de nanocristais embebidos em uma matriz vítrea. Observa-se na **Figura 4.4 (b)** que o revestimento é composto em sua maior parte por uma matriz vítrea juntamente com nanocristais de Fe_2B e Mo_3B_2 , com o Cr podendo substituir parcialmente o Fe, e o Fe o Mo. A fase Fe_xC não foi identificada por MET, porém, a análise de DRX (**Figura 4.2**) a identificou, onde a ausência dessa fase na análise de MET pode ser devido ao fato de estarem heterogeneamente distribuída ao longo do revestimento.

A rugosidade da superfície é importante para proteção contra corrosão, já que uma menor rugosidade resulta em uma menor área superficial exposta à corrosão, o que pode levar a uma menor susceptibilidade à corrosão geral e localizada [9]. Com o objetivo de quantificar a rugosidade do revestimento na condição como produzido, foram calculados os valores de Ra (rugosidade superficial média) a partir de perfis obtidos por microscopia confocal. A rugosidade média (Ra) calculada para o revestimento foi de $7,8 \pm 0,3$, onde o elevado valor é resultado dos pós parcialmente fundidos e principalmente não fundidos que formam o revestimento [5,9].

A partir da análise de mapeamento químico por EDS demonstrada na **Figura 4.5**, no modo “*linescan*”, identificou-se na camada do revestimento a presença dos elementos químicos Fe, Cr, Mo, Nb, Al, Si e O, porém, o elemento B não pôde ser detectado de modo confiável com o detector EDS utilizado. O resultado da análise de EDS é detalhando na **Tabela 4.1**. Os elementos químicos encontrados na camada do revestimento, com exceção do Fe, não

foram identificados no substrato, indicando baixa difusão dos elementos Cr, Mo e Nb do revestimento no substrato, de modo que essa baixa difusão está associada a temperatura aplicada durante a produção do revestimento, à qual permitiu a fusão parcial dos pós, mas sem induzir fusão pronunciada na superfície do substrato. Além disso, um baixo teor de O foi encontrado, o que está de acordo com revestimentos produzidos por HVOF, os quais possuem baixos teores de óxidos em relação ao processo HVOF, devido à substituição do oxigênio puro no processo HVOF por ar no processo HVOF.

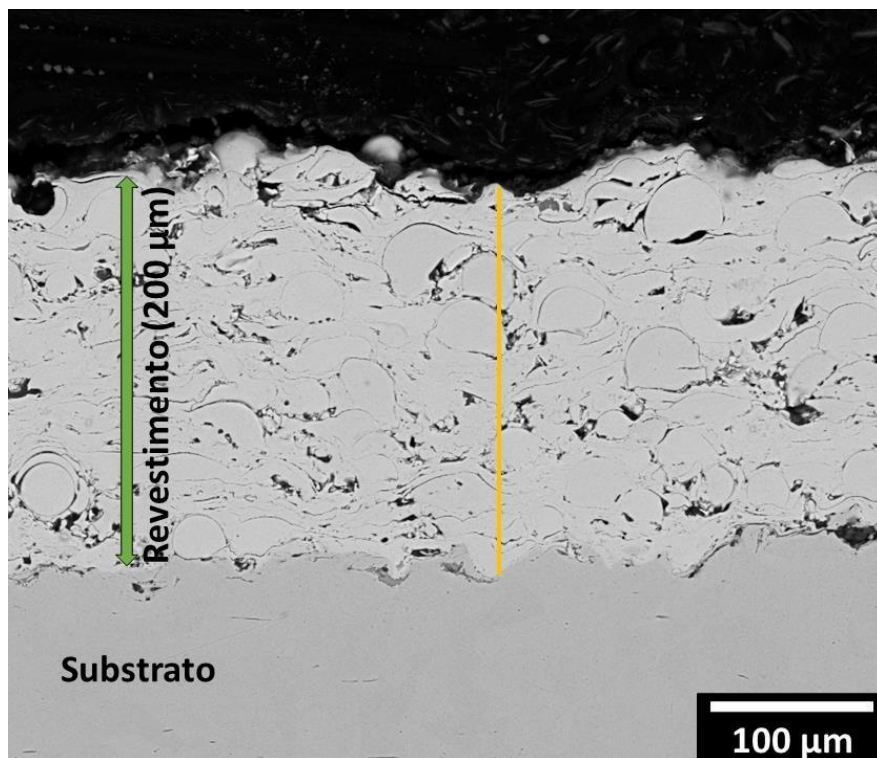


Figura 4.5 – Micrografia da seção transversal do revestimento da liga Fe-Cr-MoNb-B. A linha amarela corresponde a análise da distribuição dos elementos no revestimento ao longo da linha. O detalhamento dessa distribuição está representado na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1 – Análise de mapeamento químico por EDS realizada sobre o revestimento, no modo “*linescan*”, demonstrando a variação dos elementos ao longo da linha amarela destacada na imagem acima

Elemento	%at.
Fe	74,02

Cr	9,55
Mo	6,35
Nb	3,29
Al	3,97
Si	2,82

A **Figura 4.6 (a)** demonstra a análise da seção transversal do revestimento produzido por HVOF, destacando uma visão geral da interface substrato/revestimento. A espessura média do revestimento é de aproximadamente 200 μm , que está ligeiramente abaixo dos valores reportados pela literatura [5,9,40,43]. A reduzida espessura do revestimento pode estar relacionada a baixa taxa de deposição dos pós que foi empregada durante o processo (30 g/min). Para comprovar a alta versatilidade do processo HVOF, Milanti *et. al.* [5] analisaram a influência dos parâmetros de processos empregados durante a deposição dos revestimentos, afirmando que a eficiência da deposição das camadas depende das taxas de alimentação dos pós, que, por sua vez, dependem da pressão do ar durante o processo, de modo que, com maiores taxas de deposição dos pós, maiores espessuras foram alcançadas. A **Tabela 4.2** demonstra a relação entre as taxas de deposição dos pós e as espessuras alcançadas.

Tabela 4.2 – Relação entre taxa de alimentação dos pós e espessura dos revestimentos. Adaptado de [5].

Amostra	Taxa de alimentação do pó (g/min)	Espessura do revestimento (μm)
1	75	265,9 \pm 7,0
2	140	321,1 \pm 9,4
3	75	268,5 \pm 7,8
4	140	305,6 \pm 11,6
5	75	218,4 \pm 10,1
6	140	282,8 \pm 8,0

Quando se trata de taxas mais baixas de deposição, um ligeiro aumento da pressão do ar parece não afetar a eficiência de deposição, e não altera significativamente a fusão dos pós, porém, um aumento considerável da pressão do ar pode resultar em uma menor deposição dos pós, gerando partículas não fundidas ou parcialmente fundidas (heterogeneidades) devido a fusão inadequada dos pós, sendo possivelmente um fator que resultou na alta quantidade de heterogeneidades presentes no revestimento HVAF (**Figura 4.6 (b) e (c)**), pois como a taxa de deposição dos pós empregada durante o processo foi baixa, as pressões utilizadas nos combustíveis provavelmente foram acima do ideal, resultando em alta fração de heterogeneidades, pois as partículas mais grosseiras não absorveram energia o suficiente para se deformarem completamente no substrato, sendo que, no processo HVAF, o achatamento deficiente das partículas à base de Fe no impacto com o substrato provavelmente explica o porquê da coesão entre essas partículas geralmente serem menores que no processo HVOF [45].

Por outro lado, sabe-se que uma eficiência mais baixa de deposição é encontrada em qualquer aumento da pressão do ar quando se trata de maiores taxas de alimentação dos pós (140 g/min) [5]. Aparentemente, para elevadas taxas de alimentação dos pós, o aumento da pressão do ar aumentou simultaneamente a velocidade e diminuiu a temperatura das partículas, o que parece ser desvantajoso para a eficiência da deposição.

A densificação do revestimento, assim como a espessura e sua microestrutura depende muito das partículas precursoras e dos parâmetros de processo empregados. Portanto, para aumentar a espessura do revestimento, maiores taxas de deposição dos pós poderiam ser empregadas. A diminuição da pressão do ar e, conseqüentemente, o aumento da temperatura da chama, poderiam ser vantajosos para o melhor achatamento e compactação entre *splats*, partículas não fundidas e partículas parcialmente fundidas, no entanto, o aumento da temperatura durante o processo de deposição poderia resultar em maiores superaquecimentos que provocariam a diminuição da vitrificação e elevação da oxidação.

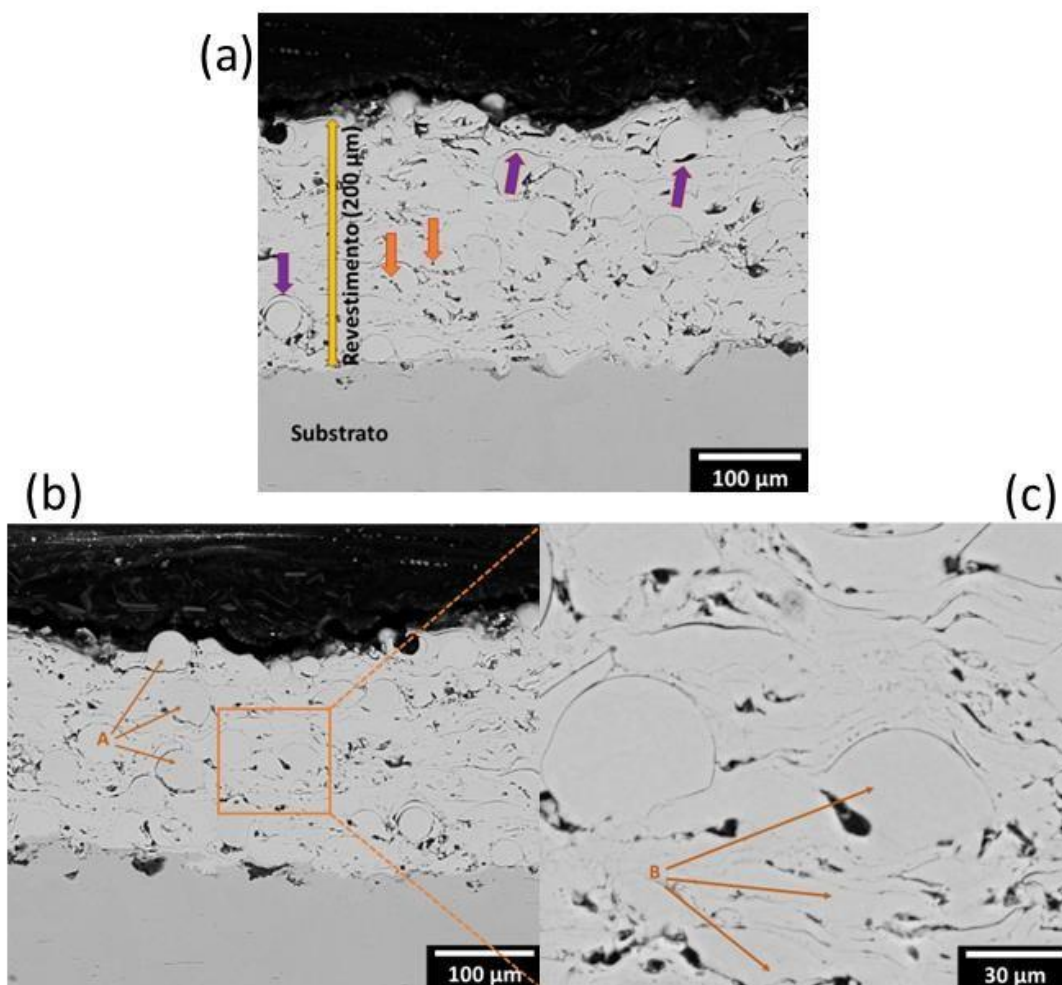


Figura 4.6 – Imagens em BSE da seção transversal do revestimento $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. produzido por HVOF utilizando pós atomizados (32-53 μm), revelando: **(a)** a espessura, porosidade (setas da cor laranja) e *intersplats* nas interfaces das partículas não fundidas no revestimento (setas da cor roxa); **(b)** partículas não fundidas (região A) e **(c)** partículas não fundidas, parcialmente fundidas e lamelas ricas em Fe, Cr (região B).

O nível de porosidade calculado foi de $5,9 \pm 0,8\%$, sendo acima dos valores encontrados para revestimentos produzidos por HVOF, e comparável aos valores obtidos para revestimentos produzidos por HVOF [8,49–52], de modo que as porosidades são divididas em alguns tipos dependendo de sua forma e posição, sendo: i) na junção entre lamelas; ii) na matriz e iii) ao redor de partículas não fundidas ou parcialmente fundidas. O alto nível de porosidade está relacionado as heterogeneidades presentes por todo o revestimento,

gerando sítios preferenciais (*intersplats*) para a penetração de oxigênio e arrancamento de partículas durante o desgaste.

4.2 Resistência à corrosão do revestimento produzido por HVOF

Com o objetivo de entender a resistência à corrosão do revestimento obtido por HVOF, ensaios de corrosão foram realizados no revestimento e no lingote.

A **Figura 4.7** demonstra as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio rico em íons de cloreto ($\text{NaCl } 35 \text{ g.L}^{-1}$) para o revestimento, substrato e lingote.

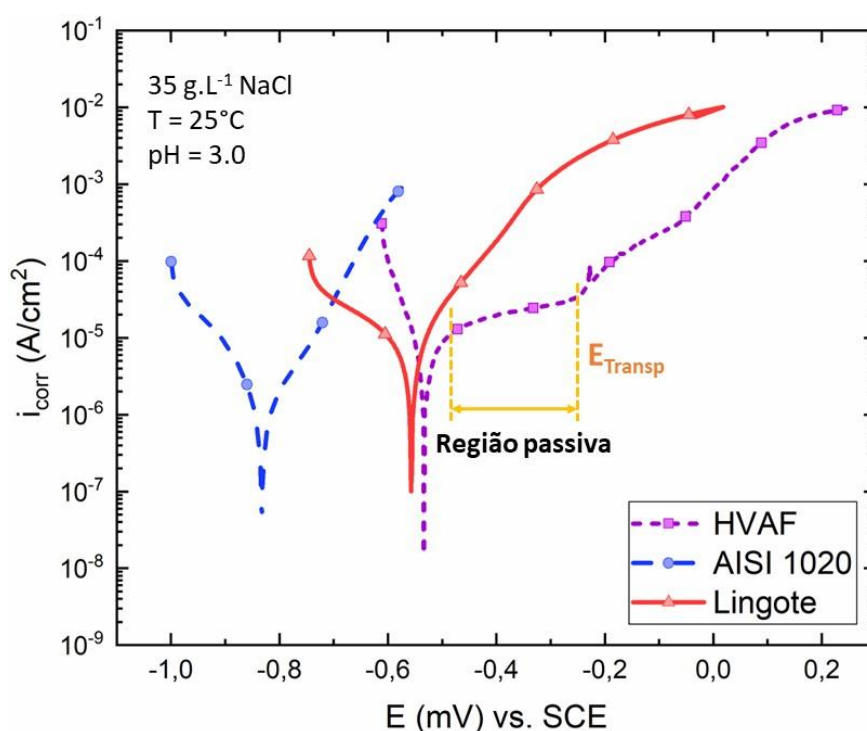


Figura 4.7 – Curvas de polarização potenciodinâmica em $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para amostras da composição $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16} \text{ \%at}$. Os valores de E_{corr} e i_{corr} foram determinados a partir da extrapolação de Tafel. As curvas do lingote e do substrato foram incluídas por razões comparativas.

Os resultados das curvas de polarização obtidas em meios ácidos e básicos para o revestimento e lingote foram resumidos na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica para o revestimento HVOF, lingote e o substrato.

	pH = 3.0		pH = 8.0		pH = 10.0	
	E_{corr} (mV)	i_{corr}	E_{corr} (mV)	i_{corr}	E_{corr} (mV)	i_{corr}
	vs. SCE	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	vs. SCE	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	vs. SCE	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Revestimento HVOF	-534 ± 11	$2,94 \pm 0,06$	-494 ± 20	$2,12 \pm 0,02$	-490 ± 24	$1,92 \pm 0,05$
Lingote	-557 ± 5	$5,01 \pm 0,09$	-546 ± 20	$2,30 \pm 0,04$	-565 ± 16	$3,42 \pm 0,06$
Substrato	-832 ± 12	$2,7 \pm 0,2$	-714 ± 9	$9,9 \pm 0,1$	-716 ± 12	$10,6 \pm 0,2$

O revestimento demonstrou resistência à corrosão satisfatória face ao substrato e ao lingote, como demonstrado pelos valores mais elevados de E_{corr} e baixos valores de i_{corr} (10^{-6} A/cm²). Um platô de passivação com baixa densidade de corrente relacionada é observado. Nota-se que não são observados picos de densidade de corrente de corrosão, indicando uma boa estabilidade do filme passivo. O bom comportamento de ligas totalmente vítreas à base de Fe-Cr face à corrosão pode ser atribuído à superfície altamente reativa dessas ligas, que resulta em uma rápida dissolução de elementos propensos a corrosão (por exemplo, o Fe) e ao concomitante enriquecimento homogêneo de elementos de liga resistentes à corrosão que permitem uma passivação efetiva, como o Cr [36]. Porém, resistência à corrosão de ligas vítreas/nanocristalinas à base de Fe-Cr satisfatórias são reportadas [4,17,29], onde a adição de Nb e Mo aumentou a temperatura de cristalização dessas ligas, indicando que esses elementos estabilizaram a fase vítrea e, além disso, a adição em pequenas quantidades desses elementos são suficientes para aumentar a resistência à corrosão uniforme e resistência à corrosão por pite.

A presença de nanocristais precipitados na matriz vítrea tende a ser prejudicial contra a resistência à corrosão, podendo resultar em pequenos picos de densidade de corrente de corrosão e indicar uma desestabilização do filme passivo e início de corrosão por pite, no entanto, como a matriz dessas ligas são majoritariamente vítreas, os nanocristais não formam uma rede percolada para continuar a corrosão, de modo que, após um início mais instável das curvas de polarização, as amostras são repassivadas, mantendo uma boa resistência à corrosão.

Para a maior proteção do substrato, os revestimentos por aspersão térmica devem ser densos e isentos de defeitos (poros conectados ou rachaduras) para evitar que os íons corrosivos penetrem através dos mesmos. Como resultado, a corrosão localizada, como corrosão por *pitting* pode ocorrer autocataliticamente [50]. Porém, revestimentos à base de Fe isentos de defeitos provavelmente não podem ser produzidos devido às características inerentes ao processo de aspersão térmica, como demonstrado na **Figura 4.5**. Como exemplo, o teor de Cr de uma liga pode oxidar rapidamente durante a pulverização, pois o Cr tem uma grande propensão à oxidação, de modo que a formação de óxidos de Cr durante a deposição consome o Cr que poderia ser utilizado posteriormente na prevenção da corrosão pela formação de uma camada passiva e estável. A espessura do revestimento também pode reduzir a taxa de penetração de íons corrosivos através de defeitos [5], pois um revestimento mais fino permite que o eletrólito atinja o substrato através dos defeitos do revestimento e, apesar da baixa espessura do revestimento HVAF (~200 µm), os ensaios de corrosão demonstraram elevada resistência à corrosão, indicando que não houve zonas de depleção de Cr devido à falta de Cr disponível que poderiam ter sido consumidos durante a pulverização.

A **Figura 4.8 (a)** demonstra a análise de MEV realizada sobre a superfície do revestimento pós ensaio de corrosão, demonstrando grandes produtos de corrosão ricos em Fe, Cr, Mo, O e Cl que estão distribuídos heterogeneamente sobre o revestimento, como demonstrado pela análise de EDS em área realizada sobre a região indicado em “A” na **Figura 4.8 (b)**. Tais produtos de corrosão não são protetores devido às suas características porosas. Óxidos de Fe e/ou compostos ricos em oxigênio, como hidróxidos $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e oxihidróxidos FeOOH , formados em meios ácidos e básicos não são protetores e, conseqüentemente, prejudicam a resistência à corrosão, formando ferrugem ao invés da camada passiva [53].

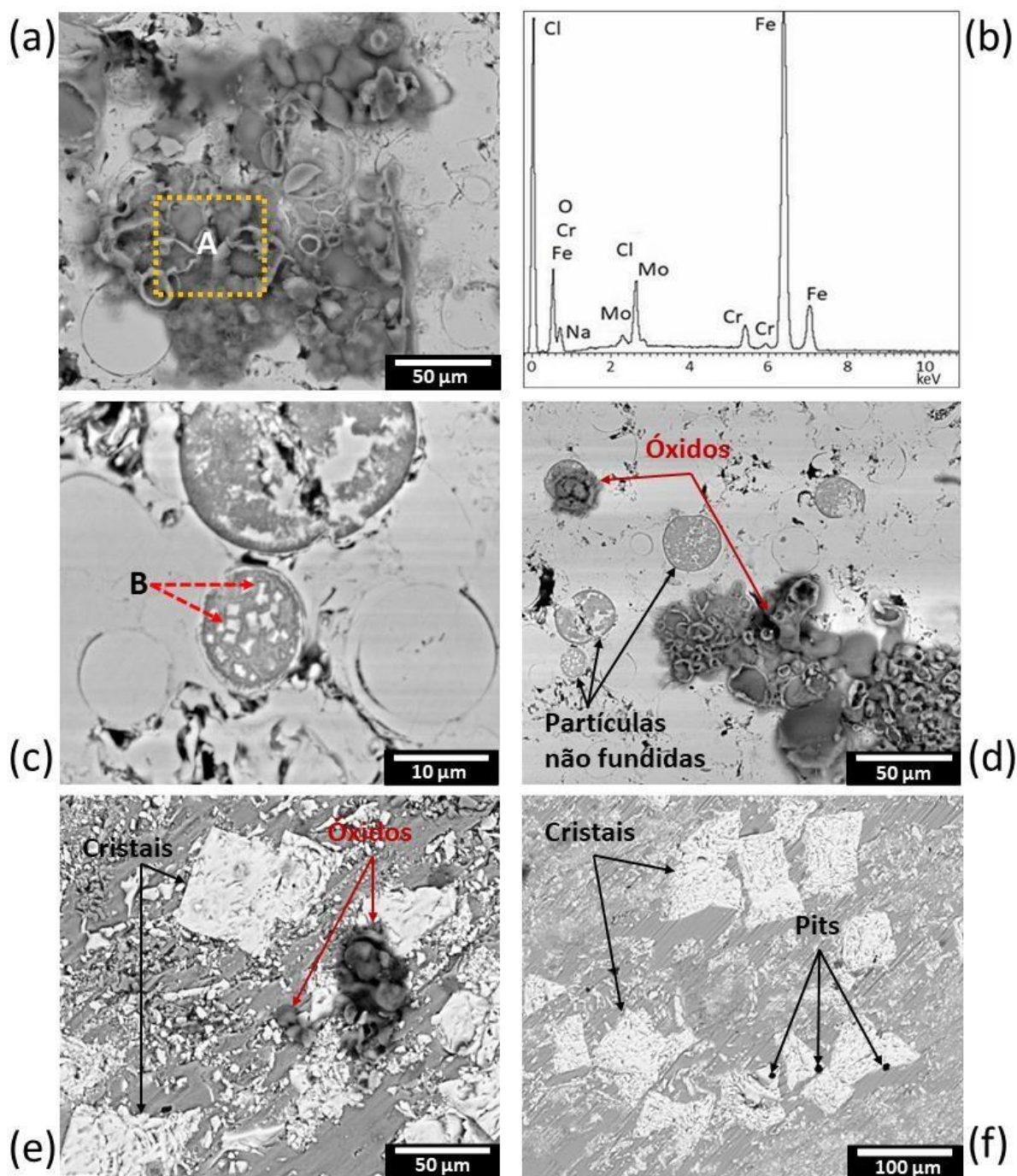


Figura 4.8 – (a) Imagens de MEV no modo BSE de um produto de corrosão no revestimento $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. após ensaio de corrosão, (b) EDS da região A, (c) região “B” indicando cristais ricos em Fe, Cr, Mo e Nb dentro de uma partícula não fundida do revestimento pós ensaio de corrosão, (d) produtos de corrosão e partículas não fundidas e (e, f) a superfície pós corrosão do lingote.

A **Figura 4.8 (c)** demonstra uma região em que ocorreu a corrosão com ocorrência de elementos mais propensos a se dissolverem seletivamente, como o Fe, onde nota-se cristais ricos em Fe, Cr, Mo e Nb em partículas não fundidas

no decorrer do processo de deposição, de modo que essas partículas estão heterogeneamente distribuídas ao longo do revestimento, e a **Tabela 4.4** demonstra o resultado obtido por EDS para os cristais indicados em “B”. Durante a produção do revestimento, as partículas podem ser aceleradas contra uma região onde a temperatura ainda continua elevada, devido aos passes de deposição anteriores e, conseqüentemente, a taxa de resfriamento imposta pode ser diminuída, de modo que a cristalização seja permitida. Para partículas parcialmente fundidas ou não fundidas, a temperatura a qual são submetidas devido as trocas térmicas com a chama podem ultrapassar a T_x , resultando na cristalização.

A **Figura 4.8 (d)** demonstra a presença de mais óxidos e partículas não fundidas, onde nota-se novamente a região em que ocorreu a dissolução dos elementos mais propensos a dissolução seletiva. Nota-se que o ataque corrosivo preferencial ocorre nas partículas contendo cristais, pois são interfaces mais propensas a corrosão localizada e por pite [17].

A **Figura 4.8 (e, f)** mostra a superfície pós corrosão do lingote, onde nota-se a presença de cristais embebidos na matriz, e o início de corrosão localizada e por pite nos cristais, de modo que a cristalização de ligas à base de Fe prejudica severamente sua resistência à corrosão, devido à formação de regiões empobrecidas em Cr, que são mais propensas a desencadear corrosão por pite em ambientes ricos em cloretos [17].

Em relação aos demais elementos químicos observados, como o Al e o Si, infere-se que estes provêm da composição química da matéria-prima utilizada, pois utilizou-se elementos de pureza comercial. Com relação as regiões com maior intensidade de Al, possivelmente é devido aos debrís (Al_2O_3) abrasivos resultantes do polimento.

Tabela 4.4 – Análise de EDS dos cristais indicados em “B” na **Figura 4.8**.

Elemento	%at.
Fe	60,74
Cr	9,74

Mo	8,07
Nb	4,09
Si	2,17
Al	3,18
O	12,00

Os resultados obtidos indicaram uma boa resistência à corrosão do revestimento vítreo/nanocristalino $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ (%at.) em meio ácido e básico rico em cloreto face ao lingote e ao substrato. A natureza vítrea e a presença de elementos de liga resistentes à corrosão no revestimento (como Cr, Nb e Mo) permitem à formação de um filme passivo e estável, protegendo a superfície ativa do substrato.

4.3 Resistência ao desgaste do revestimento produzido por HVOF

Objetivando-se analisar a resistência ao desgaste do revestimento produzido por HVOF, alguns fatores foram investigados. Foram examinados inicialmente os valores do coeficiente de atrito (COF) do revestimento, lingote e substrato, sendo demonstrados na **Figura 4.9**. Observa-se valores em torno de 0,6 - 0,8 para as três amostras, de modo que esses valores são típicos para aços deslizando contra uma pino de cerâmica (pino de alumina) e na ausência de lubrificante [51].

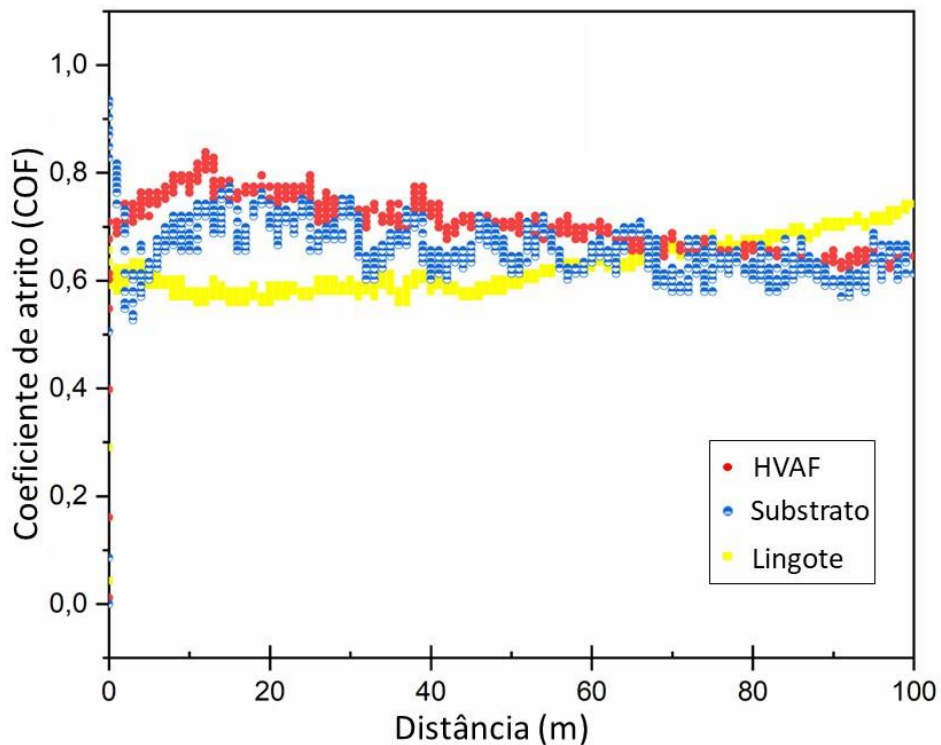


Figura 4.9 – Média dos valores de coeficiente de atrito (COF) para o revestimento HVAF. Os valores do lingote e do substrato adicionados para comparação.

A **Figura 4.10** ilustra as topografias obtidas por microscopia confocal das superfícies desgastadas do revestimento e do substrato. Tanto o revestimento quanto o substrato sofreram submetidos ao ensaio de desgaste linearmente recíproco de deslizamento, por uma distância de 100 m (ASTM G133-05). Os valores do volume desgastado para o revestimento, substrato e lingote foram, respectivamente, $1,40 \pm 0,02 \text{ mm}^3$, $1,30 \pm 0,18 \text{ mm}^3$ e $0,80 \pm 0,76 \text{ mm}^3$. A partir da análise topográfica, nota-se que o lingote adquiriu uma trilha de desgaste mais rasa, de modo que as ranhuras visíveis possam indicar locais em que possivelmente ocorreram desgaste por delaminação.

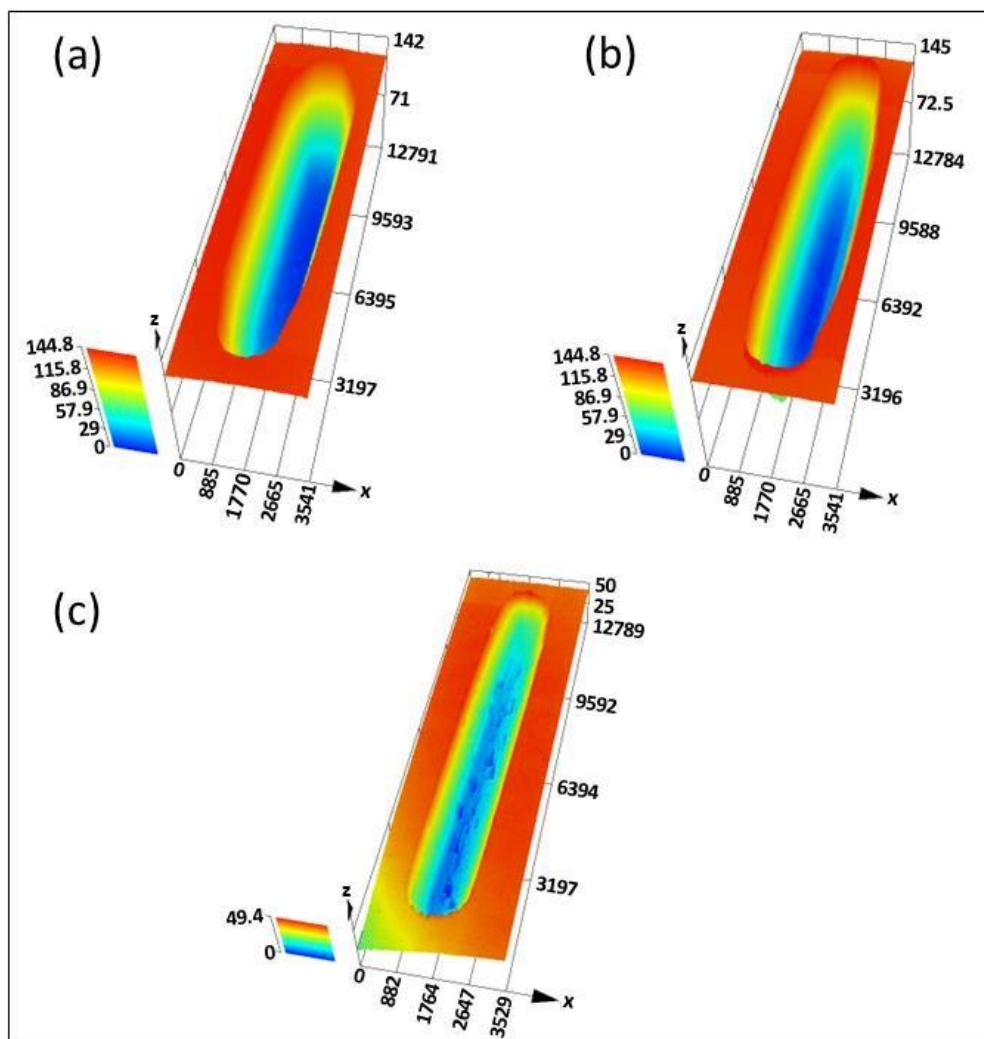


Figura 4.10 – Topografias das superfícies desgastadas obtidas por microscopia confocal: **(a)** revestimento, **(b)** substrato e **(c)** lingote.

A **Figura 4.11** demonstra os resultados obtidos para a taxa específica de desgaste (k) calculada para distância de deslizamento de 100 m, e microdureza Vickers do revestimento, lingote e substrato. O substrato apresentou a menor microdureza Vickers $HV_{0.5}$ (158 ± 14), seguido do lingote (281 ± 42) e do revestimento (357 ± 85). Entende-se que o valor obtido para o substrato está de acordo com o previsto, visto que o mesmo possui microestrutura refinada composta por matriz ferrítica e ausente de partículas duras. Ligas vítreas à base de Fe são reconhecidas como materiais duros [54], podendo ter valores de dureza acima de 1000 HV, sendo então consideradas como ligas resistentes ao desgaste, porém, a dureza do revestimento HVOF foi abaixo dos reportados pela literatura para ligas ferrosas [38,49,55].

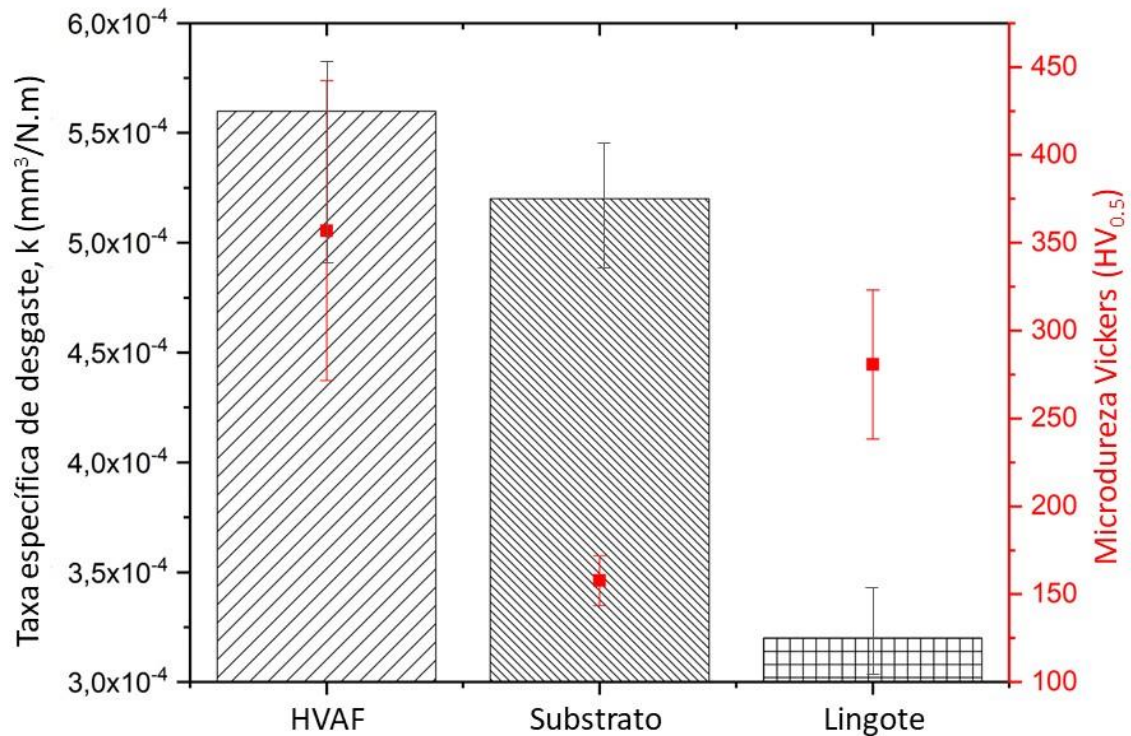


Figura 4.11 – Taxa específica de desgaste (k) obtida para trilha desgastada por 100 m e microdureza Vickers ($\text{HV}_{0.5}$) para o revestimento da liga Fe-Cr-Mo-NbB produzido por HVOF, para o lingote e para o substrato.

Nota-se altos valores para a taxa específica de desgaste (k) que estão na ordem de grandeza de $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para as três amostras, onde, para o revestimento, aproxima-se de valores mais altos reportados pela literatura [45]. No entanto, a resistência ao desgaste por deslizamento e abrasão não pode ser comparada com outros revestimentos produzidos por HVOF, cuja dureza superior oferece maior proteção contra arranhões de contrapartes duras e detritos [46].

Como explicado anteriormente, devido aos parâmetros de processo empregados no processo de aspersão térmica HVOF, partículas não fundidas e parcialmente fundidas foram encontradas por todo o revestimento, assim como *intersplats*, regiões susceptíveis ao desgaste por delaminação. A **Figura 4.12** demonstra as características de um *intersplat* após o ensaio de desgaste realizado para distância de 10 m, assim como a evidência do início da delaminação, indicado pelo início do desprendimento do material após o desgaste [**Figura 4.12 (a)**]. O efeito da carga normal e da força de atrito

tangencial pode levar ao início de trincas em locais de defeitos, como poros e *intersplats* [56], resultando em microfissuras que crescem, se conectam e se propagam junto com os *interplats* à medida o deslizamento continua. Nota-se também a presença de incrustação de óxidos provenientes do desgaste oxidativo nos defeitos do revestimento (poros e *intersplats*). A **Figura 4.12 (b)** demonstra a análise de EDS no modo “*linescan*” realizada sobre o *intersplat* e indicada pela seta da cor verde, onde nota-se a distribuição dos principais elementos de liga, com exceção do boro, pois devido as limitações da técnica utilizada, não pôde ser detectado. O *intersplat* é rico em oxigênio, provavelmente devido ao desgaste oxidativo que também esteve presente como mecanismo de desgaste. Além do oxigênio, o *intersplat* contém Fe, Cr, Mo e Nb.

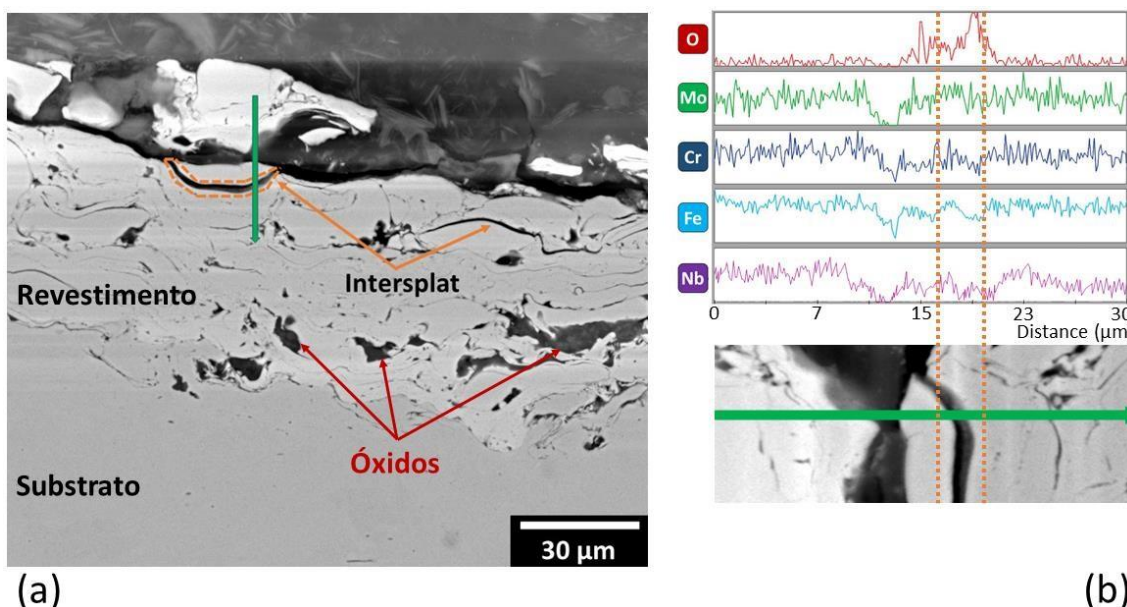


Figura 4.12 – (a) Imagem de MEV em BSE da seção transversal da trilha desgastada por 10 m, destacando a zona do *intersplat* no revestimento e (b) análise de EDS no modo “*linescan*” realizada sobre o *intersplat* e indicada pela seta da cor preta.

Devido a considerável fração de heterogeneidades e regiões de *intersplats*, o desgaste por delaminação ocorreu no revestimento, de modo que essas heterogeneidades, ao se desprenderem, possivelmente foram incorporadas ao tribossistema como partículas abrasivas, devido a sua microestrutura composta por boretos duros.

A **Figura 4.13 (a, c)** apresenta as imagens de MEV em SE e BSE, junto com as regiões onde foram feitas análises de EDS das superfícies desgastadas por 100 m do revestimento e do substrato. Nota-se a presença de ranhuras indicadas pelas setas da cor laranja que se estendem ao longo da direção de deslizamento nas superfícies desgastadas, de modo que tais ranhuras indicam a ocorrência do desgaste abrasivo. A **Figura 4.13 (b)** demonstra a superfície do revestimento desgastada por 10 m para melhor quantificação dos fenômenos de desgaste, onde nota-se a presença de detritos consideravelmente mais finos que descamaram e aderiram à superfície desgastada durante o processo de deslizamento, induzindo o desgaste agravado por delaminação, assim como ranhuras típicas do desgaste abrasivo. Boretos duros do tipo M_2B e M_3B_2 podem estar associados ao mecanismo de desgaste abrasivo observado na superfície desgastada do revestimento, sendo que esses boretos são eventualmente removidos e incorporados ao tribossistema durante o ensaio, como também indicado na **Figura 4.13 (b)**, onde nota-se que as heterogeneidades contendo boretos presentes no revestimento são destacadas durante o deslizamento e incorporadas ao tribossistema, onde são compactadas para formar a camada de atrito.

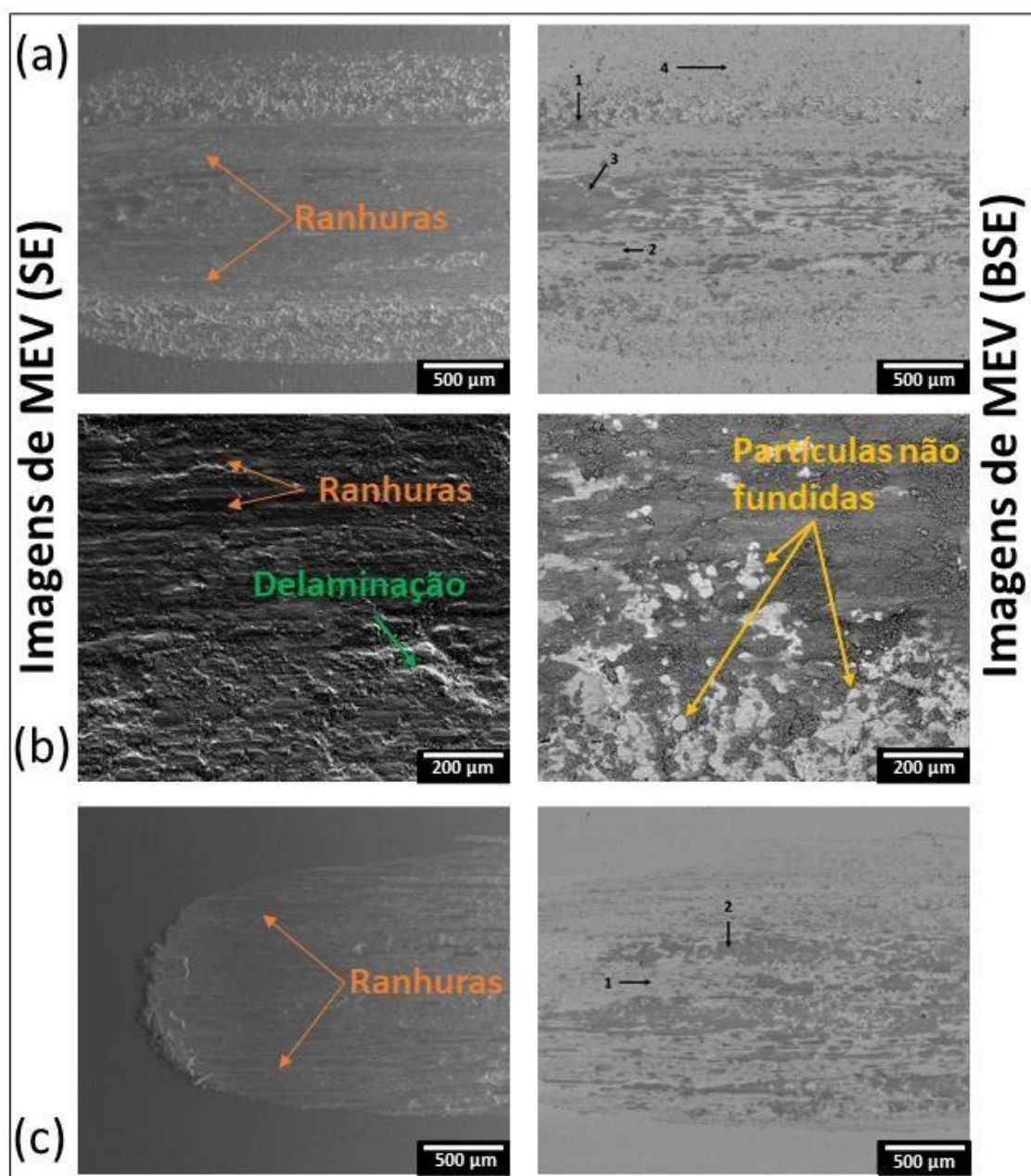


Figura 4.13 – Imagens de MEV (SE e BSE) das superfícies desgastadas por 100 m do revestimento e do substrato **(a, c)**, de modo que as análises da superfície do substrato foram adicionadas para comparação. As regiões 1, 2, 3 e 4 indicam os locais que foram submetidos ao mapeamento químico por EDS, onde os resultados estão informados na **Tabela 4.5**, e **(b)** a superfície do revestimento desgastada por 10 m.

Análises de EDS apresentadas na **Tabela 4.5** complementam as verificações sobre o desgaste, demonstrando a presença de O e Fe na superfície desgastada do revestimento e do substrato, indicando também a presença de

desgaste oxidativo, onde os óxidos são formados a partir de detritos que se oxidaram com o desgaste entre o pino de alumina e o revestimento.

Partículas de óxido podem agir como partículas abrasivas, dando origem a “ranhuras” e, devido a esse motivo, nota-se uma maior remoção de material na superfície do revestimento, de modo que a análise de EDS realizada dentro da trilha de desgaste [marcações 1, 2 e 3 da **Figura 4.13 (a)**] do revestimento confirma a presença de Fe e O, assim como Al e Si, provenientes da matéria prima de pureza comercial e do polimento com alumina, não informando a presença de outros elementos de liga do revestimento, como o Mo, Nb e Cr, indicando que o desgaste estava ocorrendo no substrato e, para a região 4 (fora da trilha de desgaste), nota-se a presença dos elementos composicionais do revestimento e a ausência de oxigênio.

Repara-se que a remoção do material advinda da formação de ranhuras indica a ocorrência de uma deformação plástica considerável e danos à superfície [51].

Tabela 4.5 – Resultados de EDS (%at.) das regiões 1, 2, 3 e 4 da **Figura 4.14**.

Amostra	Região	Fe	Cr	Mo	Nb	Al	Si	O
HVAF	1	49,95	-	-	-	0,37	5,35	44,33
	2	75,98	-	-	-	1,21	3,24	19,57
	3	59,69	-	-	-	2,54	4,63	33,14
	4	75,01	9,58	6,16	3,21	3,07	2,96	-
Substrato	1	67,22	-	-	-	2,16	5,29	25,33
	2	52,29	-	-	-	2,6	4,10	41,01

Para complementar, a **Figura 4.14** mostra o mapeamento químico por EDS realizado na trilha de desgaste (100 m) do revestimento, onde nota-se a presença de alto teor de O na trilha de desgaste, assim como Fe e Nb, indicando novamente o desgaste oxidativo. A medição de boro não foi possível devido a limitação do equipamento utilizado.

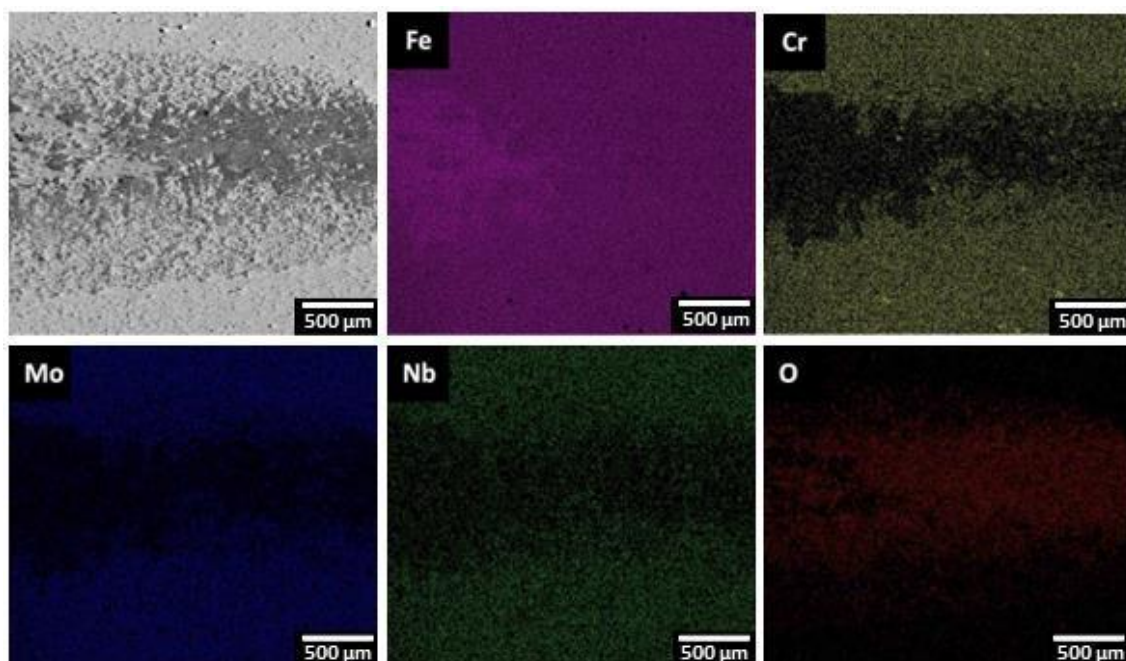


Figura 4.14 – Mapeamento químico por EDS da trilha de desgaste de 100 m do revestimento HVAF da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B.

Portanto, devido aos mecanismos de desgaste reportados e a condição do revestimento, o revestimento produzido por HVAF da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. não foi eficiente para o desgaste, de modo que para obter uma melhor eficiência contra os mecanismos de desgaste, os parâmetros de processo empregados na etapa de produção do revestimento precisariam ser revisados e ajustados, uma vez que o revestimento da liga com a mesma composição produzida por um diferente processo recobrimento (Fusão Seletiva a LASER, FSL) demonstrou excelentes propriedades contra o desgaste realizado pela mesma norma (ASTM G133-05) [19,47].

5 CONCLUSÕES

A caracterização do revestimento $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ produzido por HVOF a partir de pós atomizados a gás permitiu as seguintes conclusões:

A liga Fe-Cr-Mo-Nb-B apresentou uma alta tendência na formação de vidro, caracterizada pelo considerável intervalo do líquido super-resfriado ($\Delta T_x = 70 \text{ }^\circ\text{C}$), resultando em revestimento HVOF contendo maior fração de fase amorfa que os pós atomizados utilizados no processo

As fases cristalinas presentes tanto nos pós como no revestimento, foram identificadas como sendo o (Fe, Cr) – α , boretos M_2B tetragonal e M_3B_2 .

O revestimento produzido por HVOF demonstrou porosidades no limite superior para o processo, $5,9\% \pm 0,8$ e dureza de $357 \text{ HV}_{0.5}$. Observou-se a presença de partículas não fundidas e parcialmente fundidas ao longo de todo o revestimento, indicando que não houve uma alta adesão dos pós durante o processo de deposição, gerando, portanto, regiões susceptíveis ao arrancamento das partículas por fenômenos de desgaste e corrosão, assim como sítios preferenciais (*intersplats*) para a penetração de cloretos através do revestimento.

Devido aos mecanismos de desgaste detectados e estudados, assim como os parâmetros de processo empregados durante a deposição do revestimento produzido por HVOF, o mesmo não apresentou boas propriedades face ao desgaste, exibindo uma taxa específica de desgaste na ordem de $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

Os resultados de corrosão obtidos indicaram uma boa resistência à corrosão do revestimento vítreo/nanocristalino $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ (%at.) face ao lingote e ao substrato em meios ácidos e básicos ricos em cloretos, apesar da presença de partículas cristalinas. A natureza vítrea e a presença de elementos de liga resistentes à corrosão no revestimento (como o Cr, Nb e Mo) permitiram a formação de um filme passivo, protegendo a superfície ativa do substrato de modo satisfatório.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar a otimização de parâmetros do processo HVAF a fim de melhorar a espessura e a adesão das partículas como revestimento.
- Utilizar a mesma composição da liga estudada $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. para criar um revestimento a partir de outro método de recobrimento, tal como a técnica de aspersão térmica HVOF, ou Fusão Seletiva a LASER (FSL), com o intuito de comparar a resistência à corrosão e ao desgaste nas diferentes rotas de produção de revestimentos.
- Produzir fitas vítreas por *melt-spinning*, com o objetivo de comparar a resistência ao desgaste e à corrosão de fitas vítreas produzidas com elementos de pureza comercial, em relação ao revestimento produzidos com elementos de alta pureza.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.R. Davis & Associates., ASM International. Thermal Spray Society Training Committee., Handbook of thermal spray technology, ASM International, 2004.
- [2] R.Q. Guo, C. Zhang, Q. Chen, Y. Yang, N. Li, L. Liu, Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVOF and HVOF, Corrosion Science. 53 (2011) 2351–2356. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.12.022>.
- [3] B. Huang, C. Zhang, G. Zhang, H. Liao, Wear and corrosion resistant performance of thermal-sprayed Fe-based amorphous coatings: A review, Surface and Coatings Technology. 377 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124896>.
- [4] G.Y. Koga, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, A.M. Jorge, W.J. Botta, An Overview of Thermally Sprayed Fe-Cr-Nb-B Metallic Glass Coatings: From the Alloy Development to the Coating's Performance Against Corrosion and Wear, Journal of Thermal Spray Technology. 31 (2022) 923–955. <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01371-7>.
- [5] A. Milanti, V. Matikainen, H. Koivuluoto, G. Bolelli, L. Lusvarghi, P. Vuoristo, Effect of spraying parameters on the microstructural and corrosion properties of HVOF-sprayed Fe-Cr-Ni-B-C coatings, Surface and Coatings Technology. 277 (2015) 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.018>.
- [6] G. Bolelli, M. Bursi, L. Lusvarghi, T. Manfredini, V. Matikainen, R. Rigon, P. Sassatelli, P. Vuoristo, Tribology of FeVCrC coatings deposited by HVOF and HVOF thermal spray processes, Wear. 394–395 (2018) 113–133. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.10.014>.
- [7] H.R. Ma, J.W. Li, J. Jiao, C.T. Chang, G. Wang, J. Shen, X.M. Wang, R.W. Li, Wear resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by ACHVOF and HVOF, Materials Science and Technology (United Kingdom). 33 (2017) 65–71. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1160195>.

- [8] L.L. Silveira, A.G.M. Pukasiewicz, D.J.M. de Aguiar, A.J. Zara, S. Björklund, Study of the corrosion and cavitation resistance of HVOF and HVOF FeCrMnSiNi and FeCrMnSiB coatings, *Surface and Coatings Technology*. 374 (2019) 910–922. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.076>.
- [9] E. Sadeghimeresht, N. Markocsan, P. Nylén, Microstructural characteristics and corrosion behavior of HVOF- and HVOF-sprayed Fe-based coatings, *Surface and Coatings Technology*. 318 (2017) 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.088>.
- [10] R.W. Revie, H.H. Uhlig, *Uhlig's Corrosion Handbook*, 3^a, n.d.
- [11] *Advanced Materials Research* Vol. 95, Scientific.Net, (n.d.). (n.d.). <https://www.scientific.net/AMR.95> (accessed February 8, 2021).
- [12] I. Batcielor, • Loll, N. Lam, M. Chandrasekaran, *Materials Degradation and its Control By Surface Engineering*, n.d.
- [13] J.R. (Joseph R.) Davis, *Surface engineering for corrosion and wear resistance*, ASM International, 2001.
- [14] J. Cheney, K. Vecchio, Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering A*. 492 (2008) 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.03.019>.
- [15] G.Y. Koga, R.P. Nogueira, V. Roche, A.R. Yavari, A.K. Melle, J. Gallego, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Corrosion properties of Fe-Cr-NbB amorphous alloys and coatings, *Surface and Coatings Technology*. 254 (2014) 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.022>.
- [16] G. Yuuki Koga, *Produção por Aspersão Térmica de Revestimentos Amorfo Resistente à Corrosão e ao Desgaste Utilizando a Liga Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄*, São Carlos, 2014. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/938> (accessed February 8, 2021).
- [17] G.Y. Koga, T. Ferreira, Y. Guo, D.D. Coimbra, A.M. Jorge, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, Challenges in optimizing the resistance to corrosion and wear of amorphous Fe-Cr-Nb-B alloy containing crystalline phases,

- Journal of Non-Crystalline Solids. 555 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120537>.
- [18] D.D. Coimbra, G. Zepon, G.Y. Koga, D.A. Godoy Pérez, F.H. Paes de Almeida, V. Roche, J.C. Lepretre, A.M. Jorge, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, A. Inoue, W.J. Botta, Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ alloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 826 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154123>.
- [19] L.C.M. Rodrigues, G.Y. Koga, B.J.M. Freitas, G. Figueira, P. Gargarella, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Wear-resistant Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ glass former coatings – From powder production by gas atomization to coating build-up by Laser Powder Bed Fusion, *Surface and Coatings Technology*. 441 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128482>.
- [20] J.W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Ciência dos Materiais*, in: 8^a, 2012: p. 845.
- [21] C. Suryanarayana, A. Inoue, Bulk metallic glasses: Second edition, *Bulk Metallic Glasses: Second Edition*. (2017) 1–520.
<https://doi.org/10.1201/9781315153483/BULK-METALLIC-GLASSESSURYANARAYANA-INOUE>.
- [22] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 471 (2017) 490–495.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [23] A. Inoue, STABILIZATION OF METALLIC SUPERCOOLED LIQUID AND BULK AMORPHOUS ALLOYS p, n.d. www.elsevier.com/locate/actamat.
- [24] C. Suryanarayana, A. Inoue, Iron-based bulk metallic glasses, *International Materials Reviews*. 58 (2013) 131–166.
<https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000007>.
- [25] W.J. Botta, J.E. Berger, C.S. Kiminami, V. Roche, R.P. Nogueira, C. Bolfarini, Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 586 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.130>.
- [26] B.L. Shen, H. Koshiba, T. Mizushima, A. Inoue, Bulk Amorphous Fe-Ga-PB-C Alloys with a Large Supercooled Liquid Region, *Materials*

- Transactions. 41 (2000) 873–876.
<https://doi.org/https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.873>.
- [27] A. Inoue, J.S. Gook, Fe-Based Ferromagnetic Glassy Alloys with Wide Supercooled Liquid Region, *Materials Transactions*. 36 (1995) 1180–1183.
<https://doi.org/https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.1180>.
- [28] A. Inoue, X.M. Wang, Bulk Amorphous FC20 ($\text{Fe}\pm\text{C}\pm\text{Si}$) Alloys with Small Amounts of B and their Crystallized Structure and Mechanical Properties, Sendai, 2000. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00394-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00394-8).
- [29] C.S. Kiminami, C.A.C. Souza, L.F. Bonavina, L.R.P. de Andrade Lima, S. Suriñach, M.D. Baró, C. Bolfarini, W.J. Botta, Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M = Mo, Nb) alloys, in: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010: pp. 2651–2657.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.051>.
- [30] C.A.C. Souza, J.E. May, L. Bolfarini, S.E. Kuri, M.F. de Oliveira, C.S. Kiminami, Influence of composition and partial crystallization on corrosion resistance of amorphous Fe–M–B–Cu (M=Zr, Nb, Mo) alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 284 (2001) 99–104.
[https://doi.org/10.1016/S00223093\(01\)00386-6](https://doi.org/10.1016/S00223093(01)00386-6).
- [31] S.J. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue, Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance, 2002.
www.elsevier.com/locate/actamat.
- [32] Z. li Liu, X. Chen, Y. xiang Li, K. hua Hu, High Boron Iron-Based Alloy and Its Modification, *Journal of Iron and Steel Research International*. 16 (2009). [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(09\)60041-8](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(09)60041-8).
- [33] C. Guo, P.M. Kelly, Boron solubility in Fe-Cr-B cast irons, *Materials Science and Engineering A*. 352 (2003) 40–45.
[https://doi.org/10.1016/S09215093\(02\)00449-5](https://doi.org/10.1016/S09215093(02)00449-5).
- [34] L. Guedes Beraldo, *Avaliação da Resistência ao Desgaste de Aços Inoxidáveis Conformados por Spray*, São Carlos, 2011.
<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/847> (accessed January 16, 2021).

- [35] N.A. Mariano, C.A.C. Souza, J.E. May, S.E. Kuri, Influence of Nb content on the corrosion resistance and saturation magnetic density of FeCuNbSiB alloys, *Materials Science and Engineering A*. 354 (2003) 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00032-1).
- [36] M. Madinehei, P. Bruna, M.J. Duarte, E. Pineda, J. Klemm, F.U. Renner, Glass-formation and corrosion properties of Fe-Cr-Mo-C-B glassy ribbons with low Cr content, *Journal of Alloys and Compounds*. 615 (2014) S128–S131. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.245>.
- [37] M. Anis, W.M. Rainforth, H.A. Davies, Wear behaviour of rapidly solidified Fe₆₀Cr₁₈Mn₂B₁₂ alloys, 1994.
- [38] A. Milanti, V. Matikainen, G. Bolelli, H. Koivuluoto, L. Lusvarghi, P. Vuoristo, Microstructure and Sliding Wear Behavior of Fe-Based Coatings Manufactured with HVOF and HVAF Thermal Spray Processes, *Journal of Thermal Spray Technology*. 25 (2016) 1040–1055. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0410-z>.
- [39] Equipamento para deposição de carbonetos e metais HVAF e HVOF da Kermetico, (n.d.). http://kermetico.com/portoghese_hvaf_sistema (accessed May 27, 2021).
- [40] E. Sadeghimeresht, N. Markocsan, P. Nylén, A comparative study of corrosion resistance for HVAF-sprayed Fe- and Co-based coatings, *Coatings*. 6 (2016). <https://doi.org/10.3390/coatings6020016>.
- [41] K. Bobzin, M. Öte, M.A. Knoch, J. Sommer, Influence of Powder Size on the Corrosion and Wear Behavior of HVAF-Sprayed Fe-Based Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*. 28 (2019) 63–75. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0819-7>.
- [42] www.hvaf.com, (2017).
- [43] R.Q. Guo, C. Zhang, Q. Chen, Y. Yang, N. Li, L. Liu, Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVAF and HVOF, *Corrosion Science*. 53 (2011) 2351–2356. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.12.022>.
- [44] G. Wang, Z. Huang, P. Xiao, X. Zhu, Spraying of Fe-based amorphous coating with high corrosion resistance by HVAF, *Journal of Manufacturing*

- Processes. 22 (2016) 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.01.009>.
- [45] G. Bolelli, T. Börner, A. Milanti, L. Lusvarghi, J. Laurila, H. Koivuluoto, K. Niemi, P. Vuoristo, Tribological behavior of HVOF- and HVAF-sprayed composite coatings based on Fe-Alloy + WC-12% Co, *Surface and Coatings Technology*. 248 (2014) 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.037>.
- [46] A. Milanti, H. Koivuluoto, P. Vuoristo, G. Bolelli, F. Bozza, L. Lusvarghi, Microstructural characteristics and tribological behavior of HVOF-sprayed novel Fe-based alloy coatings, *Coatings*. 4 (2014) 98–120. <https://doi.org/10.3390/coatings4010098>.
- [47] R.F. Coeffi-, Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding *Wear*, 1, *Lubrication*. 05 (2011) 1–10. <https://doi.org/10.1520/G0133-05R16.2>.
- [48] L. Cristina, M. Rodrigues, Produção por Fusão Seletiva a LASER de revestimentos resistentes ao desgaste utilizando a liga Fe68Cr8Mo4Nb4B16, n.d.
- [49] G.Y. Koga, R. Schulz, S. Savoie, A.R.C. Nascimento, Y. Drolet, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors, *Surface and Coatings Technology*. 309 (2017) 938–944. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.10.057>.
- [50] C. Zhang, K.C. Chan, Y. Wu, L. Liu, Pitting initiation in Fe-based amorphous coatings, *Acta Materialia*. 60 (2012) 4152–4159. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.04.005>.
- [51] G.Y. Koga, G. Zepon, L.S. Santos, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Wear Resistance of Boron-Modified Supermartensitic Stainless Steel Coatings Produced by High-Velocity Oxygen Fuel Process, *Journal of Thermal Spray Technology*. 28 (2019) 2003–2014. <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00961-2>.
- [52] R.Q. Guo, C. Zhang, Y. Yang, Y. Peng, L. Liu, Corrosion and wear resistance of a Fe-based amorphous coating in underground environment,

- Intermetallics (Barking). 30 (2012) 94–99.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.026>.
- [53] R.M. Cornell, Udo. Schwertmann, The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences, and uses, Wiley-VCH, 2003.
- [54] A.L. Greer, K.L. Rutherford, I.M. Hutchings, Wear resistance of amorphous alloys and related materials, International Materials Reviews. 47 (2002) 87–112. <https://doi.org/10.1179/095066001225001067>.
- [55] Z. Zhang, Q. Zhang, S. Xu, C. Si, Microstructure, Mechanical and Wear Performance of Fe-Based Amorphous Coatings Fabricated by High Velocity Air-Fuel Spraying, Journal of Thermal Spray Technology. (2022). <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01378-0>.
- [56] D. Liang, J. Ma, Y. Cai, X. Liu, S. Xie, X. Wei, G. Xu, J. Shen, Characterization and elevated-temperature tribological performance of AC–HVOF-sprayed Fe-based amorphous coating, Surface and Coatings Technology. 387 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125535>.