

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

SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA E CONFORMAÇÃO POR SPRAY DE LIGAS
FERROSAS AMORFIZÁVEIS A PARTIR DE FERROS FUNDIDOS COM
ADIÇÃO DE BORO E NIÓBIO

Felipe Amélio de Lucena

São Carlos
2015

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

SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA E CONFORMAÇÃO POR SPRAY DE LIGAS
FERROSAS AMORFIZÁVEIS A PARTIR DE FERROS FUNDIDOS COM
ADIÇÃO DE BORO E NIÓBIO

Felipe Amélio de Lucena

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. Conrado Ramos Moreira Afonso

São Carlos
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L935s Lucena, Felipe Amélio de
Solidificação rápida e conformação por spray de ligas ferrosas amorfizáveis a partir de ferros fundidos com adição de boro e nióbio / Felipe Amélio de Lucena. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
123 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Ligas de ferro. 2. Ferro fundido. 3. Solidificação rápida. 4. Amorfo. I. Título.

DEDICATÓRIA

À minha esposa, Carolina, com enorme amor, carinho e admiração.
Aos meus pais, Marilda e Clodomiro, com imenso amor e gratidão.

VITAE DO CANDIDATO

Tecnólogo em Soldagem pela FATEC São Paulo (2013), Bacharel em Engenharia Mecânica pela UNESP – Ilha Solteira (2008).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Felipe Amelio de Lucena, realizada em 31/07/2015:

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
UFSCar

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
UFSCar

Prof. Dr. José Eduardo May
INPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conduzir nos momentos de incerteza e dificuldade e por todas as coisas maravilhosas que tem feito em minha vida.

À minha esposa Carolina que está sempre ao meu lado e nunca está ocupada demais para sorrir e cuidar de mim quando eu preciso.

Aos meus pais Marilda e Clodomiro. A eles devo meu caráter, minha ética como pessoa e profissional. Obrigado pelas orações e pela força.

Ao Prof. Conrado Ramos Moreira Afonso pelo acompanhamento constante, buscando sempre o melhor para seus orientados, pelos ensinamentos, paciência e confiança para que este trabalho fosse concluído.

Aos membros das bancas examinadoras de qualificação e defesa, Tomaz Toshimi Ishikawa, José Eduardo Spinelli e ao Dr. José Eduardo May pela disponibilidade, ensinamentos e enriquecimento da minha dissertação.

Ao PPG-CEM, DEMa, UFSCar e ao IFSP de Catanduva pela oportunidade e suporte para a realização do mestrado.

Aos colegas professores do trabalho (IF-Catanduva), pelas caronas e encorajamento.

Ao grupo de pesquisa que engloba os laboratórios de solidificação (LabSolid), fundição (LabFun) e materiais nanocristalinos (LabNano) pela realização dos experimentos e análises nos respectivos equipamentos contemplados na dissertação.

Aos alunos de iniciação científica, Maurício Junior da Silva Ananias e Luana Sousa dos Santos pelo valioso auxílio na preparação de amostras deste projeto.

Ao Professor João Fogagnolo e ao Laboratório da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp pela colaboração e apoio na execução do Processo Laser Cladding.

À minha família: Syda e Rubens, Maira, Renata e Adriano (Drill), Osvaldo (Xinês) e Ritinha, Daniel e Julia pelas orações e torcida.

A todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Ouça conselhos e aceite instruções, e acabará sendo sábio.”

Provérbios 19.20

RESUMO

Ligas ferrosas amorfizáveis e/ou nanocristalinas apresentam propriedades como alta dureza e resistência ao desgaste, o que as torna interessantes tecnologicamente. A via de processamento por solidificação rápida, com taxas de resfriamento entre $10^2 - 10^6$ K/s garante esta alta dureza e resistência ao desgaste. O objetivo do presente trabalho é o estudo e caracterização da microestrutura e microdureza do ferro fundido branco e cinzento nodular através da solidificação rápida, explorando técnicas de solidificação rápida sob diferentes taxas de resfriamento, diferentes teores de boro e adição ou não de nióbio. As ligas foram processadas via Discovery® Plasma e *melt-spinning*, sendo elas: $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{100-x}\text{B}_x$, $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ e $(\text{Fe}_{75}\text{Nb}_6\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{100-x}\text{B}_x$. A caracterização foi feita por difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, além de microdureza Vickers. Selecionou-se para a conformação por spray e Laser Cladding a liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$, obtendo depósito e pós overspray em diferentes granulometria, a partir de 20 μm e superior a 180 μm . A fundição em coquilha de cobre na forma de chapas com espessuras de 1,0 e 2,0 mm apresentaram aumento na microdureza de aproximadamente 650 HV, sem Boro, para aproximadamente 1400 HV, com adição de 12%at. boro. A conformação por spray da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.) apresentou microestrutura nanocristalina no depósito e no pó overspray e valor de microdureza Vickers de aproximadamente 1040 HV no depósito por spray. Para as ligas estudadas foram necessárias altas taxas de resfriamento, impostas por *melt-spinning*, aproximadamente 10^6 K/s, para obtenção de fase amorfa. O processamento através de laser cladding a partir do pó overspray levou à microdureza Vickers de 1300 HV, aproximadamente, com potência Laser de 200 W utilizando menores velocidades de varredura, notadamente 6,7 ou 10,0 mm/s, mostrando boas perspectivas de aplicações como recobrimentos resistentes ao desgaste e corrosão através laser cladding.

RAPID SOLIDIFICATION AND SPRAY FORMING PROCESS OF AMORPHIZABLE FERROUS ALLOYS BASED ON CAST IRON WITH BORON AND NIOBIUM ADDITIONS

ABSTRACT

The amorphizable ferrous alloys and/or nanocrystalline ones have high hardness properties and wear resistance which are important technologically. Rapid solidification process with cooling rate between 10^2 - 10^6 K/s leads to high hardness properties and wear resistance. The objective of this work is the study and the characterization of microstructure and hardness of white cast iron and nodular gray by rapid solidification, exploring techniques that impose different cooling rates, with different additions of Boron and addition or not of Niobium. The alloys were processed by Discovery® Plasma and melt-spinning, namely: $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{100-x}\text{B}_x$ $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ and $(\text{Fe}_{75}\text{Nb}_6\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{100-x}\text{B}_x$ (at%). The characterization was made by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Vickers microhardness (HV). The $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (at%) alloy was selected to spray forming and laser cladding processes obtaining deposit and overspray powders into different particle size from 20 μm and more than 180 μm . The alloys were copper mold cast resulting in plate samples with thickness of 1.0 and 2.0 mm. The cast iron plate microhardness, without Boron and Niobium, showed around 650 HV and about 1400 HV after the addition of 12 at% of Boron. The $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (at%) alloy has nanocrystalline microstructure after spray forming in the deposit and overspray powders and Vickers microhardness value of about 1040 HV in the deposit. For these alloys it was required high cooling rates of about 10^6 K/s to obtain amorphous phase by melt-spinning process. The laser cladding process used overspray powders to produce coatings with microhardness up to around 1300 HV. It was possible using power 200 W, in slower scanning travel speeds (6.7 or 10.0 mm/s). The laser cladding process presented good perspectives of application in order to produce wear abrasion and corrosion resistant coatings.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos completos/Congressos:

LUCENA, F. A.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; AFONSO, C. R. M. Laser cladding of nanocrystalline alloy based on cast iron with niobium and boron additions. Submetido e aceito no 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering, a ser realizado no Rio de Janeiro de 06 a 11 de dezembro de 2015.

LUCENA, F. A.; ANANIAS, M. J. S.; BOLFARINI, C.; AFONSO, C. R. M. Caracterização microestrutural de ferro fundido amorfizável com adições de Nb e B obtidos através de solidificação rápida. Submetido e aceito para apresentação no 70º Congresso da ABM, a ser realizado no Rio de Janeiro de 17 a 21 de agosto de 2015.

Resumos/Congressos:

LUCENA, F. A.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; AFONSO, C. R. M. Solidificação rápida e conformação por spray de ferros fundidos com adição de nióbio e boro. In: 2º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos: Transporte e Inovação. **Anais**. São Carlos – SP. Novembro, 2014.

GABRIEL, A. H. G.; ANANIAS, M. J. S.; LUCENA, F. A.; AFONSO, C. R. M. Caracterização microestrutural de ligas ferrosas amorfizáveis processadas através de conformação por spray. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais**. Cuiabá – MT. Novembro, 2014.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO..... | I |
| AGRADECIMENTOS..... | III |
| RESUMO..... | VII |
| ABSTRACT..... | IX |
| PUBLICAÇÕES..... | XI |
| SUMÁRIO..... | XIII |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | XVII |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | XIX |
| SÍMBOLOS E ABREVIACÕES..... | XXVII |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 OBJETIVO..... | 3 |
| 3 JUSTIFICATIVAS E CONTEXTO DO TRABALHO..... | 5 |
| 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 7 |
| 4.1 LIGAS AMORFAS..... | 7 |
| 4.1.1 TENDÊNCIA NA FORMAÇÃO DE FASES AMORFAS..... | 10 |
| 4.1.2 PROPRIEDADES DAS LIGAS AMORFAS..... | 16 |
| 4.1.2.1 PROPRIEDADE MAGNÉTICA..... | 17 |
| 4.1.2.2 DUREZA E RESISTÊNCIA AO DESGASTE..... | 20 |
| 4.1.2.3 RESISTÊNCIA MECÂNICA..... | 23 |
| 4.1.3 AÇOS E FERROS FUNDIDOS AMORFIZÁVEIS COM ADIÇÃO DE BORO..... | 27 |
| 4.1.3.1 APLICAÇÕES..... | 29 |
| 4.2 CONFORMAÇÃO POR SPRAY..... | 33 |
| 4.2.1 PARÂMETROS DO PROCESSO..... | 35 |
| 4.3 REVESTIMENTOS METÁLICOS PRODUZIDOS POR LASER..... | 37 |
| 4.4 FERRO FUNDIDO..... | 38 |
| 4.4.1 FERRO FUNDIDO CINZENTO..... | 43 |
| 4.4.1.1 APLICAÇÕES..... | 45 |
| 4.4.2 FERRO FUNDIDO BRANCO..... | 46 |
| 4.4.2.1 APLICAÇÕES..... | 47 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.3 FERRO FUNDIDO NODULAR | 48 |
| 4.4.3.1 APLICAÇÕES..... | 49 |
| 4.5 CORROSÃO..... | 51 |
| 4.5.1 CUSTO DA CORROSÃO | 52 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 55 |
| 5.1 PROCESSAMENTO..... | 55 |
| 5.1.1 ESTUDOS PRELIMINARES..... | 55 |
| 5.1.1.1 ELABORAÇÃO DAS LIGAS | 55 |
| 5.1.2 COQUILHA DE COBRE | 58 |
| 5.1.3 MELT-SPINNING | 59 |
| 5.1.4 CONFORMAÇÃO POR SPRAY | 60 |
| 5.1.5 LASER CLADDING | 62 |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL..... | 63 |
| 5.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) | 64 |
| 5.2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)..... | 64 |
| 5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (MET) | 64 |
| 5.2.4 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS..... | 65 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 67 |
| 6.1 LIGAS A BASE DE $Fe_{65}Cr_{17}Mo_2C_{14}Si_2$ | 67 |
| 6.1.1 PROCESSAMENTO POR COQUILHA DE COBRE..... | 67 |
| 6.1.1.1 ACRÉSCIMO DE NIÓBIO A LIGA COM 8%AT. BORO | 75 |
| 6.1.2 MELT-SPINNING | 78 |
| 6.1.2.1 ACRÉSCIMO DE NIÓBIO A LIGA COM 8%AT. BORO | 82 |
| 6.1.3 CONFORMAÇÃO POR SPRAY | 84 |
| 6.1.4 LASER CLADDING | 90 |
| 6.1.5 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS | 96 |
| 6.2 FERRO FUNDIDO NODULAR $Fe_{75}Nb_6C_{10}Si_4$ | 100 |
| 6.2.1 COQUILHA DE COBRE | 101 |
| 6.2.2 MELT-SPINNING | 104 |
| 6.2.3 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS | 107 |
| 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 109 |

| | |
|---|-----|
| 7.1 FERRO FUNDIDO BRANCO: $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ | 109 |
| 7.2 FERRO FUNDIDO NODULAR: $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_6\text{C}_{10}\text{Si}_4$ | 110 |
| 8 CONCLUSÕES | 111 |
| 9 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 113 |
| 10 BIBLIOGRAFIA | 115 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS MOLES B_s (T), H_c [A/M], B_R/B_s , P_T [W/M ³] E $M_{MÁX}$ DA FITA NO ESTADO AMORFO E RECOZIDAS DA LIGA $Fe_{72}Si_{9,6}B_{14,4}Nb_4$ (%AT.) [33]. | 20 |
| TABELA 2 PROPRIEDADES DE ALGUMAS LIGAS VÍTREAS A BASE DE FERRO [2]. | 24 |
| TABELA 3 PRODUÇÃO MUNDIAL EM TONELADAS DAS MATÉRIAS PRIMAS EMPREGADAS NA INDÚSTRIA EM 2012 E 2013 [89], [90]. | 40 |
| TABELA 4 COMPARATIVO ENTRE OS MAIORES PRODUTORES DE FUNDIDOS EM 2012 [89]. | 41 |
| TABELA 5 COMPARATIVO ENTRE OS MAIORES PRODUTORES DE FUNDIDOS EM 2013 [90]. | 41 |
| TABELA 6 RANGE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%P.) DOS PRINCIPAIS GRUPOS DE FERRO FUNDIDOS [91]. | 41 |
| TABELA 7 PROPRIEDADES MECÂNICAS, FÍSICAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO FERRO FUNDIDO CINZENTO [6]. | 44 |
| TABELA 8 PROPRIEDADES DO FERRO FUNDIDO BRANCO [93]. | 47 |
| TABELA 9 PROPRIEDADES MECÂNICAS, FÍSICAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO FERRO FUNDIDO CINZENTO [6]. | 49 |
| TABELA 10 ESTIMATIVA DO CUSTO ANUAL PARA MANUTENÇÃO COM BASE NO PIB DE CADA PAÍS. | 53 |
| TABELA 11 COMPOSIÇÃO QUÍMICA PADRÃO DAS LIGAS SELECIONADAS. | 55 |
| TABELA 12 COMPOSIÇÃO DAS LIGAS ESTUDADAS. | 56 |
| TABELA 13 LIGAS PROCESSADAS POR FUNDIÇÃO EM COQUILHA DE COBRE. | 58 |
| TABELA 14 LIGAS PROCESSADAS POR <i>MELT-SPINNING</i> . | 59 |
| TABELA 15 PARÂMETROS UTILIZADOS DURANTE O PROCESSAMENTO POR <i>MELT-SPINNING</i> . | 60 |
| TABELA 16 PARÂMETROS UTILIZADOS DURANTE O PROCESSAMENTO POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY. | 62 |
| TABELA 17 TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO E INTERVALO SUPER-RESFRIADO DAS LIGAS AMORFAS À BASE DE FERRO COM COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMELHANTE À ESTUDADA. ADAPTADA DE | 79 |

| | |
|---|-----|
| TABELA 18 TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO E INTERVALO SUPER-RESFRIADO DAS LIGAS ESTUDADAS. | 79 |
| TABELA 19 TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO E INTERVALO SUPER-RESFRIADO DA LIGA (Fe ₆₅ Cr ₁₇ Mo ₂ C ₁₄ Si ₂) ₈₈ B ₈ Nb ₄ (%AT.) PROCESSADA POR MELT-SPINNING. | 83 |
| TABELA 20 PARÂMETROS, DE DENSIDADE DE POTÊNCIA E MICRODUREZA VICKERS USADOS E OBTIDOS PARA O PROCESSO DE LASER CLADDING PARA A LIGA (Fe ₆₅ Cr ₁₇ Mo ₂ C ₁₄ Si ₂) ₈₈ B ₈ Nb ₄ (%AT.)..... | 90 |
| TABELA 21 RESULTADOS OBTIDOS DO ENSAIO MECÂNICO POR MICRODUREZA VICKERS DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR COQUILHA DE COBRE..... | 97 |
| TABELA 22 VALORES OBTIDOS A PARTIR DE ENSAIO MECÂNICO POR MICRODUREZA VICKERS REALIZADO NO DEPÓSITO APÓS A CS DA LIGA (Fe ₆₅ Cr ₁₇ Mo ₂ C ₁₄ Si ₂) ₈₈ B ₈ Nb ₄ (%AT.). | 97 |
| TABELA 23 ENSAIO MECÂNICO POR MICRODUREZA VICKERS DAS ESPESSURAS DE 1,0 E 2,0 MM OBTIDAS VIA FUSÃO EM DISCOVERY® PLASMA DA LIGA (Fe ₆₅ Cr ₁₇ Mo ₂ C ₁₄ Si ₂) ₈₈ B ₈ Nb ₄ (%AT.)..... | 98 |
| TABELA 24 COMPARATIVO PERCENTUAL DA MICRODUREZA VICKERS ENTRE LIGAS E PROCESSOS..... | 99 |
| TABELA 25 TEMPERATURAS DE CRISTALIZAÇÃO DAS FITAS OBTIDAS ATRAVÉS DO PROCESSO MELT-SPINNING. | 106 |
| TABELA 26 RESULTADOS OBTIDOS DO ENSAIO MECÂNICO POR MICRODUREZA VICKERS DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR COQUILHA DE COBRE..... | 108 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 ESQUEMAS BIDIMENSIONAIS PARA A ESTRUTURA DO (A) DIÓXIDO DE SILÍCIO CRISTALINO E (B) DIÓXIDO DE SILÍCIO NÃO CRISTALINO [6]. | 7 |
| FIGURA 2 PRODUTOS DE LIGAS VÍTREAS A BASE DE PALÁDIO (Pd) E ZIRCÔNIO (Zr) NAS FORMAS MACIÇAS, BARRAS CILÍNDRICAS E TUBOS PRODUZIDOS POR FUNDIÇÃO EM MOLDE DE COBRE RESFRIADAS POR TÊMPERA EM ÁGUA [2], [12]. | 10 |
| FIGURA 3 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA ILUSTRAR OS DIFERENTES FATORES ENVOLVIDOS NA DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO Γ PARA EXPLICAR O GFA DE LIGAS [24] ADAPTADO. | 14 |
| FIGURA 4 RELAÇÃO ENTRE COERCIVIDADE (H_c) E A MAGNETO ESTRICÇÃO PARA A TAXA DE MAGNETIZAÇÃO (Λ_s/J_s) PARA LIGAS VÍTREAS À BASE DE FE (G1 A G9), JUNTAMENTE COM OS DADOS DAS LIGAS AMORFAS A BASE DE FE (F1 A F4) [12]. | 19 |
| FIGURA 5 A CORRELAÇÃO DA DUREZA (HV) E MÓDULO DE ELASTICIDADE (E) PARA OS MATERIAIS VÍTREOS A BASE DE Zr, Ti, Cu, Pd, Fe, ENTRE OUTROS [39]. | 21 |
| FIGURA 6 RELAÇÃO ENTRE A DUREZA VICKER E A TENSÃO MECÂNICA PARA OS MATERIAIS VÍTREOS A BASE DE Zr, Ti, Cu, Pd, Fe, ENTRE OUTROS [39]. | 21 |
| FIGURA 7 DUREZA VICKERS E MÓDULO DE ELASTICIDADE (MÓDULO DE YOUNG) PARA ALGUNS BMGS TÍPICAS. OS DADOS PARA LIGAS CRISTALINAS SÃO TAMBÉM APRESENTADOS PARA COMPARAÇÃO [2]. | 22 |
| FIGURA 8 DEPENDÊNCIA DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE PARA A LIGA $Fe_{74,5}Cu_1Si_{13,5}B_9Al_2$ EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL (V_s) DURANTE O PROCESSO <i>MELT-SPINNING</i> [40]. | 23 |
| FIGURA 9 LIGA AMORFA A BASE DE FERRO. COMPOSIÇÃO: 76-80 %AT. FE, 20-24 %AT. SI + B, ESPESSURA: 30 ± 5 MM, LARGURA: 5 A 50 MM, PRODUZIDA E COMERCIALIZADA PELA NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS INC. [59]. | 29 |
| FIGURA 10 NÚCLEO A BASE DE FERRO CONSTRUÍDO A PARTIR DE FITA AMORFA PARA TRANSFORMADORES. PRODUZIDO PELA HITACHI METAL, METGLAS® [60]. | 29 |
| FIGURA 11 COMPONENTE VERSÁTIL PRODUZIDO PELA LIQUIDMETAL CUJA COMPOSIÇÃO: Zr52,5-Ti5-Cu17,9-Ni14,6-Al10. (%AT.) [61]. | 30 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 12 COMPONENTE APLICADO NO PROCEDIMENTO DE SUTURA NA ÁREA MÉDICA, PRODUZIDO PELA LIQUIDMETAL CUJA COMPOSIÇÃO: $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (%AT.) [61]. | 30 |
| FIGURA 13 COMPONENTE UTILIZADO COMO SUPRESSOR DE RÚIDO EM CIRCUITO ELETRÔNICO PRODUZIDO PELA HITACHI METALS [60]. | 31 |
| FIGURA 14 COMPONENTE UTILIZADO COMO SUPRESSOR DE RÚIDO EM CIRCUITO ELETRÔNICO PRODUZIDO PELA TOSHIBA, AMOBEADS® [62]. | 31 |
| FIGURA 15 PÓS-ATOMIZADOS PRODUZIDOS PELA EMPRESA NANOSTEEL PARA O PROCESSO <i>HIGH VELOCITY OXY-FUEL</i> (HVOF). APRESENTA UMA GAMA COMPOSICIONAL AMPLA, A BASE DE FERRO COM ADIÇÃO DE CROMO, MOLIBDÊNIO, TUNGSTÊNIO, BORO, ENTRE OUTROS ELEMENTOS [63]. | 31 |
| FIGURA 16 PÓS-ATOMIZADOS (AMPERSINT®) PRODUZIDOS PELA EMPRESA H.C. STARCK PARA O PROCESSO <i>HIGH VELOCITY OXY-FUEL</i> (HVOF) E <i>HIGH VELOCITY AIR-FUEL</i> (HVOF). APRESENTA UMA GAMA COMPOSICIONAL AMPLA, A BASE DE CARBETOS, ÓXIDOS, METAIS PUROS, ENTRE OUTROS [64]. | 32 |
| FIGURA 17 TUBOS À BASE DE AL REVESTIDOS COM VIDROS METÁLICOS A BASE DE FERRO E POLIDOS POSTERIORMENTE [65]. | 32 |
| FIGURA 18 ARRANJO GENERALIZADO DO PROCESSO DE CONFORMAÇÃO POR SPRAY [33], [68]. | 33 |
| FIGURA 19 RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA DAS GOTAS COM A DISTÂNCIA DE VOO DAS PARTÍCULAS COM DIFERENTES DIÂMETROS [79]. | 35 |
| FIGURA 20 FRAÇÃO VOLUMÉTRICA EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DAS GOTAS (ϕ) PARA DIFERENTES VALORES DE RAZÃO GÁS-METAL G/M ADOTADOS [56]. | 36 |
| FIGURA 21 DIAGRAMA FERRO-CARBONO COM A GRAFITA EM LUGAR DA CEMENTITA COMO UMA FASE ESTÁVEL, ADAPTADO DE [6]. | 39 |
| FIGURA 22 FOTOMICROGRAFIA ÓTICA DO FERRO FUNDIDO CINZENTO: OS FLOCOS ESCUROS DE GRAFITA ESTÃO ENVOLVIDOS POR UMA MATRIZ FERRÍTICA A. AMPLIAÇÃO DE 500x [6]. | 43 |
| FIGURA 23 BLOCO DE MOTOR, CABEÇOTE, DISCO E TAMBOR DE FREIO SÃO APLICAÇÕES TÍPICAS DO FERRO FUNDIDO CINZENTO [94]. | 45 |
| FIGURA 24 POLIAS EM FERRO FUNDIDO [95]. | 45 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 25 FOTOMICROGRAFIA ÓPTICA DO FERRO FUNDIDO BRANCO: AS REGIÕES CLARAS DE CEMENTITA ESTÃO ENVOLVIDAS POR PERLITA, A QUAL POSSUI A ESTRUTURA EM LAMELAS DE FERRITA-CEMENTITA. AMPLIAÇÃO DE 400X [6]. | 46 |
| FIGURA 26 MATERIAL RODANTE DE TREM [96]. | 47 |
| FIGURA 27 EQUIPAMENTO DE MOAGEM DE MATERIAIS POR ESFERAS METÁLICAS EM MOINHO ROTATIVO [97]. | 48 |
| FIGURA 28 FOTOMICROGRAFIA ÓPTICA DO FERRO FUNDIDO NODULAR (DÚCTIL): APRESENTA NÓDULOS ESCUROS DE GRAFITA ENVOLVIDOS POR UMA MATRIZ DE FERRITA A. AMPLIAÇÃO DE 200X [6]. | 48 |
| FIGURA 29 VIRABREQUIM EM FERRO FUNDIDO DÚCTIL. | 50 |
| FIGURA 30 MANGA DE PONTA DE EIXO, SUPORTE DE FREIO, PLACA DE APOIO FERROVIÁRIO E CUBO DE RODA SÃO APLICAÇÕES TÍPICAS DO FERRO FUNDIDO NODULAR [94]. | 50 |
| FIGURA 31 FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA ADOTADA. | 57 |
| FIGURA 32 O MOLDE DE COQUILHA PARA PRODUÇÃO DE CHAPAS ESCALONADAS COM ESPESSURAS DE 1,0 E 2,0 MM. | 59 |
| FIGURA 33 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CONFORMAÇÃO POR SPRAY [79]. | 61 |
| FIGURA 34 EQUIPAMENTO DE CONFORMAÇÃO POR SPRAY PARA ATOMIZAÇÃO DE PÓS [53]. | 61 |
| FIGURA 35 DRX DAS ESPESSURAS DE 1,0 MM DAS LIGAS OBTIDAS DO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 68 |
| FIGURA 36 DRX DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$ (%AT.) SOLIDIFICADA RAPIDAMENTE ATRAVÉS DO EQUIPAMENTO DISCOVERY® PLASMA, SENDO A CURVA SUPERIOR REFERENTE À ESPESSURA DE 1,0 MM. | 69 |
| FIGURA 37 IMAGENS DE MEV-BSE DO FERRO FUNDIDO SEM ADIÇÃO DE BORO SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE EM FORNO DISCOVERY® PLASMA, SENDO ESPESSURA DA CHAPA DE 2,0 MM. | 70 |
| FIGURA 38 IMAGENS DE MEV-BSE DO FERRO FUNDIDO SEM ADIÇÃO DE BORO SOLIDIFICADO RAPIDAMENTE EM FORNO DISCOVERY PLASMA, SENDO ESPESSURA DO LINGOTE DE 1,0 MM. | 71 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 39 IMAGENS OBTIDAS NO MEV DA ESPESSURA DE 1,0 MM DA LIGA DE $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ COM 5%AT. DE BORO PROCESSADA NO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 72 |
| FIGURA 40 IMAGENS OBTIDAS NO MEV DA ESPESSURA DE 2,0 MM DA LIGA DE $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ COM 5%AT. DE BORO PROCESSADA NO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 72 |
| FIGURA 41 IMAGENS OBTIDAS NO MEV DA ESPESSURA DE 1,0 MM DA LIGA DE $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ COM 8%AT. DE BORO PROCESSADA NO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 73 |
| FIGURA 42 IMAGENS OBTIDAS NO MEV DA ESPESSURA DE 2,0 MM DA LIGA DE $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ COM 8%AT. DE BORO PROCESSADA NO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 73 |
| FIGURA 43 IMAGENS OBTIDAS NO MEV DA ESPESSURA DE 1,0 MM DA LIGA DE $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ COM 12%AT. DE BORO PROCESSADA NO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 74 |
| FIGURA 44 IMAGENS OBTIDAS NO MEV DA ESPESSURA DE 2,0 MM DA LIGA $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$ COM 12%AT. DE BORO PROCESSADA NO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 75 |
| FIGURA 45 DRX DA ESPESSURA DE 1,0 MM OBTIDA POR FUSÃO EM COQUILHA DE COBRE NO FORNO DISCOVERY® PLASMA DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ %AT. | 76 |
| FIGURA 46 IMAGENS OBTIDAS NO MEV EM SINAL BSE DAS AMOSTRAS ESPESSURAS DE 1,0 MM DAS AMOSTRAS EM FORMATO DE CHAPAS DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ PROCESSADA NO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 77 |
| FIGURA 47 IMAGENS OBTIDAS NO MEV EM SINAL BSE DAS ESPESSURAS DE 2,0 MM DAS AMOSTRAS EM FORMATO DE CHAPAS DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ PROCESSADA NO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 77 |
| FIGURA 48 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) DAS FITAS OBTIDAS PELO PROCESSO DE <i>MELT-SPINNING</i> | 80 |
| FIGURA 49 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DAS FITAS OBTIDAS POR <i>MELT-SPINNING</i> EM FORNO POR INDUÇÃO, SENDO: A) $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{95}\text{B}_5$, | |

| | |
|---|----|
| B) $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$, C) $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_{12}$ E D) $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ %AT. | 81 |
| FIGURA 50 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS FITAS OBTIDAS POR FUSÃO EM <i>MELT-SPINNING</i> DAS AMOSTRAS DE FERRO FUNDIDO COM ADIÇÃO DE BORO EM 12%, 8% E 5%AT. ... | 82 |
| FIGURA 51 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) DAS FITAS OBTIDAS POR <i>MELT-SPINNING</i> DA AMOSTRA DE $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.). | 83 |
| FIGURA 52 DSC DA FITA OBTIDA VIA <i>MELT-SPINNING</i> DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.). | 83 |
| FIGURA 53 DRX REALIZADO DO DEPÓSITO E DAS QUATRO (04) FAIXAS GRANULOMÉTRICAS DO PÓ <i>OVERSPRAY</i> FORMADOS APÓS A CS. | 85 |
| FIGURA 54 DSC REALIZADA NA EXTREMIDADE SUPERFICIAL DO DEPÓSITO E NO PÓ <i>OVERSPRAY</i> CUJA FAIXA É: 20,0 - 45,0 μM | 85 |
| FIGURA 55 MEV REALIZADA NO CENTRO DA SUPERFÍCIE DO DEPÓSITO FORMADO APÓS A CS DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.). | 86 |
| FIGURA 56 MEV REALIZADA NA EXTREMIDADE SUPERFICIAL DO DEPÓSITO FORMADO APÓS A CS DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.). | 87 |
| FIGURA 57 MEV REALIZADO NO PÓ <i>OVERSPRAY</i> COM GRANULOMETRIA MAIOR QUE 180 μM , SEÇÃO TRANSVERSAL E A MORFOLOGIA SUPERFICIAL DO PÓ DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.). | 88 |
| FIGURA 58 MEV REALIZADO NO PÓ <i>OVERSPRAY</i> COM GRANULOMETRIA ENTRE 106-180 μM , SEÇÃO TRANSVERSAL E A MORFOLOGIA SUPERFICIAL DO PÓ DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.). | 88 |
| FIGURA 59 MEV REALIZADO NO PÓ <i>OVERSPRAY</i> COM GRANULOMETRIA ENTRE 45-106 μM , SEÇÃO TRANSVERSAL E A MORFOLOGIA SUPERFICIAL DO PÓ DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.). | 89 |
| FIGURA 60 MEV REALIZADO NO PÓ <i>OVERSPRAY</i> COM GRANULOMETRIA ENTRE 20-45 μM , SEÇÃO TRANSVERSAL E A MORFOLOGIA SUPERFICIAL DO PÓ DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.). | 89 |
| FIGURA 61 IMAGEM DIGITAL DE AMOSTRAS DE RECOBRIMENTOS A LASER DE PÓS-ATOMIZADOS LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ PRODUZIDOS ATRAVÉS DE LASER CLADDING SOBRE SUBSTRATO DE AÇO CARBONO. | 91 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 62 DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (DRX) DE TRILHAS SOBREPOSTAS DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.) CUJA POTÊNCIA = 200 W E VELOCIDADE = 25 MM/S..... | 92 |
| FIGURA 63 IMAGENS DE MEV EM SINAL BSE NA TRILHA 1 (POTÊNCIA = 200 W E VELOCIDADE = 25 MM/S) DO RECOBRIMENTO PRODUZIDO POR LASER CLADDING MOSTRANDO (A) PERFIL GERAL DA TRILHA NO SUBSTRATO E GRAU DE DILUIÇÃO NA INTERFACE, (B) MICROESTRUTURA DA DILUIÇÃO COM FASES INTERMETÁLICAS FeNbB (CLARAS) DISPERSAS NA MATRIZ..... | 93 |
| FIGURA 64 IMAGENS DE MEV EM SINAL BSE NA TRILHA 2 (POTÊNCIA = 400 W E VELOCIDADE = 20 MM/S) DO RECOBRIMENTO PRODUZIDO POR LASER CLADDING MOSTRANDO (A) PERFIL GERAL DA TRILHA NO SUBSTRATO E GRAU DE DILUIÇÃO NA INTERFACE, (B) MICROESTRUTURA DA DILUIÇÃO COM FASES INTERMETÁLICAS FeNbB (CLARAS) DISPERSAS NA MATRIZ..... | 93 |
| FIGURA 65 IMAGENS DE MEV EM SINAL BSE NA TRILHA 3 (POTÊNCIA = 400 W E VELOCIDADE = 25 MM/S) DO RECOBRIMENTO PRODUZIDO POR LASER CLADDING MOSTRANDO (A) PERFIL GERAL DA TRILHA NO SUBSTRATO E GRAU DE DILUIÇÃO NA INTERFACE, (B) MICROESTRUTURA DA DILUIÇÃO COM FASES INTERMETÁLICAS FeNbB (CLARAS) DISPERSAS NA MATRIZ..... | 94 |
| FIGURA 66 IMAGENS DE MEV EM SINAL BSE NA TRILHA 4 (POTÊNCIA = 600 W E VELOCIDADE = 25 MM/S) DO RECOBRIMENTO MOSTRANDO (A) PERFIL GERAL DA TRILHA NO SUBSTRATO SEM DILUIÇÃO NA INTERFACE, (B) MICROESTRUTURA DA TRILHA COM FASES INTERMETÁLICAS FeNbB (CLARAS) DISPERSAS NA MATRIZ..... | 94 |
| FIGURA 67 IMAGENS DE MEV EM SINAL BSE NA TRILHA 5 (POTÊNCIA = 200 W E VELOCIDADE = 6,7 MM/S) DO RECOBRIMENTO MOSTRANDO (A) PERFIL GERAL DA TRILHA NO SUBSTRATO SEM DILUIÇÃO NA INTERFACE, (B) MICROESTRUTURA DA TRILHA COM FASES INTERMETÁLICAS FeNbB (CLARAS) DISPERSAS NA MATRIZ..... | 95 |
| FIGURA 68 VARIAÇÃO DE MICRODUREZA VICKERS EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA (MM/S) E POTÊNCIA (W) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS TRILHAS INDIVIDUAIS OBTIDOS A PARTIR DA LIGA $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%AT.)..... | 96 |
| FIGURA 69 MICROGRAFIA DO FERRO FUNDIDO NODULAR (A) SEM ATAQUE QUÍMICO E (B) COM ATAQUE QUÍMICO COM NITAL (3,0%). IMAGEM OBTIDA POR MICROSCÓPIO ÓPTICO – AUMENTO: 100X. | 100 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 70 DIFRATOGRAMAS DAS CHAPAS DE 1,0 MM DAS LIGAS OBTIDAS DO FORNO DISCOVERY® PLASMA. | 101 |
| FIGURA 71 IMAGEM OBTIDA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO LINGOTE DE 1,0 MM DE ESPESSURA DA LIGA (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₉ Nb ₆ B ₅ (%AT.) | 102 |
| FIGURA 72 IMAGEM OBTIDA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO LINGOTE DE 1,0 MM DE ESPESSURA DA LIGA (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₆ Nb ₆ B ₈ (%AT.) | 103 |
| FIGURA 73 IMAGEM OBTIDA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO LINGOTE DE 1,0 MM DE ESPESSURA DA LIGA (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₂ Nb ₆ B ₁₂ (%AT.) | 103 |
| FIGURA 74 ANÁLISE POR EDS DA MATRIZ DA LIGA (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₂ Nb ₆ B ₁₂ (%AT.) .. | 104 |
| FIGURA 75 TERMOGRAMAS DAS FITAS OBTIDAS PELO PROCESSO <i>MELT-SPINNING</i> PARA COMPOSIÇÕES (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₂ Nb ₆ B ₁₂ E (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₉ Nb ₆ B ₅ (%AT.) | 105 |
| FIGURA 76 DIFRATOGRAMAS DAS FITAS OBTIDAS PELO PROCESSO <i>MELT-SPINNING</i> PARA COMPOSIÇÕES (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₉ Nb ₆ B ₅ (%AT.) | 106 |
| FIGURA 77 DIFRATOGRAMAS DAS FITAS OBTIDAS PELO PROCESSO <i>MELT-SPINNING</i> PARA COMPOSIÇÕES (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₂ Nb ₆ B ₁₂ (%AT.) | 107 |

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A – Ampere (C/s)

ADF – campo escuro anelar

AIF – Aço Inoxidável Ferrítico

AISI – *American Iron and Steel Institute* (Sistema americano para a classificação dos aços)

BF – detector de campo claro

BMG – *Bulk Metallic Glasses* (Liga vítrea de grande volume)

BSE – *Back-Scattered Electrons* (Elétrons Retro-Espalhados)

B_r – Indução Remanescente (T)

B_r/B_s – Remanência

B_s – Indução Magnética (T)

Btu – Unidade Térmica Britânica

CFC – Rede Cúbica de Face Centrada

C_i – Concentração de qualquer soluto na rede

CS – Conformação por Spray

C_{min}^B – Concentração mínima do soluto B

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais

DRX – Difração de Raios-X

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura)

E – Módulo de Young, (GPa)

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Raios-X

F – Fahrenheit

FoFo – Ferro Fundido

ft – pés

G – Módulo de cisalhamento (Módulo de rigidez)

G – Fluxo Mássico de Gás (kg/min)

GFA – *Glass Forming Ability* (Habilidade ou Facilidade de Amorfização)

GPa – Giga Pascal (10^9 Pa)

HAADF – ADF de alto ângulo

HB – Dureza Brinell

H_c – Campo Coercivo (A/m)

HCl – Ácido Clorídrico

HRTEM – Microscopia Eletrônica e Transmissão Convencional e em Alta Resolução

HSS – *High Speed Steels* (Aço Rápido)

Hv – Dureza Vickers (Hv)

HVAF – *High Velocity Air-Fuel* (Alta Velocidade de Ar Combustível)

HVOF – *High Velocity Oxygen Fuel* (Alta Velocidade de Óxicombustível)

lb_{m.} – Libras massa

J – Joule (N.m)

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

J_s – Densidade de saturação do fluxo magnético

K – Kelvin

K – Anisotropia Magnetocristalina do Grão

K – Resistência à compressão

k – kilo

K_c – Tenacidade a fratura

kgf – quilograma força

ksi – mil libra força por polegada quadrada

m – metro

mbar – milibar

mm – míli (ex: mm = 10⁻³ m)

m² – metro quadrado

M – Fluxo Mássico de Metal (kg/min)

MET – Microscopia Eletrônica e Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MPa – Mega Pascal (10⁶ Pa)

MS – *Melt Spinning* (Fundição em Fluxo Planar)

NACE – *National Association of Corrosion Engineers* (Associação Nacional de Engenharia de Corrosão)

Pa – Pascal (N/m²)

PD – Densidade de Potência

PIB – Produto Interno Bruto

PM – *Powder Metallurgy* (Metalurgia do pó)

PMM – Propriedades Magnéticas Moles

psi – libra força por polegada quadrada (1000 psi = 1ksi)

P_t – Perdas Magnéticas Totais (W/kg)

RPM – Rotação Por Minuto

RSP – *Rapid Solidification Processing* (Processamento Rápido de Solidificação)

s – segundo

SE – Elétrons Secundários

SDM – Aço superduplex modificado com adição de Carbono e Boro

STEM – Microscopia Eletrônica e Transmissão por Varredura

r_i – raio atômico

R_c – Taxa de Resfriamento Mínimo Requerido para a Amorfização Completa do Metal ou Liga (K/s)

T – Tesla (W/m^2)

TFA – Tendência de Formação de Estrutura Amorfa

T_g – Temperatura de Transição Vítrea ($^{\circ}C$ ou K)

T_l – Temperatura Líquidus ($^{\circ}C$ ou K)

T_{rg} – Temperatura de Transição Vítrea Reduzida

T_x – Temperatura de Início da Cristalização ($^{\circ}C$ ou K)

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

ν – Coeficiente de Poisson

V_m – Volume molar

V_s – Velocidade da superfície

W – Watt (J/s)

Å – Angstrom (10^{-10} m) \approx – Aproximadamente**°C** – Graus Celsius**%** – Porcentagem**%at.** – Porcentagem Atômica**%p** – Porcentagem em Peso \propto – Proporcional α – alfa β – beta δ – delta Δ – delta θ – teta γ – gamma γ_m – gamma m Φ – phi

° – Graus

 Δ_e – Diferença média de eletronegatividade Δh – Entalpia da mistura**Al** – Alumínio**Au** – Ouro**B** – Boro**C** – Carbono**Co** – Cobalto**Cr** – Cromo**Cu** – Cobre**Er** – Érbio**Fe** – Ferro**Ga** – Gálio**Mn** – Manganês**=** – Igual**<** – Menor**>** – Maior \pm – Mais ou menos \emptyset – Diâmetro \emptyset_{int} – Diâmetro interno ΔT_x – Intervalo de Líquido Super-Resfriado μ – micron (ex: $\mu m = 10^{-6}$ m) $\mu_{m\acute{a}x}$ – Permeabilidade Máxima ϵ_{pl} – Deformação plástica σ_f – Tensão de fratura σ_y – Tensão de escoamento ρ – Resistividade elétrica ($\Omega.m$) Ω – Resistência elétrica (Ohm) λ_0 – Instabilidade topológica λ_s – Magnetoestricção de Saturação**Mo** – Molibdênio**Nb** – Nióbio**N₂** – Gás Nitrogênio**P** – Fósforo**Pd** – Paládio**Si** – Silício**Ta** – Tântalo**Ti** – Titânio**Zr** – Zircônio

1 INTRODUÇÃO

Na indústria petroquímica as tubulações utilizadas como condutores (*pipe*) de fluidos ou elementos estruturais (*tube*) são compostos majoritariamente por ligas ferrosas, sendo estas submetidas às condições severas por existirem gases carbônicos, enxofres, ácidos sulfídricos, íons de cloro, areias, sendo sujeitas à alta temperatura e pressão no ambiente cujas tubulações estão instaladas corroborando para a elevada corrosão e desgastes superficiais. Tais processos ocasionam redução de espessura no material ao longo do tempo, afetando a resistência e contribuindo para a redução da segurança e aumento do custo de manutenção dos elementos corroídos. Um estudo realizado em 2002 nos Estados Unidos revela que o custo direto anual decorrente dos processos corrosivos corresponde aproximadamente a 3,1% do Produto Interno Bruto (PIB) americano [1].

Para resistir a essas solicitações uma alternativa é o revestimento interno das tubulações, reduzindo, assim, o atrito e conferindo, ao sistema, maiores resistências à corrosão e ao desgaste. Entre os revestimentos empregados, com essa função, destacam-se as tintas, esmaltes vítreos, películas protetoras e os revestimentos metálicos.

A procura por materiais novos e avançados tem sido a fundamental preocupação de cientistas de materiais durante os últimos anos. Investigações recentes têm-se concentrado na melhoria das propriedades e desempenho dos materiais e/ou sintetizar e desenvolver materiais completamente novos. Melhorias significativas foram alcançadas nas propriedades mecânicas, químicas e físicas dos materiais pela adição de elementos de liga, modificação microestrutural e por submeter os materiais a métodos de processamento térmicos, mecânicos ou termomecânico [2].

Desde a descoberta das ligas metálicas amorfas na década de 60 [3], as composições à base de Fe têm sido estudadas extensivamente em centenas de combinações em sistemas binários, ternários, quaternários e multicomponentes [4], sendo os mais recentes estudos dos vidros metálicos

objetiva-se a produção de dimensões cada vez maiores da estrutura amorfa, o que visa sobrepujar a dificuldade na obtenção de grandes volumes amorfos.

Desde a primeira síntese de uma liga vítrea de grande volume (bulk metallic glasses – BMG) à base de Fe em um sistema de Fe-Al-Ga-P-C-B, em 1995, tem havido uma atividade intensa de pesquisa sobre a síntese e caracterização dos BMGs ferrosos, estes BMGs exibem características únicas que não foram obtidos em ligas cristalinas convencionais à base de Fe. Esta singularidade levou as utilizações práticas destas ligas vítreas de grande volume (bulks) como magnetos moles e materiais estruturais [2].

Os materiais amorfos a base de Ferro são aplicados como magnetos moles apresentam indução magnética (B_s) da ordem de 1 Tesla e permeabilidade magnética (μ) da ordem de 10^5 (Finemet®) [2]. Além das propriedades elevadas de resistência à corrosão e desgaste, essas ligas configuram-se como sistemas que podem ser de baixo custo, viabilizando a sua aplicação tecnológica, outra vantagem é, quando comparado com recobrimentos poliméricos, a possibilidade de utilização em maiores temperaturas, sendo a temperatura de cristalização o parâmetro limitante.

O processamento de ligas ferrosas por Conformação por Spray (CS) tem sido bastante estudado graças aos resultados promissores que têm sido apresentados em termos de refinamento microestrutural. As altas taxas de resfriamento envolvidas no processo ($10^3 - 10^5$ K/s) têm viabilizado a formação de fases amorfas nos produtos da conformação por spray [5].

Dentro deste contexto, este trabalho visa caracterizar as composições de ferro fundido: $Fe_{65}Cr_{17}Mo_2C_{14}Si_2$ e $Fe_{75}Nb_6C_{10}Si_4$ (%at.) com adições de 5%, 8% e 12%at. Boro, selecionar a melhor composição, dentre elas, através de fundição em coquilha de cobre e fitas *melt-spinning*, então adicionar 4%at. de Nióbio e processá-la através de conformação por spray e laser *cladding*.

2 OBJETIVO

Avaliar a influencia da adiç3o de Boro na solidificaç3o r3pida de ferros fundidos: branco alto Cromo $Fe_{65}Cr_{17}Mo_2C_{14}Si_2$ e nodular $Fe_{75}C_{10}Si_4$ (%at.) com adiç3es de 5%, 8% e 12%at. Boro (\approx 1,2% 2,0% e 3,0% peso, respectivamente).

Selecionar a melhor composiç3o, com estrutura nanocristalina e maiores valores de dureza, atrav3s de fundiç3o em coquilha de cobre e fitas *melt-spinning*, com e sem adiç3o de Ni3bio (4%at.), para o processamento atrav3s de conformaç3o por spray e laser *cladding* sobre aço C 1020 com p3 *overspray* e realizar a caracterizaç3o microestrutural e microdureza Vickers para os produtos.

3 JUSTIFICATIVAS E CONTEXTO DO TRABALHO

Elaborar novas ligas metálicas a base de ferro a partir de materiais de baixo custo (ferros fundidos) com adições de elementos de liga (B e Nb) tendo em vista melhorias de propriedades e novas aplicações.

O projeto de mestrado propõe o estudo de recobrimentos metálicos amorfos à base de ferro, tendo como base a produção de chapas em coquilha de cobre, fitas por *melt-spinning*, processo de conformação por spray e laser cladding. O texto que se segue procurou discutir este trabalho através de quatro tópicos principais envolvidos na proposta: ligas amorfas, processo de conformação por spray, ferro fundido e corrosão.

O primeiro tópico trata de conceitos fundamentais na compreensão das ligas amorfas, tais como sua origem, habilidade demonstrada por certas ligas em obter fases amorfas, bem como critérios associados a parâmetros termodinâmicos e cinéticos na avaliação da formação destas fases. Posteriormente, são analisadas as propriedades magnéticas, durezas, resistência ao desgaste e mecânicas de ligas amorfas. Finalmente, fazem-se considerações sobre aços e ferros fundidos amorfizáveis com adição do elemento boro.

O segundo assunto propõe um estudo do processo de conformação por spray, especificamente para as ligas à base de ferro já produzidas e pesquisadas. A essência deste trabalho de mestrado consiste em utilizar este processo na produção de depósitos que detenham a estrutura amorfa.

O terceiro tópico aborda as principais características do ferro fundido cinzento, branco e nodular. O quarto aborda conceitos fundamentais na compreensão sobre corrosão e o custo deste fenômeno para um país.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 LIGAS AMORFAS

Ligas amorfas são considerados materiais sólidos não-cristalinos por não apresentarem arranjos atômicos regulares de longo alcance. Pode-se ser chamados de amorfo (sem forma), ou de líquidos super-resfriados, visto que suas estruturas lembram as de um líquido [6].

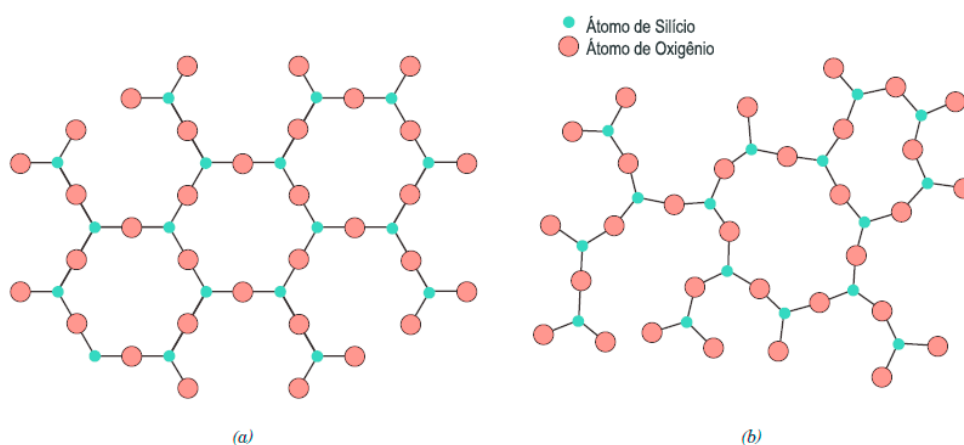


Figura 1 Esquemas bidimensionais para a estrutura do (a) dióxido de Silício cristalino e (b) dióxido de Silício não cristalino [6].

Ligas amorfas não contêm as características microestruturais que são observadas em materiais cristalinos, tais como defeitos interfaciais (contornos de grãos, fase, Macla, falhas de empilhamento e superfície externa) e discordâncias (aresta, espiral e mista) [7].

Um vidro corresponde a um sólido cuja configuração atômica do líquido é mantida após sua solidificação, ou seja, são sólidos desprovidos de um arranjo atômico regular e sistemático de longo alcance [2], [8].

Nos vidros, incluindo a liga vítrea de grande volume (*bulk metallic glasses* – BMG), falta essa ordem de longo alcance podendo ser definidos como material amorfo.

Para Inoue, os termos não cristalino, amorfo ou vítreo se referem aos arranjos atômicos não periódicos em materiais sólidos, e, portanto, estes

termos têm sido usados como sinônimos na literatura ocasionando alguma confusão. Pois, alguns pesquisadores têm preferência pelo termo "amorfo", enquanto outros têm utilizado "vítreos", e alguns outros utilizam "não cristalinos". Assim, diferenciam-se os termos como: um sólido não cristalino formado pelo resfriamento contínuo a partir do estado líquido é conhecido como vidro (*glass*). Por outro lado, um material não cristalino, obtido por qualquer outro processo, por exemplo, deposição por vapor (*vapor deposition*) ou de métodos de transformação no estado sólido, tais como liga mecânica (*mechanical alloy*), mas não diretamente a partir do estado líquido, é definida como um material amorfo (*amorphous*) [2].

A partir de 1990 vários materiais avançados foram desenvolvidos para atender às exigências cada vez maiores e as demandas da indústria. Os novos e avançados materiais foram produzidos apresentando uma maior resistência, dureza, rigidez, alta resistência à corrosão, baixa densidade e para utilização a elevadas temperaturas. Para atender a demanda industrial desenvolveram-se os vidros metálicos em forma de fita fina e vidros metálicos de grandes volumes (*bulks*). Os vidros metálicos são uma classe de materiais que apresentam interessante combinação de propriedades e têm encontrado aplicações em diversos ramos industriais [2].

De acordo com Afonso et al. [9], o desenvolvimento e a utilização de metal amorfo já é uma realidade. O grande desafio no uso desses materiais amorfos encontra-se no desenvolvimento de processos e de composições que permitam a produção de peças de grande volume, mantendo, no entanto, a estrutura amorfa que lhes confere propriedades inovadoras.

Quando a solidificação se processa em condições de não equilíbrio, por meio da imposição de elevadas taxas de resfriamento, a nucleação e o crescimento de fases cristalinas são restringidos. Assim, com a diminuição da temperatura, o líquido pode ser super-resfriado, até que ocorra uma transformação termodinâmica de segunda ordem, caracterizada pela temperatura de transição vítrea (T_g) [2].

A transição de um sólido vítreo para líquido é gradual, não existe uma temperatura fixa, a sua viscosidade vai diminuindo até atingir a de um líquido.

Por essa razão, não se fala em temperatura de fusão e sim em temperatura de transição vítrea (T_g) como sendo a temperatura a partir da qual o material já começa a fluir, contudo a viscosidade ainda é alta, $\approx 10^{13}$ Pa.s (10^{14} Poise) [2].

Termodinamicamente todos os sólidos tendem a uma estrutura cristalina, se um metal encontra-se no estado amorfo, esse não está em sua forma mais estável. Entretanto, em temperatura ambiente o material não possui energia cinética para se cristalizar (levaria um tempo tendendo ao infinito). Assim, o metal vítreo encontra-se na condição metaestável o que significa que ele está no estado estacionário, permanecendo neste estado, mesmo não sendo a sua forma mais estável, até que um esforço suficientemente grande o desloque desta situação conduzindo a outro estado mais estável.

A ocorrência desse tipo de estrutura em materiais metálicos foi, inicialmente, reportada, em 1960, por Klement *et al.* [3], que empregando elevadas taxas de resfriamento, tipicamente 10^6 K/s, suprimiram os processos de nucleação e crescimento de cristais na liga $Au_{75}Si_{25}$ (%at.).

Desde então, diversas novas composições têm sido testadas quanto à sua facilidade em formar fases amorfas. Porém, um dos grandes problemas enfrentados na ampliação do uso desses materiais consiste no desenvolvimento de processos e composições que permitam a produção de peças de grande volume capazes de garantir a estabilidade da estrutura amorfa, responsável pela melhora das propriedades do material [10].

Desenvolvimentos intensos na produção de novos materiais desde 1990 resultaram na síntese de vidros metálicos com grande espessura ou diâmetro, conhecidos como BMGs, nos quais foram produzidas ligas vítreas com diâmetros de até 72,0 mm, aproximadamente, com grande variedade de formas, tal como um lingote maciço 75,0 mm de diâmetro e 80,0 mm de altura, varetas cilíndricas com $\varnothing = 25$ mm e 300 mm de comprimento e tubos longos com $\varnothing_{int} = 10$ mm, 2 mm de espessura e 1,5 a 2,0 m de comprimento, como mostrado na Figura 2 [2], [11]–[13].

Nos metais amorfos comumente se define T_x como a temperatura de cristalização, pois a essa temperatura ocorre espontaneamente a cristalização

do metal, a T_x é função da taxa de aquecimento, podendo ser melhor observada em maiores taxas de aquecimento.

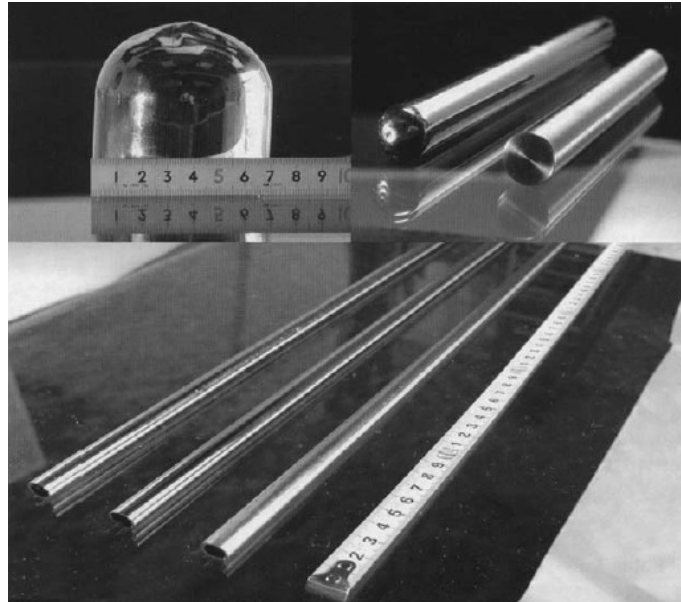


Figura 2 Produtos de ligas vítreas a base de Paládio (Pd) e Zircônio (Zr) nas formas maciças, barras cilíndricas e tubos produzidos por fundição em molde de cobre resfriadas por têmpera em água [2], [12].

4.1.1 TENDÊNCIA NA FORMAÇÃO DE FASES AMORFAS

Para produzir vidros metálicos em grandes quantidades é essencial que compreendamos as razões básicas sobre a facilidade da formação da estrutura vítrea.

A capacidade de uma liga metálica cristalina em se transformar no estado vítreo é definido como o GFA (*glass-forming ability*) ou TFA (tendência de formação de estrutura amorfa), entre as décadas de 70 e 80, houve razoável sucesso na previsão das composições em sistemas de liga em fita vítrea delgada sintetizada por métodos RSP (*rapid solidification processing*) [2], [7].

O GFA ou TFA da liga é determinado por parâmetros estruturais e cinéticos. Os critérios estruturais estão relacionados com a disposição geométrica dos átomos, interação atômica e os efeitos do tamanho dos átomos

para prever a formação vítrea do material. Por outro lado, o critério cinético considera a velocidade de resfriamento em relação à cinética de cristalização. Embora ambos os fatores estruturais (termodinâmicos) e cinéticos sejam importantes, pode-se inferir que o GFA é principalmente determinado pelos parâmetros termodinâmicos. Os parâmetros estruturais, tais como o tamanho atômico e interações químicas entre os átomos são importantes, uma vez que estes critérios são satisfeitos, então a efetiva formação da BMGs é determinada pelos parâmetros cinéticos [2], [7], [10], [14], [15].

O critério mais difundido é a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}), inclusive na área de vidros não metálicos, proposto por Turnbull em 1969 baseando-se na cinética de nucleação de cristais e na viscosidade dos fundidos. A temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) é definida como a razão da temperatura de transição vítrea (T_g) pela temperatura de *liquidus* da liga (T_l). Assim, uma composição de liga com alto valor de T_g e um valor tão baixo quanto possível de T_l promoverá a formação vítrea facilmente se comparada com outra liga que apresente um valor de T_{rg} menor. A equação abaixo expressa essa relação [2], [16]:

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad \text{Eq.(1)}$$

Egami e Waseda, em 1984, [17] propuseram um critério de instabilidade topológica que determinou com exatidão a concentração mínima de soluto necessária para amorfização de ligas binárias através de técnicas de resfriamento rápido. Os autores observaram que a ínfima concentração de soluto C_{min}^B necessária para a formação de fases vítreas estabelece uma relação com a razão entre os raios do soluto (B) e do solvente (A), isto é, a relação de raios (r_B/r_A), por meio de um parâmetro de instabilidade topológica λ_0 , de tal maneira que $\lambda_0 \approx 0,1$, conforme a Eq.(2).

$$\lambda_0 \equiv C_{min}^B \cdot |R^3 - 1| = C_{min}^B \cdot \left| \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \approx 0,1 \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde:

r_A : Raio atômico do elemento A

r_B : Raio atômico do elemento B

C_{\min}^B : Concentração mínima do soluto B

λ_0 : Instabilidade topológica

Segundo Inoue, há três regras básicas para prever a formação de BMGs [2], [18]:

- A liga deve conter no mínimo três (03) componentes. A formação vítrea é facilitada pelo aumento do número de componentes adicionado à liga.
- Uma diferença acentuada nos tamanhos dos átomos deve existir entre os elementos constituintes da liga. Sugere-se que a diferença entre os elementos deve ser aproximadamente de 12%.
- Entalpia da mistura deve ser bastante negativa entre os três principais elementos da liga.

Com o aumento do número de liga produzida no estado vítreo, observou-se que algumas delas não obedeciam ao critério de Inoue, e, a partir de 2003, novos critérios foram desenvolvidos baseados nas propriedades térmicas das ligas e nas características físicas dos átomos que compõem a liga, entre os novos critérios podemos citar os parâmetros [2]: α [19], β [19], γ [15], [20], γ_m [21], δ [22] e Φ [23].

Ao considerar T_l como indicador da estabilidade do líquido e, portanto a facilidade em transformar-se em vidro e que T_x é uma medida da estabilidade térmica, Mondal e Murty (2005) propuseram o parâmetro α e β como referência da TFA conforme equações a seguir:

$$\alpha = \frac{T_x}{T_l} \quad \text{Eq.(3)}$$

Pode-se reescrever a Eq.(3):

$$\alpha = \frac{\Delta T_x}{T_l} + \frac{T_g}{T_l} \quad \text{Eq.(4)}$$

$$\beta = \frac{T_x}{T_g} + \frac{T_g}{T_l} \quad \text{Eq.(5)}$$

Quando o material não apresenta t_g durante o aquecimento à alta temperatura, t_x pode ser aproximado a t_g ($t_x \approx t_g$). Assim, pode-se reescrever a Eq.(5) em função de α como demonstrado na Eq.(6):

$$\beta = 1 + \alpha \quad \text{Eq.(6)}$$

Lu e Liu [15] afirmaram que a formação de vidro envolve a estabilidade da fase líquida e a resistência à cristalização do vidro que está em formação. Com base nestes dois aspectos, os autores desenvolveram o parâmetro γ , como um indicador para avaliar a GFA das ligas.

$$\gamma \propto T_x \left[\frac{1}{2(T_g + T_l)} \right] \propto \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad \text{Eq.(7)}$$

Estes autores posteriormente estenderam este conceito para os óxidos vítreos [20]. O conceito na determinação do parâmetro γ para explicar o GFA das ligas está resumido na Figura 3.

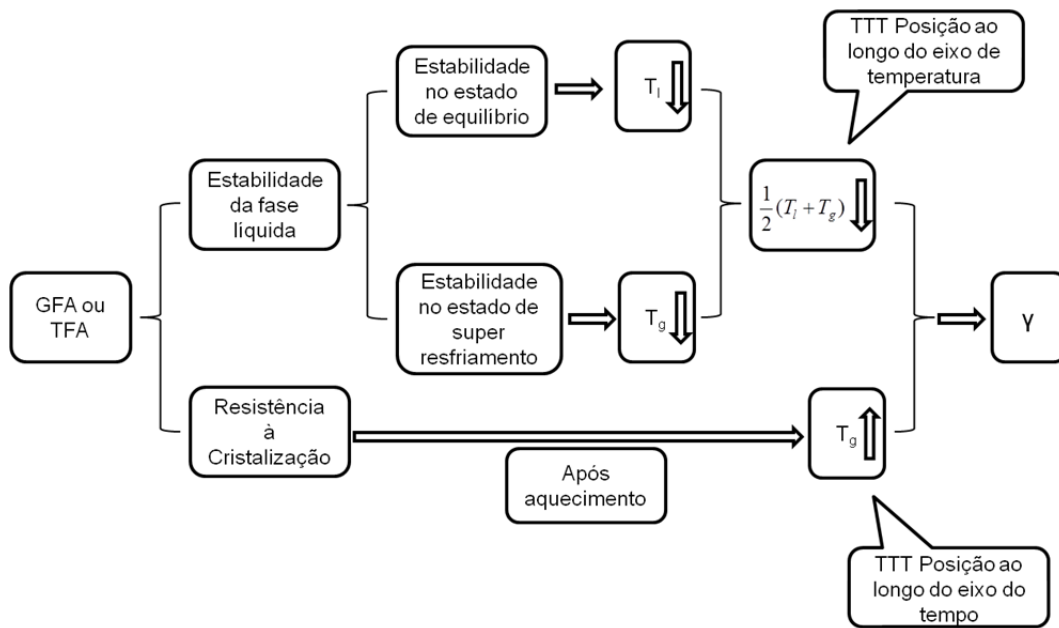


Figura 3 Diagrama esquemático para ilustrar os diferentes fatores envolvidos na determinação do parâmetro γ para explicar o GFA de ligas [24] adaptado.

Em 2007, Lu e colaboradores [21] propuseram o critério γ_m , afirmando que a correlação com as taxas críticas era ainda melhor, porém testando o novo critério apenas em vidros metálicos, conforme equação abaixo.

$$\gamma_m = \frac{2T_x + T_g}{T_l} \quad \text{Eq.(8)}$$

Através da análise estatística criteriosa com condições de contorno bem estabelecidas para nove critérios da literatura Guo, Lu e Liu concluíram que γ_m é a melhor opção para avaliar a TFA de vidros metálicos [25].

Considerando que a formação de vidro requer que as taxas de nucleação e o crescimento da fase cristalina sejam suprimidos (ou muito baixa) para evitar completamente a formação de uma fase cristalina, e que estes dois processos dependem do grau de super-resfriamento, Chen et al. propuseram o parâmetro δ para avaliar a GFA, conforme equação [22].

$$\delta = \frac{T_x}{T_l - T_g} \quad \text{Eq.(9)}$$

Com base em cálculos teóricos, utilizando o conceito de fragilidade e a teoria de nucleação para um sistema de formação vítrea, Fan et al. Desenvolveram um modelo para estimar a tendência de formação de fase amorfa considerando a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}); ΔT_x , a variação entre a temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de transição vítrea (T_g) conforme expressão abaixo [23]:

$$\phi = T_{rg} \cdot \left(\frac{\Delta T_x}{T_g} \right)^a \quad \text{Eq.(10)}$$

Experimentalmente determinou-se o parâmetro “a” ($a = 0,143$) para obter a melhor relação entre Φ e a taxa crítica de resfriamento R_c .

Em 2005, Sá Lisboa estendeu o cálculo da instabilidade topológica de uma rede cúbica de face centrada (CFC) para uma solução multicomponente [26]:

$$\lambda_A = \sum_{i=B}^Z C_i \cdot \left| \left(\frac{r_i}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \quad \text{Eq.(11)}$$

Onde λ_A representa a instabilidade topológica do metal A, C_i é a concentração de qualquer soluto na rede e r_i seu raio atômico. Como anteriormente r_A é o raio do átomo da rede original (matriz).

Aplicando a Eq.(11) em mais de 200 ligas amorfas e ricas em Al, Sá Lisboa, verificou que para $\lambda > 0,1$ o material sofria transição vítrea durante o aquecimento em experimentos de calorimetria diferencial exploratória.

Kiminami et al. [27] estenderam o critério λ na tentativa de evitar os campos composicionais associados à cristalização primária de solução sólida ou composto intermetálico. O critério λ estabelece que os intervalos de composição com $\lambda < 0,1$ devem ser evitados, pois estão associados a fenômenos de cristalização primária. No caso do novo critério proposto, é sugerido o uso do volume molar em vez do raio atômico e assume-se que cada composto intermetálico atua como um solvente. Tem-se então a seguinte

equação, em que C_i representa a fração molar dos componentes, V_{m0} é o volume molar do intermetálico e V_{mi} é o volume molar dos componentes B a Z.

$$\lambda \cong \sum C_i \cdot \left| \frac{V_{mi}}{V_{m0}} - 1 \right| \quad \text{Eq.(12)}$$

O critério proposto por Botta et al. consiste na multiplicação da mínima instabilidade topológica pela diferença média de eletronegatividade ($\lambda_{\min} \cdot \Delta_e$). Neste modelo, assume-se que durante a solidificação da fase vítrea concorre diretamente com a solução sólida supersaturada com o menor fator de instabilidade topológica para uma determinada composição [28], [29].

Oliveira, em 2010, propôs um critério fundamentado em considerações estruturais e termodinâmicas sendo a soma da mínima instabilidade topológica com a raiz quadrada da entalpia de mistura ($\lambda_{\min} + \Delta h$) [30].

$$\log R_c = 10,081 - 18,116 \cdot \left[\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2} \right] \quad \text{Eq.(13)}$$

Onde:

R_c : Taxa crítica de resfriamento

λ_{\min} : Parâmetro de mínima instabilidade topológica

Δh : Entalpia da mistura

4.1.2 PROPRIEDADES DAS LIGAS AMORFAS

As propriedades dos materiais desempenham um papel muito importante para as aplicações e, portanto, sua caracterização tem sido de grande importância e fundamental para a aplicação adequada dos materiais em nosso cotidiano.

As propriedades mecânicas que se referem ao comportamento do material quando submetidos a esforços e sendo expressa em função de tensão e/ou deformação representa a resposta interna do material aos esforços externos que atuam sobre uma determinada área em um corpo [31].

A facilidade de amorfização de uma liga metálica pode ser indicada pela habilidade que o líquido apresenta em formar conjuntos de átomos cuja dimensão seja da ordem nanométrica (*clusters*). A viscosidade é diretamente proporcional ao tamanho dos aglomerados de átomos (*clusters*) existente na estrutura do líquido (metal fundido). O material ao receber alta taxa de resfriamento ($10^3 - 10^6$ K/s) e apresentando elevada viscosidade as forças de ligação entre os átomos dos *clusters* dificultarão a difusão dos átomos e, por conseguinte, o rearranjo atômico para a formação dos núcleos cristalinos e o posterior crescimento destes núcleos. Logo, facilita-se o congelamento da estrutura do líquido, que leva a formação da fase amorfa [32], [33].

Um dos destaques das ligas amorfas à base de Fe são as propriedades magnéticas moles que abrem boas perspectivas de aplicações como em núcleos de transformadores de distribuição, fontes chaveadas, blindagem magnética, cabeçotes de gravação e reprodução de áudio/vídeo, alarmes antifurtos entre outros [32], [33].

Vidros metálicos, e mais especificamente os BMGs, são conhecidos por apresentar elevada resistência mecânica, ao desgaste, dureza e baixa plasticidade em comparação com os seus homólogos cristalinos. Tendo em vista seu baixo custo, BMGs ferrosos podem ser explorados para aplicações estruturais desde que apresentem um aumento na plasticidade. Portanto, os esforços recentes de investigação têm sido dirigidos para desenvolver ligas BMG que possuem simultaneamente alta resistência e quantidade significativa de plasticidade [32], [34], [35].

4.1.2.1 PROPRIEDADE MAGNÉTICA

Entre as ligas BMG, as ligas vítreas à base de Fe são muito atraentes por causa de suas excelentes propriedades magnéticas moles com elevada saturação de magnetização, alta resistividade elétrica e baixo custo de material [2], [33], [36].

Inoue diferencia o termo vítreo do amorfo de acordo com a rota de processamento, conforme definido acima. As ligas vítreas a base de Fe ou Co

exibem boas propriedades magnéticas moles, as características deverão ser quase as mesmas das ligas amorfas, que exigem altas taxas de resfriamento ($> 10^5$ K/s) para a sua formação. Recentemente, verificou-se que as propriedades magnéticas moles das ligas vítreas a base de Fe ou Co são superiores as ligas amorfas a base de Fe ou Co [12].

A Figura 4 resume a relação entre coercividade (H_c – Campo coercivo) e a taxa de magnetoestricção de saturação (λ_s) por densidade de saturação do fluxo magnético (J_s) para ligas vítreas à base de Fe e ligas amorfas à base de Fe. Observa-se a relação linear para ambos os grupos de liga (amorfas e vítreas) que podem ser expressas como $H_c \propto \lambda_s/J_s$. Sabe-se que a inclinação na relação entre H_c e λ_s/J_s depende do volume e densidade de defeitos internos, i.e, a falta de homogeneidade estrutural na liga [37].

De acordo com a Figura 4, a inclinação da reta das ligas vítreas à base de Fe é muito menor do que das ligas amorfas a base de Fe indicando que as ligas vítreas a base de Fe têm configurações atômicas mais homogêneas, com volumes e densidades de defeitos internos menores do que as ligas amorfas a base de Fe produzidas com altas taxas de resfriamento. Conclui-se que a formação dessas configurações atômicas mais homogêneas resulta na coercividade inferior das ligas vítreas à base de Fe [12].

A baixa coercividade das ligas vítreas a base de Fe resulta na maior permeabilidade e na alta magnetização de saturação entre 1,2 a 1,5 T em relação às ligas amorfas a base de Fe. Com propriedades magnéticas moles, as ligas vítreas a base de Fe têm sido utilizados como núcleos de transformadores e filtros de ruído para fontes elétricas de alimentação, através do desenvolvimento do processo de produção em grande escala com baixo custo que consiste na atomização da água, seguido de mistura com material isolante e lubrificantes, secagem, trituração, classificação, conformação e tratamento térmico [12].

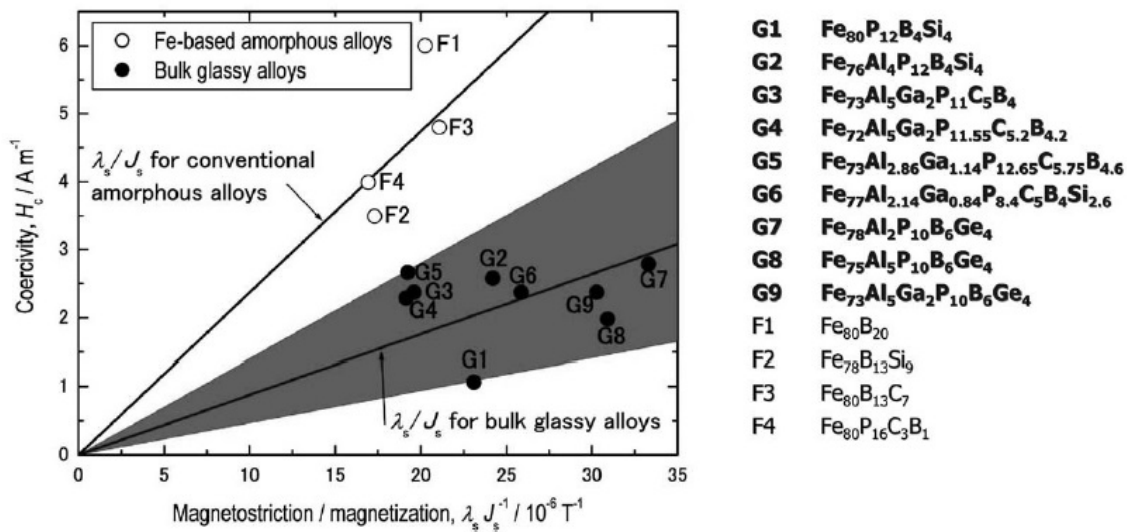


Figura 4 Relação entre coercividade (H_c) e a magneto estricção para a taxa de magnetização (λ_s/J_s) para ligas vítreas à base de Fe (G1 a G9), juntamente com os dados das ligas amorfas a base de Fe (F1 a F4) [12].

O grupo de pesquisa DEMa/Ufscar tem trabalhado com ligas amorfas a base de Fe cujas propriedades magnéticas moles (PMM) obtidas para a liga Fe₇₂Si_{9,6}B_{14,4}Nb₄ nos estados amorfa e recozida foram: indução magnética (B_s) de 1,17 e 1,41 T; força coerciva (H_c) de 27 e 17,0 A/m e permeabilidade máxima ($\mu_{m\acute{a}x}$) de 7.200 e 34.700, respectivamente [33].

A Tabela 1 mostra as propriedades magnéticas moles, tal como a indução de saturação (B_s), campo coercivo (H_c), *remanência* (B_r/B_s), perdas magnéticas totais (P_t) e permeabilidade máxima ($\mu_{m\acute{a}x}$) das fitas produzida por *melt-spinning* no estado amorfo e recozida no 1º pico de cristalização da liga Fe₇₂Si_{9,6}B_{14,4}Nb₄, respectivamente.

A principal propriedade dos materiais amorfos ferromagnéticos é a ausência de anisotropia (variação da propriedade com a direção) magneto cristalina, $K_1 = 0$. Isto leva a uma baixa coercividade (baixo H_c) e uma alta permeabilidade, por isso tornam esses materiais intrinsecamente magnetos moles [38].

Tabela 1 Propriedades magnéticas moles B_s (T), H_c [A/m], B_r/B_s , P_t [W/m³] e $\mu_{\text{máx}}$ da fita no estado amorfo e recozidas da liga Fe₇₂Si_{9,6}B_{14,4}Nb₄ (%at.) [33].

| Liga (Condição) | B_s [T] | H_c [A/m] | B_r/B_s | P_t [W/m ³] | $\mu_{\text{máx}}$ |
|--|-----------|-------------|-----------|---------------------------|--------------------|
| Fe ₇₂ Si _{9,6} B _{14,4} Nb ₄ (Amorfa) | 1,17 | 27,0 | 0,23 | 16,0 | 7.200 |
| Fe ₇₂ Si _{9,6} B _{14,4} Nb ₄ (500°C / 10') | 1,41 | 17,0 | 0,28 | 19,5 | 34.700 |

As ligas amorfas ferromagnéticas apresentam alta resistividade (ρ) que diminui as perdas parasíticas. Então, devido ao $K_1 = 0$, as ligas amorfas a base de Fe desenvolvidas para esse fim exibem apenas $\frac{1}{4}$ das perdas no núcleo em relação aos aços ao Si de grão orientado [33].

4.1.2.2 DUREZA E RESISTÊNCIA AO DESGASTE

A dureza é uma propriedade mecânica cujo conceito se segue à resistência que um material, quando pressionado por outro material ou por marcadores padronizados, apresenta ao risco ou à formação de uma marca permanente [31].

O desgaste é a remoção indesejada de material de determinada superfície. Nos metais esse processo pode ocorrer pelo contato com outros metais ou não metais no estado sólido, por líquidos em movimentos ou partículas sólidas ou por líquidos transportados por fluxo gasoso.

Módulo de elasticidade (E) e a dureza Vickers (H_v) são dois parâmetros essenciais na engenharia de materiais e sua relação é de grande interesse. Nesse objetivo Wang encontrou a relação entre elasticidade e dureza para diversos materiais vítreos, também levantou a correlação entre a dureza e tensão de ruptura, conforme equações abaixo, Figura 5 e 6 [39]:

$$H_v = \frac{E}{20} \quad \text{Eq.(14)}$$

$$H_v = 2,5 * \sigma_f \quad \text{Eq.(15)}$$

A Figura 7 mostra a correlação entre a dureza Vickers e o módulo de elasticidade de materiais vítreos típico com alguns materiais cristalinos como referência.

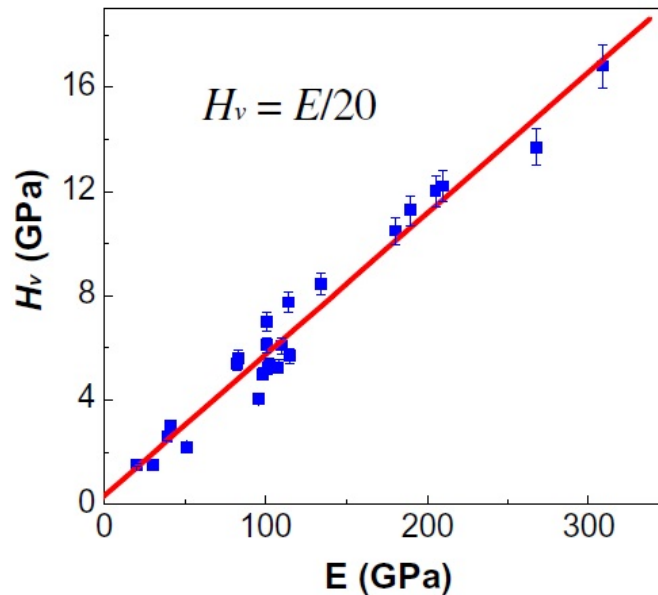


Figura 5 A correlação da dureza (H_v) e módulo de elasticidade (E) para os ligas vítreos a base de Zr, Ti, Cu, Pd, Fe, entre outros [39].

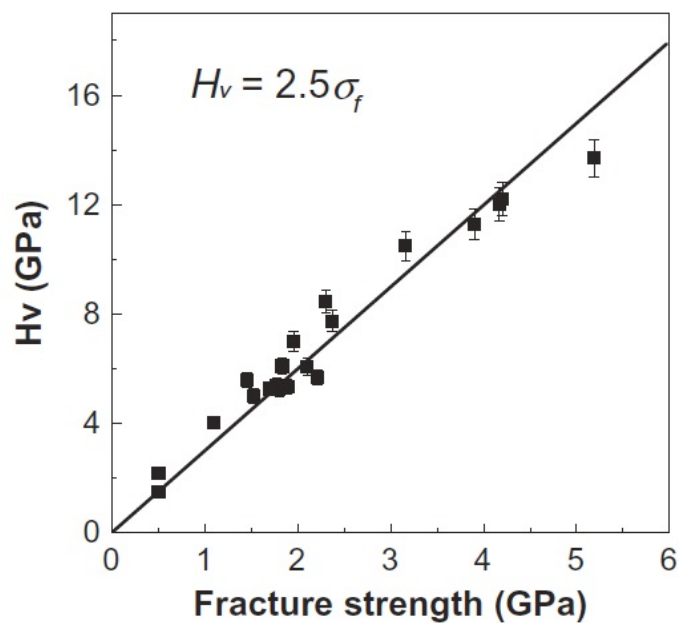


Figura 6 Relação entre a dureza Vicker e a tensão de fratura para os materiais vítreos a base de Zr, Ti, Cu, Pd, Fe, entre outros [39].

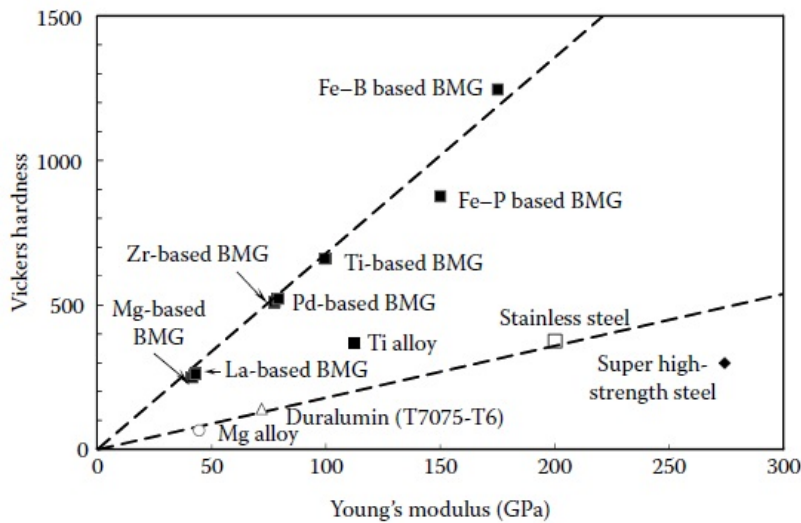


Figura 7 Dureza Vickers e módulo de elasticidade (módulo de Young) para alguns BMGs típicas. Os dados para ligas cristalinas são também apresentados para comparação [2].

A Figura 8 apresenta as variações da dureza e do módulo de elasticidade da liga $\text{Fe}_{74,5}\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Al}_2$ submetida ao processo *melt-spinning* havendo variação da velocidade da superfície (V_S) de contato, sendo as medidas obtidas por nano dureza. Observa-se que a dureza e o módulo de elasticidade diminuem quando a V_S aumenta de 20 para 30 ms^{-1} , enquanto que a dureza e módulo de elasticidade permanece praticamente constante quando V_S é entre 30 e 40 ms^{-1} . Aumentando ainda mais velocidade da superfície (V_S) nota-se outra diminuição nos valores da dureza e no módulo de elasticidade. [40].

Tal comportamento é decorrente das diferentes estruturas formadas, com taxa de resfriamento menor (maior velocidade superficial - V_S) há formação de estrutura cristalina. Com o aumento da taxa de resfriamento ocorre o refinamento dos grãos cristalino até a transição para a estrutura amorfa.

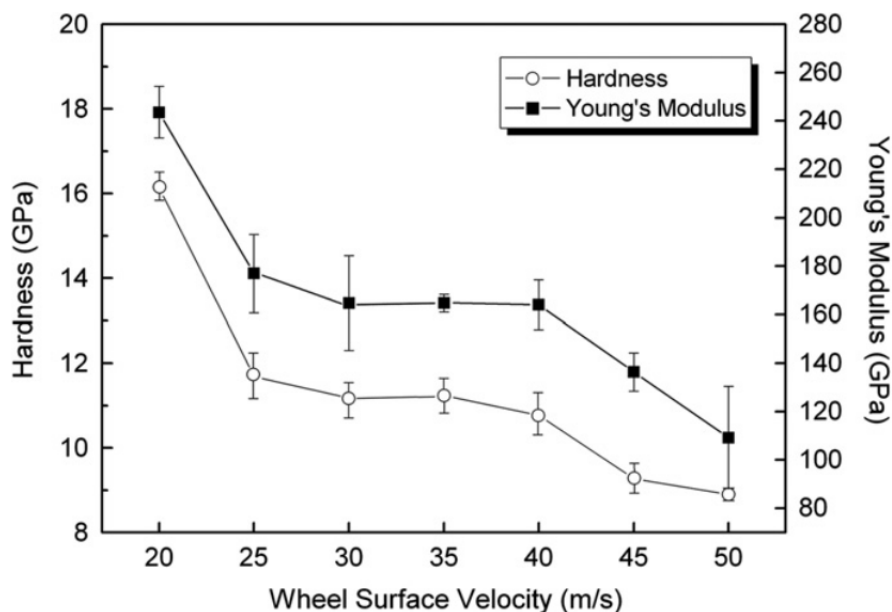


Figura 8 Dependência da dureza e do módulo de elasticidade para a liga $\text{Fe}_{74,5}\text{Cu}_1\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Al}_2$ em função da velocidade superficial (V_s) durante o processo *melt-spinning* [40].

4.1.2.3 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os BMGs possuem alta resistência mecânica e por consequência, fragilidade. Embora alguns BMGs mostrem uma pequena quantidade de deformação plástica, a maioria deles fratura logo após o escoamento. Isso ocorre porque os vidros metálicos não apresentam encruamento. Entretanto, há alguns relatos a respeito de encruamento nas ligas vítreas [41].

Uma propriedade do vidro $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ é sua alta resistência, e foi relatado por Davis em 1976 que esse material apresenta a mais alta resistência mecânica alcançando um valor de 3630 MPa (370 kgf/mm²) com tensão de escoamento de 2440 MPa (249 kgf/mm²) [42].

A liga vítrea $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ foi descoberta em 2004 por Inoue et al. (2004), apresentando tensão de escoamento superior a 5000 MPa [43], desde então houve diversas descobertas de novos materiais vítreos com altas propriedades mecânicas como informado na Tabela 2.

Tabela 2 Propriedades de algumas ligas vítreas a base de ferro [2].

| Composição da liga [%at.] | σ_y [GPa] | σ_f [GPa] | ϵ_{pl} [GPa] | G [GPa] |
|--|---------------------|---------------------|--------------------------|------------|
| $Fe_{65}Mo_{14}C_{15}B$ | 3,4 | 3,8 | 0,6 | 73 |
| $(Fe_{0,9}Co_{0,1})_{64,5}Mo_{14}C_{15}B_6Er_{0,5}$ | 3,7 | 4,1 | 0,55 | 73 |
| $Fe_{59}Cr_6Mo_{14}C_{15}B_6$ | 3,8 | 4,4 | 0,8 | 77,4 |
| $Fe_{49}Cr_{15}Mo_{14}C_{13}B_8Er_1$ | 3,9 | 4,04 | 0,1 | 82,5 |
| $Fe_{49}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_1$ | 3,75 | 4,14 | 0,25 | 81,9 |
| $Fe_{49}Cr_{15}Mo_{14}C_{18}B_3Er_1$ | 3,6 | 4,09 | 0,4 | 80,2 |
| $Fe_{49}Cr_{15}Mo_{14}C_{19}B_2Er_1$ | ... | ... | ... | 78,8 |
| $(Fe_{0,9}Co_{0,1})_{58,5}Cr_6Mo_{14}C_{15}B_6Er_{0,5}$ | 3,7 | 4,1 | 0,35 | 76,2 |
| $Fe_{71}Mo_5P_{12}C_{10}B_2$ | 2,45 | 3,15 | 3,6 | 62 |
| $Fe_{66}Mo_{10}P_{12}C_{10}B_2$ | 2,55 | 3,25 | 1,7 | 66,1 |
| $Fe_{65}Cr_2Mo_9P_{10}C_8B_6$ | 2,9 | 3,55 | 1,0 | 66,8 |
| $Fe_{63}Cr_3Mo_{10}P_{12}C_{10}B_2$ | 2,6 | 3,4 | 3,2 | 65,3 |
| $Fe_{61}Mn_{10}Cr_4Mo_6C_{15}B_6Er_1$ | 4,16 | ... | ... | 7,5 |
| $Fe_{53}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_1$ | 4,2 | ... | ... | 75 |
| $(Fe_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05})_{96}Nb_4$ | 3,16 | 3,4 | 0,225 | ... |
| $[(Fe_{0,5}Co_{0,5})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ | 4,07 | 4,21 | 0,225 | ... |
| $[(Fe_{0,8}Ni_{0,2})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ | ... | 4,30 | 0,215 | ... |
| $[(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ | ... | 4,05 | 0,215 | ... |
| $[(Fe_{0,6}Co_{0,3}Ni_{0,1})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ | ... | 4,2 | ... | ... |

σ_y : Tensão de escoamento; σ_f : Tensão de fratura; ϵ_{pl} : Deformação plástica; G: Módulo de cisalhamento (Módulo de rigidez)

Tabela 2 Continuação.

| Composição da liga [%at.] | k [GPa] | E [GPa] | v | K _c [MPa.√m] |
|---|------------|------------|-------|----------------------------|
| Fe₆₅Mo₁₄C₁₅B | 195 | 195 | 0,334 | 38,0±10,8 |
| (Fe_{0,9}Co_{0,1})_{64,5}Mo₁₄C₁₅B₆Er_{0,5} | 175 | 192 | 0,317 | 26,5±11,2 |
| Fe₅₉Cr₆Mo₁₄C₁₅B₆ | 188 | 204 | 0,319 | 52,8±5,1 |
| Fe₄₉Cr₁₅Mo₁₄C₁₃B₈Er₁ | 201 | 220 | 0,32 | ... |
| Fe₄₉Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Er₁ | 200 | 220 | 0,32 | 25,6±4,7 |
| Fe₄₉Cr₁₅Mo₁₄C₁₈B₃Er₁ | 200 | 210 | 0,32 | ... |
| Fe₄₉Cr₁₅Mo₁₄C₁₉B₂Er₁ | 199 | 209 | 0,33 | 27,1±6,4 |
| (Fe_{0,9}Co_{0,1})_{58,5}Cr₆Mo₁₄C₁₅B₆Er_{0,5} | 190 | 200 | 0,32 | 26,5±11,2 |
| Fe₇₁Mo₅P₁₂C₁₀B₂ | ... | ... | ... | ... |
| Fe₆₆Mo₁₀P₁₂C₁₀B₂ | 176 | 176 | 0,33 | ... |
| Fe₆₅Cr₂Mo₉P₁₀C₈B₆ | 174 | 177 | 0,33 | ... |
| Fe₆₃Cr₃Mo₁₀P₁₂C₁₀B₂ | 178 | 178 | 0,34 | ... |
| Fe₆₁Mn₁₀Cr₄Mo₆C₁₅B₆Er₁ | 146 | 193 | 0,28 | ... |
| Fe₅₃Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Er₁ | 180 | 195 | 0,32 | ... |
| (Fe_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05})₉₆Nb₄ | ... | 180 | ... | ... |
| [(Fe_{0,5}Co_{0,5})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄ | ... | 210 | ... | ... |
| [(Fe_{0,8}Ni_{0,2})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄ | ... | 215 | ... | ... |
| [(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄ | ... | 197 | ... | ... |
| [(Fe_{0,6}Co_{0,3}Ni_{0,1})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄ | ... | 210 | ... | ... |

k: Resistência à compressão; E: Módulo de elasticidade (módulo de Young); v: Coeficiente de Poisson; K_c: Tenacidade a fratura

Tabela 2 Continuação.

| Composição da liga [%at.] | Referência | Ano |
|---|-------------------|------------|
| Fe₆₅Mo₁₄C₁₅B | [49] e [50] | 2007-2008 |
| (Fe_{0,9}Co_{0,1})_{64,5}Mo₁₄C₁₅B₆Er_{0,5} | [49] e [50] | 2007-2008 |
| Fe₅₉Cr₆Mo₁₄C₁₅B₆ | [49] e [50] | 2007-2008 |
| Fe₄₉Cr₁₅Mo₁₄C₁₃B₈Er₁ | [46] | 2007 |
| Fe₄₉Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Er₁ | [50] e [51] | 2007-2008 |
| Fe₄₉Cr₁₅Mo₁₄C₁₈B₃Er₁ | [46] | 2007 |
| Fe₄₉Cr₁₅Mo₁₄C₁₉B₂Er₁ | [47] | 2008 |
| (Fe_{0,9}Co_{0,1})_{58,5}Cr₆Mo₁₄C₁₅B₆Er_{0,5} | [50] e [51] | 2007-2008 |
| Fe₇₁Mo₅P₁₂C₁₀B₂ | [48] | 2008 |
| Fe₆₆Mo₁₀P₁₂C₁₀B₂ | [48] | 2008 |
| Fe₆₅Cr₂Mo₉P₁₀C₈B₆ | [48] | 2008 |
| Fe₆₃Cr₃Mo₁₀P₁₂C₁₀B₂ | [48] | 2008 |
| Fe₆₁Mn₁₀Cr₄Mo₆C₁₅B₆Er₁ | [49] | 2008 |
| Fe₅₃Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Er₁ | [49] | 2008 |
| (Fe_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05})₉₆Nb₄ | [50] | 2004 |
| [(Fe_{0,5}Co_{0,5})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄ | [50] | 2004 |
| [(Fe_{0,8}Ni_{0,2})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄ | [51] | 2006 |
| [(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄ | [51] | 2006 |
| [(Fe_{0,6}Co_{0,3}Ni_{0,1})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄ | [52] | 2006 |

4.1.3 AÇOS E FERROS FUNDIDOS AMORFIZÁVEIS COM ADIÇÃO DE BORO

Bonavina (2008) estudou em seu trabalho a liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ por apresentar boa tendência na formação de estrutura amorfa. Na análise do difratograma da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ processada por *melt-spinning* observou-se ausência de picos característicos das fases cristalinas, apresentando somente um *halo*¹ característico de material amorfo. O termograma da mesma liga onde é observada a temperatura de transição vítrea (T_g) que ocorre em 602 °C e a temperatura de cristalização (T_x) em 631 °C, resultando em um ΔT_x de 29 °C, caracterizando-o como um metal vítreo [10].

Silva (2011) [53] estudou o desenvolvimento de recobrimentos metálicos a partir de ligas de ferro amorfizáveis, os padrões de DRX e curvas de DSC das fitas produzidas por processo de *melt-spinning* a partir de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5%peso), respectivamente.

Todos os padrões confirmam a presença de fase amorfa, apresentando um *halo* em 2θ na faixa de 40 a 50° característico de materiais amorfos. A ausência de picos característicos de fases cristalinas pode ser notada nas adições de 3,5%B e 4,5%B (%peso), a composição com 5,5%B (%peso), porém, apresenta fases cristalinas em adição às fases amorfas [53].

As curvas de DSC do pó *overspray* nas faixas granulométricas de 20-45 μm e 45-70 μm , obtidas por Bonavina (2008), mostram o pó parcialmente amorfo, com picos exotérmicos de cristalização, T_g em 564 °C e $T_x = 640$ °C, aproximadamente e reações endotérmicas de fases cristalinas. A área dos picos corresponde à energia liberada na reação. Com o aumento da faixa granulométrica dos pós, a área total dos picos diminui e conseqüentemente, a fração de fase amorfa do pó [10].

Os padrões de DRX dos pós de faixas granulométricas de 20-45 μm e 45-70 μm apresentam picos de fases cristalinas Fe- α , concomitante ao aparecimento do *halo* em torno do pico principal. Após a realizar a análise térmica por meio de calorimetria diferencial de varredura, pode-se ratificar a

¹ Pico com baixa intensidade e base alargada.

presença da fase amorfa revelada por um pico exotérmico de cristalização. Em 20 (graus) próximo a 45° nota-se a presença de um pequeno *halo*, característico de fase amorfa remanescente [10].

Cheney e Vecchio (2008) estudaram a produção de ligas do sistema Fe-Cr-Nb-B empregando, para o ajuste composicional, aço inoxidável 430. A TFA das diferentes composições analisadas foi avaliada pelos modelos de instabilidade topológica, eutético profundo, além dos parâmetros ΔT_x , T_{rg} , e γ . Vale destacar a composição $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ (%at.), que apresentou, por exemplo, $\Delta T_x = 55K$ e espessura amorfa crítica calculada de 3,4 mm [54].

As ligas estudadas por Silva (2011) basearam-se nas ligas ARMACOR, cujos resultados reportados na literatura indicaram a possibilidade de amorfização de seus recobrimentos produzidos por *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF), ou mesmo durante as condições em serviço por indução de pressão e/ou deformação mecânica [53], [55], [56].

A resistência ao desgaste abrasivo do aço ferrítico (DIN 1.4136 G-X70 Cr Mo 29-2) e o aço inoxidável superduplex (ASTM A890/A890M-10 Grau 6A com adição de Carbono e boro), foi estudada por Beraldo em 2011 [57], os pós *overspray* que resultaram da conformação por spray do aço inoxidável ferrítico (AIF) e do aço superduplex modificado com adição de Carbono e boro (SDM), foram separados em três faixas granulométricas: $\varnothing < 45 \mu m$, $106 < \varnothing < 180 \mu m$ e $250 < \varnothing < 425 \mu m$. Para verificar a presença de fase amorfa no SDM, os pós *overspray* das duas extremidades das faixas granulométricas ($\varnothing < 45 \mu m$ e $250 < \varnothing < 425 \mu m$) foram analisados termicamente por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Apesar de a literatura reportar a amorfização do material SDM [54], [56], [58], o mesmo não amorfizou durante a conformação por spray, devido à taxa de resfriamento que, nesse trabalho, foi insuficiente para amorfizar o SDM [57].

O processamento por atomização da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ foi estudada por Melle em 2012 com objetivo de produzir pó *overspray*, para posterior utilização na etapa de aspersão térmica. A caracterização por DRX, indicou para os pós de menores granulometrias a presença de picos das fases Fe- α , Fe_2B e FeNbB associados ao aparecimento de um *halo* em torno do pico

principal. Esse padrão é característico de uma estrutura de nanocristais imersos na matriz amorfa remanescente. Para granulometrias maiores (faixas 180-250 μm e 250-500 μm), verifica-se um *halo* de difração mais definido, indicando a presença preponderante de estrutura amorfa, de acordo com a caracterização dos pós por DSC [56].

4.1.3.1 APLICAÇÕES

A utilização de metal amorfo já é realidade em diversas ligas à base de Fe, Ni, Co, entre outros, sendo comercializado em grande escala e aplicado em diversos ramos industriais. As fitas amorfas a base de ferro podem ser utilizadas em núcleos de transformadores, estatores e rotores de motores elétricos, Figura 9 e 10.

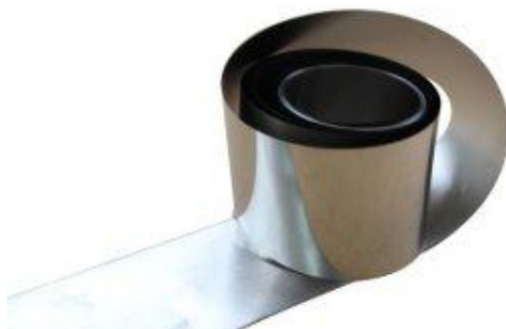


Figura 9 Liga amorfa a base de ferro. Composição: 76-80 %at. Fe, 20-24 %at. Si + B, espessura: $30 \pm 5 \mu\text{m}$, largura: 5 a 50 mm, produzida e comercializada pela Nanostructured & Amorphous Materials Inc. [59].

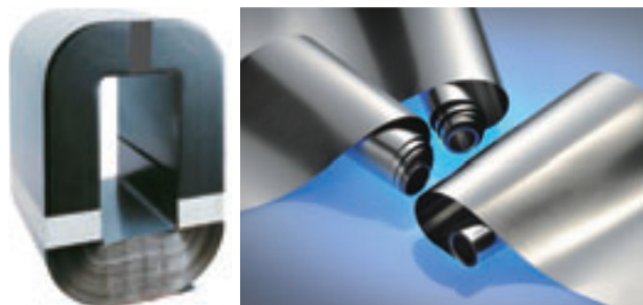


Figura 10 Núcleo a base de ferro construído a partir de fita amorfa para transformadores. Produzido pela Hitachi Metal, Metglas® [60].

As elevadas propriedades mecânicas e físicas aliada a precisão dimensional dos componentes produzidos abrem uma gama de possíveis aplicações dos materiais amorfos na indústria aeroespacial e médica, Figura 11 e 12.



Figura 11 Componente versátil produzido pela Liquidmetal cuja composição: $Zr_{52,5}-Ti_5-Cu_{17,9}-Ni_{14,6}-Al_{10}$. (%at.) [61].

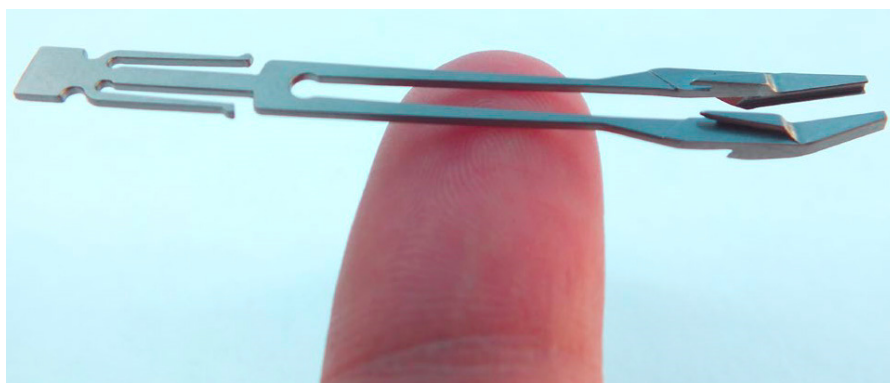


Figura 12 Componente aplicado no procedimento de sutura na área médica, produzido pela Liquid Metal[®] cuja composição: $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ (%at.) [61].

Atualmente, componentes de circuitos eletrônicos apresentam materiais amorfos utilizados como supressores de ruídos. O ruído é um sinal indesejável que interferem nos circuitos eletrônicos provocando algum sintoma de mau funcionamento, Figura 13 e 14.

Atualmente se comercializa pós-atomizados para o processo de aspersão térmica, Figura 15 e 16.

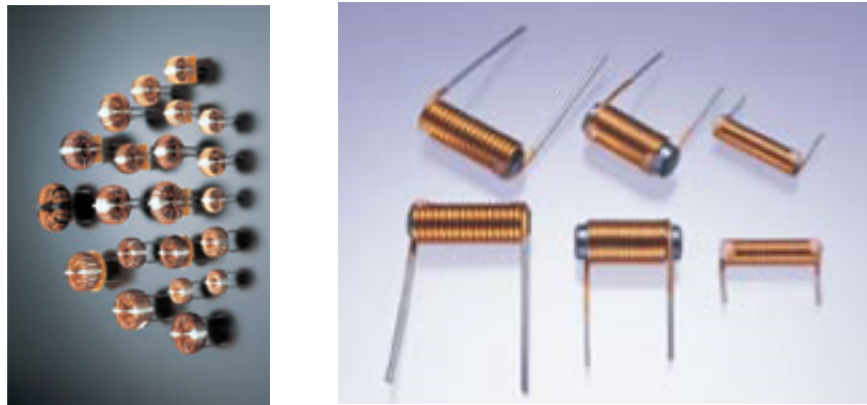


Figura 13 Componente utilizado como supressor de ruído em circuito eletrônico produzido pela Hitachi Metals [60].

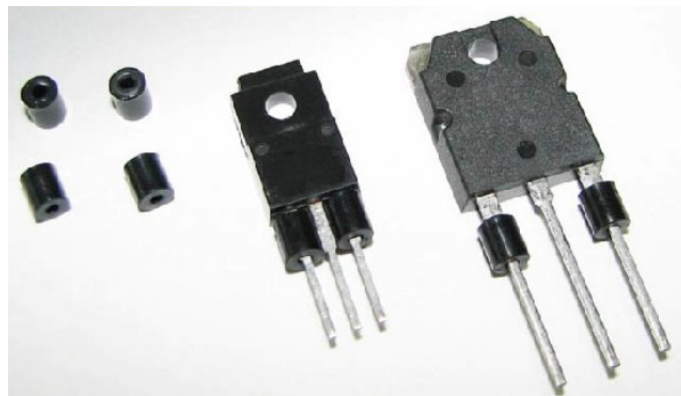


Figura 14 Componente utilizado como supressor de ruído em circuito eletrônico produzido pela Toshiba, AMOBEADS® [62].



Figura 15 Pós-atomizados produzidos pela empresa Nanosteel para o processo *High Velocity Oxy-Fuel* (HVOF). Apresenta uma gama composicional ampla, a base de ferro com adição de cromo, molibdênio, tungstênio, boro, entre outros elementos [63].



Figura 16 Pós-atomizados (Ampersint®) produzidos pela empresa H.C. Starck para o processo *High Velocity Oxy-Fuel* (HVOF) e *High Velocity Air-Fuel* (HVOF). Apresenta uma gama composicional ampla, a base de carbetos, óxidos, metais puros, entre outros [64].

Aplicação de revestimento amorfo sobre tubo a base de Alumínio, Figura 17.



Figura 17 Tubos à base de Al revestidos com vidros metálicos a base de ferro e polidos posteriormente [65].

4.2 CONFORMAÇÃO POR SPRAY

A conformação por spray (*spray forming*), também chamada por fundição por spray (*spray casting*) ou deposição por spray (*spray deposition*), é a atomização de um metal líquido em inúmeras gotículas por um gás inerte e aspergidas para fora da região de atomização pelo gás atomizador. Durante a trajetória das partículas, elas atingem um substrato que promove e/ou conclui o processo de solidificação dessas, coletando-as, pelo movimento contínuo do substrato em relação ao atomizador aliado a deposição contínua. Uma grande variedade de formas geométricas pode ser produzida, incluindo tarugos, tubos e tiras como mostrado esquematicamente na Figura 18 [66]–[68].

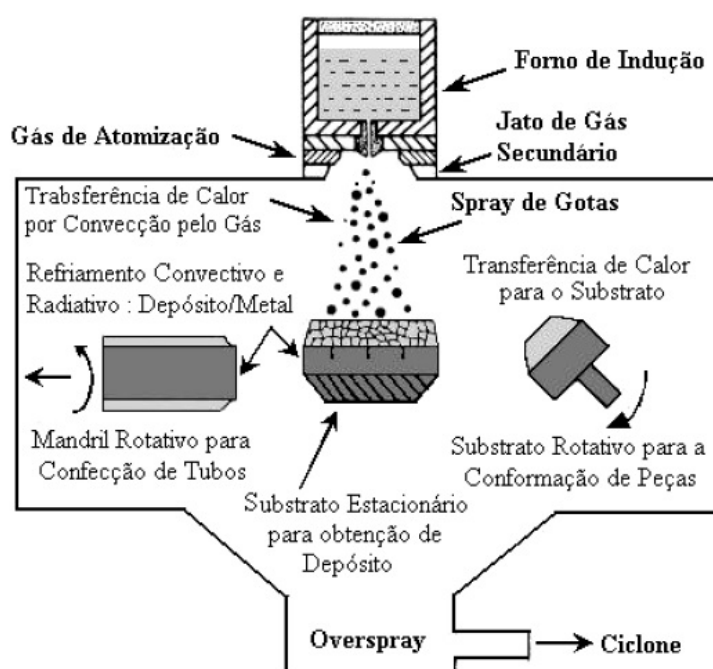


Figura 18 Arranjo generalizado do processo de conformação por spray [33], [68].

O processo de conformação por spray combina duas etapas distintas: atomização do metal líquido em um cone de pulverização de partículas e a sua subsequente deposição sobre um substrato para gerar produtos semi-acabados. A rápida solidificação durante a atomização e o mecanismo de modificação estrutural durante o impacto dessas partículas no substrato resulta

em uma microestrutura fina e homogênea, as gotas líquidas são submetidas à alta taxa de resfriamento, desta forma, passam a coexistir no spray gotas líquidas, parcialmente solidificadas e completamente sólidas [69], [70].

Singer (1970) foi pioneiro na utilização de gotas atomizadas para depositar por spray um metal na produção de fitas metálicas de ligas de Al [66], [67].

Após intenso desenvolvimento no decorrer da década de 70 este processo foi licenciado pela Osprey Metals e denominado de processo Osprey®. Este processo foi chamado posteriormente como conformação por spray [66], [71]–[74].

A conformação por spray (CS) está em ampla ascensão quando comparados com outras rotas de processamento como a metalurgia do pó (*Powder Metallurgy* - PM) e o lingotamento. A conformação por spray suprime as múltiplas etapas da PM, tais como a produção do pó, o peneiramento, encapsulamento, desgaseificação e a consolidação, passando para uma simples operação, mantendo a mesma microestrutura em produtos *near net shape* (produção de produtos com formatos próximos à sua forma final) [75], [76].

Em relação a outros processos de fabricação de metais, a conformação por spray leva vantagem sobre o lingotamento devido à eliminação de microsegregação, além de resultar em microestruturas com granulação fina. Já sobre a metalurgia do pó (P/M), melhorias ocorrem na redução de etapas do processo e na menor contaminação por óxidos formados na superfície das partículas durante a solidificação [33], [75]–[77].

Um desenvolvimento recente nesta área resultou na combinação do processo de conformação por spray para produção de aço ferramenta utilizando nitrogênio como gás atomizador com o processo de jateamento (*shot peening*) para eliminar gradativamente a distorção devido a tensões no depósito pulverizado. Com aplicação desta técnica foi possível produzir ferramentas e matrizes (*die forming*) a partir de aço carbono (0,8% C), aço Cr, aço ferramenta M-2 e aço inoxidável. A conformação por spray também pode ser aplicada no reparo e manutenção de moldes, matrizes e ferramentas [78].

4.2.1 PARÂMETROS DO PROCESSO

A temperatura de superaquecimento é fundamental para o processo de conformação por spray, sendo diretamente proporcional a temperatura no metal líquido, contribuindo para manter as gotas no estado líquido até o momento do impacto com o substrato. Caceres observou em seu trabalho que a temperatura de superaquecimento influencia na temperatura e na fração sólida da gota de 60 μm . Para alteração de 50 °C na temperatura de vazamento pode acarretar uma variação de até 66 % na fração sólida em uma dada distância axial. Um modo de facilitar o fenômeno de solidificação das gotas é distanciando o bocal de atomização do substrato, favorecendo a solidificação das partículas durante o voo, conforme ilustrado na Figura 19 [79].

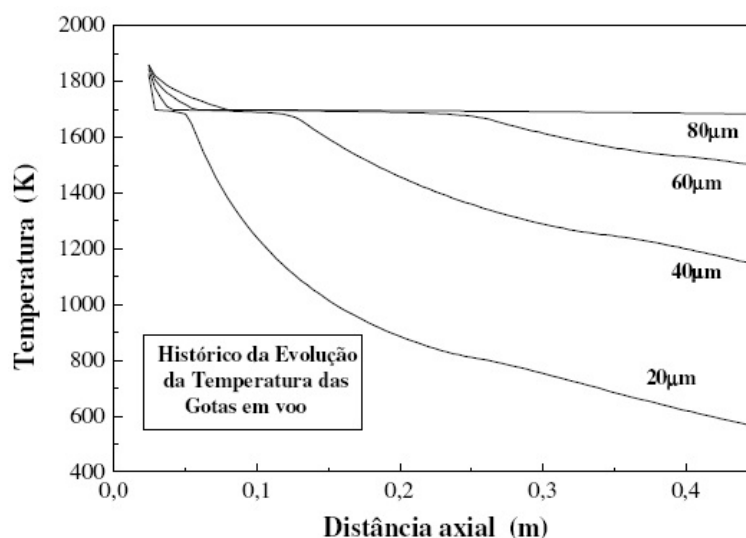


Figura 19 Relação entre a temperatura das gotas com a distância de voo das partículas com diferentes diâmetros [79].

O gás utilizado para atomização apresenta alta energia cinética que ao colidir com o fluxo contínuo metálico desintegrando-o em inúmeras partículas. Ar ou água podem ser utilizados como meio de atomização, mas causam oxidação excessiva, portanto utiliza-se gás inerte (N_2 , Ar, He) [68].

As condições de processamento, temperaturas e tempos de aquecimento, são variáveis importantes para a produção industrial dos aços

rápidos (*High Speed Steels - HSS*) por conformação por spray. A Otimização desses parâmetros podem melhorar as propriedades do material, devido ao refinamento dos grãos de carboneto, sendo observado por Mesquita e Barbosa no aço rápido AISI M3:2 (HSS) [80].

A razão entre a vazão mássica de gás e a vazão mássica de metal (G/M), verifica-se que ela controla as trocas térmicas entre o metal fundido e o gás, que atua como extrator de calor [10]. Assim, o emprego de alta razão G/M resulta em gotas de menores diâmetros e com elevadas velocidades. Como consequência, tem-se acentuada perda de calor por convecção e a ocorrência de maiores taxas de resfriamento, ou seja, aumenta-se a fração de gotas já solidificadas que atinge o substrato [81]. Essa relação é ilustrada pela Figura 20, na qual se verifica que aumentando o parâmetro razão G/M tem-se uma elevação da fração volumétrica de partículas com menores granulometrias.

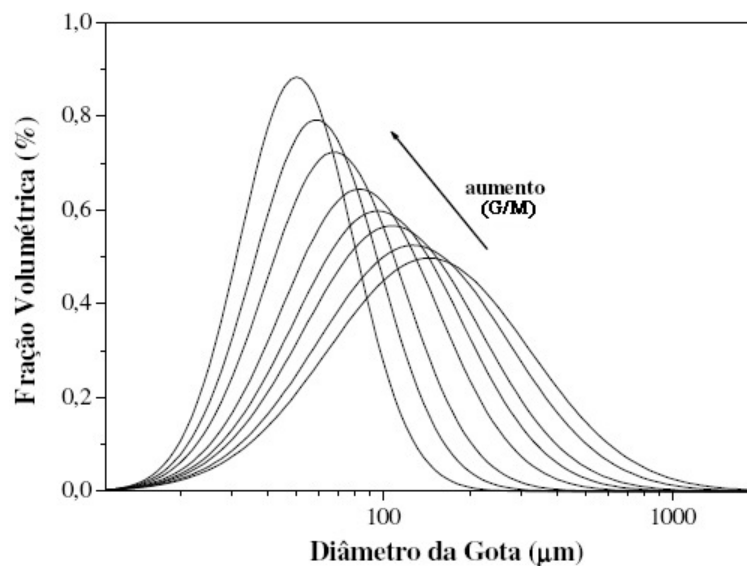


Figura 20 Fração volumétrica em função do diâmetro das gotas (ϕ) para diferentes valores de razão gás-metal G/M adotados [56].

Nos processos de atomização, as características microestruturais do material depositado por spray dependem em grande parte das condições das partículas antes do impacto, ou seja, as proporções relativas dos líquidos e sólidos presentes, taxa de resfriamento, temperatura, velocidade, tamanho da microestrutura das gotículas, distribuição das gotas visto que o tamanho é

fortemente relacionado com a quantidade de calor que deve ser dissipado a partir das gotículas de voo antes de impacto [75].

4.3 REVESTIMENTOS METÁLICOS PRODUZIDOS POR LASER

Revestimentos metálicos por laser é a técnica avançada para modificar a superfície do substrato por receber um revestimento que se une metalurgicamente, sendo utilizados diferentes materiais como revestimento e substrato. Trata-se de um processo com alta precisão permitindo que o material a ser depositado seja aplicado em posições específicas do substrato [82]–[84].

Segundo Guo (1998), a amorfização superficial de revestimentos produzidos por laser ocorre devida altas taxas de resfriamento ($10^4 - 10^8$ K/s) impostas à camada depositada pelo substrato, permitindo uma solidificação rápida sem a segregação do soluto.

Trabalhos anteriores comprovaram que a técnica de revestimento por laser oferecem dois inconvenientes para a obtenção de camadas totalmente amorfa: (i) o ciclo de aquecimento causado pelos sucessivos passes do laser pode provocar a cristalização da camada amorfa; (ii) o metal líquido em contato com o substrato sólido (cristalino) favorece cineticamente a fase cristalina, pois o crescimento do cristal pode ocorrer simplesmente por solidificação epitaxial, sem ocorrer a nucleação [83], [85].

Gargarella et al. em conjunto com o grupo do Prof. Rui Vilar do IST (Instituto Técnico Superior) em Lisboa/Portugal aborda a refusão superficial por laser de pó metálico atomizado a partir da liga Al-Cr-Fe-Ti quasicristalina sobre substrato de Alumínio convencional. Foi caracterizada através da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) a ocorrência de porcentagem significativa de quasicristais após a refusão a laser do pó sobre a superfície [86].

Estudo do *laser alloying* e da refusão a laser (*laser remelting*) da liga $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{29}\text{B}_{19}\text{Si}_5\text{Nb}_4$ (%at.) sob um substrato de aço vem sendo realizado pelo

grupo de pesquisa em Metais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa/UFSCar em conjunto com o Prof. Rui Vilar do IST de Lisboa/Portugal.

4.4 FERRO FUNDIDO

O termo "ferro fundido" identifica uma grande família de ligas ferrosas. Os ferros fundidos são principalmente ligas de ferro que contêm mais de 2 %p. (porcentagem em peso) de Carbono e entre 1 e 3 %p. de Silício. Grandes variações de propriedades podem ser conseguidas variando o balanço entre o Carbono e o Silício, a liga metálica, os elementos não metálicos e os tratamentos térmicos [6], [87].

Segundo Chiaverini [88], "Ferro fundido é uma liga ferro-carbono-silício, de teores de Carbono geralmente acima de 2,0 %, em quantidade superior para ser retida em solução sólida na austenita, de modo a resultar Carbono parcialmente livre, na forma de veios ou lamelas de grafita".

Os ferros fundidos comerciais são aqueles materiais com teores de Carbono no intervalo (3,0 - 4,5) %p. e com outros elementos de liga presentes. O diagrama de fases, apresentado na Figura 21, mostra que as ligas dentro dessa faixa de composições e apresentam ponto de fusão na faixa de 1150 °C a 1300 °C.

A cementita (Fe_3C) é um composto metaestável, e sob algumas circunstâncias pode se dissociar ou decompor para formar ferrita α e grafita, de acordo com a reação:



A tendência de constituir grafita é ajustada pela composição e pela taxa de resfriamento. A formação de grafita é causada pela presença de Silício em concentração superior a aproximadamente 1,0 %p., sendo que a taxa de resfriamento mais lenta durante a solidificação favorece a formação de grafita. Para a maioria dos ferros fundidos, o carbono (C) existe como grafita, sendo a

microestrutura e as propriedades mecânicas dependente da composição química e do tratamento térmico [6].

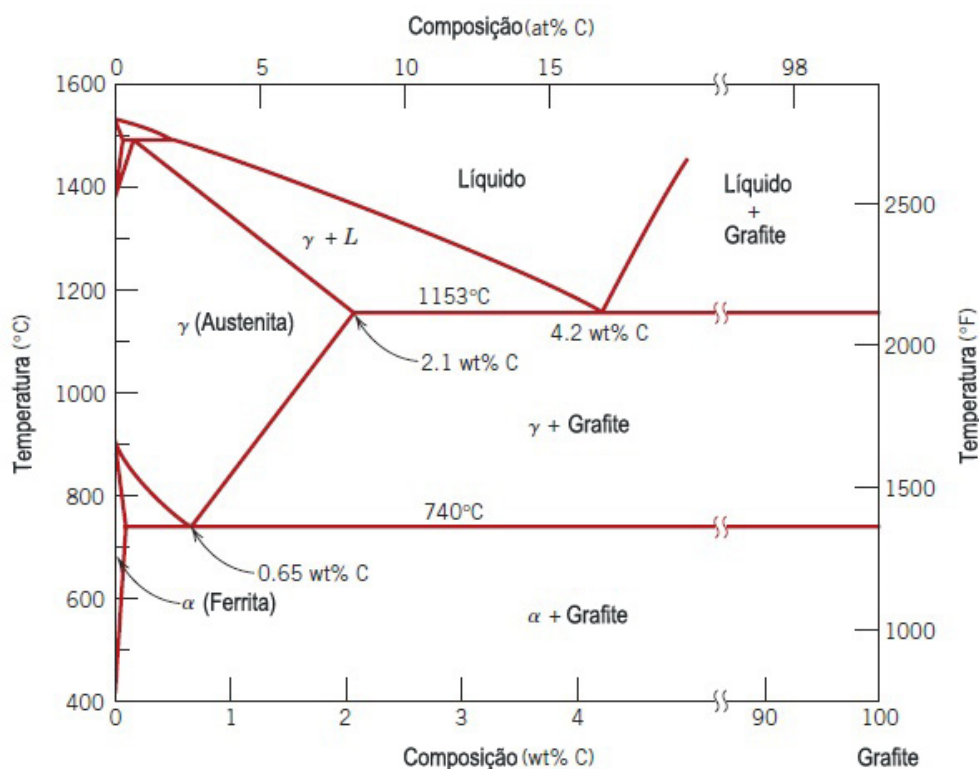


Figura 21 Diagrama ferro-carbono com a grafita em lugar da cementita como uma fase estável, adaptado de [6].

Em 2012, a produção mundial de ferro fundido aumentou mais de 100 milhões de toneladas, um aumento de 2,3% em relação a 2011, entretanto, entre os países mais produtivos, o Brasil apresentou a maior redução com queda de 16,9% no volume total de ferro fundido [89].

A produção mundial em 2012 de ferro fundido cinzento foi aproximadamente 46 milhões de toneladas [89], sendo que o maior produtor mundial de fundidos é a China, o Brasil ocupa a sétima posição nesse ranking. A Tabela 3 informa a produção mundial de ferro fundido cinzento, dúctil (nodular), maleável e de outras matérias primas utilizada nas indústrias. Nas Tabela 4 e 5 constam os maiores produtores de fundidos e a respectiva produção em 2012 e 2013, respectivamente.

Dentro do conceito geral de ferro fundido destaca-se o ferro fundido cinzento e o branco cuja variação da composição química é apresentada na Tabela 6 junto com os principais grupos.

Tabela 3 Produção mundial em toneladas das matérias primas empregadas na indústria em 2012 e 2013 [89], [90].

| Produção Mundial [Toneladas] | 2012 | 2013 |
|---------------------------------------|-------------|-------------|
| Ferro fundido cinzento | 45.995.817 | 47.821.690 |
| Ferro fundido dúctil (nodular) | 24.167.222 | 25.057.669 |
| Ferro fundido Maleável | 1.275.473 | 925.564 |
| Aço Fundido | 11.299.044 | 11.123.572 |
| Ligas a base de cobre | 1.743.817 | 1.788.602 |
| Alumínio | 14.051.929 | 15.357.327 |
| Magnésio | 226.673 | 175.816 |
| Zinco | 587.947 | 453.861 |
| Outros não ferrosos | 486.764 | 525.672 |
| Total | 99.834.686 | 103.229.773 |

Fonte: MODERN CASTING, Dezembro 2013 e 2014.

Tabela 4 Comparativo entre os maiores produtores de fundidos em 2012 [89].

| Produção de Fundidos (2012) [Toneladas] | | | | | |
|--|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| País | China | Estados Unidos | Índia | Japão | Brasil |
| Ranking Mundial | 1º | 2º | 3º | 4º | 7º |
| Ferro Fundido Cinzento | 20.100.000 | 4.296.420 | 6.254.000 | 2.209.307 | 1.655.903 |
| Ferro fundido dúctil | 10.900.000 | 4.479.680 | 981.000 | 1.377.385 | 685.197 |
| Ferro fundido Maleável | 600.000 | 85.280 | 60.400 | 36.558 | 19.580 |
| Aço fundido | 5.400.000 | 1.432.530 | 1.158.000 | 213.199 | 252.020 |
| Não ferrosos | 5.500.000 | 2.531.050 | 891.000 | 1.506.388 | 247.198 |
| Total | 42.500.000 | 12.824.960 | 9.344.400 | 5.342.837 | 2.859.898 |

Fonte: MODERN CASTING, Dezembro 2013.

Tabela 5 Comparativo entre os maiores produtores de fundidos em 2013 [90].

| Produção de Fundidos (2013) [Toneladas] | | | | | |
|--|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| País | China | Estados Unidos | Índia | Japão | Brasil |
| Ranking Mundial | 1º | 2º | 3º | 4º | 7º |
| Ferro Fundido Cinzento | 20.550.000 | 4.083.000 | 6.700.000 | 2.135.794 | 1.825.000 |
| Ferro fundido dúctil | 11.600.000 | 4.251.500 | 1.000.000 | 1.683.250 | 746.300 |
| Ferro fundido Maleável | 600.000 | 81.250 | 60.000 | 45.001 | - |
| Aço fundido | 5.500.000 | 1.422.850 | 1.100.000 | 181.679 | 232.500 |
| Não ferrosos | 6.250.000 | 2.411.400 | 950.000 | 1.492.313 | 267.600 |
| Total | 44.500.000 | 12.250.000 | 9.810.000 | 5.538.037 | 3.071.400 |

Fonte: MODERN CASTING, Dezembro 2014.

Tabela 6 Range de composição química (%peso) dos principais grupos de ferro fundidos [91].

| Ferro Fundido | %C | %Si | %Mn | %P | %S |
|---|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Cinzento (<i>Gray</i>) | 2,5-4,0 | 1,0-3,0 | 0,2-1,0 | 0,002-1,0 | 0,02-0,25 |
| Grafítico compactado (<i>Compacted graphite</i>) | 2,5-4,0 | 1,0-3,0 | 0,2-1,0 | 0,01-0,1 | 0,01-0,03 |
| Dúctil (<i>Ductile</i>) | 3,0-4,0 | 1,8-2,8 | 0,1-1,0 | 0,01-0,1 | 0,01-0,03 |
| Branco (<i>White</i>) | 1,8-3,6 | 0,5-1,9 | 0,25-0,8 | 0,06-0,2 | 0,06-0,2 |
| Maleável (<i>Malleable</i>) | 2,2-2,9 | 0,9-1,9 | 0,15-1,2 | 0,02-0,2 | 0,02-0,2 |

4.4.1 FERRO FUNDIDO CINZENTO

Para os *ferros fundidos cinzentos* os teores de Carbono variam entre 2,5 e 4,0 %p, e os teores de Silício variam entre 1,0 e 3,0 %p. Um ferro fundido com um alto teor de Silício (≈ 2 %p. Si) sofre grafitização tão imediatamente que a cementita (Fe_3C) nunca se forma. Durante a solidificação surgem lamelas ou flocos de grafita no metal. Para a maioria dos ferros fundidos, a grafita existe na forma de flocos, que são normalmente circundados por uma matriz de ferrita ou de perlita como mostrado na Figura 22.



Figura 22 Fotomicrografia ótica do ferro fundido cinzento: os flocos escuros de grafita estão envolvidos por uma matriz ferrítica α . Ampliação de 500x [6].

O ferro fundido cinzento é comparativamente pouco resistente e frágil, com ductilidade quase desprezível quando submetido à tração, pois as extremidades das lamelas ou flocos de grafita são pontiagudas e podem servir como pontos de concentração de tensões quando uma tensão de tração externa é aplicada. Por outro lado são eficientes no amortecimento de energia vibracional, sendo indicados para aplicações expostas a vibrações, tais como as estruturas de base para máquinas e equipamentos pesados [6]. As

propriedades mecânicas, físicas e a composição química são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 Propriedades mecânicas, físicas e composição química do ferro fundido cinzento [6].

| Propriedades ¹ | Ferro fundido cinzento | | |
|--|---|---|---|
| | G1800 | G3000 | G4000 |
| Classe | G1800 | G3000 | G4000 |
| Módulo de elasticidade² [GPa] (10⁶psi) | 66-97 (9,6-14) | 90-113 (13-16,4) | 110-138 (16-20) |
| Coeficiente de Poisson | 0,26 | 0,26 | 0,26 |
| Limite de escoamento [MPa] | - | - | - |
| Limite de resistência à tração [MPa] (ksi) | 124 (18) | 207 (30) | 276 (40) |
| Alongamento [%] | - | - | - |
| Coeficiente de expansão térmica [10⁻⁶ °C⁻¹] (10⁻⁶ °F⁻¹) | 11,4 (6,3) | 11,4 (6,3) | 11,4 (6,3) |
| Condutividade térmica [W/m.K] (Btu/ft.h.°F) | 46 (26,6) | 46 (26,6) | 46 (26,6) |
| Calor específico [J/kg.K] (10⁻² Btu/lb_m.°F) | 544 (13) | 544 (13) | 544 (13) |
| Resistividade elétrica [Ω.m] | 15.10 ⁻⁷ | 9,5.10 ⁻⁷ | 8,5.10 ⁻⁷ |
| Dureza [HB] [92] | 187 máx. | 187–241 | 217–269 |
| Composição química³ [%peso] | 3,4-3,7C; 2,3-2,8Si; 0,65Mn; 0,15P; 0,15S | 3,1-3,4C; 1,9-2,3Si; 0,75Mn; 0,10P; 0,15S | 3,0-3,3C; 1,8-2,1Si; 0,85Mn; 0,07P; 0,15S |

¹ Propriedades em temperatura ambiente. ² Módulo secante tomado a 25% do limite de resistência. ³ Fe(restante).

4.4.1.1 APLICAÇÕES

O ferro fundido cinzento apresenta alta capacidade de amortecimento sendo largamente aplicado em base de ferramenta, de máquina e outros componentes [93]. Segue a baixo as aplicações do ferro fundido cinzento.



Figura 23 Bloco de motor, cabeçote, disco e tambor de freio são aplicações típicas do ferro fundido cinzento [94].



Figura 24 Polias em ferro fundido [95].

4.4.2 FERRO FUNDIDO BRANCO

Ferro fundido branco tem excesso de Carbono presente em sua composição, se apresentado inteiramente na forma de carboneto de ferro (Fe_3C - cementita), esse material possui elevada dureza, baixa ductilidade e um comportamento frágil, alta resistência à compressão e resistência ao desgaste.

O carboneto de ferro forma-se durante a solidificação do ferro, a quantidade de carboneto de ferro aumenta com a redução do teor de Carbono e/ou de Silício quando a taxa de resfriamento durante a solidificação é elevada, por outro lado, o aumento de Carbono e/ou Silício, ou diminuição da taxa de resfriamento, resulta na formação de grafita durante a solidificação, geralmente indesejável [91].

A Figura 25 mostra a fotomicrografia óptica do ferro fundido branco com ampliação de 400x.

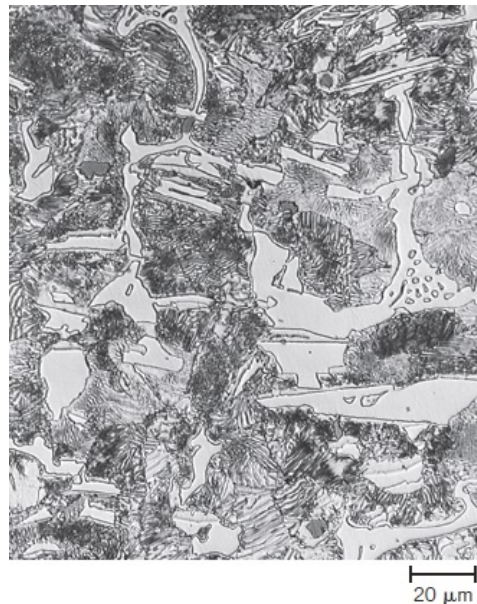


Figura 25 Fotomicrografia óptica do ferro fundido branco: As regiões claras de cementita estão envolvidas por perlita, a qual possui a estrutura em lamelas de ferrita-cementita. Ampliação de 400x [6].

Em geral, o ferro fundido branco é usado como um intermediário na produção do ferro fundido maleável. A Tabela 8 apresenta as propriedades do ferro fundido branco.

Tabela 8 Propriedades do ferro fundido branco [93].

| Propriedades ¹ | Ferro Fundido Branco |
|--|----------------------|
| Limite de escoamento [MPa] | 275 |
| Limite de resistência à tração [MPa] (ksi) | 275 (40) |
| Alongamento [%] | Nulo |
| Coefficiente de expansão térmica [$10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$] ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{F}^{-1}$) | 9 |
| Resistividade elétrica [$\Omega\cdot\text{m}$] | $600\cdot 10^{-9}$ |
| Dureza [HB] | 417 |
| Composição química ¹ [%peso] | 3,5C 0,5Si |

¹ Fe(restante).

4.4.2.1 APLICAÇÕES

São utilizados em rodas de trem (Figura 26), equipamentos de manuseio de terra, mineração (Figura 27), cilindros coquilhados, revestimentos de moinhos [88].



Figura 26 Material rodante de trem [96].



Figura 27 Equipamento de moagem de materiais por esferas metálicas em moinho rotativo [97].

4.4.3 FERRO FUNDIDO NODULAR

O ferro fundido dúctil ou nodular caracteriza-se pela ductilidade, tenacidade e resistência mecânica. Apresenta um limite de escoamento superior ao ferro fundido cinzento e maleável [88].

A Figura 28 mostra a fotomicrografia óptica do ferro fundido nodular com ampliação de 200x e a Tabela 9 as propriedades do ferro fundido cinzento.

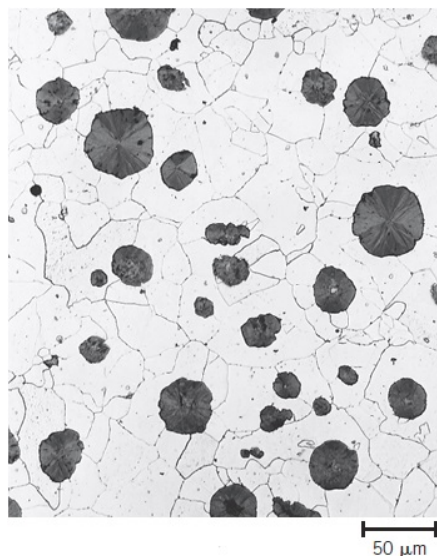


Figura 28 Fotomicrografia óptica do ferro fundido nodular (dúctil): Apresenta nódulos escuros de grafita envolvidos por uma matriz de ferrita α . Ampliação de 200x [6].

Tabela 9 Propriedades mecânicas, físicas e composição química do ferro fundido cinzento [6].

| Propriedades ¹ | Ferro fundido nodular | | |
|---|---|---|---|
| | 60-40-18 | 80-55-06 | 120-90-02 |
| Classe | 60-40-18 | 80-55-06 | 120-90-02 |
| Módulo de elasticidade [GPa] (10⁶psi) | 169 (24,5) | 168 (24,4) | 164 (23,8) |
| Coefficiente de Poisson | 0,29 | 0,31 | 0,28 |
| Limite de escoamento [MPa] (ksi) | 276 (40) | 379 (55) | 621 (90) |
| Limite de resistência à tração [MPa] (ksi) | 414 (60) | 552 (80) | 827 (120) |
| Alongamento [%] | 18 (mín) | 6 (mín) | 2 (mín) |
| Coefficiente de expansão térmica [10⁻⁶ °C⁻¹] (10⁻⁶ °F⁻¹) | 11,2 (6,2) | 10,6 (5,9) | - |
| Condutividade térmica [W/m.K] (Btu/ft.h.°F) | 36 (20,8) | 36 (20,8) | 36 (20,8) |
| Calor específico [J/kg.K] (10⁻² Btu/lb_m.°F) | 544 (13) | 544 (13) | 544 (13) |
| Resistividade elétrica [Ω.m] | 5,5.10 ⁻⁷ | 6,2.10 ⁻⁷ | 6,2.10 ⁻⁷ |
| Dureza [HB] | 143-187 | - | - |
| Composição química² [%peso] | 3,4-4,0C; 2,0-2,8Si; 0-1,0Ni; 0,05Mg | 3,3-3,8C; 2,0-3,0Si; 0-1,0Ni; 0,05Mg | 3,4-3,8C; 2,0-2,8Si; 0-2,5Ni; 0-1,0Mo; 0,05Mg |

¹ Propriedades em temperatura ambiente. ² Fe(restante).

4.4.3.1 APLICAÇÕES

As indústrias automotivas e agroindustriais utilizam o ferro fundido nodular em diversas aplicações, por exemplo, virabrequins (Figura 29), suportes do eixo da roda da frente, formas complexas de juntas de direção, pinças de freio de disco, bielas de motor, braços tensor, cubos das rodas (Figura 30), eixos de caminhão, peças do sistema de suspensão, Junta

universal (cardan), aplicações de alta temperatura para carcaça de turbinas e *manifolds*, válvulas de segurança e outras aplicações.



Figura 29 Virabrequim em ferro fundido dúctil.



Figura 30 Manga de ponta de eixo, suporte de freio, placa de apoio ferroviário e cubo de roda são aplicações típicas do ferro fundido nodular [94].

4.5 CORROSÃO

Pode-se definir corrosão como a degradação de um material, por ação eletroquímica ou química do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos [98].

Corrosão do metal é um processo químico ou eletroquímico no qual os átomos da superfície de um metal sólido reagem com uma substância em contato com a superfície exposta. Normalmente, o meio corrosivo é uma substância líquida, mas os gases e mesmo sólidos podem também atuar como meios de corrosão, apresentando-se em grande quantidade ou em baixa concentração [99].

As graves consequências do processo de corrosão se tornaram um problema de importância mundial, ocasionando interrupção dos processos produtivos na indústria e no campo, desperdício matéria prima, contaminação de produto, redução de eficiência em equipamentos, custos de manutenção, coloca em risco a vida das pessoas e inibe o progresso tecnológico [100].

Um dos fatores-chave em qualquer situação de corrosão é o meio que o material está inserido. Na presença de oxigênio e água a corrosão ocorrerá normalmente em ferro e aço, sendo a taxa de corrosão aumentada por vários fatores tais como: (a) a velocidade ou a acidez da água, (b) o movimento do metal no meio, (c) um aumento da temperatura ou concentração de ar no meio (aeração), e (d) a presença de certas bactérias [99].

A corrosão pode ocorrer de diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. As formas (ou tipos) de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou a forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos [98].

Embora a ênfase neste tópico seja os ferros e aços, os princípios eletroquímicos de corrosão e as formas de corrosão descritas são aplicáveis a todos os materiais metálicos.

4.5.1 CUSTO DA CORROSÃO

A degradação causada pelo processo corrosivo nos materiais representa alterações indesejáveis, tais como deterioração, alterações químicas e modificações estruturais, tornando-o impróprio para o uso. Segundo Fontana, em 1986, pode-se economizar cerca de 30 bilhões de dólares se todas as medidas economicamente viáveis fossem usadas para prevenção contra corrosão [101].

De acordo com o estudo da International NACE [1], os resultados mostraram que o custo direto anual causado pela corrosão nos EUA foi de aproximadamente 276 bilhões de dólares, correspondendo a 3,1% do Produto Interno Bruto (PIB), embora a gestão de corrosão tenha melhorado ao longo das últimas décadas, os EUA devem encontrar mais e melhores formas de incentivar, apoiar e implementar práticas de controle de corrosão mais efetivas. Ainda de acordo com a NACE International citada por Schoeniger [102] a indústria americana de petróleo e gás gasta 7 bilhões dólares anualmente em despesas relacionadas com a corrosão para monitorar, manter e substituir transmissão e coleta de dutos do país.

O grupo de pesquisa coordenado por Hoar, da Universidade de Cambridge, publicou em 1971 um relatório que mostra um custo anual mínimo da corrosão de 1,36 bilhões de libras esterlinas no Reino Unido, correspondendo a 3,5% do Produto Interno Bruto (PIB) [103].

Devido à inexistência no Brasil de dados estatísticos referente aos custos de corrosão utiliza-se como estimativa 3,5% do PIB como custo direto anual causado pela corrosão. A Tabela 10 apresenta o PIB de vários países referentes a 2012 e 2013 e o custo estimado para monitorar, manter e substituir elementos corroídos.

Tabela 10 Estimativa do custo anual para manutenção com base no PIB de cada país.

| País | PIB – 2012¹ [Bilhões de dólares] | Corrosão (3,5% do PIB) [Bilhões de dólares] | PIB – 2013¹ [Bilhões de dólares] | Corrosão (3,5% do PIB) [Bilhões de dólares] |
|---------------------------|--|--|--|--|
| Alemanha | 3.427,85 | 119,97 | 3.635,96 | 127,26 |
| Argentina | 475,21 | 16,63 | 488,21 | 17,09 |
| Bolívia | 27,23 | 0,95 | 29,80 | 1,04 |
| Brasil | 2.247,75 | 78,67 | 2.242,85 | 78,50 |
| Chile | 266,27 | 9,32 | 276,98 | 9,69 |
| China | 8.229,38 | 288,03 | 9.181,38 | 321,35 |
| Estados Unidos | 16.244,58 | 568,56 | 16.799,70 | 587,99 |
| Japão | 5.937,77 | 207,82 | 4.901,53 | 171,55 |
| Reino Unido | 2.484,45 | 86,96 | 2.535,76 | 88,75 |

¹Fonte: International Monetary Fund, World Economic Outlook Database, Abril 2014 [104].

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PROCESSAMENTO

5.1.1 ESTUDOS PRELIMINARES

O trabalho de mestrado apresentado deve como base o ferro fundido: $Fe_{65}Cr_{17}Mo_2C_{14}Si_2$ e $Fe_{75}Nb_6C_{10}Si_4$ (%at.) com adições de 5%, 8% e 12%at. B, segundo resultados analisados na literatura o elemento boro atua favoravelmente na formação de fases amorfas, pois, conforme analisado, propicia um bom empacotamento aleatório denso dos átomos, corroborando com a maior estabilidade do líquido super-resfriado.

5.1.1.1 ELABORAÇÃO DAS LIGAS

Para a preparação das ligas utilizou-se lingotes de $Fe_{65}Cr_{17}Mo_2C_{14}Si_2$ e $Fe_{75}Nb_6C_{10}Si_4$ (%at.), sendo necessárias as respectivas adições de Boro (5%, 8% ou 12%at.). Para tal, utilizou-se forno a arco eletrovoltaico (Arc Melter Büller), sendo obtidos lingotes com aproximadamente 30g, quantidade suficiente para os processos em que cada liga foi submetida.

Na Tabela 11 mostra a composição química padrão das ligas de ferro fundido selecionadas neste estudo. Na Tabela 12 mostra a composição química de todas as ligas estudadas, padrão e com acréscimo de Boro e Nióbio.

Tabela 11 Composição química padrão das ligas selecionadas.

| Ferro Fundido [%peso] | C | Si | Mn | Cr | Mo | Fe |
|------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Branco (White) | 3,0 | 0,45 | 0,54 | 19,0 | 2,0 | Bal. |
| Nodular (Ductile) | 3,5 | 2,2 | - | - | - | Bal. |

Após análise microestrutural dos produtos obtidos por fundição em coquilha de cobre (chapas) e por *melt-spinning* (fitas), selecionou-se a melhor composição para se adicionar Nióbio (4%at.), processando-a por fundição em coquilha de cobre e *melt-spinning*, conformação por spray e laser cladding sobre aço C 1020 com pó overspray. Realizou-se a caracterização microestrutural dos produtos.

Tabela 12 Composição das ligas estudadas.

| Composição das Ligas Estudadas | |
|---|---|
| Ferro Fundido Branco Alto Cromo | Ferro Fundido Nodular |
| Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂ | (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₉₄ Nb ₆ |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₅B₅ | (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₉ Nb ₆ B ₅ |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₂B₈ | (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₆ Nb ₆ B ₈ |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₁₂ | (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₂ Nb ₆ B ₁₂ |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ | - |

A Figura 31 apresenta o fluxograma do procedimento experimental utilizado no presente trabalho.

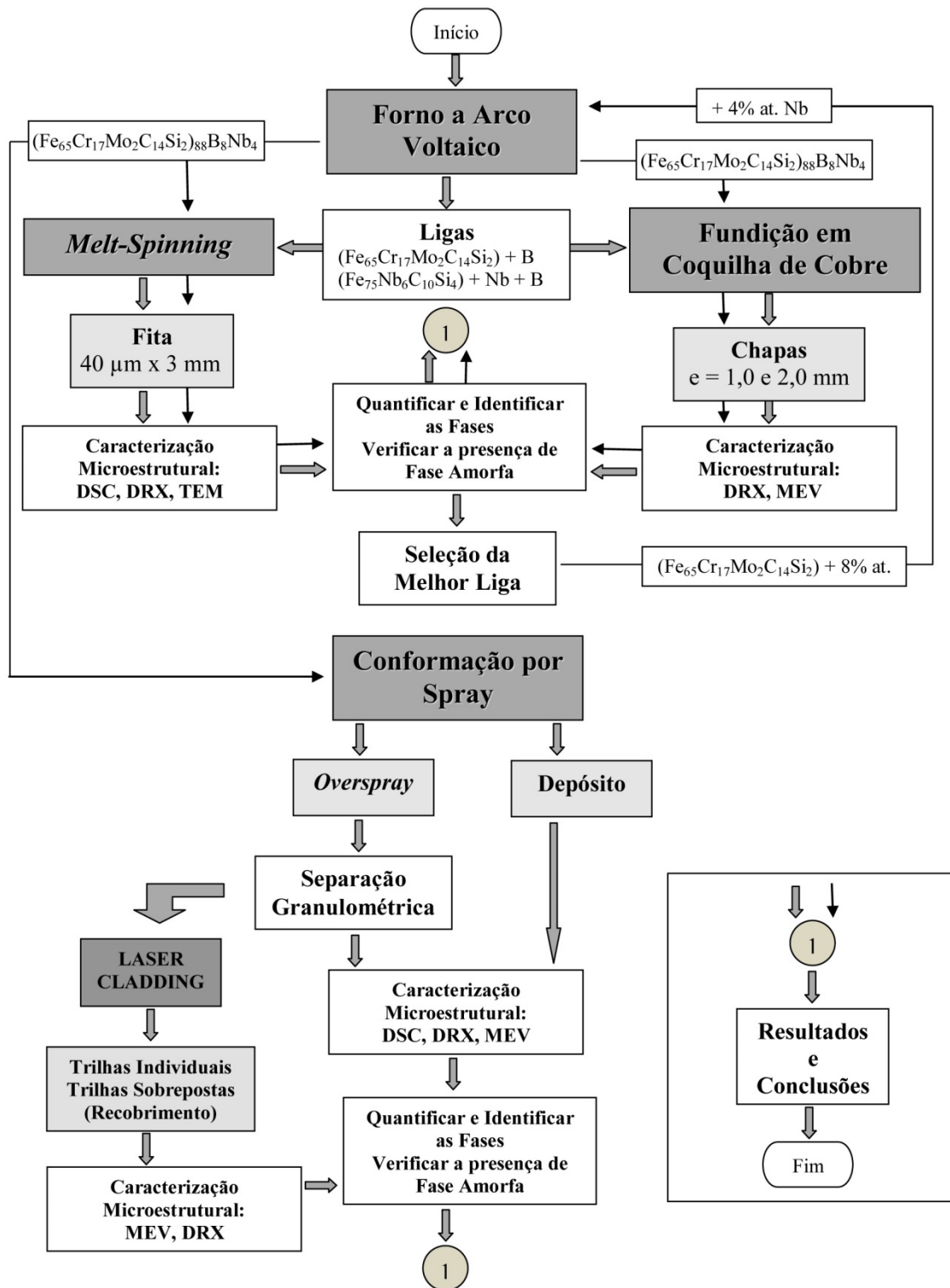


Figura 31 Fluxograma da metodologia adotada.

5.1.2 COQUILHA DE COBRE

Os lingotes obtidos na fundição do forno a arco voltaico (Tabela 13) e cortados ao meio com o auxílio da cortadeira de precisão (aproximadamente 15 g) e posteriormente fundidos no forno Discovery® Plasma EDG. O molde de coquilha permitiu a produção de chapa escalonada (espessura de 1,0 e 2,0 mm), conforme Figura 32.

Tabela 13 Ligas processadas por fundição em coquilha de cobre.

| Ligas Processadas em Coquilha de Cobre | |
|---|---|
| Ferro Fundido Branco Alto Cromo | Ferro Fundido Nodular |
| Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂ | - |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₅B₅ | (Fe₇₅C₁₀Si₄)₈₉Nb₆B₅ |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₂B₈ | (Fe₇₅C₁₀Si₄)₈₆Nb₆B₈ |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₁₂ | (Fe₇₅C₁₀Si₄)₈₂Nb₆B₁₂ |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ | - |

Cada seção do lingote utilizado foi limpa com acetona no equipamento de ultrassom durante cinco minutos para retirar qualquer impureza que possa interferir no resultado final da fusão. O cadinho e molde (coquilha) foram limpos com uma solução de HCl e água destilada na proporção de 1:1 para eliminação de possíveis óxidos presentes em sua superfície que prejudicariam a fusão. O processo de fusão realizado à pressão constante, controlado pela vazão de Argônio na câmara superior de fusão, 25 l/min.



Figura 32 O molde de coquilha para produção de chapas escalonadas com espessuras de 1,0 e 2,0 mm.

5.1.3 MELT-SPINNING

Prepararam-se as fitas das ligas (Tabela 14) no *melt-spinning* utilizando-se aproximadamente 15 gramas do lingote obtido no forno à arco voltaico. Utilizou-se cortadeira de precisão para o corte, sendo o pedaço obtido submetido à limpeza por ultrassom com acetona, para retirada de impurezas superficiais. Limpou-se o forno, cadinho de quartzo e demais componentes da câmara com álcool isopropílico, sendo a roda de cobre também lixada e limpa. Posteriormente, a amostra foi fundida no forno de indução e injetada sobre a roda de cobre cuja rotação era de 3600 RPM e submetida à pressão de injeção de 200 mbar.

Tabela 14 Ligas processadas por *melt-spinning*.

| Ligas Processadas por <i>Melt-spinning</i> | |
|---|---|
| Ferro Fundido Branco Alto Cromo | Ferro Fundido Nodular |
| $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$ | - |
| $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{95}\text{B}_5$ | $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{89}\text{Nb}_6\text{B}_5$ |
| $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$ | - |
| $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_{12}$ | $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ |
| $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ | - |

Na Tabela 15 encontram-se os parâmetros utilizados durante o processamento por *melt-spinning*.

Tabela 15 Parâmetros utilizados durante o processamento por *melt-spinning*.

| Parâmetros Experimentais – <i>Melt-Spinning</i> | |
|---|------|
| Pressão interna (Câmara) [mBar] | 200 |
| Pressão externa (Cadinho) [mBar] | 400 |
| Temperatura de Fusão [°C] | 1200 |
| Temperatura Vazamento [°C] | 1400 |
| Temperatura Superaquecimento [°C] | 200 |
| Diâmetro do Bocal: \varnothing [mm] | 1,0 |
| Distância de Voo [mm] | 0,5 |
| Massa [g] | 15 |
| Rotação da Roda de Cobre [rpm] | 3600 |

5.1.4 CONFORMAÇÃO POR SPRAY

Por processo de conformação por spray produziu-se depósitos e pós *overspray*, da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$. Utilizou-se o equipamento de conformação por spray do laboratório de fundição do DEMa/UFSCar. Fundiu-se a liga em cadinho revestido com refratário silício - alumínio por indução com lança de Argônio sobre o metal fundido. O gás atomizador utilizado foi o nitrogênio (N_2) com pressão 1,0 MPa, aproximadamente, sendo pressão máxima fornecida pelo equipamento.

Os parâmetros selecionados para estudo consistiram em: elevados valores de G/M, altas distâncias entre substrato e bocal de atomização, controle de superaquecimento da liga, pois corroboram na facilidade de formação de fases amorfas. Realizaram-se a caracterização dos diferentes depósitos formados e pós do *overspray*, sempre em busca de fases amorfas e/ou estruturas refinadas, da ordem de nanômetros.

Figura 33 e 34 mostram uma representação esquemática do processo e o equipamento utilizado, respectivamente.

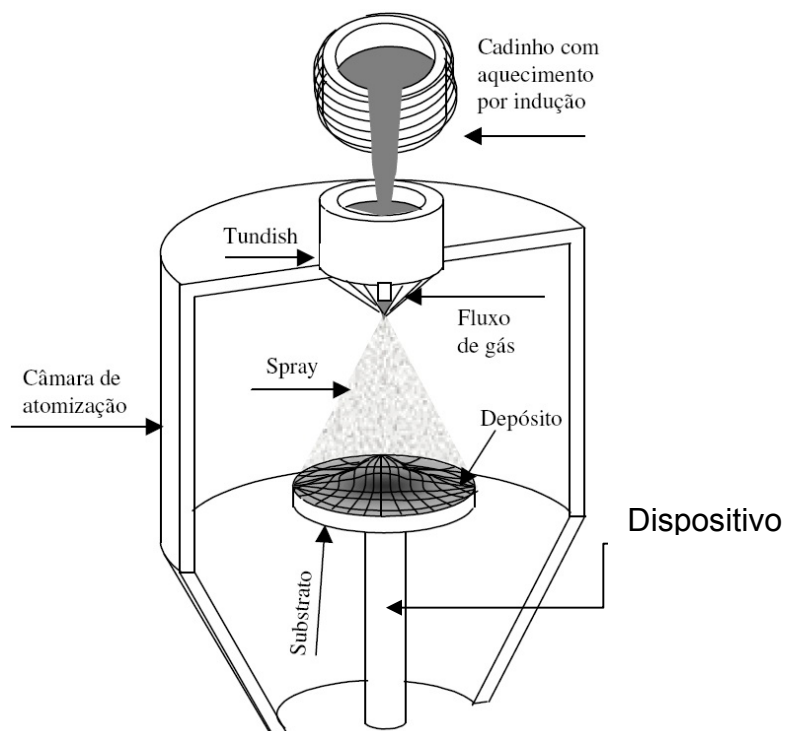


Figura 33 Representação esquemática da conformação por spray [79].



Figura 34 Equipamento de conformação por spray para atomização de pós [53].

Por peneiramento separou-se os pós overspray em diferentes faixas granulométricas, sendo em 20-45, 45-106, 106-180 e >180 μm .

Na Tabela 16 encontram-se os parâmetros utilizados durante o processamento por conformação por spray.

Tabela 16 Parâmetros utilizados durante o processamento por conformação por spray.

| Parâmetros Experimentais – Conformação por Spray | |
|---|------------------------------|
| Temperatura de Fusão [°C] | 1200 |
| Temperatura Vazamento [°C] | 1500 |
| Temperatura Superaquecimento [°C] | 300 |
| Taxa de Fluxo de Metal [kg/min] | 0,30 |
| Taxa de Fluxo de Gás [m ³ /min] | 1,20 |
| Razão Gás Metal – G/M [m ³ /kg] | 0,25 |
| Distância de Voo [mm] | 810 |
| Massa [kg] | 3,5 |
| Diâmetro do Bocal de Atomização: Ø [mm] | 6,0 |
| Gás atomizador | N ₂ |
| Pressão do Gás Atomizador [MPa] | 1,0 |
| Espessura no Centro do Depósito [mm] | 3,0 |
| Espessura na Extremidade do Depósito [mm] | 1,5 |
| Separação Granulométrica: Pós <i>Overspray</i> [µm] | 20-45, 45-106, 106-180, >180 |

5.1.5 LASER CLADDING

Utilizando o feixe laser produzido por fibra de Yb da marca IPG Photonics em atmosfera de Argônio, fundiram-se os pós *overspray* da liga $(Fe_{65}Cr_{17}Mo_2C_{14}Si_2)_{88}B_8Nb_4$ sobre o substrato de aço carbono formando trilha de revestimento de espessura de 0,2 mm. Cada trilha foi produzida por diferentes parâmetros de potência (200; 300; 400 e 600 W), velocidade de soldagem (5,0; 6,7; 10,0; 20,0 e 25,0 mm/s) e distância focal (4,0 ou 8,0 mm), resultando na variação da densidade de potência (PD - J/mm²).

Os pós *overspray* foram produzidos durante o processo de conformação por spray e separados em diferentes granulometria (20-180 μm). Para o processo de Laser Cladding posicionou os pós *overspray* em diluição em álcool etílico sobre o substrato quadrado de aço carbono (AISI 1020) cujas dimensões foram 100,0 x 100,0 x 6,0 mm, após evaporação do álcool prosseguiu-se o processo de fundição dos pós por laser.

Selecionou a combinação de parâmetros mais adequada para realizar trilhas sobrepostas e obter área superficial maior facilitando a caracterização através de padrões de DRX com objetivo de confirmar a presença de fase nano e/ou cristalinas. As análises de MEV foram feitas na seção transversal da amostra mostrando a interface entre as trilhas e o substrato de aço carbono caracterizá-las na escala micro e/ou nanométrica.

Calculou-se a densidade de potência (PD) através da equação abaixo:

$$PD = \frac{\text{Potência (W)}}{\text{Velocidade de Varredura } \left(\frac{\text{mm}}{\text{s}}\right) \times \text{Diâmetro do feixe (mm)}} \quad \text{Eq.(17)}$$

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização dos pós *overspray*, depósitos, recobrimentos, das amostras em coquilha e fitas *melt-spinning* produzidos ao longo deste trabalho de mestrado foram feitos de acordo com as técnicas presentes nos tópicos abaixo.

O pó *overspray* foi submetido a uma separação granulométrica em diferentes faixas de tamanho, possibilitando averiguar a máxima formação de fases amorfas em função do tamanho das partículas. O equipamento utilizado para o peneiramento foi o ATM Sonic Sifter. O objetivo da separação granulométrica foi possibilitar a análise do efeito da taxa de resfriamento na microestrutura formada, uma vez que partículas de tamanhos menores foram submetidas a taxas de resfriamento superiores às partículas maiores [105].

5.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos por um difratômetro da marca Siemens D5000 com radiação Cu. Tal técnica permitiu identificar picos de fases cristalinas e/ou fases amorfas presentes, esta última indicada pela presença de um *halo* típico. Os difratogramas foram analisados e comparados aos ângulos dos picos de difração presentes na base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) usando o software do próprio difratômetro.

5.2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Realizaram-se os ensaios de DSC no equipamento DSC 404 da Netzsch, utilizou-se cadinho de alumina, atmosfera de argônio ultrapuro com aquecimento a uma taxa de 20 °C/min. O aparecimento de picos exotérmicos indica à cristalização de fases, sugerindo a pré-existência de fases amorfas. Parâmetros como T_g (temperatura de transição vítrea), T_x (temperatura de cristalização), T_m (temperatura de fusão) são importantes, pois indicam a habilidade da liga em formar fases amorfas.

5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (MET)

As imagens em MEV foram feitas a partir do microscópio Philips XL 30 FEG, equipado com microanálise de Raios-X (EDS – Espectroscopia por Dispersão de Raios-X). As imagens obtidas através desta técnica permitiram observar a morfologia das partículas de pó, superfície dos depósitos e lingotes, rugosidades e fases intermetálicas em sua superfície. Compararam-se as fases observadas nas imagens do MEV com as fases identificadas por meio dos difratogramas de Raios-X (DRX). Para a visualização da morfologia superficial do pó, foram feitas imagens de elétrons secundários (SE), e para imagens de amostras polidas (seção transversal) foram feitas imagens de elétrons

retroespalhados (BSE), que forneceram informações de contraste químico entre as fases devido à variação de número atômico – Z (quanto mais leve o elemento, mais escuro, e quanto mais pesado, mais claro em tom de cinza). Analisaram-se a presença e a morfologia das fases nos depósitos e a distribuição e forma dos poros.

O MET (microscopia eletrônica e transmissão), ou do termo em inglês TEM, se caracteriza por ser uma técnica que permite resolução até a escala atômica ($\approx 1 \text{ \AA}$ ou 10^{-10} m), sendo possível a visualização de colunas atômicas da amostra. As imagens foram obtidas pela dispersão ou difração de um feixe de elétrons que atravessou a amostra, transmitindo e/ou difratando, dependendo das condições da amostra de orientação cristalina, estrutura (amorfa ou cristalina) e espessura (usualmente $< 100 \text{ nm}$).

Neste projeto essa técnica foi utilizada para caracterizar os precipitados nanométricos, dificilmente observados por outras técnicas de microscopia. As imagens obtidas, a microanálise química e a indexação das difrações de elétrons foram essenciais na caracterização destes elementos.

O equipamento utilizado era da marca FEI, modelo TECNAI G² F20 de 200 kV com canhão FEG (feixe por emissão de campo), acoplado com microanálise de EDS da marca EDAX. Possuía capacidade para imagens no modo TEM (convencional e em alta resolução – HRTEM), e modo STEM (microscopia eletrônica e transmissão por varredura) com detector de campo claro (BF), campo escuro anelar (ADF) e ADF de alto ângulo (HAADF).

5.2.4 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Após os procedimentos de lixamento e polimento dos corpos de prova à dureza dos revestimentos foram determinadas pelo ensaio de microdureza Vickers. A medida de microdureza fornece informação sobre a resistência em relação à deformação plástica, ao desgaste, ao corte, ao risco ou à penetração de um material em outro. Medidas de microdureza são consideradas quando se empregam cargas com intensidade de até 1,0 kgf, e as impressões são

microscópicas. Para realizar as medidas de microdureza, foi empregado um penetrador de diamante.

As medidas de microdureza foram realizadas em temperatura ambiente, com a ajuda de um microscópio óptico para a análise microscópica. Utilizou-se a carga de 1,0 kgf através do durômetro Stiefelmayer KL2, segundo a norma ASTM E 384-11.

Do início da aplicação da carga até atingir a carga máxima do ensaio (1,0 kgf) não foi maior que 10 segundos e permaneceu-se em carga máxima entre 10 e 15 segundos.

Realizaram-se 10 medições no centro do depósito e 10 na extremidade, determinando-se a microdureza Vickers (HV) pela equação abaixo:

$$HV = \frac{1854,4*Q}{a^2} \quad \text{Eq.(18)}$$

Onde:

Q: Carga aplicada [gf]

a: Comprimento das diagonais [μm]

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 LIGAS A BASE DE $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$

6.1.1 PROCESSAMENTO POR COQUILHA DE COBRE

Realizou-se a difração de raios-X (DRX) para identificar as fases cristalinas e/ou fases amorfas presentes, picos de alta intensidade são típicos das fases cristalinas. A fase amorfa é indicada pela presença de pico alargado com baixa intensidade (*halo* típico).

As curvas do difratograma (Figura 35) mostram a análise para as 03 composições pesquisadas, fundidas e resfriadas rapidamente em coquilha de cobre, cuja espessura da chapa formada após a solidificação foi de 1,0 mm. Sabe-se que quanto menor a espessura da chapa formada durante a fundição em coquilha de cobre, maior a tendência de amorfização se comparada à chapa de maior espessura, devido a maior taxa de resfriamento imposta sobre a chapa fina (amorfização é determinada pelos parâmetros cinéticos quando os parâmetros termodinâmicos forem satisfeito [2], [7], [10], [14], [15]). Assim se a chapa de menor espessura possuir fases cristalinas a chapa com espessura de 2,0 mm também possuirá. Mesmo sofrendo alta taxa de resfriamento as 03 amostras obtiveram fases cristalinas, caracterizadas pelos picos de cristalização, predominando as seguintes fases: Fe- γ , Fe- α , Fe₂B e Cr₇C₃. A liga com adição de 5%at. de Boro mostrou uma estrutura nanocristalina verificada pela formação do *halo* em torno do pico da fase Fe- γ (austenita).

Das amostras analisadas, a com adição de 8%at. de Boro foi a que apresentou maior tendência de formação amorfa (TFA), porquanto seu *halo* possui maior intensidade em comparação com as demais porcentagens de Boro adicionadas. Nas amostras $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_{12}$ e $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{95}\text{B}_5$ observam-se picos característicos de fases cristalinas sobrepostas ao *halo*, provocando a diminuição da TFA das mesmas. Tais fases podem ser metaestáveis, formadas durante a solidificação rápida, tendo características da fase ferrita, como mostra os padrões de DRX, Figura 35.

O *halo* da fase amorfa e os picos da fase Fe- α , para as composições com 8 e 12%at. de Boro, provocam a diminuição da tendência de formação de fases amorfas dessas ligas. A amostra com adição de 5%at. de Boro mostrou uma melhor TFA para esta análise, com um *halo* característico maior que as demais. A presença do *halo* em torno do pico principal da fase Fe- α é característico de uma estrutura nanocristalina envolvida pela fase amorfa [33].

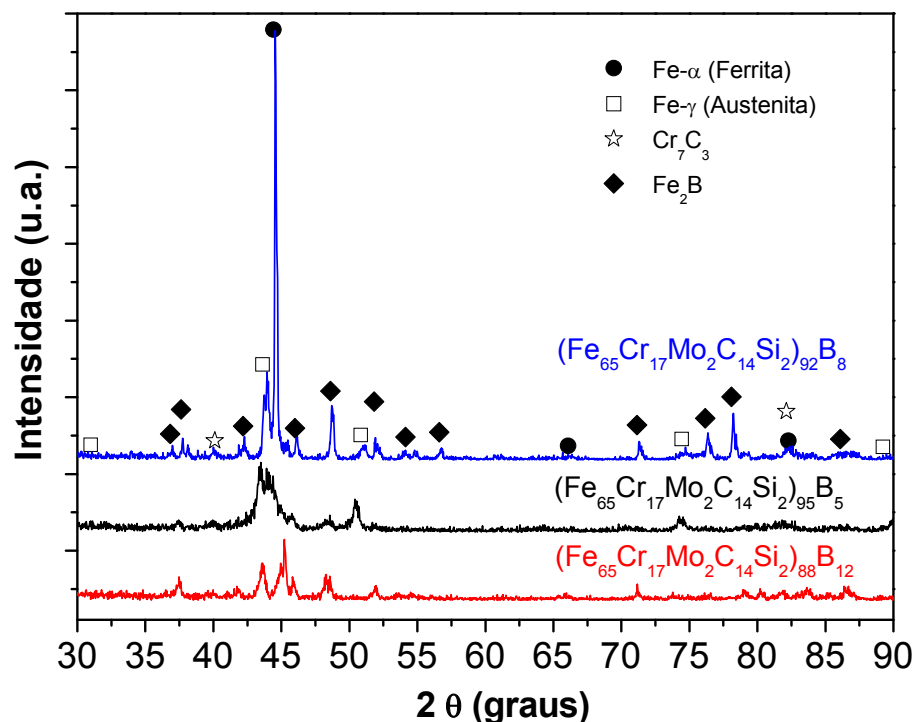


Figura 35 DRX das espessuras de 1,0 mm das ligas obtidas do forno Discovery® Plasma.

O difratograma da Figura 36 mostra a análise para a composição do ferro fundido com adição de 8%at. Boro dos lingotes de espessuras de 1,0 e 2,0 mm. Selecionou-se essa amostra por apresentar maior TFA, conforme discutido na Figura 35. Pode-se verificar que não houve formação de fase amorfa, através dos picos de cristalização e a não formação do *halo* característico da fase amorfa. A fase Fe- α não se encontra no estado nanocristalino, pois não houve a formação do *halo* em torno do pico da fase. Nota-se um aumento da intensidade dos picos com o aumento da espessura devido à diminuição da taxa de resfriamento para maiores espessuras. Por

meio da indexação da amostra verificou-se que os picos de cristalização referem-se às fases Fe- α , Fe₂B Fe- γ e Cr₇C₃.

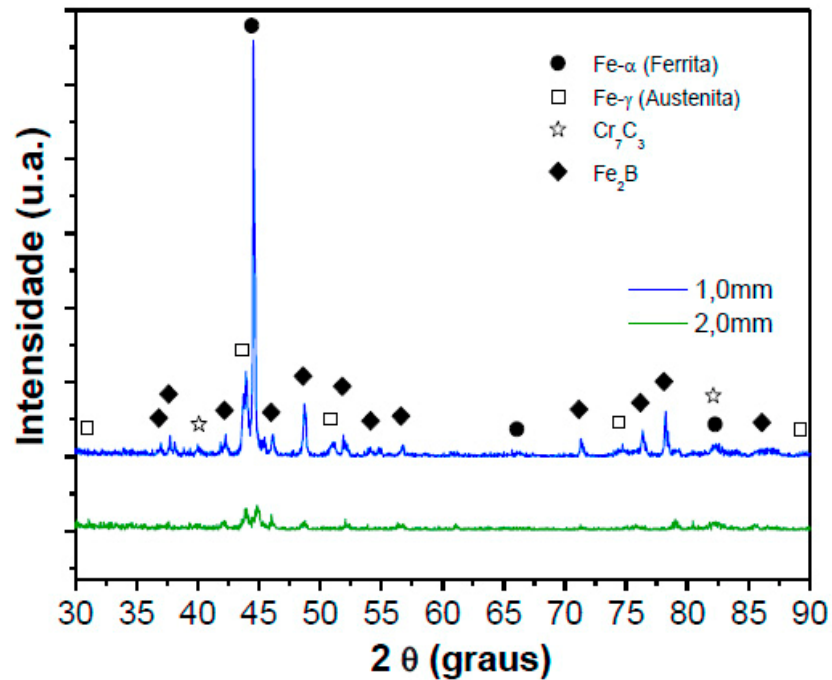


Figura 36 DRX da liga (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₂B₈ (%at.) solidificada rapidamente através do equipamento Discovery® Plasma, sendo a curva superior referente à espessura de 1,0 mm.

Realizou-se o MEV a fim de visualizar as fases presentes (cristalinas ou amorfas) nas diferentes espessuras e composições das ligas estudadas, comparando-as com as fases identificadas nos padrões de DRX.

As micrografias foram realizadas preferencialmente no meio de cada amostra, minimizando a possibilidade de haver algum tipo de contaminação proveniente da coquilha de cobre utilizada no forno a arco, Discovery® Plasma, para produção das chapas. Segue a baixo as imagens produzidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra (chapa) cuja composição é $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$ (sem adição de Boro).

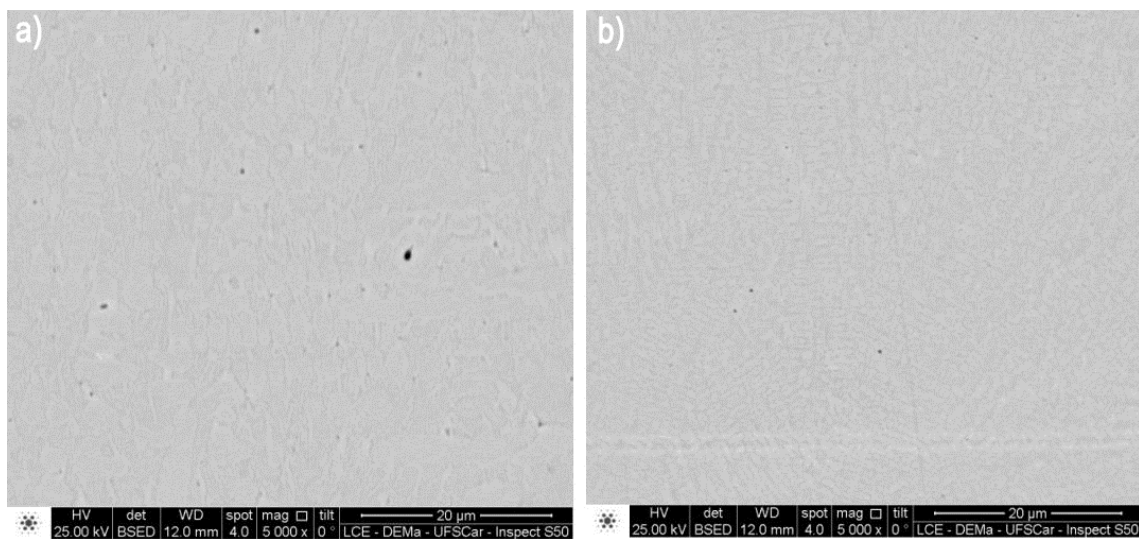


Figura 37 Imagens de MEV-BSE do Ferro Fundido sem adição de Boro solidificado rapidamente em forno Discovery® Plasma, sendo espessura da chapa de 2,0 mm.

A microscopia da liga $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$ (%at.), sem adição de Boro, mostra uma estrutura cristalina. Ao observar a Figura 37a não é possível visualizar contraste químico, entretanto, não se pode afirmar que a estrutura formada é amorfa, trata-se, nesse caso, da matriz de ferro fundido. Sendo mais bem visualizada através da Figura 38.c na qual é possível verificar as regiões claras de cementita, que estão envolvidas por perlita com estrutura lamelar de ferrita-cementita.

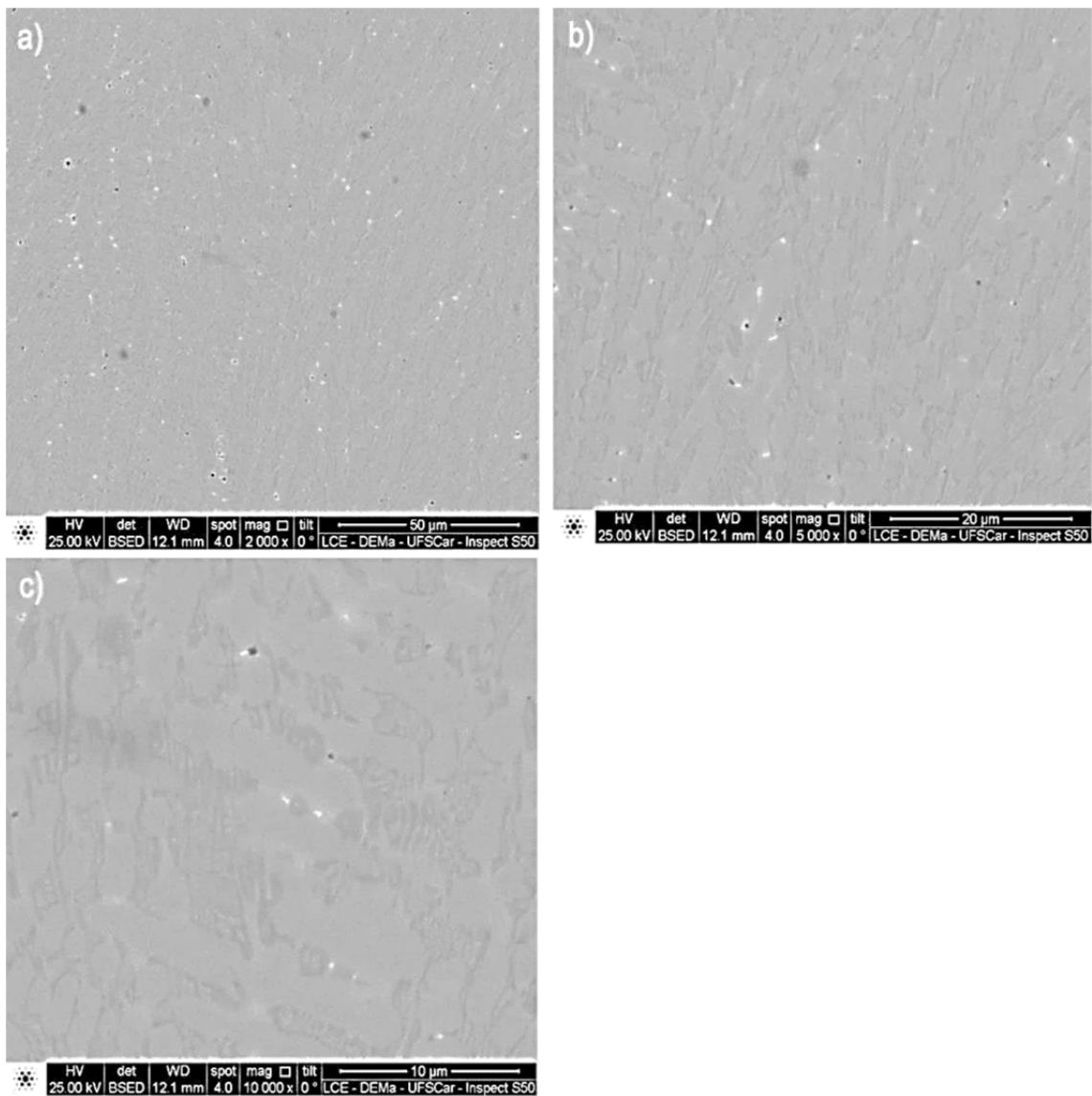


Figura 38 Imagens de MEV–BSE do ferro fundido sem adição de Boro solidificado rapidamente em forno Discovery Plasma, sendo espessura do lingote de 1,0 mm.

Figura 39 e 40 mostram a microestrutura da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{95}\text{B}_5$ para diferente espessura. Nota-se a presença de três (03) fases predominantes através da variação da tonalidade. Através da análise do difratograma identificaram-se as fases: Ferrita ($\text{Fe-}\alpha$), Austenita ($\text{Fe-}\gamma$) e Boreto de Ferro (Fe_2B). A fase mais escura constitui-se de boreto (Fe_2B) e a mais clara sendo a austenita nanocristalina (retida). Na Figura 40 nota-se a formação de um

microconstituente eutético entre a ferrita e o boreto, denotando que esta liga é hipoeutética.

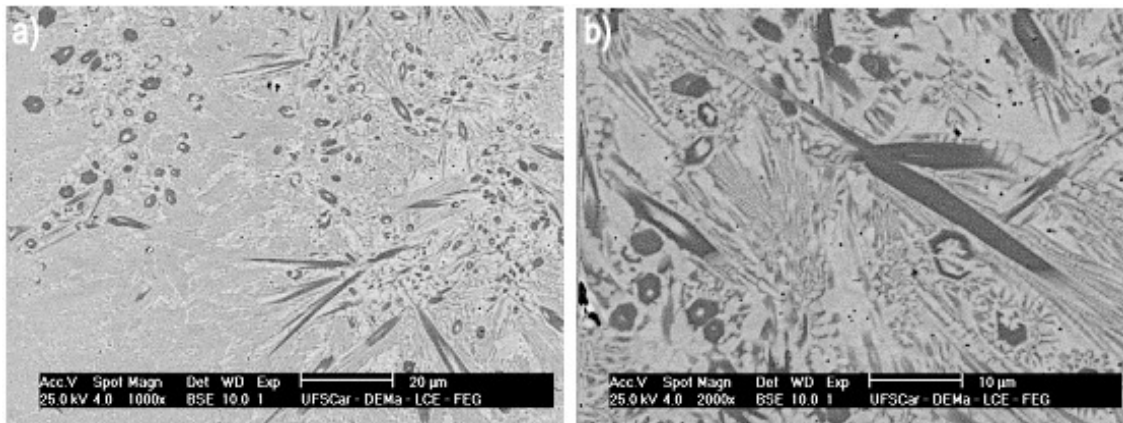


Figura 39 Imagens obtidas no MEV da espessura de 1,0 mm da liga de $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ com 5%at. de Boro processada no forno Discovery® Plasma.

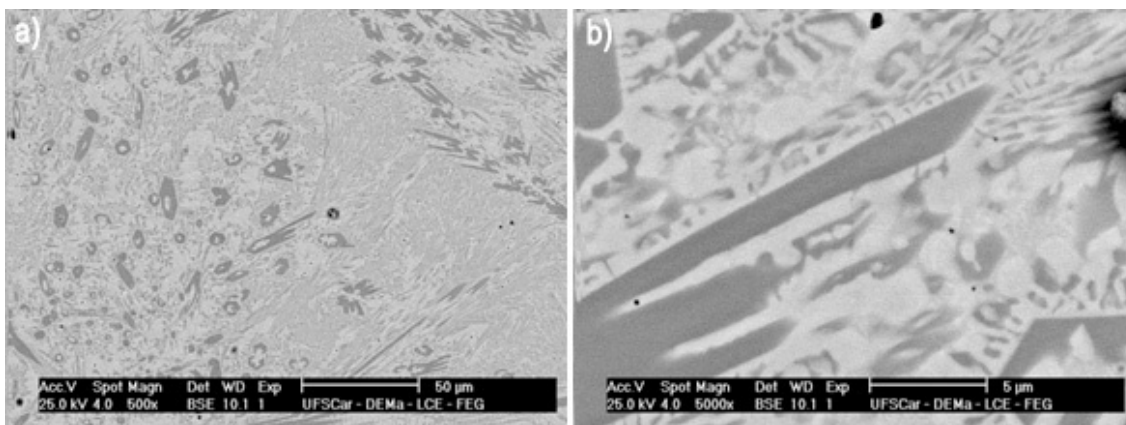


Figura 40 Imagens obtidas no MEV da espessura de 2,0 mm da liga de $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ com 5%at. de Boro processada no forno Discovery® Plasma.

Figura 41 e 42 mostram as microestruturas da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$. Nota-se a presença de três (03) fases predominantes através da variação da tonalidade representando a formação de uma matriz Fe_α , formação de boretos e Fe_γ , de maneira análoga à observada na Figura 39 e 40.

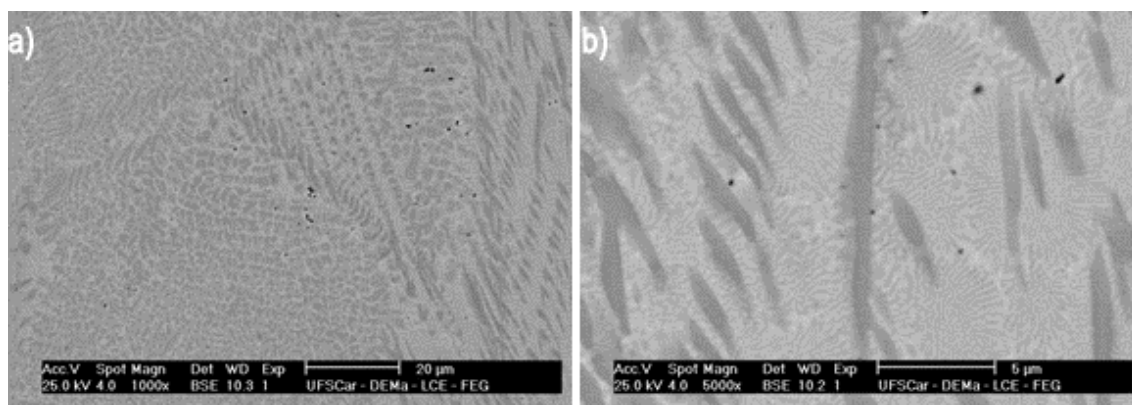


Figura 41 Imagens obtidas no MEV da espessura de 1,0 mm da liga de $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ com 8%at. de Boro processada no forno Discovery® Plasma.

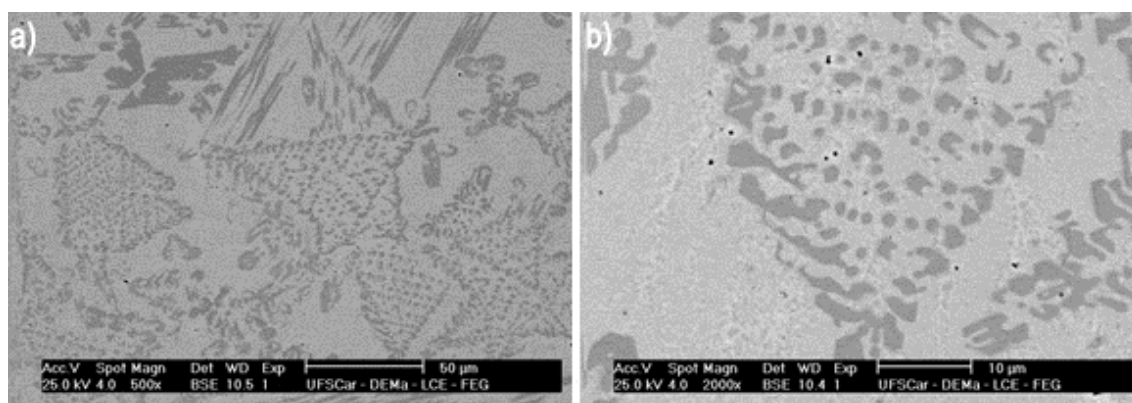


Figura 42 Imagens obtidas no MEV da espessura de 2,0 mm da liga de $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ com 8%at. de Boro processada no forno Discovery® Plasma.

A Figura 43 mostra a imagem da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_{12}$ (%at.) obtida por MEV, sendo possível verificar contraste químico na amostra evidenciando que o material não apresenta uma estrutura amorfa, confirmando a presença de cristalinidade conforme mostrado no difratograma da liga de mesma composição. As fases ricas em elementos químicos com números atômicos maiores ficam mais claras e as fases compostas por elementos com números atômicos mais baixos aparecem mais escuras. O difratograma do $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_{12}$ (%at.) mostrou a presença das fases Fe_2B , $\text{Fe}-\gamma$ e Cr_7C_3 , Figura 35. O ferro possui o número atômico maior sendo a fase mais

clara e o boreto da fase mais escura, não está evidente a presença da fase Cr_7C_3 por não apresentar alteração de tonalidade na imagem.

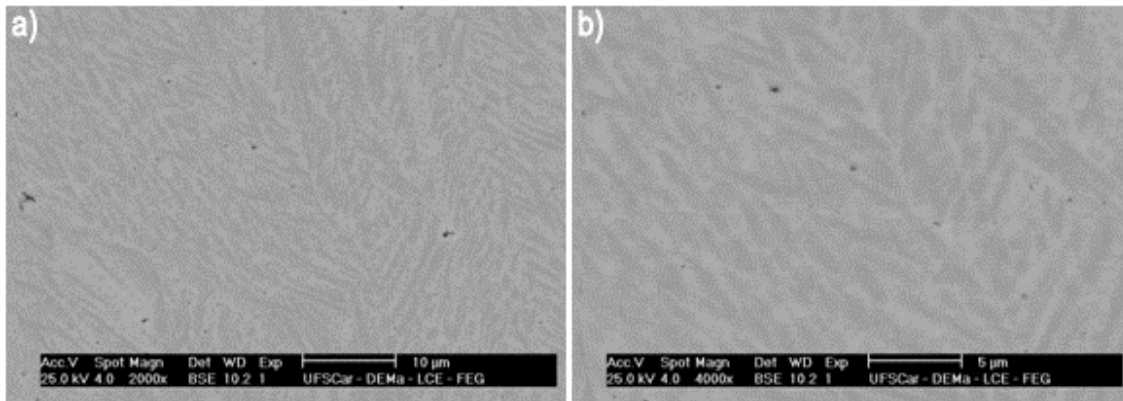


Figura 43 Imagens obtidas no MEV da espessura de 1,0 mm da liga de $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)$ com 12%at. de Boro processada no forno Discovery® Plasma.

Para a espessura de 1,0 mm, Figura 43, nota-se a presença de diferentes fases cristalinas no sólido, sendo possível identifica-las através da diferença de tonalidade entre elas. Através da caracterização do difratograma, Figura 35 (lingote de menor espessura exibe maior tendência de apresentar uma estrutura amorfa, por apresentar maior taxa de resfriamento. De tal modo que o lingote cuja espessura de 1,0 mm apresentou fases cristalinas o lingote de espessura de 2,0 mm também possuirá), foi possível verificar indiretamente a presença das fases, $\text{Fe}-\gamma$, Cr_7C_3 , Fe_2B . Para determinar o número atômico deve-se empregar o número atômico (Z) da composição global da liga e não analisar de forma pontual cada constituinte. Assim, o constituinte Cr_7C_3 não corresponde ao maior número atômico global na liga, pois essa fase representa uma pequena parte da composição total da liga. Portanto, o maior número atômico corresponde ao Ferro (Austenita, $\text{Fe}-\gamma$) por compor a maior proporção na liga, sendo a coloração intermediária correspondente ao Fe_2B , enquanto a fase mais escura e em menor quantidade correspondente ao Cr_7C_3 . Além disso, é possível observar alteração da microestrutura ao analisar diferentes pontos, indicando falta de homogeneidade na cristalização.

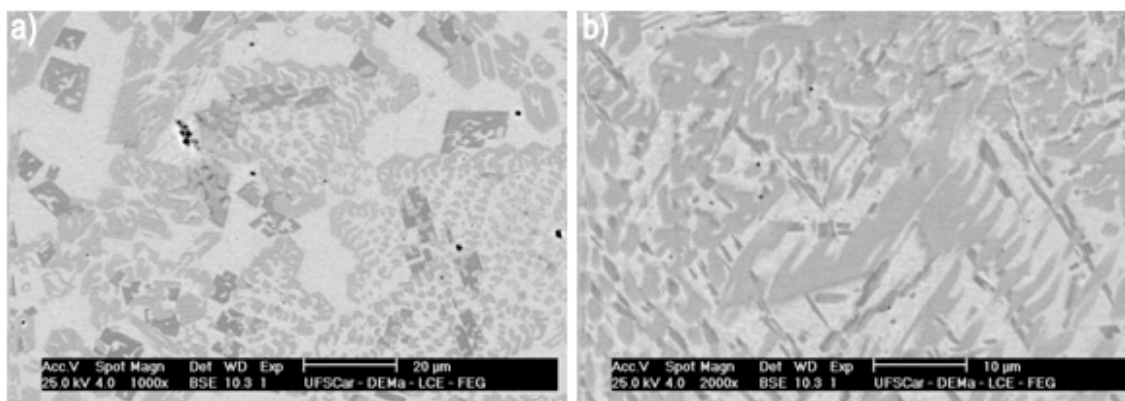


Figura 44 Imagens obtidas no MEV da espessura de 2,0 mm da liga $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$ com 12%at. de Boro processada no forno Discovery® Plasma.

6.1.1.1 ACRÉSCIMO DE NIÓBIO A LIGA COM 8%AT. BORO

Durante a fase experimental decidiu-se acrescentar Nióbio a liga de ferro fundido com Boro que apresentou maior tendência de formação amorfa (TFA).

A partir das análises das ligas de ferro fundido com adição de 5, 8 e 12%at. de Boro e suas caracterizações, a liga escolhida com melhor resultado foi a com adição de 8%at. de Boro. Assim, decidiu-se adicionar o elemento Nióbio (Nb) a liga escolhida por favorecer a amorfização e melhorar a resistência à corrosão, na forma de Fe-67% Nb (%peso). A composição selecionada foi de 4% (at.) de Nióbio, tal quantitativo foi escolhido por observar na literatura o acréscimo desse valor em diversas ligas [10], [49].

A Figura 45 mostra as curvas do difratograma da amostra de 1,0 mm da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.) e revela que a liga exibe características típicas de fases cristalinas. As fases identificadas a partir da comparação dos ângulos dos picos de difração com a base de dados, JCPDS, foram semelhantes às fases encontradas para a liga cuja adição foi 8%at. Boro, em consequência a pequena quantidade de Nióbio. Estando presentes as fases Fe- γ , Fe- α , Fe₂B, Cr₇C₃.

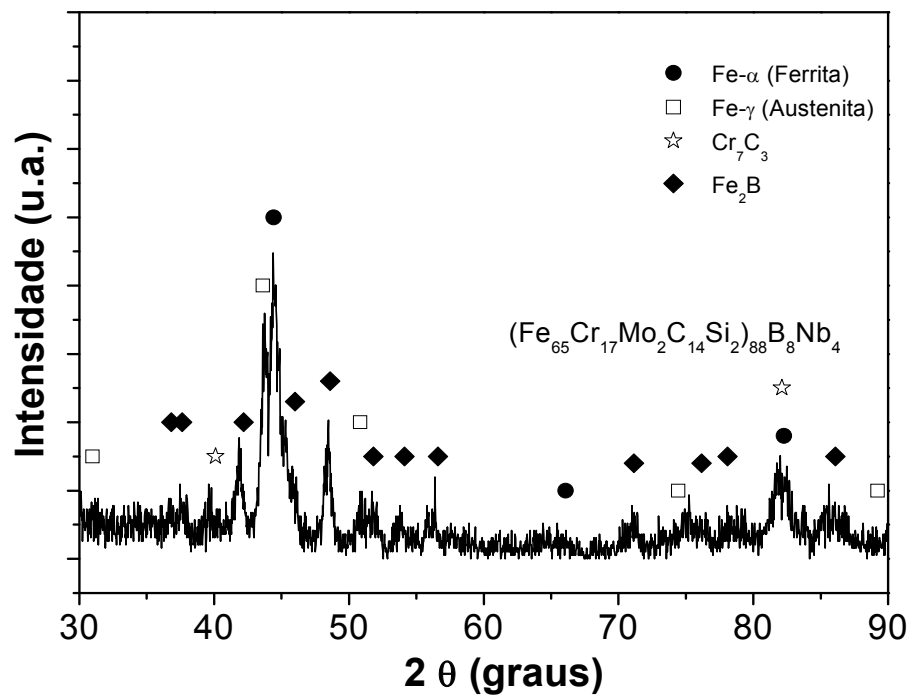


Figura 45 DRX da espessura de 1,0 mm obtida por fusão em coquilha de cobre no forno Discovery® Plasma da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ %at.

Figura 46 e 47 ilustram imagens de MEV em sinal BSE (elétrons retroespalhados) das chapas com espessuras de 1,0 e 2,0 mm da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ processada através de solidificação rápida no forno Discovery® Plasma em coquilha de cobre. Observa-se na matriz ferrítica uma fase mais clara em comparação com as demais fases presentes, infere-se que tal fase seja Cr₇C₃, fase encontrada nos padrões de DRX nessa liga, Figura 45.

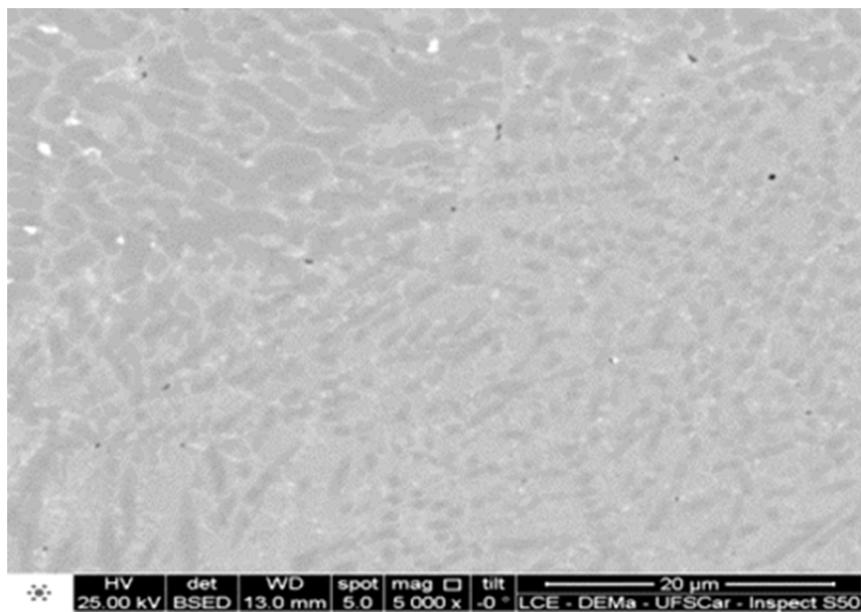


Figura 46 Imagens obtidas no MEV em sinal BSE das amostras espessuras de 1,0 mm das amostras em formato de chapas da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ processada no forno Discovery® Plasma.

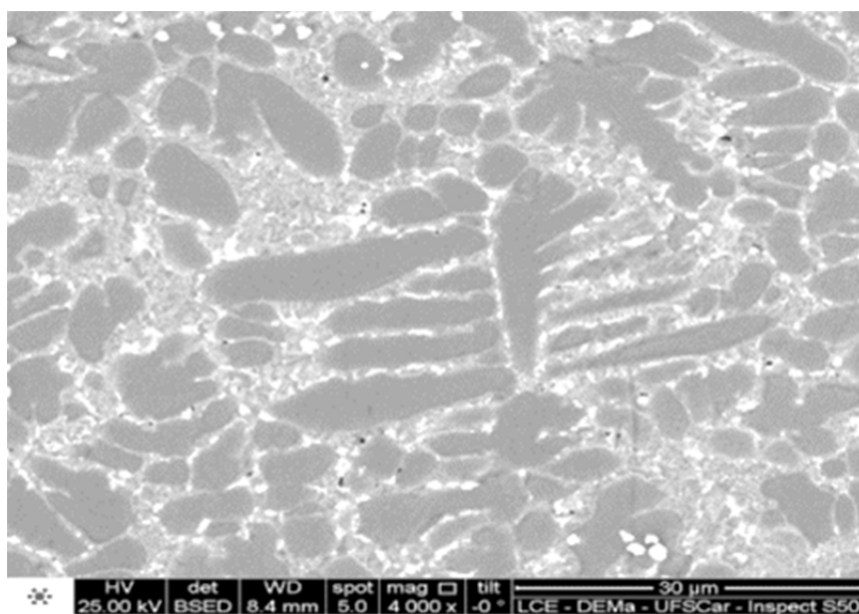


Figura 47 Imagens obtidas no MEV em sinal BSE das espessuras de 2,0 mm das amostras em formato de chapas da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ processada no forno Discovery® Plasma.

6.1.2 MELT-SPINNING

A partir das amostras de ($\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$) com adição de Boro (respectivamente, 5%, 8% e 12%at.) realizou-se a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das fitas processadas por *melt-spinning*, Figura 48. Sobre a curva de cada composição traçaram-se as linhas bases para auxiliar na verificação das temperaturas de transição vítrea (T_g) e transição cristalina (T_x) das amostras consideradas. Observa-se que não foi possível a caracterização do ferro fundido sem adição de Boro nesta análise, pois a fita obtida no processo não apresentou um resultado satisfatório, pois não conseguiu a homogeneidade e continuidade no processo de produção da fita, resultando em fragmentos e aglomerados de material.

A análise de calorimetria diferencial das fitas forneceu os termogramas da Figura 48. Há presença de picos exotérmicos apenas nas composições de ferro fundido com adição de 5 e 8%at. de Boro, sugerindo a transformação de fases amorfas previamente existentes, em fases cristalinas. A partir do termograma obtiveram-se as temperaturas características como a temperatura de transição vítrea (T_g), transição cristalina (T_x) e calculou-se ΔT_x .

Em relação à amostra com 5%at. de Boro, observa-se dois picos de cristalização, que podem ser compreendidos como duas fases cristalinas distintas que podem se referir à transformação de fases cristalinas metaestáveis, sendo que para uma interpretação mais detalhada seriam necessários outros tipos de caracterizações, como microscopia eletrônica de transmissão. Já para a amostra com adição de 8%at. têm-se uma T_g de 501 °C e T_x de 547 °C, obtendo um ΔT_x de 46 °C (Tabela 18) e apresentou a maior liberação de energia nos fenômenos de cristalização sugerindo maior fração de fase amorfa presente. Para a amostra com 12%at. Boro não se observa nitidamente uma temperatura de transição vítrea.

Citado por Bonavina (2008) [10] as temperaturas de cristalização e o intervalo de cristalização de ligas amorfas à base de ferro cujas composições químicas são semelhantes à estudada nesse trabalho (Tabela 17).

Tabela 17 Temperatura de cristalização e intervalo super-resfriado das ligas amorfas à base de ferro com composição química semelhante à estudada. Adaptada de [10].

| Composição da liga [%at.] | T_x [°C] | ΔT_x [°C] |
|---|------------|-------------------|
| $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_9\text{C}_{13}\text{B}_6\text{Er}_2$ | 575 | 40 |
| $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_9\text{Mo}_8\text{C}_{10}\text{B}_6\text{Er}_2$ | 550 | 27 |
| $(\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mo}_9\text{C}_{10}\text{B}_6\text{Er}_2)_{98}\text{Nb}_2$ | 562 | 46 |
| $(\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,05}\text{B}_{0,20})_{96}\text{Nb}_4$ | 604 | 45 |
| $\text{Fe}_{66}\text{Nb}_4\text{B}_{30}$ | 603 | 31 |
| $(\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,10}\text{B}_{0,15})_{96}\text{Nb}_4$ | 612 | 50 |
| $\text{Fe}_{72}\text{Nb}_4\text{Si}_4\text{B}_{20}$ | - | 40 |
| $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ | 633 | 62 |

Tabela 18 Temperatura de cristalização e intervalo super-resfriado das ligas estudadas.

| Composição da liga [%at.] | T_x [°C] | | ΔT_x [°C] |
|---|------------|-----|-------------------|
| $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{95}\text{B}_5$ | 518 | 589 | - |
| $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$ | 547 | | 46 |
| $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_{12}$ | - | | - |

Observa-se que a temperatura de cristalização e o intervalo super-resfriado da liga estudada com adição de 8%at. B apresentam valores semelhantes se comparadas às ligas da Tabela 17.

A caracterização por MET foi realizada a partir das fitas obtidas por *melt-spinning*, sendo as imagens e as respectivas difrações de elétrons apresentadas na Figura 49. As imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão permitiram observar a morfologia superficial das fitas. Observa-se que todas as ligas processadas através de *melt-spinning* apresentaram fase amorfa, sendo percebida pelos anéis bem definidos no padrão de difração, bem como as imagens em campo claro. A obtenção desse resultado é favorecida pela pequena espessura das fitas que se obtêm no processo resultando na alta taxa de resfriamento imposta ao material (ordem de $10^3 - 10^5$ K/s) e dos elementos adicionados a ligas que favoreceram a TFA.

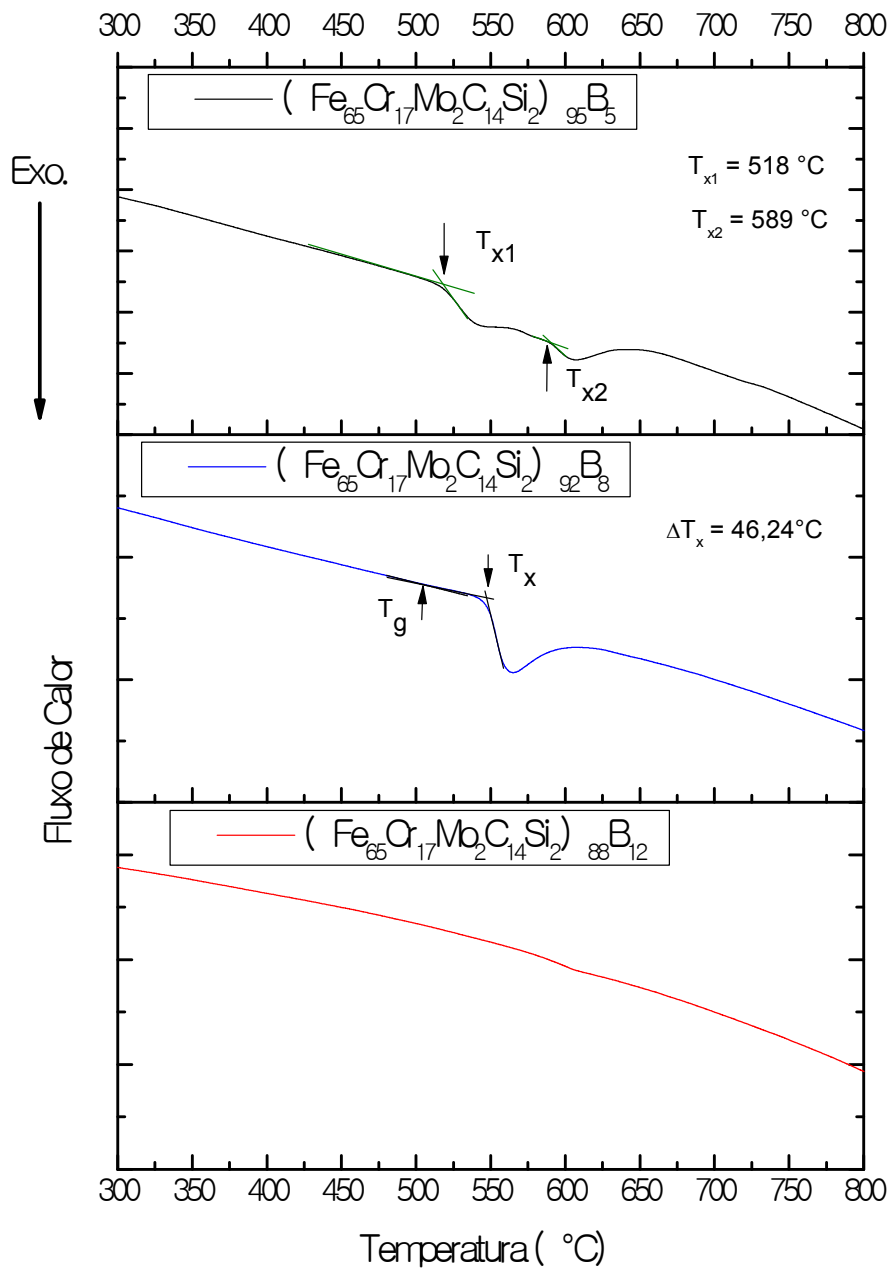


Figura 48 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) das fitas obtidas pelo processo de *melt-spinning*.

A caracterização por MET foi realizada a partir das fitas obtidas por *melt-spinning*, sendo as imagens e as respectivas difrações de elétrons apresentadas a seguir.

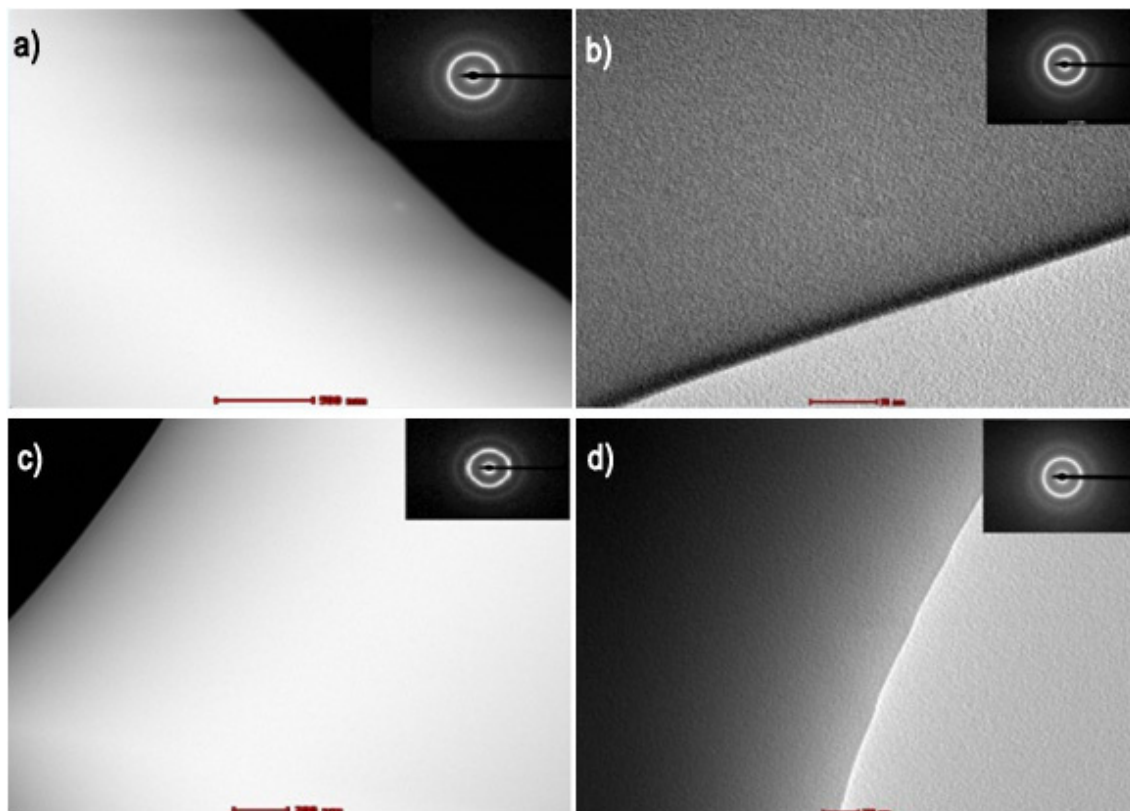


Figura 49 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das fitas obtidas por *melt-spinning* em forno por indução, sendo: a) $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{95}\text{B}_5$, b) $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$, c) $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_{12}$ e d) $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ %at.

A curva apresentada na Figura 50 corresponde ao DRX das fitas obtidas por fusão em *melt-spinning* das amostras de ferro fundido com adição de Boro em 12%, 8% e 5%at. (de cima para baixo, respectivamente). Observa-se a formação de pico com baixa intensidade e base alargada (*halo*) característico de estrutura amorfa nas três amostras consideradas.

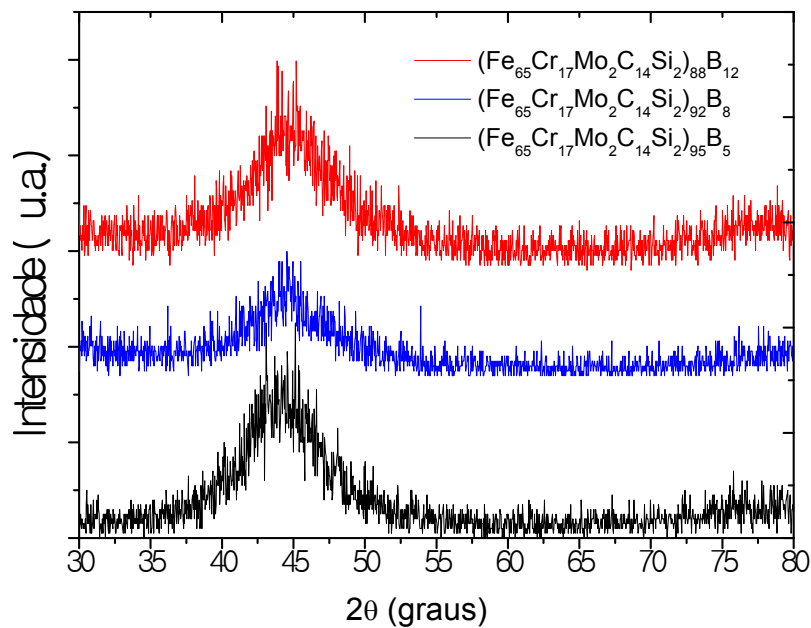


Figura 50 Difração de Raios X das fitas obtidas por fusão em *melt-spinning* das amostras de ferro fundido com adição de Boro em 12%, 8% e 5%at.

6.1.2.1 ACRÉSCIMO DE NIÓBIO A LIGA COM 8%AT. BORO

Observa-se na Figura 51 a formação do *halo* característico de fase amorfa (DRX) localizada entre 40 e 50 °C no eixo 2θ, indicando à incidência dessa fase na amostra. O termograma de DSC (Figura 52) exhibe pico exotérmico sugerindo a transformação de fase amorfa presente em fase cristalina em T_x . A fita apresentou temperatura *liquidus* de aproximadamente 1200 °C cuja temperatura de cristalização e super-resfriado consta na Tabela 19, sendo semelhante se comparada às ligas da Tabela 17. Assim, o *halo* presente na curva de difração de Raios-X e as temperaturas de T_g , T_x e *liquidus* confirmam que os parâmetros de processamento efetuados através da produção de fitas por *melt-spinning* favorecem a amorfização da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

Silva em seu trabalho apresenta difratogramas de Raios-X e curvas de DSC das fitas produzidas a partir da liga Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5%peso), respectivamente. Os difratogramas confirmam a presença de fase amorfa apresentando um *halo* característico de materiais amorfos localizados entre 40 e 50 °C no eixo 2θ [53].

Tabela 19 Temperatura de cristalização e intervalo super-resfriado da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.) processada por *melt-spinning*.

| Composição da liga [%at.] | T_x [°C] | ΔT_x [°C] |
|---|------------|-------------------|
| $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ | 561 | 58 |

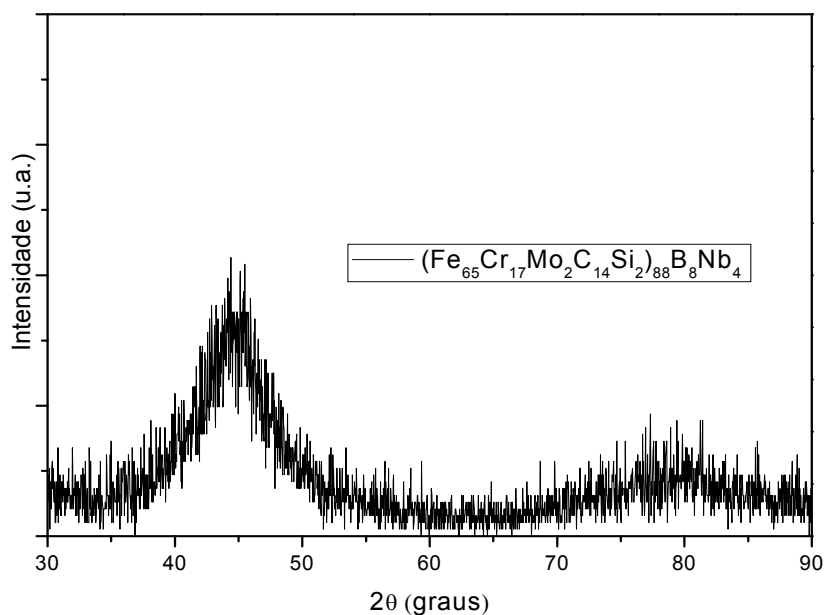


Figura 51 Difração de Raios-X (DRX) das fitas obtidas por *melt-spinning* da amostra de $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

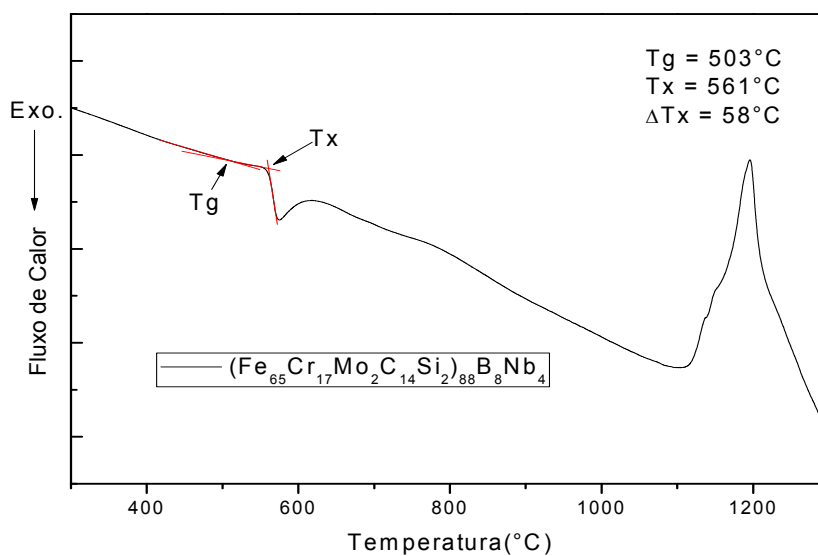


Figura 52 DSC da fita obtida via *melt-spinning* da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

6.1.3 CONFORMAÇÃO POR SPRAY

A partir da amostra de $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.) realizou-se o processo de conformação por spray (CS) sobre um substrato de aço carbono formando revestimento e pós *overspray*, estes foram analisados por DRX, DSC e MEV.

Os picos presente nas curvas de difração de Raios-X indicam a presença de fases cristalinas e/ou fases amorfas, esta última indicada pela presença de um *halo* típico. Nota-se que o depósito e pós *overspray* com granulometria de 45 e 180 μm apresentaram picos de alta intensidade com base estreita (fase cristalina) e pós com granulometria superior a 180 μm e inferior a 45 μm apresentaram picos de baixa intensidade e base larga (fase amorfa), Figura 53. O fato de o pó *overspray* com granulometria superior a 180 μm apresentar fase amorfa causa estranheza, pois é esperado que partículas de menor granulometria apresentassem maior tendência em formar fase amorfa devido à maior área superficial (maior taxa de resfriamento imposta sobre partículas menores). Esse comportamento foi observado por Afonso (2004), Silva (2011) e Melle (2012) [33], [53], [56].

A região central do depósito é coincidente ao centro do cone de atomização favorecendo a concentração de gotículas maiores, com coeficiente de transferência de calor e taxas de resfriamento inferiores [68] dificultando a solidificação do depósito, concedendo tempo suficiente para o crescimento das fases cristalinas.

Não se observa na curva de DSC realizada na extremidade do depósito formado durante a conformação por spray o aparecimento de picos exotérmicos que indicaria à cristalização de fases, sugerindo a pré-existência de fases amorfas, Figura 54. Também não se observa no depósito a presença de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_x). Esse fato demonstra a ausência de fase amorfa, indicando a presença de estrutura completamente cristalina. Na curva que se refere ao pó *overspray* cuja faixa granulométrica encontra-se entre 20 e 45 μm observa-se um pico

exotérmico sutil (localizado pela seta) indicando a pré-existência de fase amorfa, Figura 54.

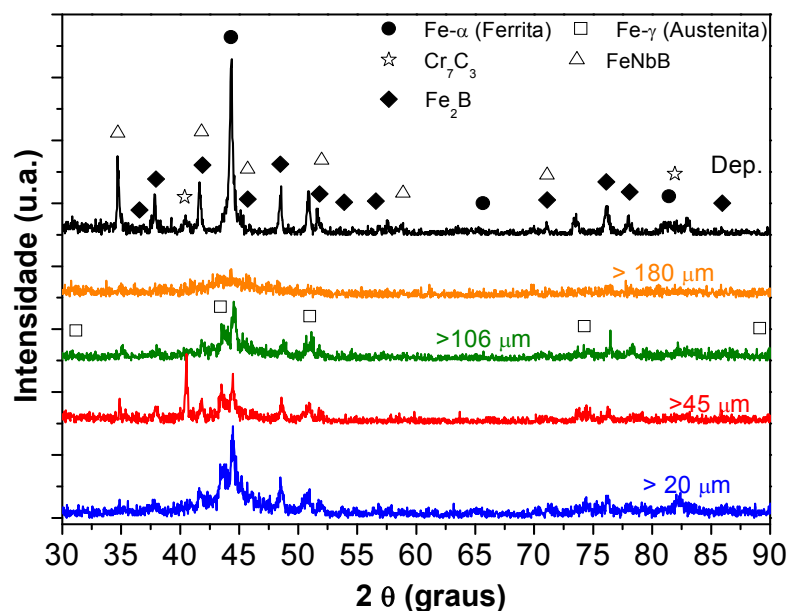


Figura 53 DRX realizado do depósito e das quatro (04) faixas granulométricas do pó *overspray* formados após a CS.

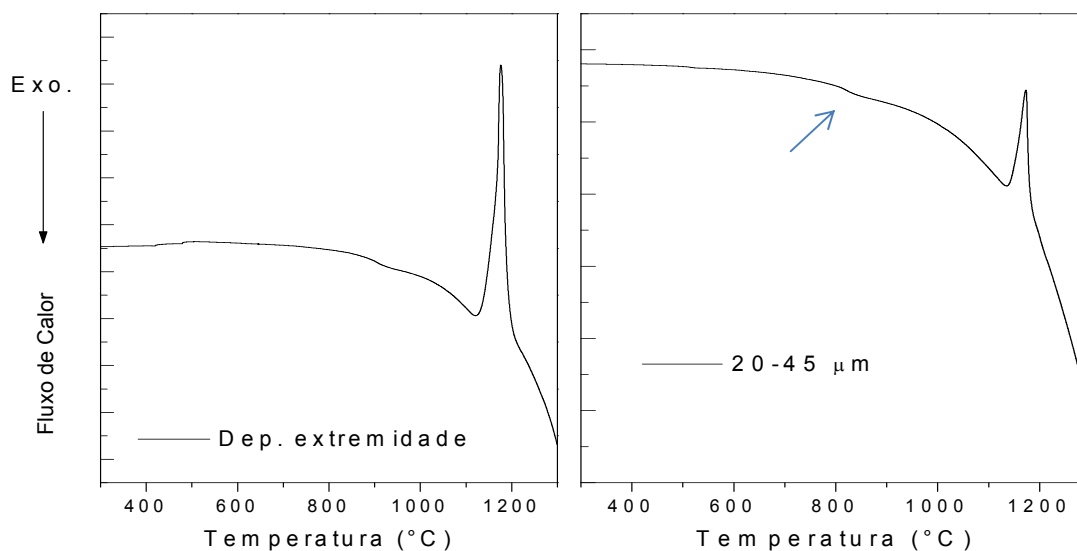


Figura 54 DSC realizada na extremidade superficial do depósito e no pó *overspray* cuja faixa é: 20,0 - 45,0 μm .

As imagens obtidas através da MEV (Figura 55 a 58) permitiram observar a morfologia superficial do depósito das partículas de pó, quanto à

rugosidade e presenças de fases intermetálicas nas superfícies das amostras. Comparam-se as fases observadas nas imagens obtidas pela MEV com as fases identificadas por meio dos difratogramas de Raios-X (DRX).

Nota-se a presença de contrastes no depósito, indicando ausência de fase amorfa, confirmando os resultados obtidos através das curvas de DSC e DRX. Há duas fases distintas na Figura 55 e 54, sendo a matriz de ferrita e a fase clara de Fe_2B . Ao utilizar o método de elétrons espalhados (SE) observou-se maior porosidade na superfície, Figura 55.

A ausência de fase amorfa em todos os depósitos pode estar relacionada com a deposição de grande quantidade de fração de gotas líquidas no substrato, favorecendo o aumento da temperatura do depósito e concedendo tempo e temperatura suficientes para a cristalização das fases existentes [53], [106].

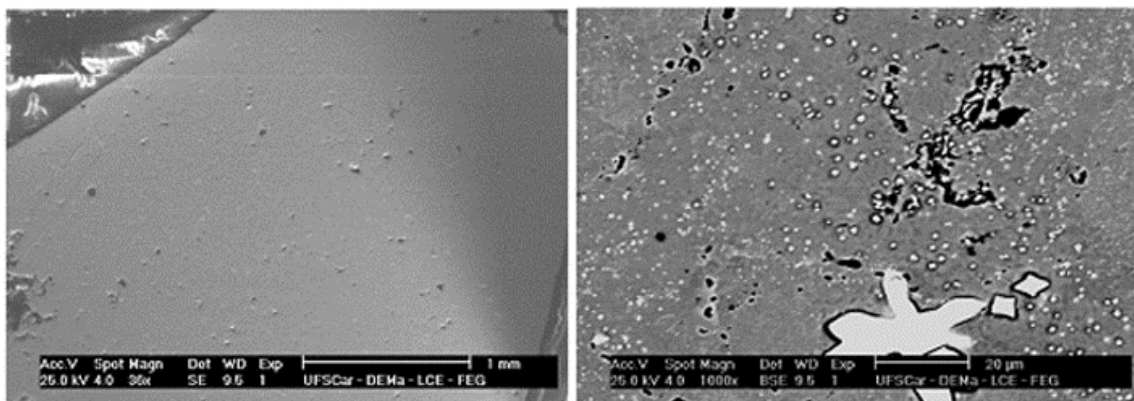


Figura 55 MEV realizada no centro da superfície do depósito formado após a CS da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

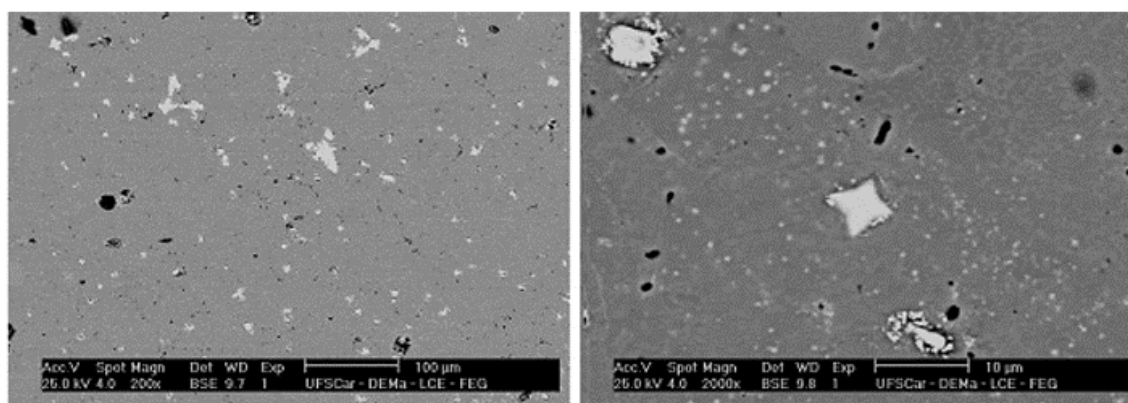


Figura 56 MEV realizada na extremidade superficial do depósito formado após a CS da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

Realizaram-se MEV das seções transversais e das superfícies dos pós *overspray*, apresentando a morfologia esférica e tendo aspecto rugoso ou liso.

Nas imagens do pó com granulometria inferior a 106 µm (Figura 59 e 60) são observadas partículas esféricas com superfície lisa (homogênea) e rugosa (heterogênea), indicando respectivamente a presença de fases amorfas e cristalinas [107].

Em todas as imagens obtidas dos pós observam-se partículas com superfícies rugosas característica de fase cristalina e verificam-se algumas superfícies lisas nas granulometrias inferiores a 106 µm, característica de estrutura amorfa. A presença de superfícies lisas é inferior à quantidade de superfícies rugosas. As fases claras presentes nas seções transversais de todas as granulometrias são os boretos formados.

A fase amorfa no pó com granulometria superior a 180 µm (Figura 53) é explicada através da imagem eletrônica de varredura (MEV - Figura 57), observa-se o pó com geometria irregular e achatada (*splat*) junto com a geometria esférica. Em 2004, Afonso [33] sugere que o pó deve ter atingido o substrato ainda no estado líquido, atingindo o estado amorfo por se submeter à alta taxa de resfriamento quando colidido ao substrato ainda frio. Estas partículas que se chocaram e não aderiram ao substrato depositaram-se ao fundo da câmara de atomização recebendo mais outra taxa de resfriamento.

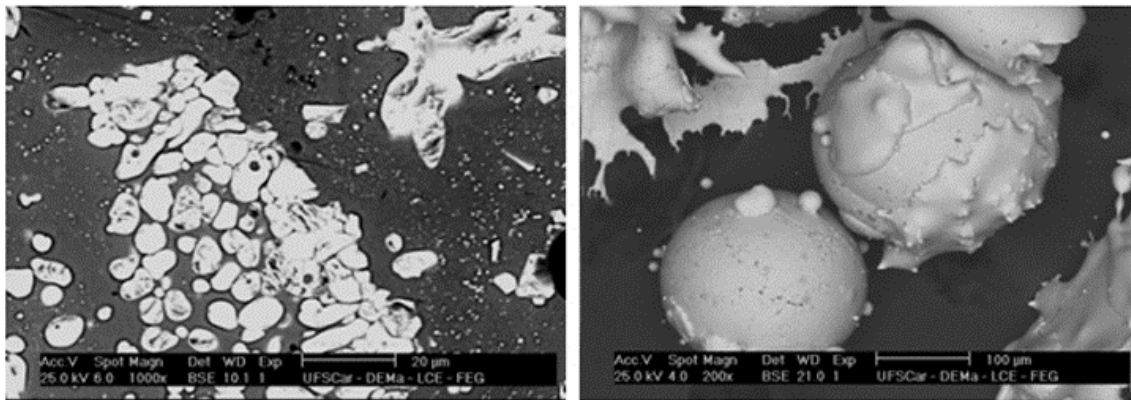


Figura 57 MEV realizado no pó *overspray* com granulometria maior que 180 µm, seção transversal e a morfologia superficial do pó da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

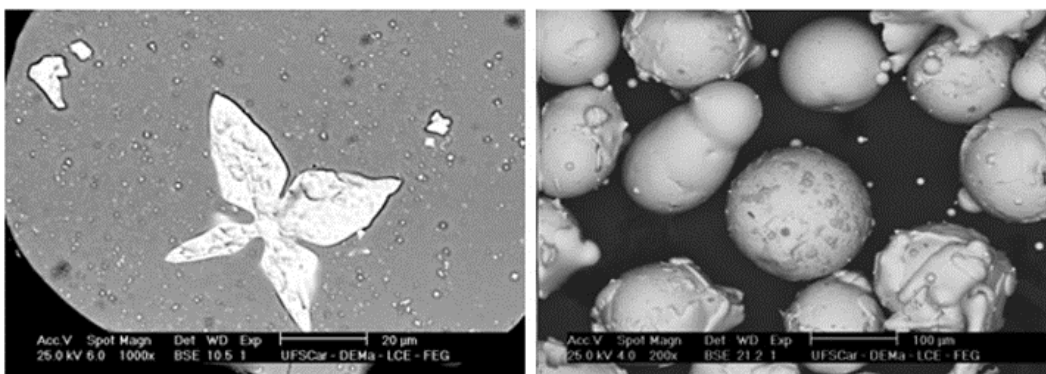


Figura 58 MEV realizado no pó *overspray* com granulometria entre 106-180 µm, seção transversal e a morfologia superficial do pó da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

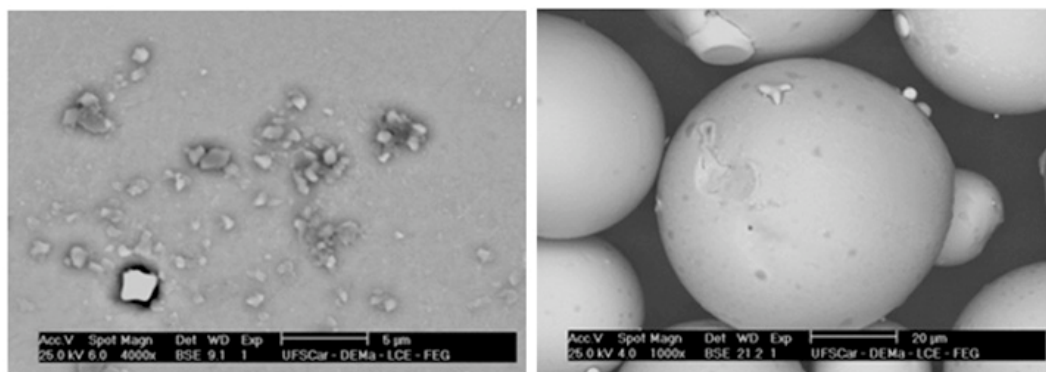


Figura 59 MEV realizado no pó *overspray* com granulometria entre 45-106 μm , seção transversal e a morfologia superficial do pó da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

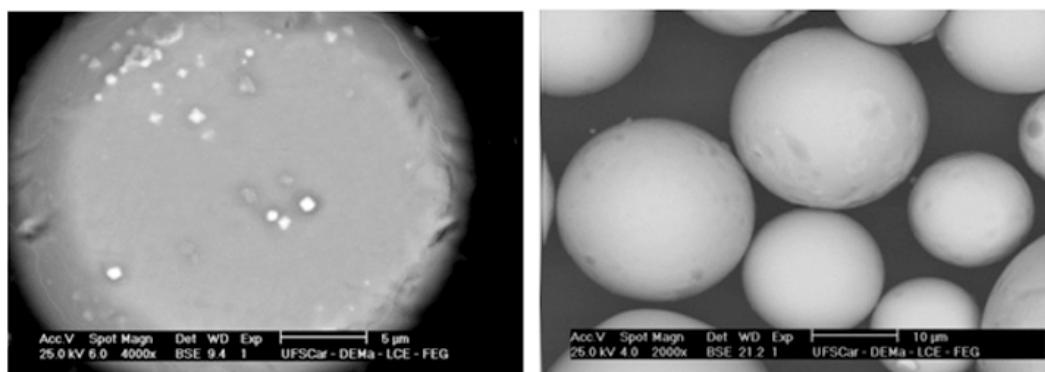


Figura 60 MEV realizado no pó *overspray* com granulometria entre 20-45 μm , seção transversal e a morfologia superficial do pó da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

Na Figura 60 observa-se a seção transversal e a morfologia superficial do pó *overspray* com estrutura cristalina envolvida por uma matriz amorfa, sendo a granulometria entre 20,0 e 45,0 μm .

As condições de processamento, temperaturas e tempos de aquecimento mostram-se variáveis importantes durante o processamento da liga de ferro fundido branco alto cromo por conformação por spray. A Otimização desses parâmetros podem melhorar as propriedades do material, devido ao refinamento dos grãos de carboneto, sendo também observado por Mesquita e Barbosa no aço rápido AISI M3:2 (HSS) [80].

6.1.4 LASER CLADDING

Realizou-se o processo de laser cladding sobre um substrato de aço carbono formando trilhas de revestimento utilizando os pós *overspray* ($\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$)₈₈B₈Nb₄ (%at.) como material de adição sendo posteriormente analisados por DRX, MEV e HV.

A Tabela 20 mostra os parâmetros do laser de potência e velocidade de escaneamento utilizados no tratamento de superfície a laser. Os valores calculados para a densidade de potência (PD) e Microdureza Vickers (HV).

Tabela 20 Parâmetros, de densidade de potência e microdureza Vickers usados e obtidos para o processo de laser cladding para a liga ($\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2$)₈₈B₈Nb₄ (%at.).

| Potência (W) | Velocidade de Varredura (mm/s) | PD (J/mm ²) | Microdureza Vickers (HV) |
|--------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 200 | 25,0 | 8,0 | 1175 ± 53 |
| 200 | 20,0 | 20,0 | 1104 ± 66 |
| 200 | 10,0 | 40,0 | 1220 ± 76 |
| 200 | 6,7 | 29,9 | 1266 ± 89 |
| 300 | 20,0 | 30,0 | 1044 ± 54 |
| 300 | 10,0 | 60,0 | 895 ± 63 |
| 300 | 5,0 | 120,0 | 846 ± 47 |
| 400 | 25,0 | 16,0 | 846 ± 47 |
| 400 | 20,0 | 40,0 | 955 ± 67 |
| 400 | 10,0 | 80,0 | 889 ± 45 |
| 400 | 5,0 | 160,0 | 822 ± 63 |
| 600 | 25,0 | 24,0 | 822 ± 63 |

A Figura 61 mostra o substrato em aço carbono com rebaixo de 0,2 mm, necessário para acomodar o pó *overspray* proveniente do processo de conformação por spray, e as trilhas de revestimento.

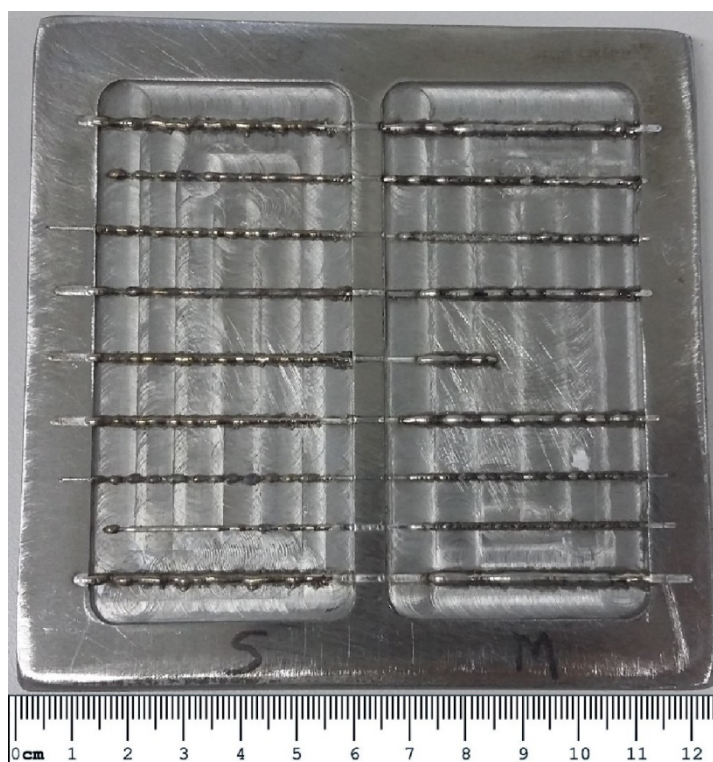


Figura 61 Imagem digital de Amostras de Recobrimentos a Laser de pós-atomizados Liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ produzidos através de Laser Cladding sobre substrato de aço carbono.

A Figura 62 mostra o difratograma para trilhas sobrepostas (largura 10 mm) da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.) e mostra que a liga apresenta características típicas de fases cristalinas. As fases identificadas a partir da comparação dos ângulos dos picos de difração com a base de dados JCPDS foram semelhantes às fases encontradas para a liga com adição de 8% Boro, considerando a pequena quantidade de Nióbio. Assim estão presentes as fases Fe- γ , Fe- α , Fe_2B , Cr_7C_3 , esta última com substituição parcial de Cromo com Nióbio, tornando-se $(\text{Cr,Nb})_7\text{C}_3$.

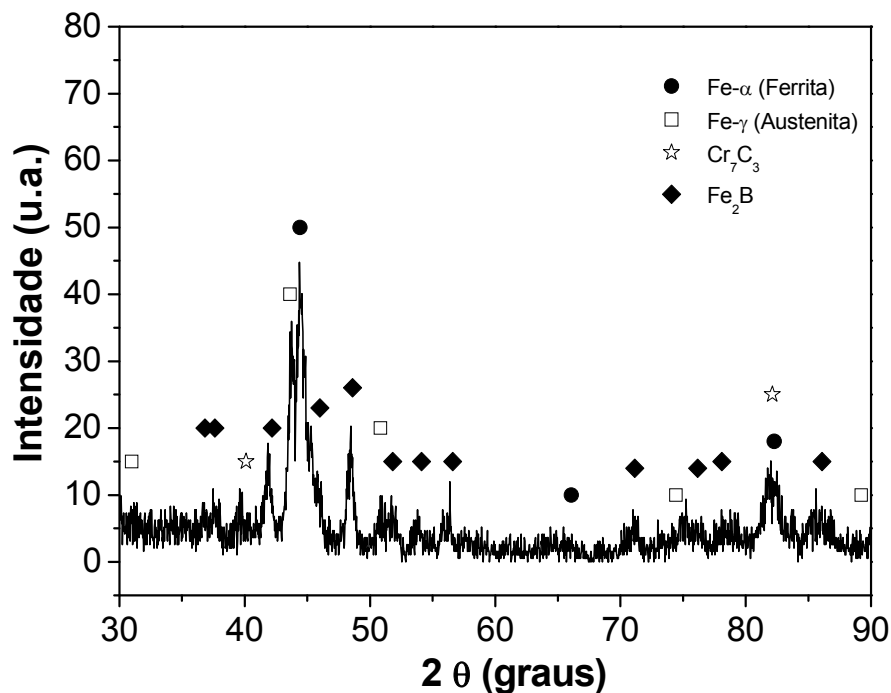


Figura 62 Difratoograma de Raios-X (DRX) de trilhas sobrepostas da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.) cuja potência = 200 W e velocidade = 25 mm/s.

A Figura 63 mostra imagens de MEV em sinal BSE na trilha 1 (Potência = 200 W e velocidade = 25 mm/s) do recobrimento produzido por Laser Cladding. Figura 64 a 67 mostram imagens de MEV em sinal BSE das trilhas (Potências = 200, 400 ou 600 W e velocidades = 6,7; 20 ou 25 mm/s) produzidas por Laser Cladding mostrando (a) perfil geral da trilha no substrato e grau de diluição² na interface, (b) microestrutura da diluição com fases intermetálicas.

² A quantidade percentual de metal de base que entra na composição química do metal de solda.

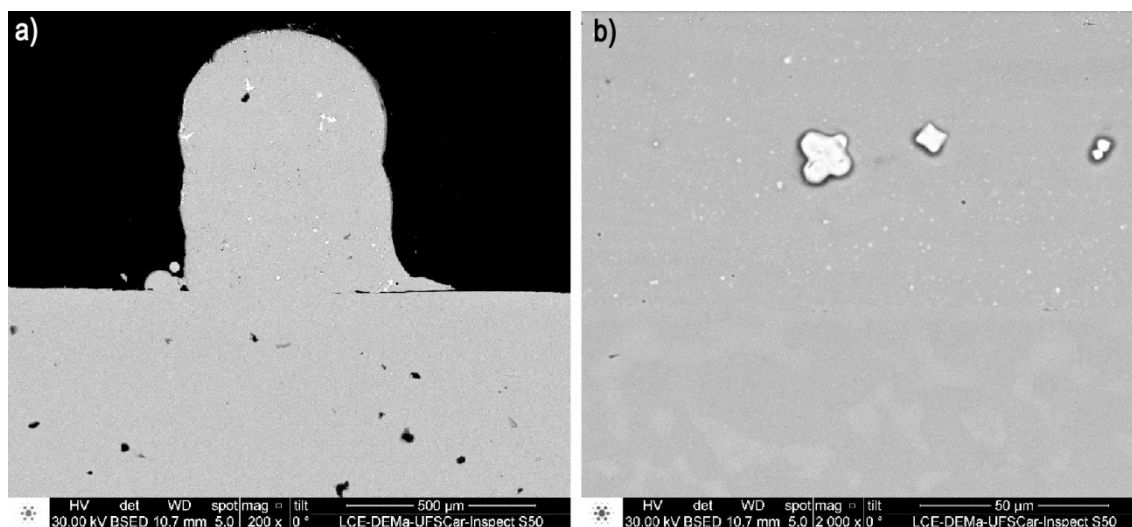


Figura 63 Imagens de MEV em sinal BSE na trilha 1 (Potência = 200 W e velocidade = 25 mm/s) do recobrimento produzido por Laser Cladding mostrando (a) perfil geral da trilha no substrato e grau de diluição na interface, (b) microestrutura da diluição com fases intermetálicas FeNbB (claras) dispersas na matriz.

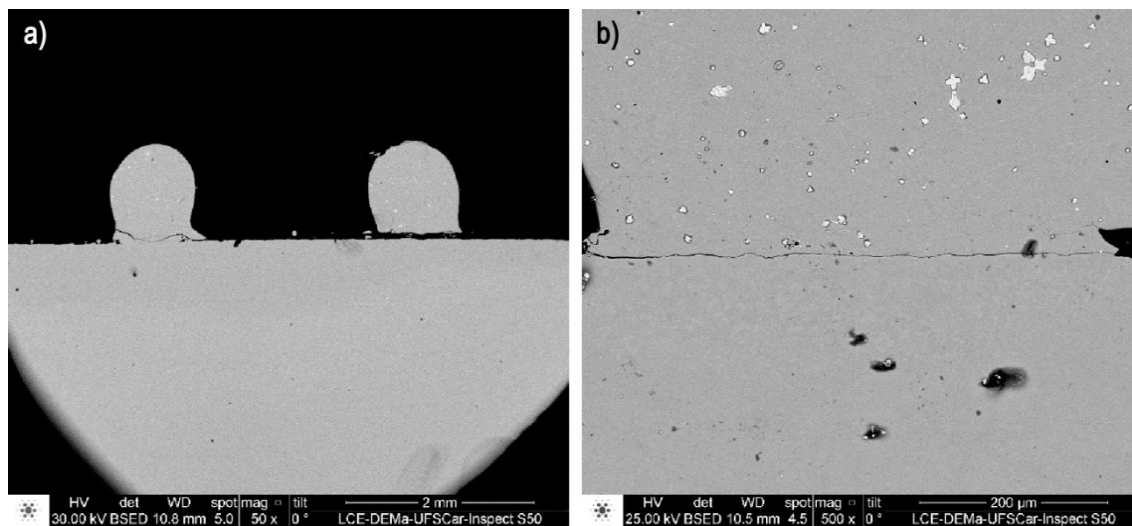


Figura 64 Imagens de MEV em sinal BSE na trilha 2 (Potência = 400 W e velocidade = 20 mm/s) do recobrimento produzido por Laser Cladding mostrando (a) perfil geral da trilha no substrato e grau de diluição na interface, (b) microestrutura da diluição com fases intermetálicas FeNbB (claras) dispersas na matriz.

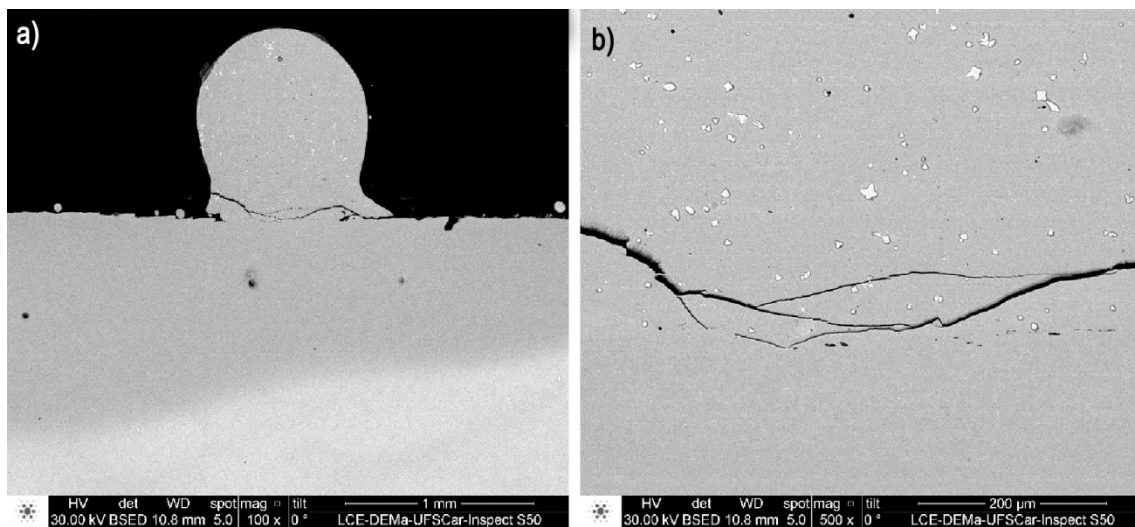


Figura 65 Imagens de MEV em sinal BSE na trilha 3 (Potência = 400 W e velocidade = 25 mm/s) do recobrimento produzido por Laser Cladding mostrando (a) perfil geral da trilha no substrato e grau de diluição na interface, (b) microestrutura da diluição com fases intermetálicas FeNbB (claras) dispersas na matriz.

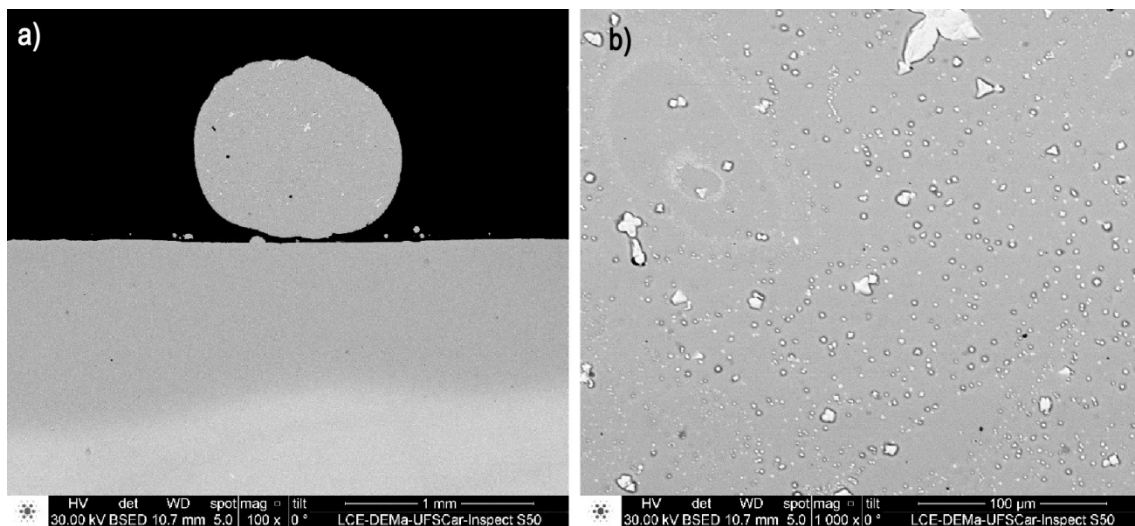


Figura 66 Imagens de MEV em sinal BSE na trilha 4 (Potência = 600 W e velocidade = 25 mm/s) do recobrimento mostrando (a) perfil geral da trilha no substrato sem diluição na interface, (b) microestrutura da trilha com fases intermetálicas FeNbB (claras) dispersas na matriz.

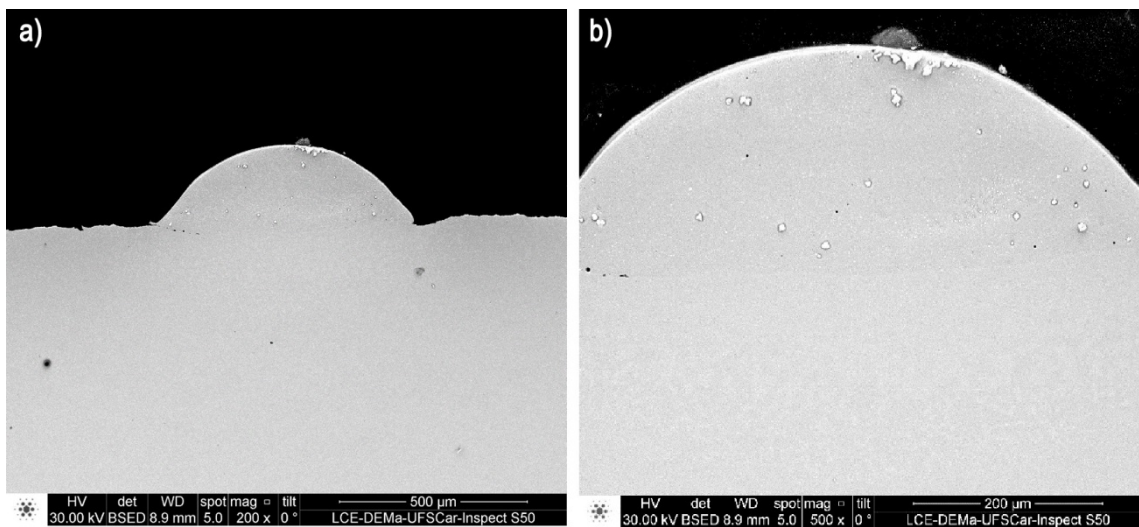


Figura 67 Imagens de MEV em sinal BSE na trilha 5 (Potência = 200 W e velocidade = 6,7 mm/s) do recobrimento mostrando (a) perfil geral da trilha no substrato sem diluição na interface, (b) microestrutura da trilha com fases intermetálicas FeNbB (claras) dispersas na matriz.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 68, foram obtidos valores de microdureza Vickers até o máximo de ≈ 1400 HV, com a variação de densidade de potência (J/mm^2). A combinação de baixa potência do Laser (200 W), com velocidades menores ($V = 10$ e 5 mm/s) geraram os maiores valores de dureza, mesmo para uma liga ferrosa nanocristalina, combinando boretos nanométricos de alta microdureza (Fe_2B), além de carbonetos $(Cr,Nb)_7C_3$ dispersos em uma matriz de Ferrita ($Fe-\alpha$) + Austenita ($Fe-\gamma$). Já a altas potências (400 W), também foram obtidos altos valores de microdureza Vickers acima de 1100 HV para a menor velocidade ($V = 5$ mm/s) de varredura do Laser.

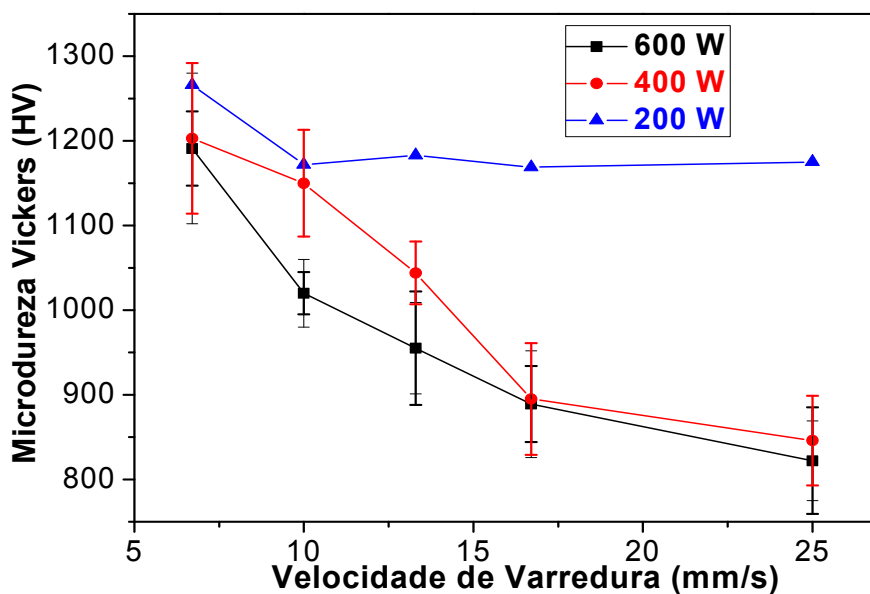


Figura 68 Variação de microdureza Vickers em função da velocidade de varredura (mm/s) e potência (W) da seção transversal das trilhas individuais obtidos a partir da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

6.1.5 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS

A análise de microdureza foi realizada a partir da aplicação de uma carga de 1,0 Kg e os resultados estão apresentados na Tabela 21 a 24 com seus respectivos erros.

Conforme esperado a adição de Boro gerou um aumento na microdureza da liga. A liga com adição de 8%at. de Boro, apesar de não apresentar o maior valor, teve uma microdureza próxima à liga com adição de 12%at. de Boro. Assim a liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$ (%at.) foi a que mostrou os melhores resultados dentre as ligas de ferro fundido com adição de Boro, devido ao seu comportamento analisado nas caracterizações, apresentando melhor tendência de formação de fase amorfa (TFA), Tabela 21.

Realizou-se o ensaio mecânico por microdureza Vickers na região central e na extremidade superficial do depósito obtido pelo processo de conformação por spray, após o embutimento da amostra em resina polimérica, os valores de microdureza estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 21 Resultados obtidos do ensaio mecânico por Microdureza Vickers das amostras obtidas por coquilha de cobre.

| Liga | Microdureza (HV _{1,0}) | |
|--|----------------------------------|-----------|
| | 1,0 mm | 2,0 mm |
| Fe ₆₅ Cr ₁₇ Mo ₂ C ₁₄ Si ₂ | 659 ± 24 | 705 ± 34 |
| (Fe ₆₅ Cr ₁₇ Mo ₂ C ₁₄ Si ₂) ₉₅ B ₅ | 1113 ± 86 | 1178 ± 79 |
| (Fe ₆₅ Cr ₁₇ Mo ₂ C ₁₄ Si ₂) ₉₂ B ₈ | 1360 ± 47 | 1339 ± 90 |
| (Fe ₆₅ Cr ₁₇ Mo ₂ C ₁₄ Si ₂) ₈₈ B ₁₂ | 1455 ± 60 | 1410 ± 70 |

Tabela 22 Valores obtidos a partir de ensaio mecânico por microdureza Vickers realizado no depósito após a CS da liga (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ (%at.).

| Valores das diagonais (HV ₁) | | | | | | HV ± DP (HV ₁) |
|---|------|------|------|------|------|----------------------------|
| Centro | 1108 | 1017 | 1051 | 1207 | 1077 | 1067 ± 58 |
| | 1061 | 1017 | 1051 | 1072 | 1008 | |
| Extremos | 1114 | 769 | 1061 | 1082 | 1067 | 1022 ± 131 |
| | 1092 | 779 | 1067 | 1082 | 1103 | |
| Média geral de todo depósito ± Desvio Padrão (HV₁) = 1044 ± 102 | | | | | | |

Observa-se que a média obtida das diagonais nas extremidades é similar à obtida na região central, e esta por fim apresenta um menor desvio padrão. Tal fator pode ser explicado pela maior presença de poros nas extremidades, já que com a distribuição das gotas durante a conformação, tem-se uma maior concentração na região central do substrato, sendo que as mesmas podem se encontrar no estado líquido ou parcialmente sólido auxiliando no preenchimento dos poros deixados pelas gotas que atingiram primeiramente o substrato, tornando a região central mais densa que as extremidades.

A liga com adição de Nióbio, composição de Boro de 8%at., exibiu dureza similar à liga acrescida de 12% Boro para as duas espessuras. Assim o resultado mostra que a liga adotada com adição de Nióbio gera valores de dureza elevados, conforme Tabela 23.

Tabela 23 Ensaio mecânico por Microdureza Vickers das espessuras de 1,0 e 2,0 mm obtidas via fusão em Discovery® Plasma da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.).

| Espessuras | Extremidade (1,0 mm) | Centro (2,0 mm) |
|--|---------------------------------|----------------------------|
| Media geral \pm Desvio Padrão (HV₁) | 1339 \pm 61 | 1483 \pm 31 |

Comparando a liga de ferro fundido branco com 8%at. de Boro com a liga acrescida de 8%at. de Boro e 4%at. de Nióbio a média do ensaio de microdureza Vickers apresentado na Tabela 23 é da mesma ordem de grandeza que o resultado apresentado na Tabela 21.

Apresenta-se na Tabela 24 o comparativo percentual da variação da microdureza Vickers entre as ligas e os processos de conformação por spray e resfriamento rápido da liga em coquilha de cobre.

Comparando os resultados obtidos de microdureza Vickers dos lingotes com adição de Boro ao lingote da liga sem Boro resfriado rapidamente em coquilha de cobre observa-se um aumento na dureza de aproximadamente 53% a 133% conforme a quantidade de Boro e espessura do lingote.

O lingote com adição de 8%at. Boro e 4%at. de Nióbio apresentou aumento máximo na dureza de aproximadamente 4% para o corpo de prova de 1,0 mm de espessura e 19% para o corpo de prova de 2,0 mm se comparado ao lingote cuja adição de Boro foi de 8,0%at., sendo ambos os resfriados rapidamente.

Os depósitos obtidos por conformação por spray obtiveram uma diminuição da dureza de aproximadamente 14% a 30% quando comparados os valores dos lingotes de 1,0 mm de espessura. Comparando os valores da CS com os lingotes de 2,0 mm de espessura a redução de dureza encontra-se entre 22% e 37%, aproximadamente. Ambas as espessuras dos lingotes foram obtidas por resfriamento rápido em coquilha de cobre e estavam acrescidas de 8%at. de Boro e 4%at. de Nióbio na composição química da liga.

Tabela 24 Comparativo Percentual da Microdureza Vickers entre Ligas e Processos.

| Comparativo Percentual da Microdureza Vickers entre Ligas e Processos | | | |
|--|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Coquilha de cobre X Coquilha de cobre | Espes. Lingote [mm] | Mín. Variação | Máx. Variação |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₅B₅ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 1,0 mm | 54,47% | 83,32% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₅B₅ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 2,0 mm | 53,29% | 80,89% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₂B₈ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 1,0 mm | 96,01% | 116,73% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₂B₈ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 2,0 mm | 74,22% | 105,64% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₁₂ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 1,0 mm | 108,64% | 132,94% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₁₂ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 2,0 mm | 86,16% | 113,84% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 1,0 mm | 91,34% | 115,04% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 2,0 mm | 99,30% | 121,41% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₂B₈ | 1,0 mm | -7,17% | 4,09% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₂B₈ | 2,0 mm | 2,96% | 18,55% |
| Conformação por Spray X Coquilha de cobre | | | |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ | 1,0 mm | -13,63% | -30,44% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ | 2,0 mm | -22,57% | -36,64% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₂B₈ | 1,0 mm | -15,28% | -31,19% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₉₂B₈ | 2,0 mm | -12,79% | -31,28% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 1,0 mm | 41,90% | 74,94% |
| (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ X (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂) | 2,0 mm | 31,95% | 64,22% |

6.2 Ferro Fundido Nodular Fe₇₅Nb₆C₁₀Si₄

Analisou-se o ferro fundido nodular que serviu como base para a produção da liga Fe₇₅Nb₆C₁₀Si₄ e Boro, caracterizou-se por microscopia ótica a seção transversal da peça. As análises foram feitas inicialmente sem ataque químico, Figura 69a, revelando as esferas de grafita, posteriormente realizou-se o ataque químico com Nital, revelando a matriz ferrítica-perlítica, Figura 69.b.

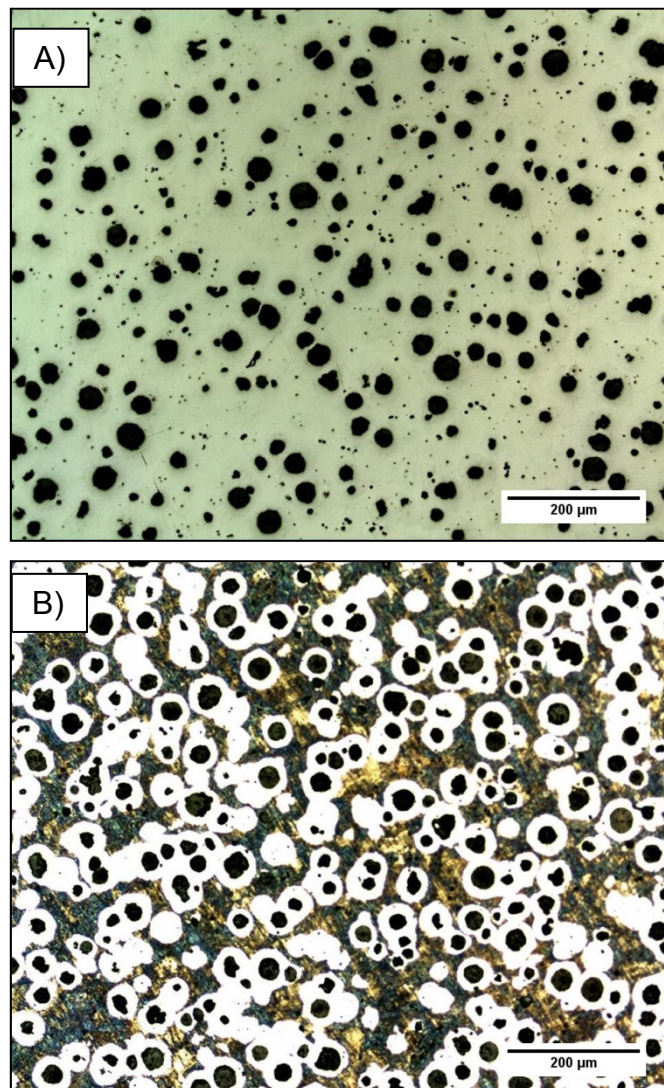


Figura 69 Micrografia do Ferro Fundido Nodular (a) sem ataque químico e (b) com ataque químico com Nital (3,0%). Imagem obtida por microscópio óptico – aumento: 100x.

6.2.1 COQUILHA DE COBRE

Realizou-se a difração de Raios-X das ligas $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{94-x}\text{Nb}_6\text{B}_x$ ($x = 5, 8, 12\%$ at. B) para identificar as fases cristalinas e/ou fases amorfas presentes na chapa de 1,0 mm de espessura. Observam-se picos de difração e as seguintes fases na liga: Fe- α , Fe- γ , NbC, Fe₂B e FeNbB (Figura 70). Os picos presentes nos padrões de difração de raios-X (DRX) indicam a presença de fases cristalinas e/ou fases amorfas, esta última indicada pela presença de um *halo* típico.

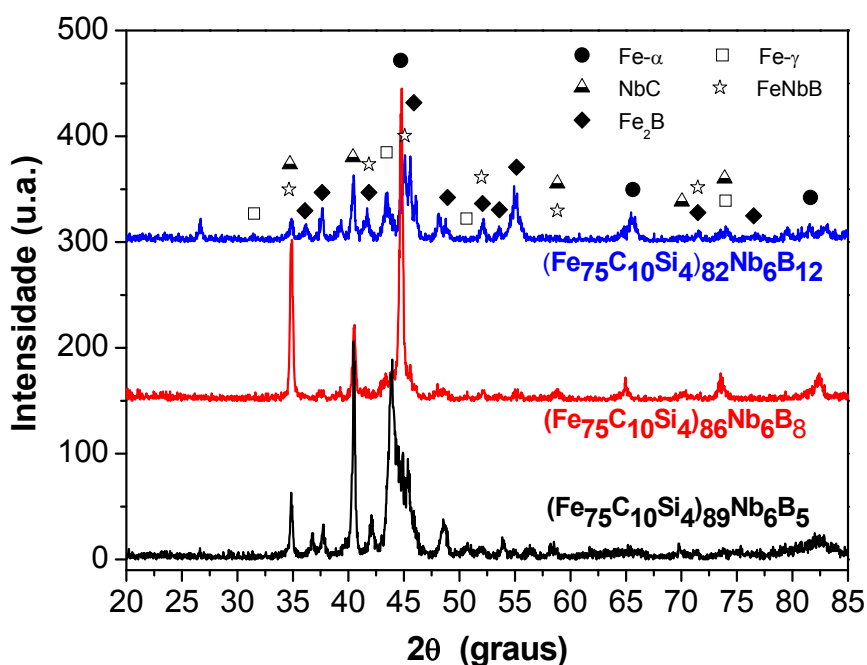


Figura 70 Difractogramas das chapas de 1,0 mm das ligas obtidas do forno Discovery® Plasma.

Realizou-se o MEV a fim de verificar as fases presentes (cristalina ou amorfa) nas diferentes porcentagens de boro adicionadas. As micrografias foram realizadas preferencialmente no meio de cada amostra, minimizando a possibilidade de haver algum tipo de contaminação proveniente da coquilha de cobre utilizada no forno a arco, Discovery® Plasma, para produção dos lingotes.

Segue a baixo as imagens produzidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra cuja composição é $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{89}\text{Nb}_6\text{B}_5$, $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{86}\text{Nb}_6\text{B}_8$ e $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ (%at.), respectivamente. Figura 71 a 72 mostram a presença dos boretos e das fases de morfologia facetada compostas por Nióbio, provavelmente o intermetálico FeNbB.

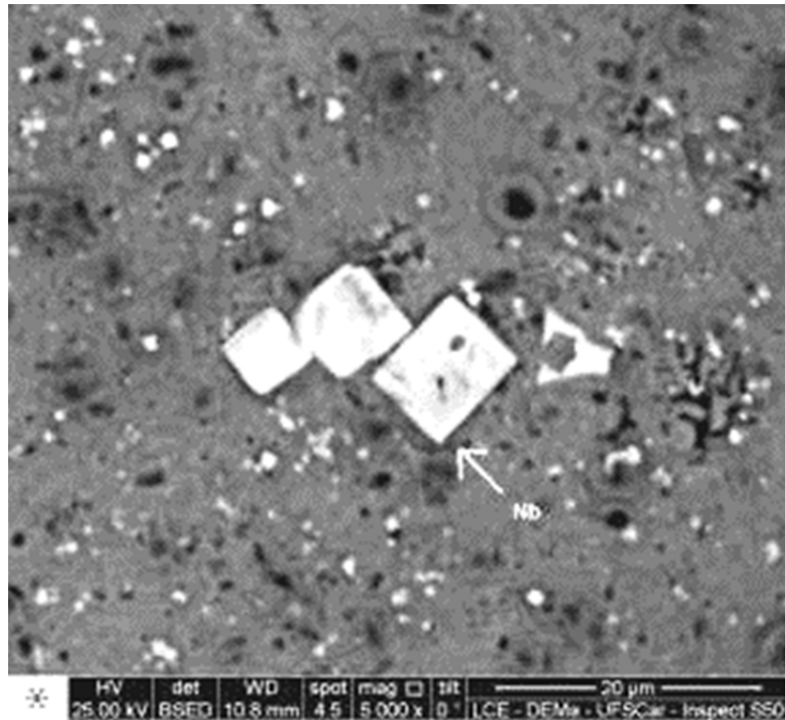


Figura 71 Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura do lingote de 1,0 mm de espessura da liga $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{89}\text{Nb}_6\text{B}_5$ (%at.)

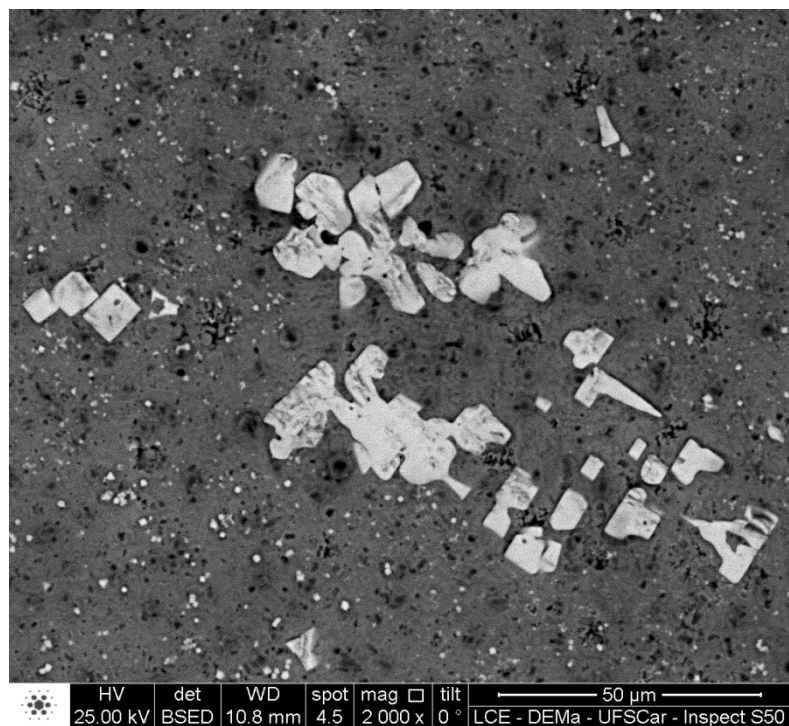


Figura 72 Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura do lingote de 1,0 mm de espessura da liga $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{86}\text{Nb}_6\text{B}_8$ (%at.)

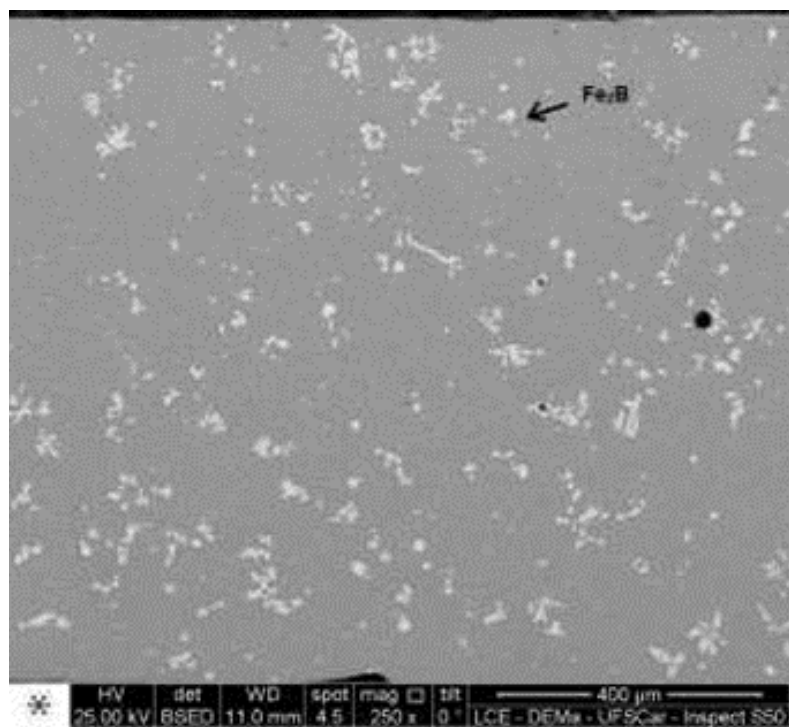


Figura 73 Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura do lingote de 1,0 mm de espessura da liga $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ (%at.)

As análises mostraram a formação de algumas fases de morfologia facetada que se inferiu serem compostas essencialmente por Nióbio, entretanto nas análises de difratometria de Raios-X não identificaram a presença da fase Nióbio nos lingotes analisados. Segundo a análise por EDS (Figura 74) sugere-se que a matriz seja composta pelas fases ferrita (Fe- α) e austenita (Fe- γ).

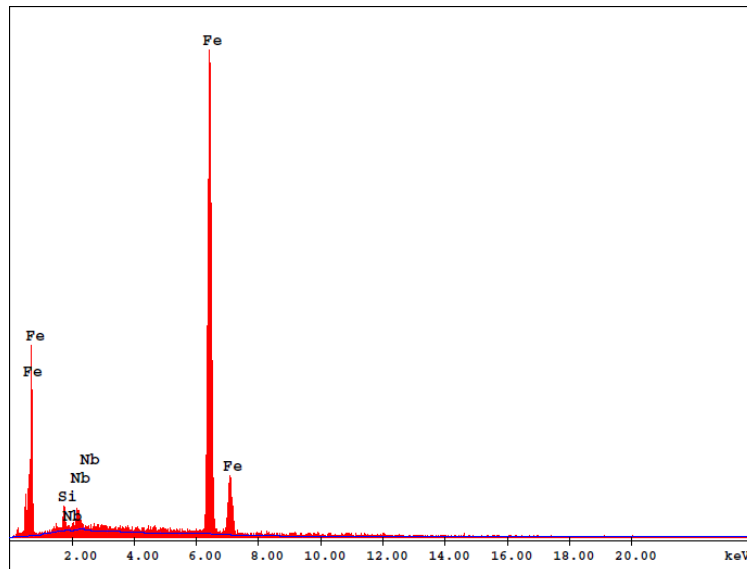


Figura 74 Análise por EDS da matriz da liga $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ (%at.)

A liga $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{89}\text{Nb}_6\text{B}_5$ (%at.) apresentou uma menor quantidade de cristalização comparada com as outras, sugerindo que a composição de 5% de Boro nas ligas estudadas favorece maior formação da fase amorfa que as demais.

As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram a formação de boretos (Fe_2B) em todas as amostras, sendo a amostra com 12%at. de Boro com maior percentual dessa fase, seguida pela amostra de 5%at. de Boro e por último a amostra com 8%at. de Boro.

6.2.2 MELT-SPINNING

A análise de calorimetria exploratória diferencial das fitas forneceu as curvas dos termogramas (Figura 75). Pode-se ver que ambas as fitas apresentaram três picos exotérmicos com suas respectivas temperaturas de

cristalização, denominadas T_{x1} , T_{x2} e T_{x3} , sugerindo a transformação de fases amorfas ou fases cristalinas metaestáveis presentes, em fases cristalinas. Para uma análise mais detalhada, é necessária a análise de microscopia eletrônica de transmissão. A maior liberação de energia nos fenômenos de cristalização da liga com 12%at. de Boro sugere uma maior fração de fase amorfa presente.

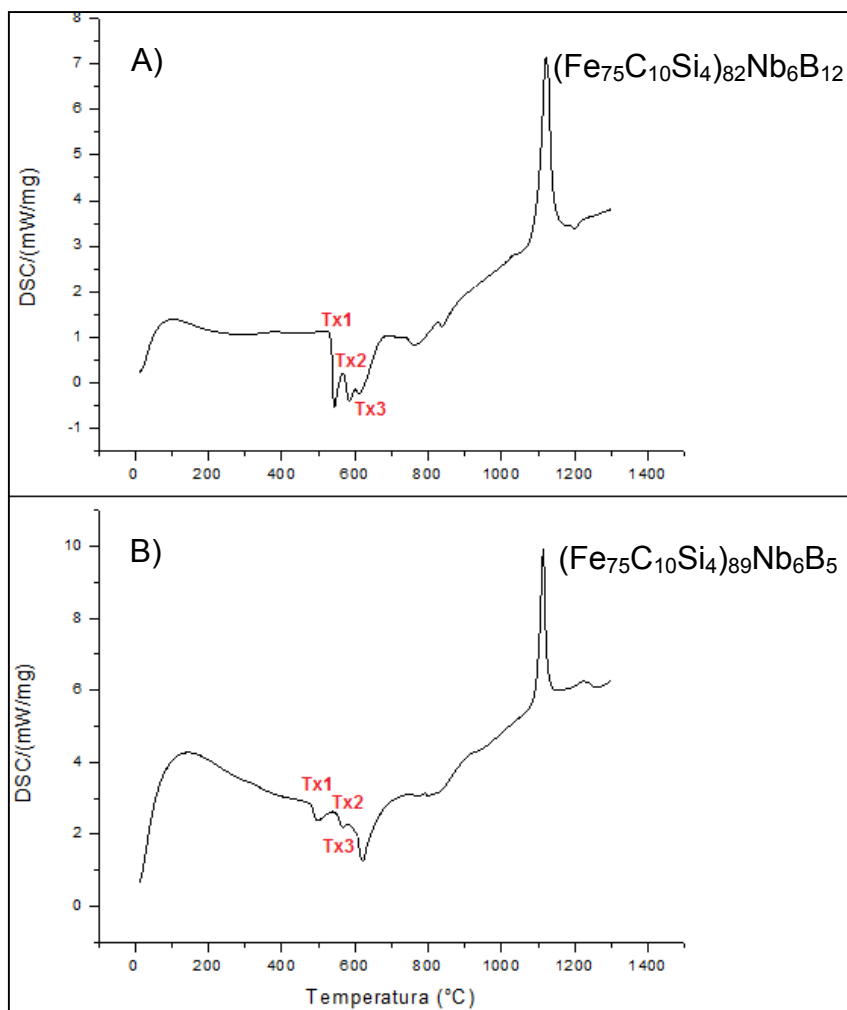


Figura 75 Termogramas das fitas obtidas pelo processo *melt-spinning* para composições $(Fe_{75}C_{10}Si_4)_{82}Nb_6B_{12}$ e $(Fe_{75}C_{10}Si_4)_{89}Nb_6B_5$ (%at.).

A tabela a seguir mostra as temperaturas de cristalização (T_{x1} , T_{x2} e T_{x3}) para as fitas de composição $(Fe_{75}C_{10}Si_4)_{89}Nb_6B_5$ e $(Fe_{75}C_{10}Si_4)_{82}Nb_6B_{12}$ (%at.).

Tabela 25 Temperaturas de cristalização das fitas obtidas através do processo *melt-spinning*.

| Composição (%at.) | T _{x1} (°C) | T _{x2} (°C) | T _{x3} (°C) |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₉ Nb ₆ B ₅ | 480,0 | 546,0 | 606,0 |
| (Fe ₇₅ C ₁₀ Si ₄) ₈₂ Nb ₆ B ₁₂ | 532,0 | 569,0 | 603,0 |

Os difratogramas das fitas (Figura 76 e 77) mostram o *halo* da fase amorfa para as ligas de composição (Fe₇₅C₁₀Si₄)₈₉Nb₆B₅ e (Fe₇₅C₁₀Si₄)₈₂Nb₆B₁₂ (%at.). A amostra com 12%at. de Boro apresentou um maior *halo* característico dessa estrutura, obtendo assim uma maior TFA que a amostra com 12%at. de Boro. As amostras apresentaram um *halo* em 2θ em 45 graus, aproximadamente.

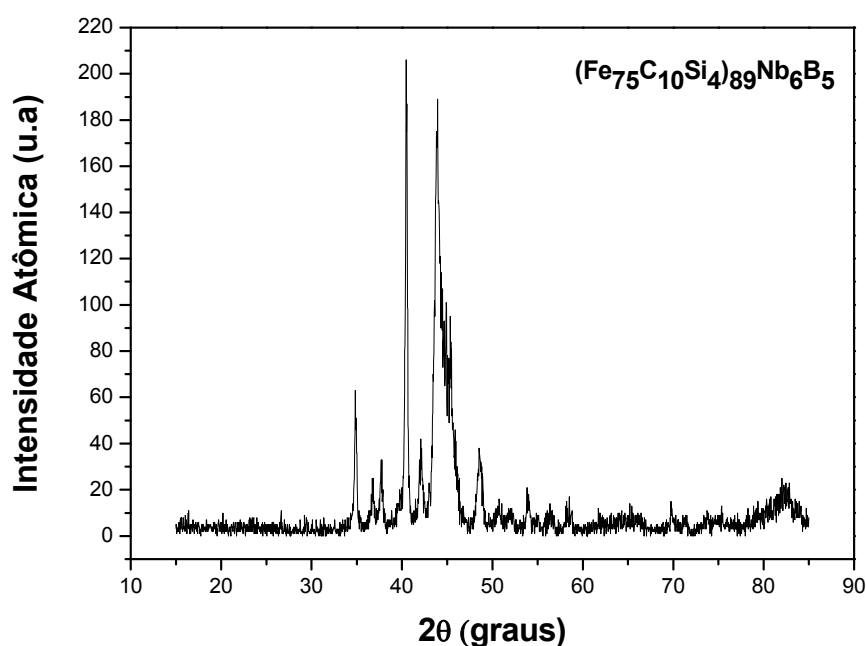


Figura 76 Difratogramas das fitas obtidas pelo processo *melt-spinning* para composições (Fe₇₅C₁₀Si₄)₈₉Nb₆B₅ (%at.).

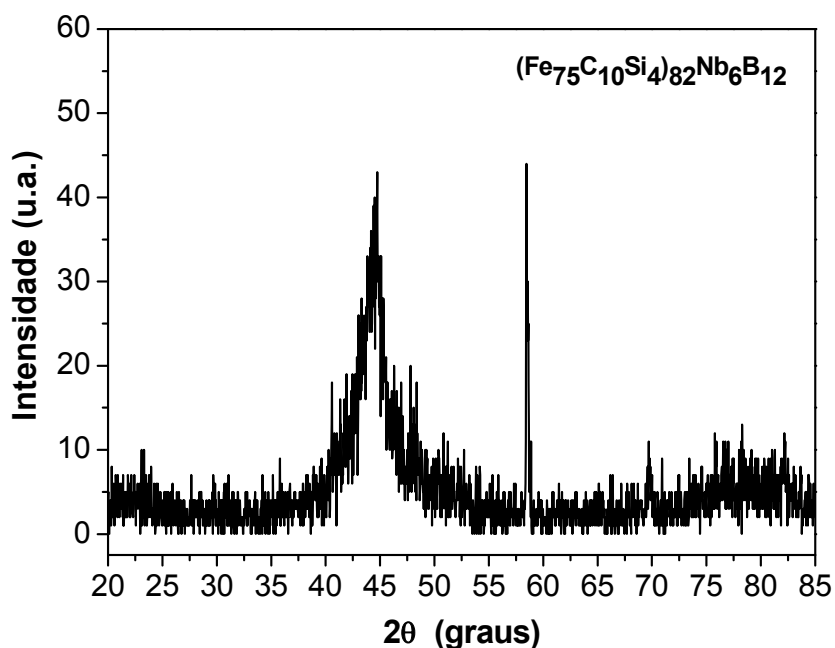


Figura 77 Difractogramas das fitas obtidas pelo processo *melt-spinning* para composições $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ (%at.).

6.2.3 MEDIDAS DE MICRODUREZA VICKERS

As medições de microdureza Vickers das amostras mostraram um aumento de microdureza das amostras de 1,0 mm em relação às amostras de 2,0 mm. Isso se deve possivelmente à menor cristalinidade obtida em menores espessuras, o que aumenta a TFA, melhorando propriedades mecânicas de dureza. A composição da amostra da liga com 12%at. de Boro obteve os maiores valores de dureza, seguido pelas amostras da liga com 5%at. de Boro.

Esta classificação está de acordo com as análises de calorimetria diferencial, difratometria de Raios-X, que mostraram uma maior tendência de formação amorfa na liga $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ (%at.), o que melhora propriedade mecânica de microdureza Vickers, e também com a análise de microscopia eletrônica de varredura, que mostraram uma maior formação de boretos (Fe_2B) na liga $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ (%at.), seguida pela liga $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{89}\text{Nb}_6\text{B}_5$ (%at.). A formação desses boretos é a principal responsável pelo aumento dos valores de dureza Vickers, se tratando de uma fase extremamente dura. A tabela a seguir mostra os resultados de

microdureza Vickers obtidos das amostras resultantes do lingotamento em coquilha de cobre.

Tabela 26 Resultados obtidos do ensaio mecânico por Microdureza Vickers das amostras obtidas por coquilha de cobre.

| Espessura da chapa | Microdureza Vickers (HV) | | |
|--------------------|--|--|---|
| | $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{89}\text{Nb}_6\text{B}_5$ | $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{86}\text{Nb}_6\text{B}_8$ | $(\text{Fe}_{75}\text{C}_{10}\text{Si}_4)_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ |
| 1,0 mm | 1036 | 843 | 1439 |
| | 1284 | 854 | 1488 |
| | 1159 | 876 | 1355 |
| | 1497 | 854 | 1312 |
| | 1284 | 818 | 1312 |
| | Média = 1252 ± 171 | Média = 849 ± 21 | Média = 1381 ± 79 |
| 2,0 mm | 757 | 847 | 1082 |
| | 839 | 802 | 1362 |
| | 775 | 763 | 1177 |
| | 822 | 769 | 1142 |
| | 836 | 751 | 1377 |
| | Média = 806 ± 37 | Média = 786 ± 39 | Média = 1228 ± 134 |

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1 FERRO FUNDIDO BRANCO: $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$

A solidificação rápida da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.) pelo processo de *melt-spinning* resultou em estrutura amorfa nas fitas micrométricas e estrutura parcialmente amorfa nos pós produzido pelo processo de conformação por spray de dimensão inferior a 106,0 μm . O processo de resfriamento em coquilha de cobre e o depósito formado durante a conformação por spray apresentam estrutura cristalina conforme observado na DRX, DSC e MEV.

Através das caracterizações realizadas, conclui-se que o sistema de liga considerado no projeto necessita de alta taxa de resfriamento para obtenção de fase amorfa, tal condição foi alcançada no processo *melt-spinning* e nos pós *overspray* da CS. A espessura estreita da fita e a dimensão inferior a 106,0 μm nos pós colaboraram com a alta taxa de resfriamento da liga.

O depósito obtido por CS e a amostra obtida em coquilha de cobre não apresentaram fase amorfa em suas estruturas. Entretanto, apresentaram propriedade de dureza Vickers superior se comparado com o ferro fundido comum, tal aumento é resultado da formação de boreto (Fe_2B).

Supõe-se que as partículas no estado líquido ou parcialmente líquido ao atingirem o substrato durante a conformação por spray forneceram um aquecimento ao depósito, fazendo com que as supostas partículas de estrutura amorfa que atingiram o depósito anteriormente fossem cristalizadas. Tem-se que com o aumento da faixa granulométrica, ocorre uma diminuição das partículas satélites em torno do pó.

Comparando a microdureza do depósito, os resultados foram inferiores às ligas processadas através de Discovery[®] Plasma, sendo superior apenas ao Ferro Fundido sem adições. Esse resultado pode ser justificado pela presença de poros, como destacado nas imagens de MEV. Desta forma, o pó *overspray* resultou em estrutura nanocristalina na faixa mais fina 20 - 45 μm até a faixa > 180 μm .

7.2 FERRO FUNDIDO NODULAR: $FE_{75}NB_6C_{10}SI_4$

A análise das amostras processadas por *melt-spinning* mostraram *halo* amorfo característico nas amostras processadas, pois a tendência de formação de fases amorfas é maior para processos com altas taxas de resfriamento e que geram amostras de pequena espessura, sendo esses resultados confirmados através de difratometria de Raios-X e calorimetria exploratória diferencial.

As análises das amostras processadas no forno *Discovery Plasma* mostraram através de difratometria de Raios-X, uma estrutura parcialmente cristalina, pois neste processo a taxa de resfriamento é menor e a espessura das amostras é maior, comparadas com as amostras obtidas por *melt-spinning*. A liga composta por 12%at. de Boro mostrou maior tendência de formação de fase amorfa que as demais ligas em ambos os processos.

8 CONCLUSÕES

Pode-se concluir através das caracterizações realizadas que para a adição de Boro e/ou Nióbio em diferentes classes de ferros fundidos (branco e cinzento nodular) são necessárias altas taxas de resfriamento impostas através do processo de *melt-spinning* ($\approx 10^6$ K/s) para obtenção de fase amorfa, de acordo com os resultados obtidos.

As amostras obtidas em fundição em coquilha de cobre na forma de chapas com espessuras de 1,0 e 2,0 mm obtidas na Discovery[®] Plasma e submetidas a taxas de resfriamento intermediárias ($\approx 10^3$ K/s) apresentaram ótimos resultados em relação à microdureza que aumentou significativamente com o acréscimo no teor de Boro utilizado. O aumento da microdureza de cerca de 650 HV para até acima de 1400 HV para a 12%at. Boro deve-se à combinação da formação de carbeto de cromo (Cr_7C_3) e de boreto do tipo Fe_2B refinados.

Para conformação por spray do ferro fundido branco com adições de Boro e Nióbio, liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.), não foi possível obtenção de fase amorfa, sendo a microestrutura nanocristalina tanto no depósito como nos pós devido a menor taxa de resfriamento, resultando em valores de microdureza Vickers de 1000 HV, aproximadamente. O menor valor de microdureza Vickers obtido por conformação por spray, em comparação aos outros processos estudados, ocorre devido à porosidade inerente ao depósito.

Entre as ligas apenas de ferro fundido nodular com adição de Boro, $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{92}\text{B}_8$ (%at.), mostrou uma melhor tendência na formação de fase amorfa (TFA) através de solidificação rápida pelo processo de *melt-spinning*, considerando principalmente os parâmetros térmicos, pois exibiu um ΔT_x evidente. A liga com adição de 12% de Boro apresentou duas T_x decorrentes da cristalização em diferentes temperaturas de mais de uma fase cristalina. Conclui-se que a composição com adição de 8%at. Boro leva a composição mais próxima do ponto eutético da liga multicomponente, por outro lado a adição de 12%at. Boro aproxima a liga para composição hipereutética.

Para os experimentos de Laser Cladding a partir do pó *overspray* foram obtidos valores de microdureza Vickers de até ≈ 1400 HV, com a variação de densidade de potência (J/mm^2). A combinação de baixa potência do Laser (200 W), com velocidades menores ($V = 10,0$ e $5,0$ mm/s) geraram os maiores valores de dureza para a liga $(Fe_{65}Cr_{17}Mo_2C_{14}Si_2)_{92}B_8$ (%at.). Em potência maior (400 W), foram obtidos altos valores de microdureza Vickers superior a 1100 HV para a menor velocidade ($V = 5,0$ mm/s) de varredura do Laser, sugerindo boas perspectivas de aplicações de recobrimentos resistentes ao desgaste e corrosão através de Laser Cladding.

9 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

➤ Realizar estudos sistemáticos de produção de recobrimentos através de rotas de processamento como aspersão térmica (HVOF – *High Velocity Oxifuel*), Laser Cladding ou soldagem plasma por arco transferido (PTA - *plasma transfered arc*) a partir de pós-micrométricos obtido por atomização a gás em atmosfera inerte.

➤ Avaliar a resistência à corrosão em diferentes meios por ensaios eletroquímicos e a resistência ao desgaste em roda de borracha ou ensaio de pino sobre disco, comparando-se as propriedades com as de ligas metálicas usadas comercialmente para aplicações similares.

➤ Analisar a possibilidade de aplicação de um tubo bimetálico fundido por centrifugação com a camada estrutural externa em aço microligado para aplicações em dutos de petróleo e gás com camada interna revestida com a liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$ (%at.) e avaliar a microestrutura e propriedades do tubo e a região entre os dois materiais.

10 BIBLIOGRAFIA

- [1] NACE INTERNATIONAL. Federal Highway Administration. **Corrosion cost and preventive strategies in the United States**, 2002. Disponível em: <http://www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/>. Acessado em: Apr. 2014.
- [2] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk metallic glasses**. Nova York: CRC Press, 2011. 417 p.
- [3] KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys. **Nature**, n. 187. p. 869-870, 1960.
- [4] DUWEZ, P. Amorphous Ferromagnetic Phase in Iron-Carbon-Phosphorus Alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 10, p. 4096, 1967.
- [5] AFONSO, C. R. M. et al. Amorphous phase formation in spray deposited AlYNiCo and AlYNiCoZr alloys. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 8-9, p. 1625-1628, maio 2001.
- [6] CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.
- [7] MILLER, M.; LIAW, P. (Ed.). **Bulk Metallic Glasses: An Overview**. New York: Springer, 2007. 242 p.
- [8] Takayama, S. Review Amorphous structures and their formation and stability. **Journal Material Science**, v. 11, p. 164-185, 1976.
- [9] AFONSO, C. R. M. et al. Gas Atomization of Nanocrystalline Fe₆₃Nb₁₀Al₄Si₃B₂₀ Alloy. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Material**, v. 20-21, p. 175-182, 2004.
- [10] BONAVINA, L. F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe₆₆B₃₀Nb₄**. 2008. 163 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [11] NISHIYAMA, N.; AMIYA, K.; INOUE, A. Bulk Metallic Glasses for Industrial Products. **Materials Transactions**, v. 45, n. 4, p. 1245-1250, 2004.
- [12] INOUE, A. Review Bulk glassy and nonequilibrium crystalline alloys by stabilization of supercooled liquid: fabrication, functional properties and applications. **Proceedings of the Japan Academy**, v. 81, n. 6, p. 156-188, 2005.

- [13] INOUE, A. **Bulk Glassy Alloys, Practical Characteristics and Applications**. Zurich: Trans Tech Publications, 1999. 80 p.
- [14] CHEN, H. Glassy metals. **Reports on Progress in Physics**, v. 43, p. 353-432, 1980.
- [15] LU, Z. P.; LIU, C. T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 50, n. 13, p. 3501-3512, 2002.
- [16] TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed?. **Contemporary Physics**, v. 10, n. 5, p. 473-488, 1969.
- [17] EGAMI, T.; WASEDA, Y. Atomic Size Effect on the Formability of Metallic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 64, p. 113-134, 1984.
- [18] INOUE, A. Recent progress of Zr-based bulk amorphous alloys. **Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University**, v. 42A, p. 1-11, 1996.
- [19] MONDAL, K.; MURTY, B. S. S. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 16-17, p. 1366-1371, 2005.
- [20] LU, Z. P.; LIU, C. T. Liu. Glass Formation Criterion for Various Glass-Forming Systems. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 11, p. 115505-1-115505-4, 2003.
- [21] DU, X. H. et al. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 8, p. 086108-1-086108-3, 2007.
- [22] CHEN, Q. et al. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, v. 433, n. 1-2, p. 155-160, 2006.
- [23] FAN, G. J. J.; CHOO, H.; LIAW, P. K. K. A new criterion for the glass-forming ability of liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 1, p. 102-107, 2007.
- [24] LU, Z. P.; LIU, C. T. A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials. **Intermetallics**, v. 12, p. 1035-1043, 2004.
- [25] GUO, S.; LU, Z. P.; LIU, C. T. Identify the best glass forming ability criterion. **Intermetallics**, v. 18, n. 5, p. 883-888, 2010.

- [26] SÁ LISBOA, R. D. et al. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys. **Applied Physics Letter**, v. 86, n. 21, p. 211904-211906, 2005.
- [27] KIMINAMI, C. S. et al. Topological Instability as a Criterion for Design and Selection of Easy Glass-Former Compositions in Cu-Zr Based Systems. **Materials Transactions**, v. 48, n. 7, p. 1739-1742, 2007.
- [28] OLIVEIRA, M. F. et al. Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys. **Intermetallics**, v. 17, n. 4, p. 183-185, 2009.
- [29] OLIVEIRA, M. F. et al. Glass formation of alloys selected by lambda and electronegativity criteria in the Ti-Zr-Fe-Co system. **Journal of Alloys Compounds**, v. 495, n. 2, p. 316-318, 2010.
- [30] OLIVEIRA, M. F. **Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas**. 2010. 91 p. Livre Docência - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.
- [31] GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**, 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 365 p.
- [32] HASEGAWA, R. Applications of amorphous magnetic alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 375-377, p. 90-97, 2004.
- [33] AFONSO, C. R. M. **Conformação por Spray de Ligas Amorfizáveis a Base de Ferro com Característica de Magnetos Moles**. 2004. 204 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [34] INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, p. 279-306, 2000.
- [35] YOSHIZAWA, Y. Magnetic properties and applications of nanostructured soft magnetic materials. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 1321-1325, 2001.
- [36] INOUE, A.; WANG, X. M.; ZHANG, W. Developments and applications of bulk metallic glasses. **Review on Advanced Materials Science**, v. 18, p. 1-9, 2008.
- [37] BITOH, T.; MAKINO, A.; INOUE, A. Magnetization Process and Coercivity of Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si) Soft Magnetic Glassy Alloys. **Materials Transactions**, v. 45, n. 4, p. 1219-1227, 2004.

- [38] WARLIMONT, H. Amorphous metals driving materials and process innovations. **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, n. 1-2, p. 61-67, 2001.
- [39] WANG, W. H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 3, p. 487-656, 2012.
- [40] SONG, M.; SUN, Y.; HE, Y. Structure dependent hardness and elastic modulus of FeCuSiBAl amorphous / nanocrystalline alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 556, p. 974-976, 2012.
- [41] DAS, J. et al. Work-Hardenable' Ductile Bulk Metallic Glass. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 20, p. 205501, 2005.
- [42] DAVIS, L. A. et al. Mechanical and thermal properties of Fe₈₀B₂₀. **Scripta Materialia**, v. 10, p. 541-546, 1976.
- [43] INOUE, A. et al. Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glassy alloys. **Acta Materialia**, v. 52, n. 6, p. 1631-1637, 2004.
- [44] GU, X. J.; POON, S. J.; SHIFLET, G. J. Mechanical properties of iron-based bulk metallic glasses. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 2, p. 344-351, 2007.
- [45] LEWANDOWSKI, J. J. et al. Tough Fe-based bulk metallic glasses. **Applied Physics Letter**, v. 92, p. 3, 2008.
- [46] GU, X. J.; POON, S. J.; SHIFLET, G. J. Effects of carbon content on the mechanical properties of amorphous steel alloys. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 4, p. 289-292, 2007.
- [47] NOURI, A. S. et al. Chemistry (intrinsic) and inclusion (extrinsic) effects on the toughness and Weibull modulus of Fe-based bulk metallic glasses. **Philosophical Magazine Letters**, v. 88, p. 853-861, 2008.
- [48] GU, X. J. et al. Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure. **Acta Materialia**, v. 56, n. 1, p. 88-94, 2008.
- [49] CHEN, M. Mechanical Behavior of Metallic Glasses: Microscopic Understanding of Strength and Ductility. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, n. 1, p. 445-469, 2008.
- [50] INOUE, A.; SHEN, B. L. L.; CHANG, C. C. T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ system. **Acta Materialia**, v. 52, n. 14, p. 4093-4099, 2004.

- [51] CHANG, C.; SHEN, B.; INOUE, A. FeNi-based bulk glassy alloys with superhigh mechanical strength and excellent soft-magnetic properties. **Applied Physics Letter**, v. 89, n. 5, p. 051912, 2006.
- [52] INOUE, A.; SHEN, B. L. L.; CHANG, C. T. T. Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000MPa. **Intermetallics**, v. 14, n. 8-9, p. 936-944, 2006.
- [53] SILVA, A. M. B. **Produção de recobrimento metálicos a partir de ligas de ferro amorfizáveis**. 2011. 133 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. 2011.
- [54] CHENEY, J.; VECCHIO, K. Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, v. 492, n. 1-2, p. 230-235, 2008.
- [55] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.
- [56] MELLE, A. K. **Produção e caracterização de recobrimentos de aço empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B**. 2012. 189 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [57] Beraldo, L. G. **Avaliação da Resistência ao Desgaste de Aços Inoxidáveis conformados por Spray**. 2011. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [58] NI, H. S. et al. High performance amorphous steel coating prepared by HVOF thermal spraying. **Journal of Alloys Compounds**, v. 467, n. 1-2, p. 163-167, 2009.
- [59] NANOAMOR, **Amorphous Products Catalog**: catálogo. Disponível em: <<http://www.nanoamor.com>>. Acessado em: 28 jan. 2015.
- [60] HITACHI METALS. **The Driving Force Behind Sustainable Growth**: catálogo. Disponível em: <http://www.hitachimetals.com/application/HM_Product_Catalog_HM-78-L_2014-10.pdf>. Acessado em: 30 jan. 2015.
- [61] TECHNOLOGIES CO, Liquidmetal. **Liquidmetal Design Guide 2.0**: catálogo. Rancho Santa Margarita, 2014. 33 p.

- [62] MATERIALS CO, Toshiba. **Amorphous Noise Suppression Devices AMOBEADS:** catálogo. Disponível em: <<http://www.toshiba.com/taec/Catalog/Line.do?familyid=12&lineid=6004>>. Acessado em: 31 jan. 2015.
- [63] NANOSTEEL COMPANY. **SHS 7574 HVOF:** catálogo. Disponível em: <<https://nanosteelco.com/products/metallic-coatings/thermal-spray-atomized-powder>>. Disponível em: 23 maio 2014.
- [64] STARCK, H. C. **Thermal Spray Powders:** catálogo. Disponível em: <http://www.hcstarck.com/en/products/amperitreg_thermal_spray_powder_s.html>. Acessado em: 04 fev. 2015.
- [65] INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. **Acta Materialia**, v. 59, n. 6, p. 2243-2267, 2011.
- [66] SINGER, A. R. E.; SWANSEA, W. **Process and apparatus for fabricating a hot worked metal layer from atomized metal particles.** USA n. PI 3670400, 9 maio 1969.
- [67] SINGER, A. R. E. The Principles of Spray Rolling of Metals. **Metals and Materials Internatinal**, v. 4, n. 246, 1970.
- [68] GRANT, P. S. Spray forming. **Progress in Materials Science**, v. 39, n. 4-5, p. 497-545, 1995.
- [69] ELLENDT, N. et al. Spray Forming of Mg₂Si Rich Aluminum Alloys. **Materials Science Forum**, v. 534-536, p. 437-440, 2007.
- [70] UHLENWINKEL V.; ELLENDT, N. Porosity in Spray-Formed Materials. **Materials Science Forum**, v. 534-536, p. 429-432, 2007.
- [71] SINGER, A. R. E. Recent Developments in the Spray Forming of Metals. **The Internation Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology**, v. 21, p. 219-234, 1985.
- [72] RICKINSON, B. A.; KIRK, F. A.; DAVIES, D. R. G. CSD: a novel process for particle metallurgy products. **Powder Metallurgy**, v. 24, n. 1, p. 1-6, 1981.
- [73] BROOKS, R. G. et al. **Method and apparatus for manufacturing precision articles from molten articles.** USA n. PI 3826301, 16 out. 1972.
- [74] BROOKS, R. G.; SWANSEA, W. **Methos and apparatus for making shaped articles from sprayed molten metal or metal alloy.** USA n. PI 3909921, 9 jul. 1974.

- [75] LAVERNIA, E. J.; GRANT, N. J. Spray deposition of metals: A review. **Materials Science and Engineering**, v. 98, p. 381-394, 1988.
- [76] LAVERNIA, E. J. The evolution of microstructure during spray atomization and deposition. **International Journal of Rapid Solidification**, v. 5, n. 1, p. 47-85, 1989.
- [77] MATHUR, P.; APELIAN, D.; LAWLEY, A. Analysis of the spray deposition process. **Acta Materialia**, v. 37, n. 2, p. 429-443, 1989.
- [78] DAVIS, J. R. (Ed.). **Handbook of Thermal Spray Technology**. Materials Park: ASM International, 2004. 338 p.
- [79] CACERES, J. A. S. **Modelagem Matemática da Etapa de Deposição do Processo de Conformação por Spray para a Liga Fe-6%Si**. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. 1998.
- [80] MESQUITA, R. A.; BARBOSA, C. A. Spray forming high speed steel—properties and processing. **Materials Science and Engineering A**, v. 383, n. 1, p. 87-95, 2004.
- [81] KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. Processing of glass former alloys by spray forming. Herstellung von Legierungen für Glasformen durch Sprühkompaktieren. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 41, n. 7, p. 513-523, 2010.
- [82] BALLA, V. K.; BANDYOPADHYAY, A. Laser processing of Fe-based bulk amorphous alloy. **Surface Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2661-2667, 2010.
- [83] AUDEBERT, F. et al. Laser cladding of aluminium-base quasicrystalline alloys. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 5, p. 551-557, 1999.
- [84] VILAR, R. Laser alloying and laser cladding. **Materials Science Forum**, v. 301, p. 229, 1999.
- [85] AUDEBERT, F. et al. Production of glassy metallic layers by laser surface treatment. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 3, p. 281-286, 2003.
- [86] GARGARELLA, P. et al. Formation of Fe-based glassy matrix composite coatings by laser processing. **Surface Coatings Technology**, v. 240, p. 336-343, 2014.
- [87] LAMPMAN, S. R.; SCOTT JR., W. W. (Ed.). **Metals Handbook: Surface Engineering**. Materials Park: ASM International, 1996. 2535 p.

- [88] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. ed. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2012. 599 p.
- [89] MODERN CASTING. 47th Census of World Casting Production: Dividing Up The Global Market. **Modern Casting**, p. 18-23, dez. 2013.
- [90] MODERN CASTING, 48th Census of World Casting Production: Steady Growth in Global Output. **Modern Casting**, p. 17-21, dez. 2014.
- [91] LAMPMAN, S.; MOOSBRUGGER, C.; DEGUIRE, E. (Ed.). **Metals Handbook: Casting**. Materials Park: ASM International, 2008. 1238 p.
- [92] ZWILSKY, K. M. (Ed.). **ASM Handbook Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys**. Materials Park: ASM International, 1990. 1618 p.
- [93] VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, 4. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984. 567 p.
- [94] TUPY S.A. Tupy: catálogo Disponível em: <<http://www.tupy.com.br/portugues/produtos/automotivos.php>>. Acessado em: 5 ago. 2014.
- [95] KAKTIN M. INC. **Industrial Pulleys**: catálogo. Disponível em: <<http://www.rubbermouldmanufacturers.com/industrial-pulleys.html>> Acessado em: 5 ago. 2014.
- [96] AMSTEDMAXION. **AmstedMaxion**: catálogo. Disponível em: <<http://www.amstedmaxion.com.br/index.php>>. Acessado em: 5 ago. 2014.
- [97] METSO MINERALS. **Moinhos de Bolas Metso**: catálogo. Disponível em: <<http://www.metso.com/br/miningandconstruction/mineracaoeconstrucao.nsf/WebWID/WTB-091020-22576-B866D?OpenDocument>>. Acessado em: 5 ago. 2014.
- [98] GENTIL, V. **Corrosão**, 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 360 p.
- [99] DAVIS, J. R. (Ed.). **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. Materials Park: ASM International, 2001. 319 p.
- [100] ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000. 1128 p.
- [101] FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**, 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

- [102] SCHOENIGER, E. Corrosion Cavalry. **American Gas**, v. 95, n. 4, p. 14, 2013.
- [103] HOAR, T. P. **Report of the Committee on Corrosion and Protection**. London: Her Majesty's Stationary Office, 1971.
- [104] INTERNATIONAL MONETARY FUND. **World Economic and Financial Surveys**. Disponível em: <<http://www.imf.org/external/pubs/ft/weo/2014/01/weodata/index.aspx>> Acessado em: 26 abr. 2014.
- [105] LU, Z. P.; LI, Y.; NG, S. C. Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 270, n. 1-3, p. 103-114, 2000.
- [106] AFONSO, C. R. M. et al. Spray forming of the glass former $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$ alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 375-377, p. 571-576, 2004.
- [107] BONAVINA, L. F. et al. Microstructural characterization of spray formed $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ alloy. **Journal of Alloys Compounds**, v. 495, n. 2, p. 417-419, 2010.