

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

**RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO DA LIGA  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$  COM  
ADIÇÕES DE Ti PROCESSADA POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY**

Fausto Lopes Catto

São Carlos  
2009



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

**RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO DA LIGA  $Fe_{66}B_{30}Nb_4$  COM  
ADIÇÕES DE Ti PROCESSADA POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY**

Fausto Lopes Catto

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

Orientador: Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

Agência Financiadora: CAPES.

São Carlos

2009

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

C369rd

Catto, Fausto Lopes.

Resistência ao desgaste abrasivo da liga  $Fe_{66}B_{30}Nb_4$   
processada por conformação por spray / Fausto Lopes  
Catto . -- São Carlos : UFSCar, 2010.

89 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2009.

1. Ligas (Metalurgia). 2. Tribologia. 3. Desgaste abrasivo.  
4. Ligas de ferro. I. Título.

CDD: 669 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais. À Maíra.

## VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2006).



“O método é necessário para a busca da verdade.”  
René Descartes, Regras para Direção do Espírito, séc. XVII.





MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
FAUSTO LOPES CATTO  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 17 DE DEZEMBRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

  
PROF.DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI  
ORIENTADOR  
UFSCar/PPGCEM

  
PROF.DR. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI  
UFSCar/PPGCEM

  
PROF.DR. VALDEMAR SILVA LEAL  
CEFET/MA



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Bolfarini pelo projeto e orientação no desenvolvimento deste.

Ao Prof. Dr. Valdemar Silva Leal pela contribuição e apoio na realização do trabalho.

A todos os colegas e técnicos do DEMa que tanto ajudaram na realização deste trabalho.

À FAPESP pela concessão de recursos de reforma de equipamentos através do projeto temático.

À mineração JUNDÚ pelas doações de areia.

A todos da metalografia do CCDM por resultados e terem ajudado com este trabalho.



## RESUMO

Buscando-se um material mais resistente ao desgaste a liga  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ , normalmente utilizada para formação de vidros metálicos, foi modificada com a adição de 1 e 4 % at. de Ti resultando nas composições teóricas  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$  e  $\text{Fe}_{63}\text{B}_{29}\text{Nb}_4\text{Ti}_4$ , denominadas CS2 e CS1, respectivamente. Cada uma destas composições foi processada por conformação por spray com parâmetros diferentes, resultando em dois depósitos cristalinos com graus teóricos de resfriamento e microestruturas diferenciados. A microestrutura destes depósitos foi estudada por microscopia ótica, MEV/EDS, DRX, DSC e foi feita análise química de Nb e Ti por espectrometria ótica e N por termocondutividade. Por *melt spinning* foi fabricada uma fita da liga  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$ , a mesma usada na CS2, que forneceu informações sobre as fases metaestáveis possíveis: boretos, sub-boretos e fase amorfa. Também foram realizados ensaios de dureza e desgaste roda de borracha (DSRW), conforme a norma ASTM G 65, nos materiais obtidos por conformação por spray. Na condição de supostamente menor resfriamento a resistência ao desgaste do material resultante da CS2, a liga  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$ , foi superior por um fator multiplicativo próximo de 2 em relação ao ferro fundido branco alto cromo. Processada em condições, em que como esperado, resultaram em maior refinamento microestrutural a liga da CS1 —  $\text{Fe}_{63}\text{B}_{29}\text{Nb}_4\text{Ti}_4$  — apresentou comportamento bastante inferior ao material da CS2, liga  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$ . Alguns fatores que podem ter influenciado estes resultados são discutidos.



Wear resistance of spray formed  $\text{Fe}_{63}\text{B}_{29}\text{Nb}_4\text{Ti}_4$  AND  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$  alloys.

### ABSTRACT

Aiming at the improvement of the wear resistance of a glass former composition, the  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$  alloy was modified with the addition of Ti, resulting in the theoretical compositions:  $\text{Fe}_{63}\text{B}_{29}\text{Nb}_4\text{Ti}_4$  (SF1) and  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$  (SF2). These compositions were spray formed from the melts into two small deposits each one with a different set of processing parameters. The crystalline microstructures obtained were characterized by optical microscopy, SEM/EDS, XRD, DSC and chemical analysis of Nb, Ti (by optical spectroscopy) and N (by thermal conductivity). Also, a melt spun ribbon was produced with the  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$  alloy. This procedure provided some information about metastable phases which could form in the deposits: borides, sub-borides and amorphous phase. Finally, several hardness and DSRW wear tests were conducted. Materials weight losses were discussed in comparison to high chromium white cast iron. The spray formed deposit of  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$ , produced with the SF2 parameters set up, presented 51% less mass loss when comparing with high chromium white cast iron. The rapidly cooled  $\text{Fe}_{63}\text{B}_{29}\text{Nb}_4\text{Ti}_4$  alloy presented a worse wear resistance result than the slowly cooled  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$  alloy. Some factors which could have influenced these results were discussed.





## PUBLICAÇÕES

CATTO, F. L.<sup>(1)</sup>; LEAL, V. S.<sup>(2)</sup>, KIMINAMI, C. S.<sup>(1)</sup>, BOTTA, W. J.<sup>(1)</sup>, BOLFARINI C.<sup>(1)</sup>, Spray forming of glassy alloy Fe<sub>65</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub>Ti<sub>1</sub>. In ICAM 2009. 20-25 Set. Rio de Janeiro. **Resumo**. CD-ROM. 2009.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
Índice de figuras.....	xiii
Índice de tabelas.....	xv
Abreviações.....	xvii
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Ligas do sistema Fe-B-Nb-Ti ricas em Fe.....	5
2.2 Desgaste abrasivo e ligas do sistema Fe-B-Nb-Ti.....	16
3 Materiais e Métodos.....	23
3.1 Melt Spinning.....	23
3.2 Conformação por spray.....	26
3.3 Caracterização dos materiais.....	28
3.4 Ensaio de abrasão Areia seca/Roda de Borracha.....	33
4 Resultados e Discussões.....	37
4.1 Melt spinning.....	37
4.2 Conformação por spray.....	39
4.3 Análises químicas.....	43
4.4 Difração de Raios-X.....	44
4.5 Microestrutura.....	50
4.6 Dureza.....	60
4.7 Desgaste em Areia Seca/Roda de Borracha.....	63
5 Conclusões.....	73
6 Sugestões para trabalhos futuros.....	75
7 Referências Bibliográficas.....	77
Apêndice: Roteiro para os testes de desgaste Roda de borracha ASTM G65.....	83



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Identação de microdureza e bandas de cisalhamento, .....	5
Figura 2.2 Diagrama de energia livre hipotético para cristalização de amorfo de ligas do tipo $Fe_{90-x}B_xNb_{10}$ . .....	6
Figura 2.3 Microestrutura da liga FeBNb conformada por spray .....	7
Figura 2.4 Isoterma a 800° C do diagrama de equilíbrio ternário Fe-B-Nb. ....	8
Figura 2.5 Diagrama de fases ferro boro .....	9
Figura 2.6 Estrutura do intermetálico $Fe_2B$ (a) e FeB (b) .....	10
Figura 2.7 Diagrama de fases ferro nióbio .....	11
Figura 2.8 Microscopia eletrônica de transmissão de $Fe_2Nb$ em ferrita e aço .	11
Figura 2.9 Diagrama Fe-Ti .....	12
Figura 2.10 Diagrama Fe-Nb-Ti .....	13
Figura 2.11 Fases encontradas em liga $Fe_{55}Nb_{13}Ti_{32}$ gerada por par de difusão de Nb/Ti e Fe com recozimento a 900 °C por 600 h . .....	13
Figura 2.12 Isoterma de 1000°C do diagrama Fe-B-Ti .....	14
Figura 2.13 Diagrama Ti-B calculado .....	15
Figura 2.14 Diagrama B-Nb .....	15
Figura 2.15 Desenho esquemático de uma máquina para teste de desgaste da norma ASTM G65 e corpo de prova de aço típico após ensaio. ....	17
Figura 2.16 Microestrutura de liga de ferro boro hipoeutética fundida convencionalmente .....	19
Figura 3.1 Fluxograma geral da metodologia do experimento de desgaste e conformação por spray. ....	24
Figura 3.2 Fluxograma para o processamento por melt spinning. * Tf: temperatura de fusão. ....	25
Figura 3.3 Esquema do equipamento de “Melt Spinning”. ....	26
Figura 3.4 Representação de metade do depósito da CS2 e definição das regiões. ....	29
Figura 3.5 Posições aproximadas das medidas de dureza Vickers 30 kgf em CPs de desgaste da CS2. ....	32
Figura 3.6 Equipamento de desgaste de roda de borracha. ....	33
Figura 4.1 Difratoograma das aparas produzidas por melt spinning. ....	38
Figura 4.2 Curva de aquecimento de DSC mostrando energia para cristalização da fita. ....	39
Figura 4.3 Parte do depósito obtido na CS1. ....	40
Figura 4.4 Região central do depósito obtido na CS2. ....	42
Figura 4.5 Difratoogramas do primeiro depósito. ....	45
Figura 4.6 Parte do difratograma da região mais fina do depósito da CS1. ....	46
Figura 4.7 Difratoogramas da região central R1 do depósito da segunda conformação .....	48
Figura 4.8 Difratoogramas da segunda conformação. R1 e R2 .....	49
Figura 4.9 Curvas de calorimetria diferencial de varredura de todas as regiões de ambas as conformações. ....	50
Figura 4.10 Microestrutura em região distante do substrato (BSE). (CS2). ....	52

Figura 4.11 Mapeamento de Nb e Ti por EDS de região próxima aos precipitados de Fe <sub>2</sub> Nb (CS2).....	53
Figura 4.12 MEV CS1.....	54
Figura 4.13 Microestrutura em CP de desgaste da CS2. ....	55
Figura 4.14 Morfologia das partículas da CS2 R1 e respectivos EDS. Porção mais próxima ao substrato.....	56
Figura 4.15 Microestruturas CS1 e CS2.....	57
Figura 4.16 Comparação entre regiões da CS2. ....	58
Figura 4.17 Superfícies resultantes da retífica de diferentes CPs.....	59
Figura 4.18 Trincas e porosidades em superfície retificada de CP da CS1. ...	60
Figura 4.19 CP1 da CS2 após ensaios de desgaste com areia do segundo lote .....	64
Figura 4.20 Foto CP 4 CS2 mostrando <i>pites</i> .....	64
Figura 4.21 Deformação e microtrincas aparentemente produzidas pela retífica de fabricação na superfície do CP de desgaste, .....	65
Figura 4.22 Comparação do desgaste mássico (W) entre os materiais ensaiados. ....	65
Figura 4.23 Gráficos de comparação de desgaste de todos os materiais e composições.....	67
Figura 4.24 Leve riscamento por Microcorte em CP de desgaste da CS2.. .....	69
Figura 4.25 Ótico de pista de desgaste.. .....	71
Figura 4.26 Ótico de pista de desgaste em aumento maior. ....	71

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Materiais utilizados no equipamento de conformação.....	27
Tabela 3.2 Parâmetros adotados para as conformações por spray.....	28
Tabela 3.3 Caracterizações executadas nos materiais estudados divididas por região .....	29
Tabela 3.4 Caracterizações executadas nos materiais estudados divididas por região (continuação) .....	30
Tabela 3.5 Especificação granulométrica da areia de Ottawa AFS 50-70. ....	34
Tabela 3.6 Granulometria das areias utilizadas por % em peso retido por peneira. ....	34
Tabela 4.1 EDS em área da fita produzida por <i>melt spinning</i> .....	38
Tabela 4.2 Massa das regiões e rendimento da primeira conformação.....	40
Tabela 4.3 Valores de espessura do depósito da CS1 por região .....	41
Tabela 4.4 Massa das regiões da CS2 e rendimento. ....	42
Tabela 4.5 Definição de regiões da CS2 e comparação com CS1. ....	43
Tabela 4.6 Percentual em massa (% p.) de Nb Ti e N. Emissão ótica (Nb,Ti) e termocondutividade LECO™ (N).....	44
Tabela 4.7 Valores de dureza para cada CP de desgaste da CS2.....	61
Tabela 4.8 Valores de microdureza dos CPs de desgaste. ....	62
Tabela 4.9 Desgaste roda de borracha ASTM G 65 para todos os materiais utilizados neste trabalho. ....	67





## ABREVIACOES

BMGs	Vidros metálicos maciços.
BSE	Elétron retroespalhado.
CCDM	Centro de Caracterizao e Desenvolvimento de Materiais.
CP (s)	Corpos de prova de desgaste das ligas FeBNbTi.
CP1	Primeiro corpo de prova de desgaste a ser ensaiado.
CS1	Primeira conformao por spray.
CS2	Segunda conformao por spray.
DRX	Difrao de raios-X.
DSC	Calorimetria diferencial por varredura.
DTA	Análise térmica diferencial.
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia.
F°F°	Ferro fundido.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MO	Microscopia tica.
N	Número ou tamanho amostral estatístico.
% p.	Percentual em peso ou massa.
% at.	Percentual atmico.
Ri	Região i: 1,2 ou 3 do depósito.
RPM	Rotaes por minuto.
SE	Elétron secundário.
Tf	Temperatura de fusão.
Tg	Temperatura de transio vítrea.
Tx	Temperatura de cristalizao.
u. a.	Unidades aleatórias
W	Desgaste mássico.
$\Delta T_x$	Diferença entre $T_x$ e $T_g$ .
$\sigma$	Desvio padrão



# 1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 60 foram realizados experimentos com ligas amorfizáveis. Suas propriedades excepcionais incitaram desde então estudos para ampliar suas aplicações. Normalmente seu uso está restrito a formas como fitas, pós e arames de poucos milímetros (25-30 $\mu$ m), já que a fabricação das ligas mais usadas exige altas taxas de resfriamento (acima de 10<sup>4</sup> K/s).

Os desenvolvimentos atuais em metais amorfos buscam identificar ligas com maior capacidade de formação de fases amorfas por um maior volume e não apenas fitas. Composições desenvolvidas nesta década permitem a formação de fases amorfas em dimensões de milímetros até centímetros com taxas de resfriamento mais baixas. Uma menor taxa de resfriamento crítica de certo modo resume o sentido da busca de novas composições. Utilizando parâmetros diversos, novas ligas são experimentadas em processamentos como *melt spinning*, *splat cooling*, *planar flow casting* e fundição em coquilha, entre outros.

A fabricação de vidros metálicos maciços (BMGs) é um campo de estudo importante porque pode levar a maior eficiência energética no processamento de metais [1,2]. Isto se deve ao fato de que esses materiais possuem um intervalo significativo entre T<sub>g</sub> e T<sub>x</sub>, indicado como  $\Delta T_x$ , o que permite conformação de um produto *near-net-shape*, ou mesmo nas dimensões finais, por processamentos semelhantes aos usados em termoplásticos [1], fazendo uso das suas propriedades de viscoplasticidade isotrópica e capacidade de conformação no estado viscoso

Além da fundição em coquilha também a conformação por spray mostrou-se promissora por apresentar taxas de resfriamento mais elevadas e possibilitar uma grande quantidade de formas como chapas, tubos e tarugos, com alta velocidade de produção.

Sabe-se que os materiais amorfos apresentam propriedades mecânicas excepcionais [2,3]. Podemos citar como mais importantes para a resistência ao desgaste as altas dureza e tenacidade destas ligas [2].

Outras características significativas para a tribologia são [3]:

- Elevados limites de resistência à compressão,
- Redução do coeficiente de atrito,
- Resistência à corrosão.

Para o aproveitamento destas propriedades citadas, além da busca de novas composições, muitos trabalhos são realizados para a obtenção de uma engenharia mais proveitosa dos BMGs. Nisto estão incluídas a melhoria de suas propriedades, a diminuição de seu custo e as novas tentativas de utilização da tecnologia dos materiais amorfos como materiais estruturais, na qual este trabalho pode ser incluído.

No processo de Conformação por Spray (CS) tem-se a injeção de um gás inerte no fluxo de metal líquido, atomizando-o em um spray de partículas líquidas, que são resfriadas por esse mesmo gás, cuja capacidade de refrigeração é inerente ao seu tipo e representada por seu coeficiente de transferência de calor por convecção. O spray de partículas, antes da completa solidificação, atinge um substrato, onde forma um depósito consolidado após o final do processo de solidificação.

O formato do depósito é dependente principalmente das distâncias axial e radial, do movimento relativo entre o spray e o substrato, da velocidade de rotação do substrato e parâmetros da atomização como a razão de fluxo mássico entre o gás e o metal — RGM e a viscosidade do fluido. Diversas formas podem ser obtidas através de inúmeras instalações e parâmetros diferentes [4,5].

O processo permite vantagens de refinamento microestrutural, solubilidade estendida, e formação de fases metaestáveis como as amorfas, já que permite uma solidificação mais rápida que os métodos convencionais. Esta microestrutura diferenciada do processo convencional de fundição pode significar a diminuição de tempo ou, eliminar a necessidade de tratamento térmico [6].

Os grãos atingem 10-100  $\mu\text{m}$  com taxas de resfriamento de  $10^3$  a  $10^5$  K/s [7] durante o estágio de atomização. Para a formação de material amorfo [1], é preciso uma taxa de resfriamento na faixa de 10 a  $10^6$  K/s, sendo que uma liga

com uma boa tendência a formação de amorfo apresenta uma taxa de resfriamento crítico  $R_c$  da ordem de  $10^2$  K/s. Logo, a conformação por Spray pode, em tese, fornecer taxas de resfriamento suficientemente elevadas para a formação de fases amorfas durante o estágio de atomização.

Afonso [7,8] supõe em seus trabalhos com ligas, baseadas na composição comercial NANOPERM, que o material se cristalizou já depositado através do reaquecimento por incorporação de gotas ou camadas mais quentes (recalescência do depósito). Como evidência deste fato cita a ausência de determinadas fases (os intermetálicos  $Fe_2Nb$ ) e maior percentual de amorfo no pó e nas regiões mais finas. Portanto, para garantir um depósito amorfo é necessário que a temperatura do depósito seja mantida abaixo da temperatura de cristalização.

O desenvolvimento de novas composições que apresentem alta resistência ao desgaste e, simultaneamente, boa resistência à corrosão, sempre esteve na ordem de prioridades dos engenheiros de materiais. Atualmente, com a exploração de petróleo em águas ultra-profundas, é uma necessidade urgente, representando uma tecnologia chave, senão impeditiva do sucesso desse empreendimento.

Materiais que apresentam alta dureza normalmente possuem proporcionalmente maior resistência ao desgaste desde que a fragilidade resultante não implique em maior facilidade de destacamento das partículas de reforço.

Bonavina [1], que trabalhou com a liga ternária  $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ , obteve valores elevados de dureza (chegando a até 800 HV) quando a liga foi processada por conformação por spray, mesmo sem obter alto percentual de amorfo nos depósitos. Os trabalhos de Afonso e Bonavina [1,8] apontaram as dificuldades tecnológicas para obtenção de uma estrutura totalmente vítrea com o equipamento de conformação por spray disponível no laboratório de fundição do DEMA/UFSCar. Porém a alta dureza da liga cristalina, de 600 a 800 HV dependendo dos parâmetros de conformação, pode sugerir seu uso como material resistente ao desgaste abrasivo.

Na conformação por Spray é possível a formação de compostos de nitrogênio quando este gás é utilizado para a atomização. É de conhecimento comum que o titânio pode ser adicionado para absorver N e evitar a formação de porosidade a partir do resfriamento do líquido.

Compostos de B,Ti com N são possíveis e possuem alta dureza. Também elementos de liga como o titânio podem elevar a dureza pela formação de solução sólida, de precipitados e/ou fases duras como boretos e nitretos de Ti.

Por isso, neste projeto, o titânio foi adicionado à liga  $Fe_{66}B_{30}Nb_4$  para elevar sua já alta dureza. O objetivo do presente trabalho é a determinação da resistência ao desgaste abrasivo das ligas  $Fe_{65}B_{30}Nb_4Ti_1$  e  $Fe_{63}B_{29}Nb_4Ti_4$  (% at.), obtidas por conformação por spray, em um ensaio tipo areia seca/roda de borracha. Este ensaio foi preferido por ser de larga utilização na indústria de mineração.

Assim, este trabalho se insere em um estudo para o desenvolvimento de um novo material para aplicação que requeira alta resistência ao desgaste, fazendo uso dos conhecimentos adquiridos de ligas metálicas metaestáveis e processos avançados de fabricação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### *Ligas do sistema Fe-B-Nb-Ti ricas em Fe.*

O grande interesse em ligas amorfas à base de ferro é proveniente do fato de que estas ligas têm excelentes propriedades magnéticas. Uma série de ligas multicomponentes baseadas em Fe têm atingido estrutura vítrea em grandes volumes e intervalos  $\Delta T_x$  de 50 K [1,7,9].

As ligas ternárias amorfizáveis do sistema Fe-B-Nb surgiram em um trabalho de Stoica e colaboradores [9]. Neste estudo a liga  $Fe_{66}Nb_4B_{30}$  apresentou um  $\Delta T_x$  de 31 K e espessura de 1,5 mm. Além disso, seu uso como material estrutural foi cogitado já que a dureza alta de 1200 HV estava aliada a ductilidade, a qual foi constatada ao se movimentar o indentador de dureza, como visto nas imagens das marcas de microdureza da figura 2.1.

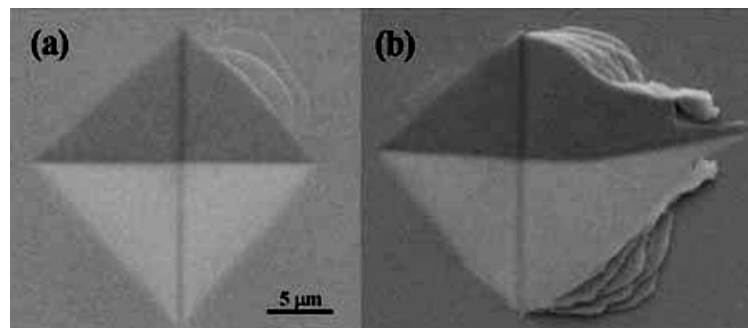


Figura 2.1 Identação de microdureza e bandas de cisalhamento, a) sem e b) com movimentação do indentador de diamante [9].

Algumas ligas amorfizáveis do sistema Fe-B-Nb que hoje encontram aplicações na forma de fitas [10], por suas características de magneto mole, são denominadas por NANOPERM™, FINEMET™ (com Si e Cu), e HITPERM™ (com Co) [11]. Nestas, algumas vezes, o Nb é substituído por Zr ou Hf e outras variações são estudadas.

Para a liga  $Fe_{66}B_{30}Nb_4$  pode-se atingir 60 K de  $\Delta T_x$ , para uma concentração próxima ao vale eutético de 10% de Nb. Entretanto, o aumento

da concentração de Nb, apesar de levar a uma elevação da  $T_x$  provoca uma diminuição na temperatura de Curie ( $T_c$ ), que é a temperatura em que há a transição do comportamento ferromagnético para paramagnético [1].

Por razões de cinética de cristalização somente com teor de B maior que 10 % at. podem ser obtidas ligas com o intervalo  $\Delta T_x$ , [12]. Este teor está distante do ponto eutético do binário Fe-B.

Ainda sobre esse maior teor de boro, Imafuku traçou um diagrama de energia livre hipotético (figura 2.2) [12]. Podemos destacar a partir deste diagrama a rota de cristalização do sólido vítreo da liga  $Fe_{60}Nb_{10}B_{30}$ , indicado por D no diagrama. Primeiro é formada a fase do tipo  $Fe_{23}B_6$ , que depois se decompõe em Fe  $\alpha$ ,  $Fe_3B$  e  $Fe_2B$ , sendo ainda a fase  $Fe_3B$  instável à temperatura ambiente; se decompõe em Fe  $\alpha$  e  $Fe_2B$ . A fase  $Fe_{23}B_6$  pode conter Nb podendo nesse caso ser denotada por  $(Fe,Nb)_{23}B_6$ .

Por outro lado se for usada uma composição de 10% (indicada por A na figura 2.2) a cristalização não ocorre pela reação de formação da fase  $Fe_{23}B_6$  cuja cinética de formação é lenta. Esta cinética seria o que permite a existência do vidro [12].

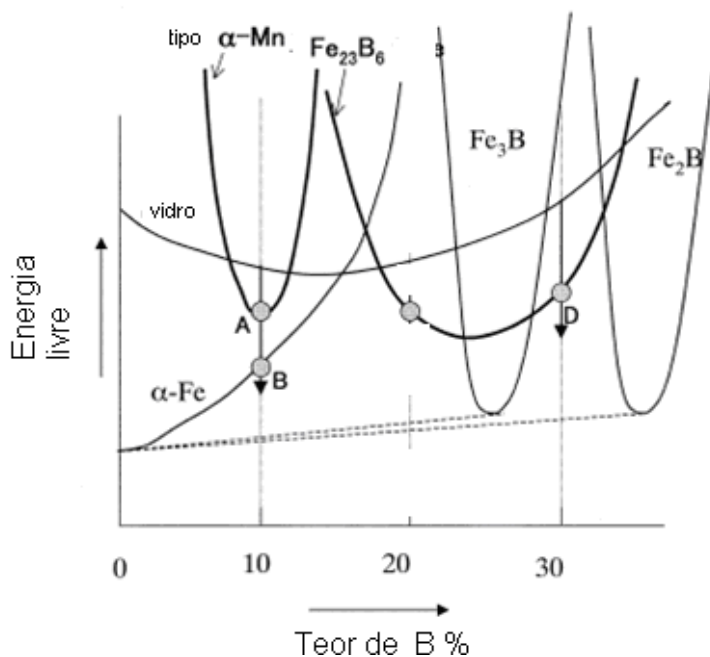


Figura 2.2 Diagrama de energia livre hipotético para cristalização de amorfo de ligas do tipo  $Fe_{90-x}B_xNb_{10}$ . Adaptado de Imafuku [12].



A liga  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ , estudada por Bonavina [1] na condição como conformada por spray, apresentou um comportamento microestrutural que consistiu de ferrita e o sub-boreto  $\text{Fe}_2\text{B}$  como mostra a figura 2.3.

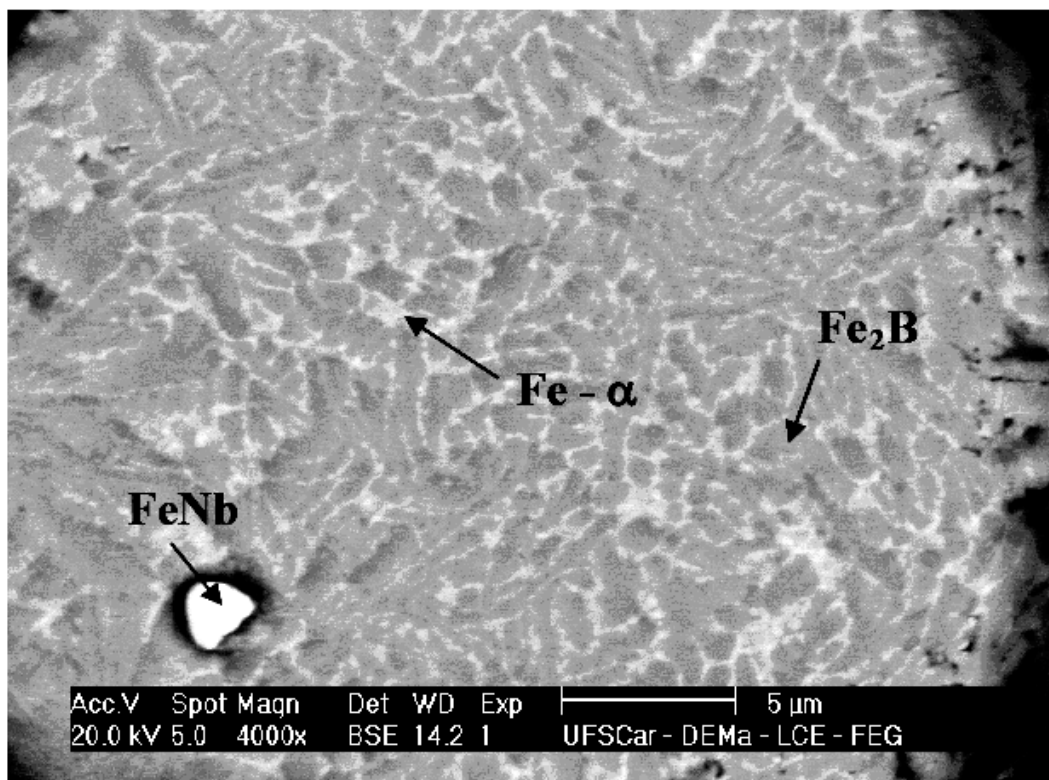


Figura 2.3 Microestrutura da liga  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$  conformada por spray [1].

Serão discutidas as fases possíveis para composições do sistema Fe-B-Nb-Ti partindo do diagrama ternário Fe-B-Nb, que é a base da composição deste trabalho. Algumas das fases mais prováveis serão apresentadas juntamente com diagramas binários apropriados e por fim serão analisados os diagramas ternários Fe-Nb-Ti e Fe-B-Ti.

A informação sobre o sistema Fe-B-Nb é escassa, mas este sistema é importante, pois como dito antes estas ligas quando vítreas já encontram larga aplicação. A cristalização destas ligas já foi extensivamente estudada [12], porém o foco é sempre nas propriedades magnéticas das fases metaestáveis e nanocristalinas, já que esta é a microestrutura comumente encontrada nos produtos.

Pela isoterma do ternário Fe-B-Nb, figura 2.4 as fases prováveis são: NbFeB ( $\tau_1$ ) + Fe<sub>2</sub>B + Fe  $\alpha$  para uma composição rica em ferro e com mais boro que Nb. Se o teor de Nb for maior que o de Boro há fase  $\epsilon$  Fe<sub>2</sub>Nb ao invés do sub-boreto (Fe<sub>2</sub>B). A solubilidade mútua de cada um destes elementos é menor que 1%, o que significa a ausência de regiões de homogeneidade [13]. Mesmo para os compostos intermetálicos uma grande região de homogeneidade é encontrada apenas para o Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>.

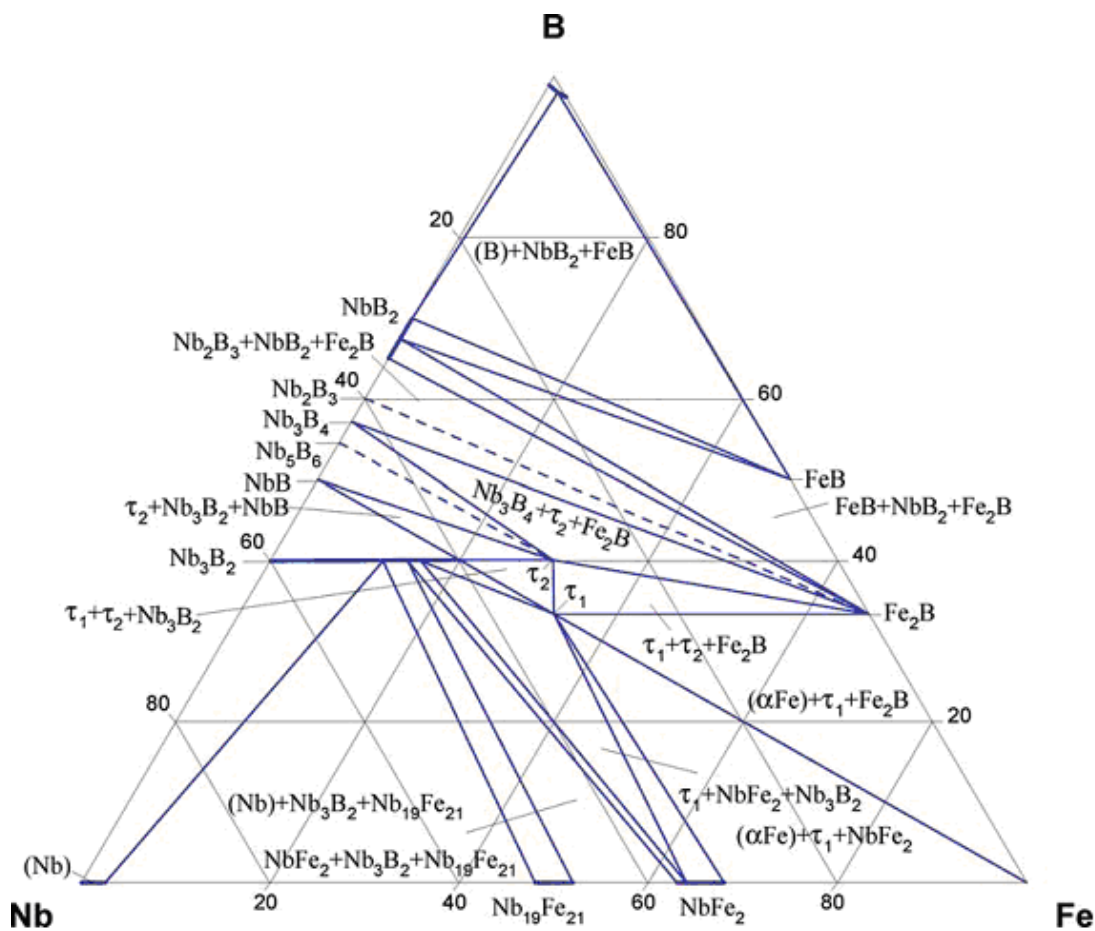


Figura 2.4 Isoterma a 800° C do diagrama de equilíbrio ternário Fe-B-Nb. [13] (% at.).

O diagrama binário Fe-B, figura 2.5, possui dois intermetálicos que não possuem solução sólida e dois campos de elementos terminais que possuem baixa solubilidade. O ferro possui limite de solubilidade de 0,5 % at. de B. O

intermetálico de maior interesse para ligas ricas em ferro é o  $\text{Fe}_2\text{B}$  que se forma em uma reação peritética:  $\text{L} + \text{FeB} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B}$  com somente 5% em composição atômica de FeB. Para a liga conformada por Bonavina [1] ao se descartar o Nb temos uma composição  $\text{Fe}_{77}\text{B}_{33}$  que é próxima a da reação peritética. A relevante reação eutética ocorre com 17% at. de B a uma temperatura de  $1174^\circ\text{C}$  (veja diagrama 2.5).

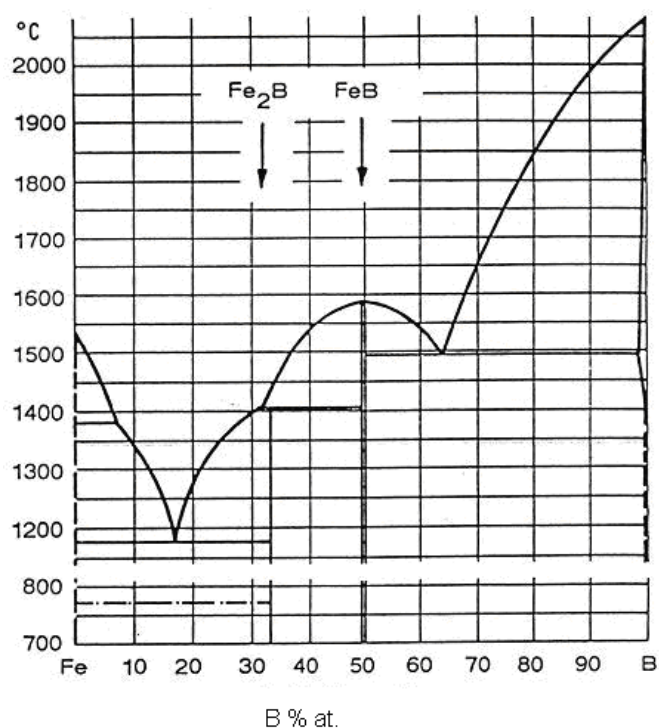


Figura 2.5 Diagrama de fases ferro boro [14].

O intermetálico  $\text{Fe}_2\text{B}$  tem uma estrutura tetragonal de corpo centrado (C16) (Figura 2.6), possuindo microdureza  $1500 \pm 200$  HVN [15]. O grau de contração elevado em comparação com o raio covalente de cada elemento é indicativo de forte ligação covalente entre os átomos de Fe e B. Há também ligações de caráter metálico entre os átomos de Fe [16].

O boreto  $\text{FeB}$ , B27 ortorrômbico, possui mais ligações covalentes e uma ligação entre átomos de boro em zig-zag, ver figura 2.6 b. Apesar da alta dureza  $>2000$  [17], ele diminui a resistência ao desgaste de revestimentos de Boro [178], devido à sua fragilidade.

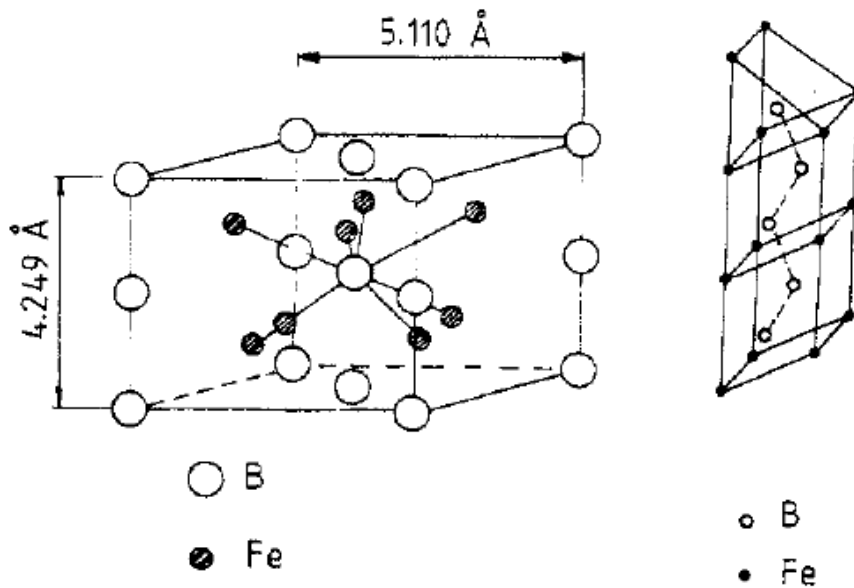


Figura 2.6 Estrutura do intermetálico Fe<sub>2</sub>B (a) e FeB (b) [15].

O diagrama Fe–Nb, figura 2.7 tem duas fases intermediárias  $\epsilon$  – Fe<sub>2</sub>Nb (C14, MgZn<sub>2</sub>, tipo hexagonal) e  $\mu$  – Fe<sub>7</sub>Nb<sub>6</sub>, Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> ou FeNb. Há também a fase a fase metaestável Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>. O Fe<sub>2</sub>Nb tem dureza de 1250 com uma carga de 200g. [17]. A adição de nióbio no Fe pode levar a elevadas durezas e resistências, porém com queda na ductilidade [12].

Na figura 2.8 vemos a morfologia arredondada e o alto grau de refinamento que a fase Fe<sub>2</sub>Nb pode alcançar por tratamento térmico [19].

A partir do diagrama Fe–Ti da figura 2.9 vemos que há uma solubilidade para Ti no ferro  $\alpha$ , porém em uma alta temperatura, assim como na fase de laves Fe<sub>2</sub>Ti.

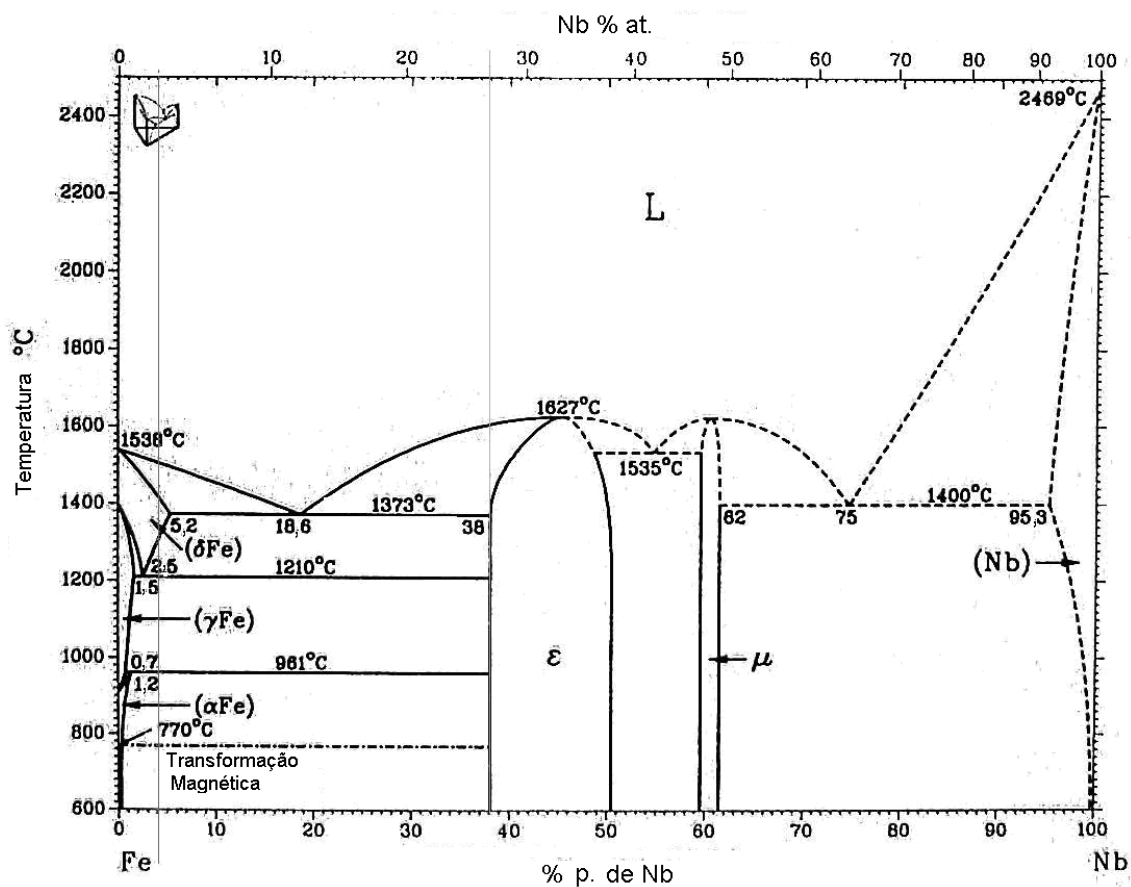


Figura 2.7 Diagrama de fases ferro nióbio [18].

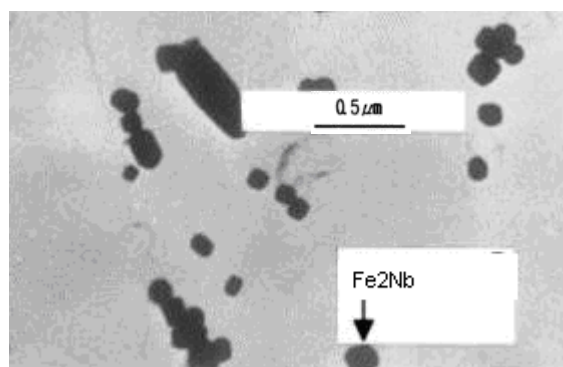


Figura 2.8 Microscopia eletrônica de transmissão de Fe<sub>2</sub>Nb em ferrita e aço [19].

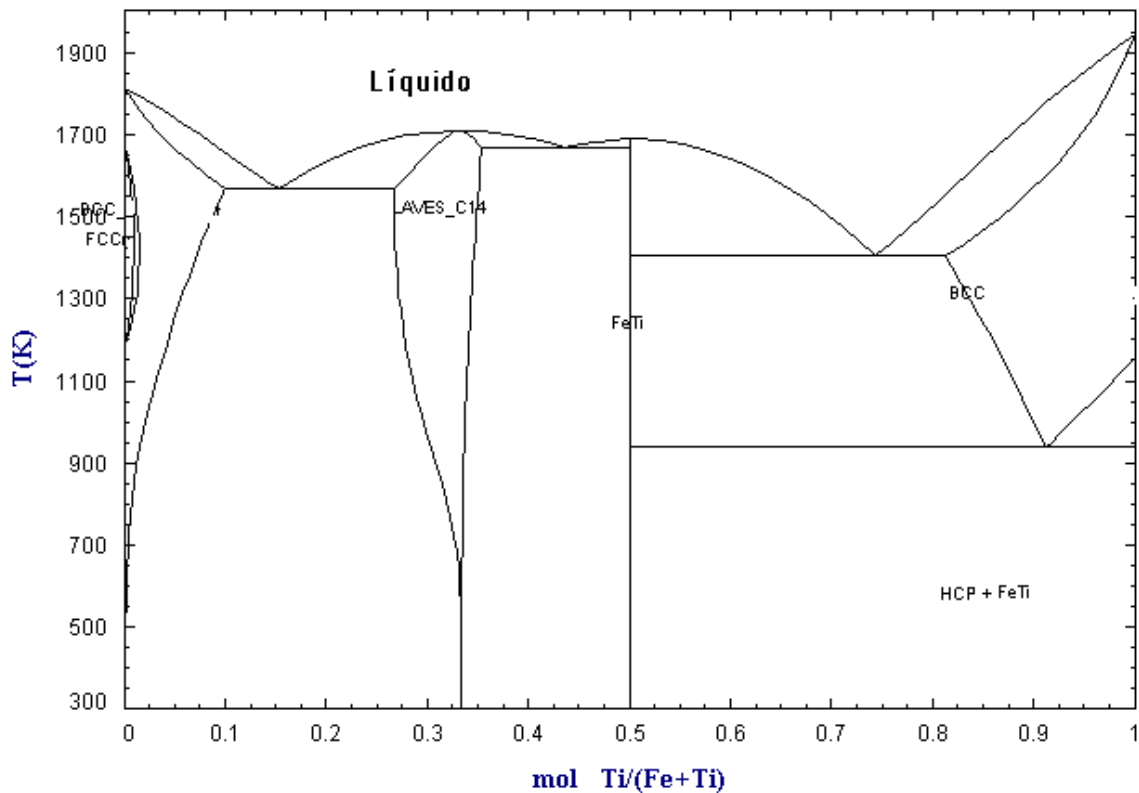


Figura 2.9 Diagrama Fe–Ti [20].

No diagrama Fe–Nb–Ti, figura 2.10, vemos que em consonância com os binários apresentados, a fase de laves  $\epsilon$   $\text{Fe}_2(\text{Nb},\text{Ti})$  é uma possibilidade na liga a  $900^\circ\text{C}$ . A faixa de composição para esta fase de laves deve permanecer a temperaturas menores mesmo que tal não aconteça com a fase  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  porque a fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  tem estabilidade em uma faixa de composição a temperaturas menores. Também é possível perceber que Nb e Ti formam uma solução sólida CCC e que esta é capaz de dissolver até quase 20 % de ferro. Quando o Ti  $\alpha$  se forma a partir desta solução a maior parte do Nb é precipitado [21].

Na Figura 2.11 é possível perceber que a fase  $\mu$ -FeNb é mais clara em imagem de elétron retroespalhado (BSE) que a fase de solução sólida contínua. Convém lembrar que o sinal de BSE é relativo a diferenças de topografia, cristalografia e do campo magnético do material, além da massa atômica.

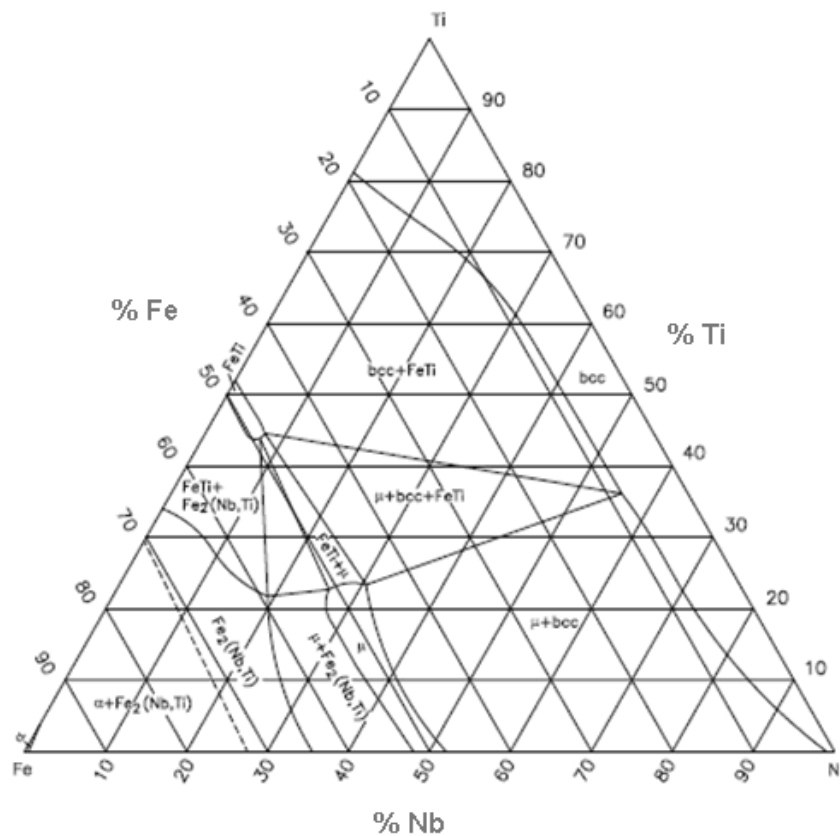


Figura 2.10 Diagrama Fe-Nb-Ti [21].

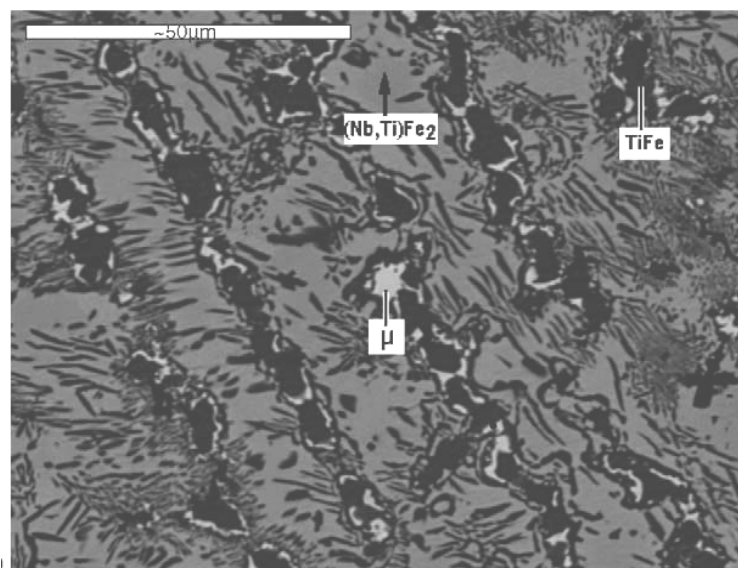


Figura 2.11 Fases encontradas em liga Fe<sub>55</sub>Nb<sub>13</sub>Ti<sub>32</sub> gerada por par de difusão de Nb/Ti e Fe com recozimento a 900 °C por 600 h [22].

A isoterma a 1000 °C do Fe–B–Ti, figura 2.12, dá as fases ferro gama,  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{TiB}_2$  para uma composição rica em ferro, mas vemos que o diagrama traçado ao alcançar a composição de 30% de B transformará em Ferro  $\alpha$ , com precipitação de  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ .

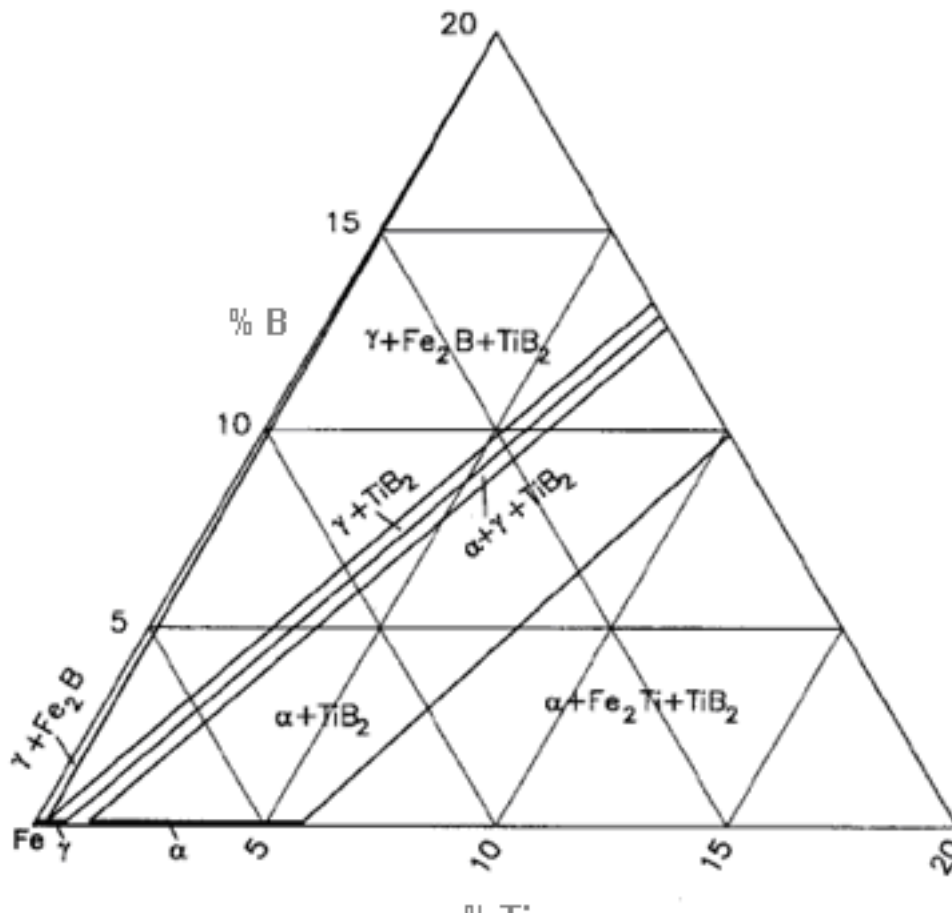


Figura 2.12 Isoterma de 1000°C do diagrama Fe-B-Ti [22].

O  $\text{TiB}_2$  possui similaridade estrutural com o  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$  hexagonal e podemos ver pelo binário B–T, figura 2.13 que está em equilíbrio em uma composição rica em B, assim como o  $\text{NbB}_2$ , figura 2.14.



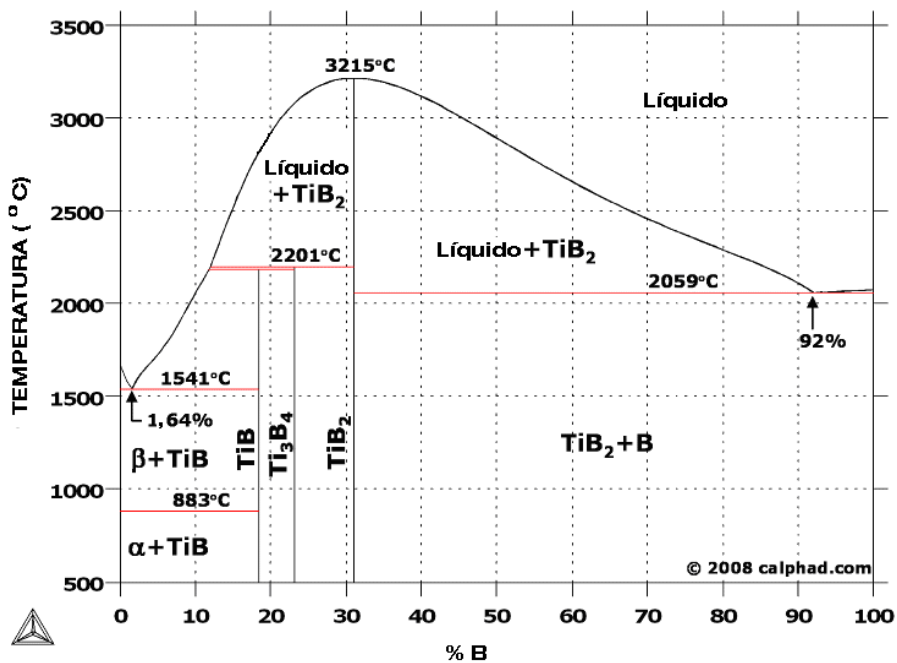


Figura 2.13 Diagrama Ti-B calculado [23] % p.

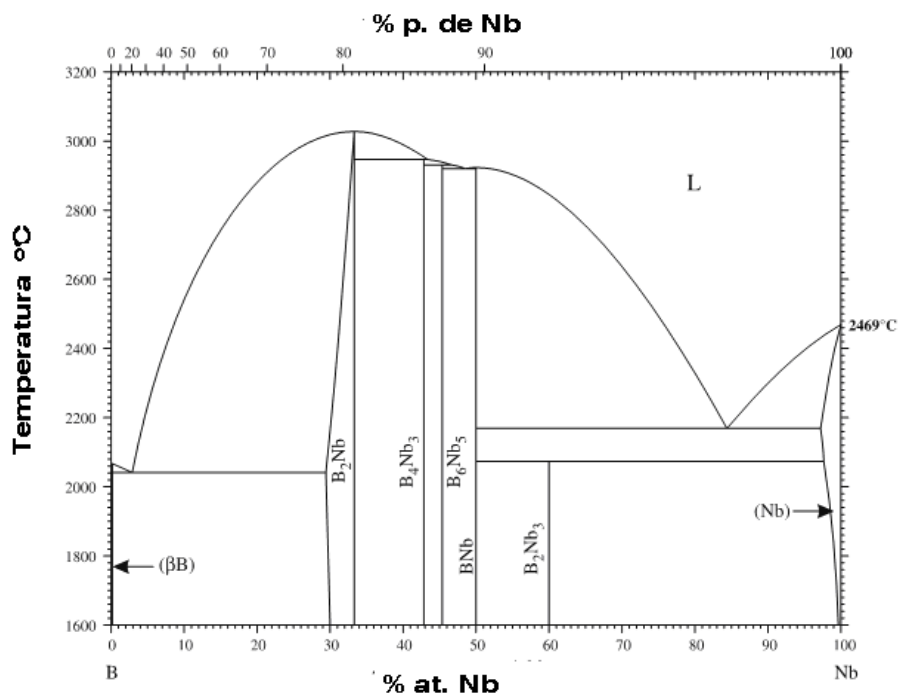


Figura 2.14 Diagrama B-Nb [24].

### ***Desgaste abrasivo e ligas do sistema Fe-B-Nb-Ti.***

Diferentes configurações de testes de desgaste alteram o comportamento do material variando os resultados obtidos da taxa de desgaste, coeficiente de atrito, temperatura desenvolvida e possíveis correlações entre estes fatores [25]. Recomenda-se a comparação entre materiais em um mesmo laboratório, apesar de que nem sempre isso é possível.

A temperatura ambiente pode influir na temperatura que será desenvolvida nos ensaios. Também a umidade pode gerar erros se não controlada; no caso dos metais a umidade pode representar influência na corrosão.

O ensaio de desgaste com roda de borracha é muito utilizado pelas indústrias de mineração e transporte de minério. Também pode ser utilizado para outras aplicações como as que envolvem o movimento de terra como agricultura e em máquinas onde partículas abrasivas podem ficar presas entre peças em movimento. Em ambientes industriais a resistência a corrosão é também importante [26].

Este teste é bastante simples. Uma chapa de espessura entre 3 e 12,7 mm e de face de 25x76 mm é atritada contra uma roda de borracha clorobutílica e entre ambos um fluxo de areia uniforme fará o desgaste na amostra com carga escolhida no braço de alavanca (veja figura 2.15).

Normalmente a medida de perda de massa é suficiente para classificar materiais quanto a sua resistência. Quando se está trabalhando com materiais de densidades diferentes é recomendável converter esta para desgaste volumétrico.

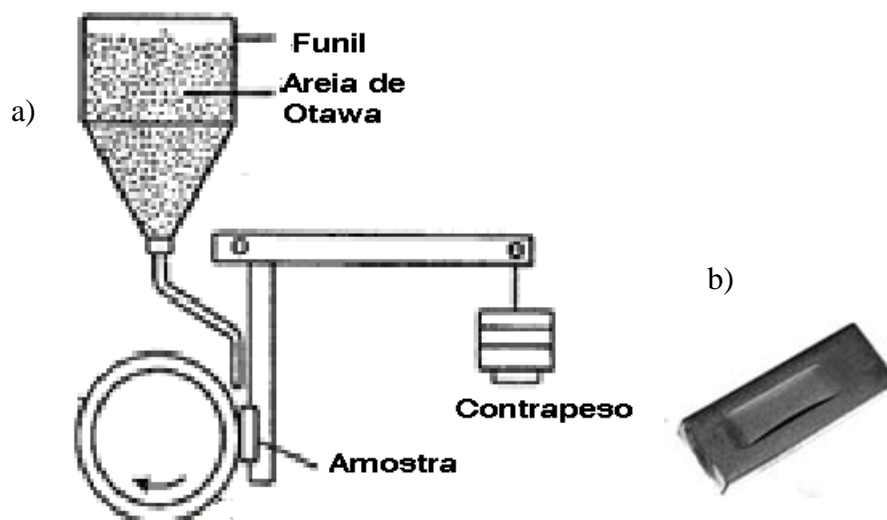


Figura 2.15 a) Desenho esquemático de uma máquina para teste de desgaste da norma ASTM G65 e b) corpo de prova de aço típico após ensaio [27].

Vale salientar que o teste possui apenas o objetivo de classificação e por isso não se pode utilizá-lo para comparar os valores numéricos de laboratórios diferentes. Também não podemos obter o comportamento de um determinado material em ambientes com tipos diferentes de parâmetros como os meios abrasivos, temperatura, ambiente e lubrificação, carga, etc. No entanto, o teste nos permitirá inferir a classificação da resistência à abrasão dos materiais que forem testados em diversos meios que forem semelhantes aos do teste. Além disso, podemos ter uma idéia da resistência do material em relação aos mecanismos que podem estar presentes em serviço.

Como é de conhecimento comum entre os tribologistas atualmente, ao contrário do que prevêm modelos, a dureza não é suficiente para prever um bom comportamento de desgaste, também a tenacidade é importante [28]. Neste sentido, Kirchgaßner [29] mostrou que, em um ensaio pino disco, materiais que possuem uma matriz tenaz aliada a uma resistente fase de reforço possuem uma resistência ao desgaste superior a um material totalmente frágil.

Com conformação por spray Kasama [30] também comprovou a mesma diferença entre a resistência de ferro fundidos ( $F^{\circ}F^{\circ}s$ ) de dureza semelhante. Materiais com matrizes mais tenazes (ou dúcteis) segundo o pesquisador são

mais resistentes ao desgaste pino-lixo, pois resistem melhor ao desprendimento do reforço, que nesse caso eram os carbonetos  $M_7C_3$ .

Ligas ferrosas com os elementos Nb, Ti e Mo têm excelente resistência ao desgaste quando combinadas ao C e B [31], devido à precipitação de fases duras e melhora da resistência da matriz [32]. Além da fundição outras formas de exploração da aplicação de novas ligas resistentes ao desgaste são os recobrimentos e tratamentos químicos.

Já há muito tempo tratamentos de boretação são utilizados para modificar a superfície de aços e ferros fundidos. Comparativamente à cementação, a boretação tem vantagens como, por exemplo, apresentar uma resistência superior em uma variedade de sistemas tribológicos [33,34].

Li e colaboradores reportam o desenvolvimento de um novo material fundido a base de ferro com apenas 1,44% em peso de boro: 1,44B–0,28C–0,63Si–1,06Mn–9,25Cr–0,21Cu–0,013Ti–0,02Al % p. Esta quantidade de boro (hipoeutética) somada ao baixo teor de carbono respondem pela baixa dureza do material [33] comparada à liga hipereutética  $Fe_{66}B_{30}Nb_4$  [1].

Outra liga hipoeutética semelhante à anterior 0,31C–2,91B–0,57Ti–0,89Si–1,28Mn–0,017S–0,030P–0,072Re, obteve bons resultados de desgaste abrasivo com impacto. Sua microestrutura está apresentada na figura 2.16. Esta consiste de Boretos  $Fe_2B$   $TiB_2$  e uma matriz de ferrita:F, perlita:P e martensita. O Ti foi adicionado porque estaria refinando a microestrutura dos boretos; diminuindo suas interligações [34].

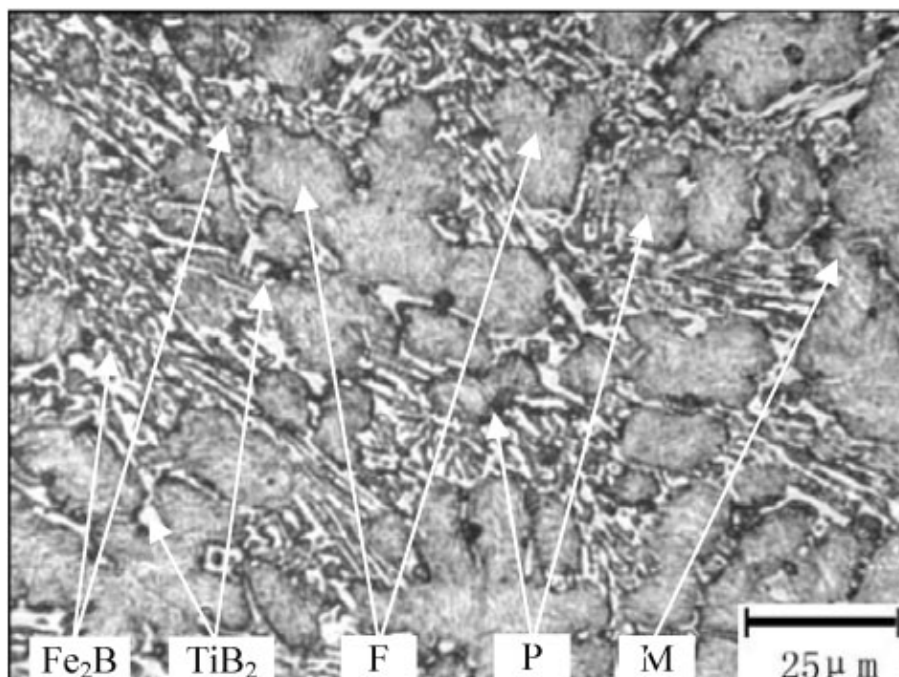


Figura 2.16 Microestrutura de liga de ferro boro hipoeutética fundida convencionalmente [34], F: ferrita, P: perlita, M: martensita.

Algumas ligas dos sistemas FeCrB e FeCrBSi, ditas metamórficas são comercializadas como revestimento pela ARMACOR™ e possuem excelente resistência ao desgaste [27]. São vendidas na forma de pó para ser utilizadas como recobrimento, tanto por spray térmico (HVOF) quanto por soldagem de alta energia como PTA (*plasma transferred arc*).

Acredita-se que podem ser amorfizadas quando processadas por HVOF ou mesmo durante as condições de serviço em mineração (exploração em águas profundas) [27]. Entretanto, os trabalhos do grupo de Kim mostraram que estas ligas têm excelente resistência ao desgaste, mas que isso é independente da amorfização, sendo provável, inclusive, que esta realmente não aconteça [35].

O trabalho de Kim mostrou que essa resistência está mais ligada ao grau de refinamento dos boretos do que a formação da camada micrométrica de material amorfo [36].

Em geral, assim como os materiais boretados [37] e as ligas com boro [38], os recobrimentos de boro exibem baixas taxas de desgaste [39,17]. Um teste de desgaste comum é o tipo esfera sob placa que consiste em um teste linear normatizado pela ASTM G 99. Com um ensaio deste tipo Bourithis [17]

traz atenção para o fato de que a oxidação/delaminação foi o principal mecanismo de desgaste em uma liga, hipereutética 0.16C–1.0Mn–0.2Si–6,4B, Fe restante % p., de microestrutura Fe  $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B, FeB, produzida por PTA. O Fe  $\alpha$  da matriz eutética Fe  $\alpha$  + Fe<sub>2</sub>B se mostrou mais vulnerável que os boretos proeutéticos; os quais representaram 65% da área.

Souza e colaboradores realizaram estudos para averiguar a resistência à corrosão de vidros metálicos do sistema Fe(B ou Zr)Nb. Descobriu-se que o material nanocristalino era mais susceptível à corrosão do que o material amorfo. Isto foi devido à cristalização de Fe  $\alpha$ , “energeticamente” mais propenso à corrosão que os intermetálicos citados anteriormente [40].

O recobrimento a partir de um pó de B puro ou CrB<sub>2</sub> é feito com soldagem por PTA. Um problema comum a todos os processos de modificação superficial como revestimento e boretação é que estes por ocorrerem difusivamente podem formar mais facilmente boretos frágeis como o FeB; os quais são indesejados em recobrimentos pois causam o *spalling* (descamação ou desagregação) do mesmo em condições de desgaste [31], devido à diferença no coeficiente de expansão (( $\alpha_{\text{FeB}} 23 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_{\text{Fe}_2\text{B}} 7,85 \times 10^{-6}$ )/°C) que gera trincas [38].

O trabalho de Bonavina [1] mostrou que liga Fe<sub>66</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub> possui capacidade de formação de fases amorfas nos pós overspray, Stoica [9] obteve vidro maciço com outra rota de processamento.

Por outro lado os dois trabalhos anteriores do grupo do DEMa indicaram a dificuldade em se obter vidros metálicos no equipamento de CS no laboratório de fundição deste departamento já que o mesmo só é capaz de aplicar uma pressão de no máximo 1 MPa, inferior à de outros trabalhos da literatura.

Pode-se concluir com os dados desta revisão, que as ligas deste sistema apresentam potencial para resistência ao desgaste por formarem, teoricamente, fases intermetálicas de alta dureza, que preservam alguma ductilidade relativa. A investigação por conformação por spray é interessante, devido à possibilidade de obtenção de uma microestrutura diferenciada, que pode, por exemplo, culminar na formação de fases metaestáveis, as quais

devem possuir propriedades diferentes das ligas correspondentes em equilíbrio e talvez, maior dureza e resistência ao desgaste.





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos corpos de prova para o teste de desgaste duas composições foram fundidas por conformação por spray:  $\text{Fe}_{63}\text{B}_{29}\text{Nb}_4\text{Ti}_4$  e  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$  denominadas CS1 e CS2. Foram utilizados parâmetros diferentes de conformação para determinar as microestruturas e espessuras obtidas com cada depósito. Um dos conjuntos de parâmetros utilizados, a CS1, foi escolhido para se obter a microestrutura mais metaestável possível, sem, entretanto, haver a busca pela formação de fase amorfa. Na CS2 buscou-se maior rendimento.

A caracterização da liga por microscopia ótica, MEV/EDS, DRX, DSC, DTA, dureza, porosidade e análise química foi realizada em materiais processados por Conformação por spray e por *Melt spinning*. A metodologia experimental está resumida no fluxograma da Figura 3.1.

#### ***Melt Spinning***

Antes da fusão em forno a arco para preparação da liga  $\text{Fe}_{65}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}_1$ , os elementos que sofrem oxidação mais severa foram decapados. O Fe foi decapado com 100 ml de HCl, 2g de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e 5g de  $\text{SnCl}_2$ . Para o Nb utilizou-se 28,5 % em volume dos ácidos sulfúrico, nítrico, fluorídrico. O boro foi partido em pedaços pequenos para ajudar na preparação da liga. O Ti que se encontrava em cilindros foi lixado para retirada da oxidação superficial. Esta etapa incluiu limpeza por ultrassom em acetona. Todos os elementos tinham alta pureza.

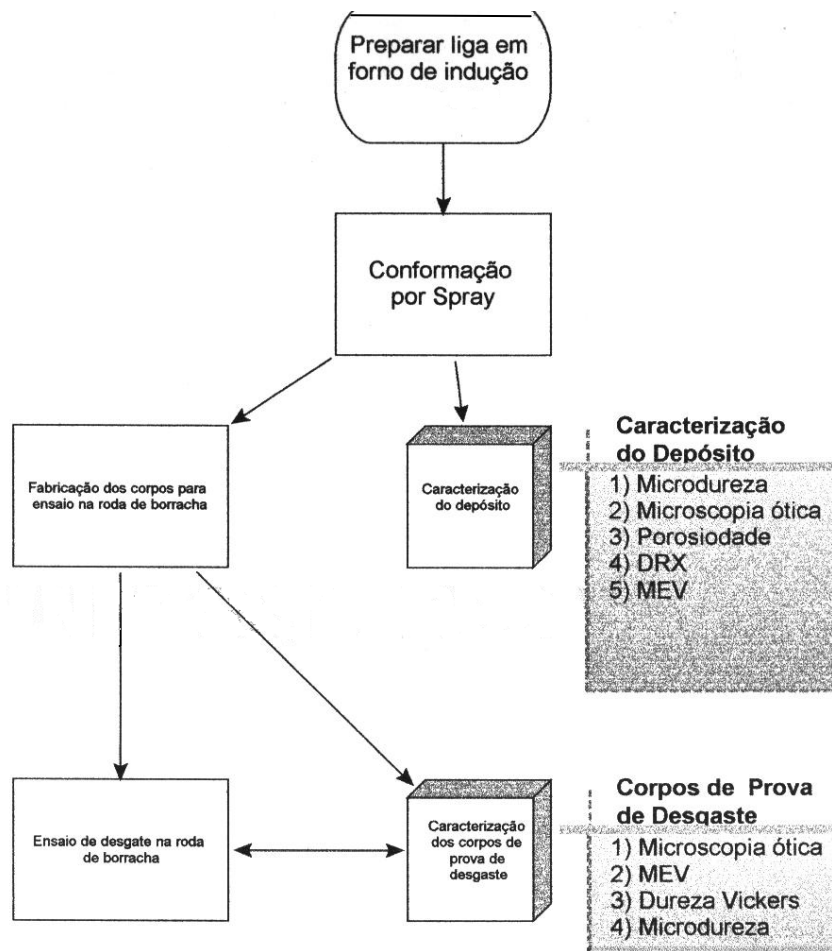


Figura 3.1 Fluxograma geral da metodologia do experimento de desgaste e conformação por spray.

A preparação das ligas foi realizada em forno a arco, marca HECHINGEN, modelo Arc-Melter D72329, equipado com eletrodo não consumível de tungstênio; a partir de elementos de alta pureza, em molde de cobre, com sistema de refrigeração a água e em atmosfera controlada. A câmara do forno a arco elétrico foi limpa no mínimo quatro vezes, alternando alto vácuo e argônio ultra puro que, no final foi utilizado como atmosfera na fusão. Também foi utilizado um *getter* de Ti para absorver oxigênio.

Realizou-se uma primeira fusão em forno a vácuo obtendo-se um lingote com 10g, do qual foram retirados 10mg para através de DTA se obter a temperatura de fusão da liga e, posteriormente realizar o melt spinning. O procedimento descrito está esquematizado na figura 3.2.

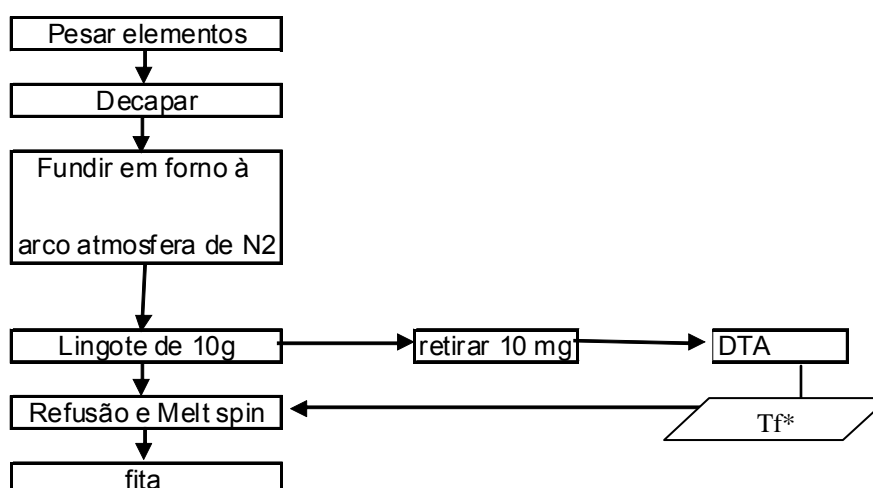


Figura 3.2 Fluxograma para o processamento por melt spinning. \* Tf: temperatura de fusão.

Um problema deste procedimento é que o Boro ao entrar em contato direto com o arco elétrico pode se espalhar e comprometer a composição da liga. Tentou-se evitar o contato direto do arco envolvendo o B com folhas de Fe.

O *Melt spinning* foi feito com o objetivo de comparar o percentual de fase amorfa da fita com os dos depósitos de CS, através da energia de cristalização. Também o procedimento é útil para investigar a possibilidade de formação de fase amorfa com esta nova liga. Lingotes de 10 g foram fundidos por indução em um cadinho de sílica e ejetados em uma roda de cobre a 70 RPM controlado por inversor de frequência. Os parâmetros e um esquema do equipamento podem ser vistos na figura 3.2. A temperatura foi controlada por um pirômetro óptico digital. A abertura utilizada foi de 1,5 mm. Os parâmetros foram escolhidos utilizando a experiência anterior do grupo de pesquisa do DEMA.

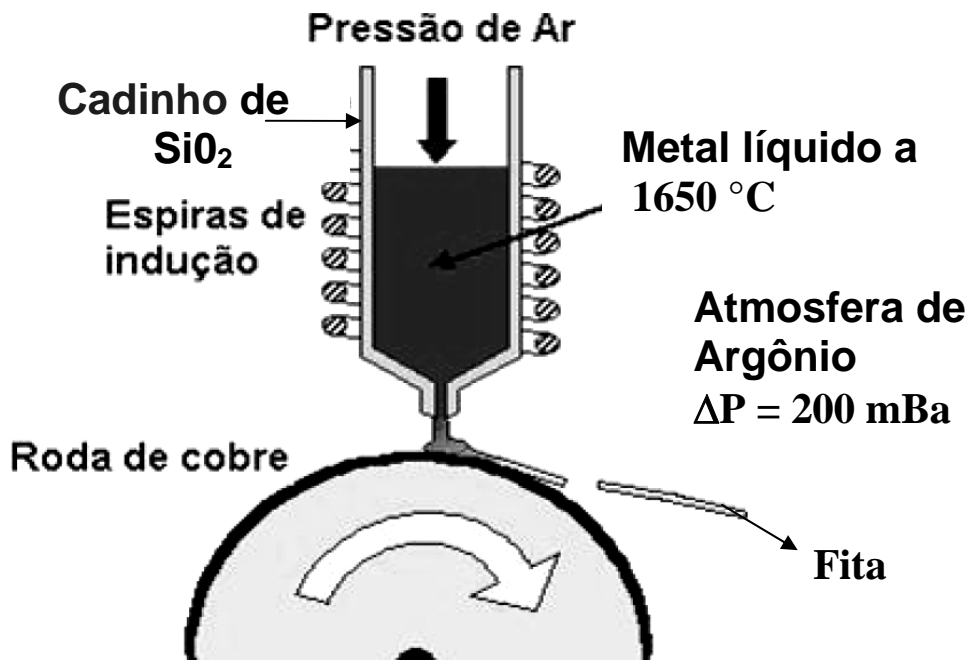


Figura 3.3 Esquema do equipamento de "Melt Spinning".

### ***Conformação por spray***

Para obtenção dos depósitos foram utilizados o forno de indução e o equipamento de conformação existentes no laboratório de Fundição-DEMA/UFSCar. Este equipamento incorpora a câmara de atomização, bocal atomizador, dispositivo de fixação e movimentação do substrato, ciclone coletor de pós *overspray* e equipamento pneumático para suprimento e controle de gás (veja Tabela 3.1).

O bocal atomizador possui 10 furos de 2 mm de diâmetro dispostos em um círculo de 20 mm de raio formando um ângulo convergente de 10° com o fluxo de metal líquido. A distância do bocal atomizador que corresponde a 1 cm do ponto de convergência dos furos de gás foi encontrada em um trabalho anterior do grupo [41] para que a maior depressão permitisse o maior fluxo de metal líquido com vazão mássica controlada.

Tabela 3.1 Insumos utilizados no equipamento de conformação.

Bocal atomizador	Convergente divergente
<i>Tundish</i>	Zircônia
Substrato	Aço ao Carbono, 305 mm de diâmetro
Cadinho	Zircônia
Bocal de vazamento (mm)	6,0
Gás atomizador	N <sub>2</sub>

A primeira conformação CS1 foi feita adicionando-se 3% de titânio à composição Fe<sub>65</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub>Ti<sub>1</sub> o que aproximadamente significa que foi fundida a liga Fe<sub>63</sub>B<sub>29</sub>Nb<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub> para a formação de fases metaestáveis como (Ti-B)N, por exemplo. O objetivo era a obtenção de um depósito de alta dureza para ser testado em um ensaio de desgaste abrasivo.

Antes de cada conformação a câmara de atomização foi limpa para retirada de pós de outras conformações. A pressão do gás foi monitorada no início e no fim dos procedimentos. Isto foi feito porque devido a defeitos no sistema de regulação de pressão, o equipamento tem uma queda de pressão durante a atomização o que prejudica a manutenção de uma alta razão gás/metalo. Detalhes dos dispositivos utilizados estão na Tabela 3.1

Em ambas as conformações não houve distância radial, ou seja, o deslocamento em relação ao eixo central do cone de atomização. A quantidade inicial de material fundido era de 1,5 kg.

A primeira conformação por spray foi realizada baseando-se nos melhores resultados obtidos por Bonavina [1] para formação de material amorfo, porém com uma temperatura maior pelo fato de que durante a fusão a viscosidade do banho estava muito alta. Além disso, foi utilizado o substrato comum de aço carbono, que é maior que o utilizado por Bonavina, com o objetivo de formar maior quantidade de amostra necessária para atender as dimensões normais de um corpo de prova para a roda de borracha. Porém, este substrato, por ser uma peça única acumulará mais calor que o substrato

dividido em cinco discos menores, que fora utilizado nesse outro estudo. Os parâmetros utilizados nesta CS1 estão na Tabela 3.2.

A segunda conformação por spray foi realizada de forma a obter depósitos grandes o suficiente para a produção de chapas retangulares com 25 por 76 mm e no mínimo 3,2 mm de espessura para atender a norma ASTM G65-91.

Na CS2 foi adicionada à liga  $Fe_{66}B_{30}Nb_4$  1% de Ti com diminuição do Fe, ou seja, fundiu-se a composição  $Fe_{65}B_{30}Nb_4Ti_1$ . A CS2 foi realizada com modificações na distância de vôo, no superaquecimento e na velocidade de giro do substrato (Tabela 3.2). Para evitar a oxidação, foi aplicado argônio na superfície do banho e uma curta etapa de purga foi realizada (veja tabela 3.2).

Tabela 3.2 Parâmetros adotados para as conformações por spray.

Parâmetros\Liga	$Fe_{65}B_{30}Nb_4Ti_1$ – CS2	$Fe_{63}B_{29}Nb_4Ti_4$ – CS1
Proteção	Com fluxo de Argônio	Sem fluxo de Argônio
Distância de vôo (mm)	500	700
Purga	Nitrogênio a 6 psi.	Não realizada
Super aquecimento $T_{sa}$ ( C)	1700	1600
Taxa de fluxo de gás ( $m^3/min$ )	3,84	3,84
Velocidade de giro do substrato (RPM).	44	9

### **Caracterização dos materiais**

A figura 3.4 define as regiões estudadas no depósito da CS2. Uma configuração semelhante foi escolhida para a CS1; com a diferença de que a região central da CS1 não foi subdividida em parte fina e espessa, como na

CS2: 1A e 1B respectivamente, porque não foi necessário, conforme será visto nos resultados.

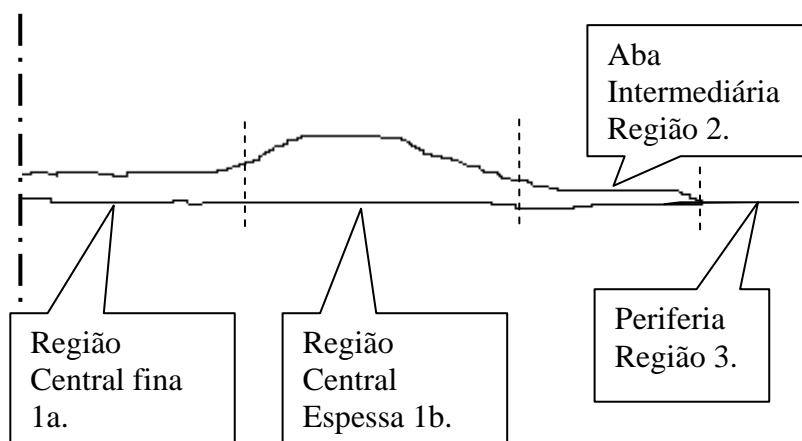


Figura 3.4 Representação de metade do depósito da CS2 e definição das regiões.

Foram realizadas as caracterizações das ligas conformadas por spray em diferentes regiões dos depósitos e também da fita produzida por *melt spinning* conforme está indicado nas Tabela 3.3 e 3.4.

Análises químicas: Determinação dos teores de nitrogênio nióbio e titânio.

O nitrogênio foi medido por diferença de termo condutividade em equipamento LECO TC-436 DR no laboratório de análises químicas do CCDM. Foram usadas amostras das regiões de onde foram retirados os corpos de prova de cada ensaio.

Já o Nb e o Ti foram determinados em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente a partir da digestão ácida de amostras dos pós das CSs.

Tabela 3.3 Caracterizações executadas nos materiais estudados divididas por região (continua na tabela 3.4).

Conformação	Região	DSC	DRX	MEV/EDS	MO	Ana. de Imagem
CS1	centro	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx
	intermediária	xxxx	xxxx	-	-	-
	periferia	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	-
	overspray	-	-	-	-	-
CS2	centro fina	xxxx	-	-	-	-
	espessa	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx
	intermediária	xxxx	xxxx	-	xxxx	-
	periferia	xxxx	-	-	-	-
	overspray	xxxx	° xxxx	-	-	-
	FITA	xxxx	xxxx	xxxx	-	-

Tabela 3.4 Caracterizações executadas nos materiais estudados divididas por região (continuação)

Conformação	Descrição	Designação	Microdureza	Dureza Vickers	Análise Química
CS1	centro	1	xxxx	-	
	intermediária	2	-	-	só N
	periferia	3	-	-	-
	overspray	pó	-	-	xxxx
CS2	centro fina	1a	-	-	
	espessa	1b	xxxx	xxxx	
	intermediária	2	-	-	-
	periferia	3	-	-	-
	overspray	pó	-	-	xxxx
	FITA		-	-	-

Legenda:

-.	não realizado
xxxx	Realizado



## Difração de Raios-X

O equipamento utilizado para a execução da difração de Raios-x—DRX foi o difratômetro da marca Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) e utilização de um monocromador, que serve para eliminar o efeito da fluorescência de material ferroso nos resultados. Os difratogramas foram analisados utilizando-se o software EVA versão 7.0 pela comparação entre os padrões de difração da base de dados do “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS), inclusa no programa e os difratogramas obtidos. O passo de varredura utilizado foi de  $0,032^\circ$  e as análises partiram de  $5^\circ$  e foram até  $90^\circ$ .

Não foram feitas análises quantitativas ou semi-quantitativas por DRX, mas é possível inferir quantidades ou outras interferências ao se comparar picos em diagramas semelhantes.

## Microestrutura

O DSC foi feito a uma taxa de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $590^\circ\text{C}$  em amostras representativas de todas as regiões do depósito. As amostras foram lixadas e limpas em ultrassom para os ensaios. As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC 404 da Netzsch. O STA foi executado em uma amostra do primeiro depósito para investigar o comportamento a uma maior temperatura.

A microscopia eletrônica de varredura — MEV combinada à microanálise química de EDS foi feita em microscópios TMP e ZEISS<sup>®</sup> no LCE-DEMa.

A microscopia ótica (MO) foi realizada nas amostras de desgaste antes e após os testes na roda de borracha e foram realizadas fotomicrografias.

A análise de imagens (A.I.) foi realizada com o software Image J para análise de % de porosidade em área. Para isto foram feitas no mínimo 8 fotomicrografias de posições próximas à marca de desgaste. Foram utilizadas as fotos. com distância radial semelhante do centro do depósito/substrato, já que uma diferença aparente foi constatada. Também a AI foi utilizada para inferir o % em área das fases mais importantes da CS2 a partir de imagens de MEV.

## Ensaio de Dureza

A dureza Vickers foi feita em 9 medições de disposições semelhantes ao desenho da figura 3.5. Foi realizada em todos os corpos de prova da CS2 após a retirada de oxidação com lixa de grana 400 # a seco. Uma carga de 30 kgf foi utilizada mantendo-se a carga aplicada por um intervalo de 12 a 13 segundos. O equipamento utilizado era da marca HECKERT.

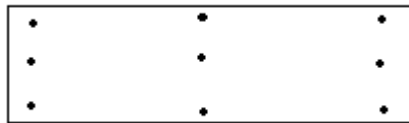


Figura 3.5 Posições aproximadas das medidas de dureza Vickers 30 kgf em CPs de desgaste da CS2.

A dureza Rockwell C foi feita com um tempo de aplicação de carga de 12 segundos, maior do que o recomendado na norma ASTM E 18-89, pois seus resultados com esse tempo de aplicação parecem mais compatíveis com os da dureza Vickers, julgando como útil a aproximação apresentada na norma ASTM E 140 para ferros fundidos brancos. O durômetro era marca SUSSEN – WOLPERT tipo testor H1. Ela foi utilizada para comparação com os dados disponíveis de F°F° branco, entretanto não foi usada para todas as comparações porque sua alta carga (150Kg) favorece a influência da porosidade.

A Microdureza Vickers, equipamento marca STIEFELMAYER tipo KL2, foi realizada a fim de que fossem diminuídos os efeitos de porosidade e de microestrutura diferenciada em algumas amostras de ambas as conformações por spray. Estas medidas em superfícies retificadas, realizadas e diferentes cargas foram usadas para a comparação entre as duas conformações.

### ***Ensaio de Abrasão Areia seca/Roda de Borracha***

Uma máquina roda de borracha equipada com motor WEG 2 cv, teve seus mecanismos de controle totalmente reformulados para realização dos ensaios de acordo com o procedimento A da norma ASTM G 65-88 [25]. Foi instalado um inversor de frequência modelo WEG CFW 08 e um sistema para contar rotações constituído de sensor indutivo M18 de capacidade de contagem máxima de 1000 por segundo e contador com saídas NA e NF para parar o motor, utilizando a frenagem do inversor após um número de voltas pré determinado. Também foram adicionados reforços à estrutura, veja Figura 3.6.

O inversor de frequência foi preferido por permitir que o usuário escolha qualquer velocidade para o teste, além de aumentar a sobrevida do motor reduzindo choques mecânicos. O sistema para contar revoluções se mostra necessário, pois o inversor de frequência pode gerar erros de mais de 10 RPM em rotações menores que a nominal (1732 RPM) o que pode aumentar a dispersão dos resultados para além do limite aceitável recomendado pela norma (coeficiente de variância igual a 7%). Conjuntamente a este sistema a frenagem automática programada no inversor reduz a possibilidade de erro do operador.

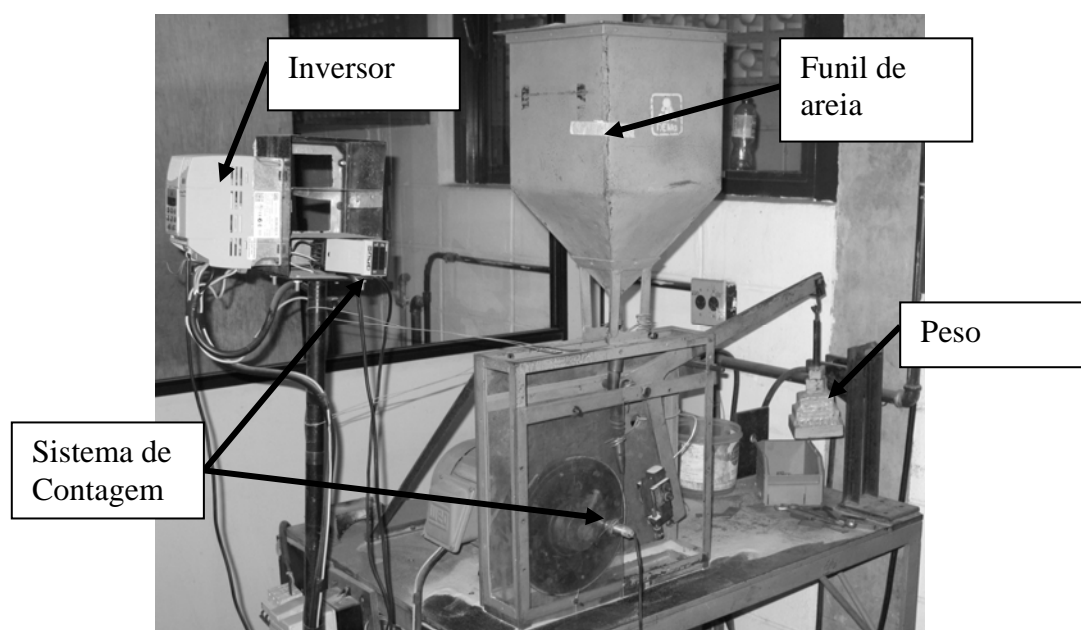


Figura 3.6 Equipamento de desgaste roda de borracha.

A areia utilizada possuía formas arredondadas e especificação de venda AGF 50/60, doada pela MINERAÇÃO JUNDÚ. Normalmente a areia é peneirada para se chegar a uma granulometria semelhante à areia AFS 50-70 padronizada pela norma, mas devido a uma série de problemas com o peneirador este procedimento foi abandonado. Logo, os resultados não podem ser utilizados para comparação com resultados de outros trabalhos que utilizam areia com a granulometria da norma. A análise granulométrica feita no CCDM–UFSCar pode ser comparada com a da norma na tabela 3.5, entretanto lembrando que as peneiras usadas não têm a mesma especificação, veja tabela 3.6.

Tabela 3.5 Especificação granulométrica da areia de Ottawa AFS 50-70.

Malha (Tyler)	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	AFS 50-70
40	425	Nenhuma
50	300	5 máx
70	212	95 min
100	150	Nada passando

Tabela 3.6 Granulometria das areias utilizadas por % em peso retido por peneira.

Malha (Mesh)	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	1º lote	2º lote
40	420	2,23	4.25
50	297	31,47	43.71
60	250	22,16	17.69
80	177	31,38	24.44
Fundo	-	12.76	9.9

Também na tabela 3.5 pode ser visto que foram utilizados dois lotes de areia da mesma especificação de compra que, entretanto apresentaram granulometria significativamente diferente. Isto implica que os resultados

executados com areias de granulometrias diferenciadas não possam ser comparados mutuamente.

Para fabricar os corpos da liga de desgaste (CPs) foi feita eletroerosão a fio, que permitiu melhor precisão e acabamento. Além disso, a forma, a dureza e a fragilidade do depósito impediriam a utilização de outro processo convencional. Durante a retirada dos corpos de prova da CS2 manteve-se a mesma posição de distância radial. As chapas foram então retificadas em ambas as faces para manter melhor alinhamento. As dimensões finais foram as sugeridas pela norma 76 x 25 x 4 mm. Tal procedimento permitiu a retirada de 4 corpos de prova da CS2.

Tentou-se manter a mesma distância (altura) em relação ao substrato no lado poroso durante o corte por eletroerosão. Entretanto, após o corte foi percebido que os poros macroscópicos estavam muito diferentes em cada amostra. Isto, somado ao fato de que os poros, intrinsecamente, seriam um problema para a repetibilidade do teste, fizeram com que adotássemos a superfície retificada mais próxima ao substrato que não apresentava porosidade visível a olho nu na superfície retificada.

Os corpos de prova da CS1 após extração por eletroerosão tinham dimensão reduzida ( $e \sim 1$ mm) e por isso foram embutidos para a forma de 75 x 25 x 10 mm em resina a frio. Foi possível a realização de 4 testes. Estes CPs também não puderam ter a mesma distância radial devido à forma do depósito. Foram feitos 4 testes e foram comparados a testes com CPs da CS2.

Como material para aferição do equipamento de desgaste roda de borracha foi utilizado um único tarugo de H13 que foi partido em discos e usinado em corpos de 55 x 25 x 8 mm. O material foi então temperado e revenido de acordo com o procedimento sugerido pela norma de abrasão ASTM G65. A dureza esperada era de 47-48 HRC: Para a comparação e classificação da resistência do novo material CPs de ferro fundido branco alto cromo foram utilizados. Foram feitos 5 ensaios com o ferro fundido.

O corpo de prova (CP) de H13 teve a mesma preparação para o teste que a liga exceto que não foi lixado para a retirada de óxido, pois estava com a superfície conservada em óleo. Três ensaios foram realizados de acordo com o

procedimento B da norma para aferir a variabilidade do equipamento através da obtenção de um coeficiente de variância que não deve exceder 7%. Este procedimento difere do procedimento A apenas no número de voltas: 2000 ao invés das 6000 para o procedimento A, sendo, portanto, mais adequado a materiais que apresentam menor resistência ao desgaste. Para comparação com o desgaste outros testes foram realizados com o procedimento A.

Foram executadas medidas de rugosidade nas superfícies da CS2 a serem submetidas ao desgaste de acordo com a norma NBR 6405 respeitando as recomendações de filtro de amostragem ou *cut off* igual a 0,8 e comprimento de amostragem de 4,0 mm de acordo com a tabela para a faixa de rugosidade que era esperada [42]. A rugosidade considerada foi a perpendicular às marcas de retífica apesar das medidas terem sido executadas em duas direções perpendiculares. As medidas foram tiradas após o procedimento de limpeza com acetona.

Foram tomadas seis medidas de dureza Shore A de todos os anéis de borracha seguindo as recomendações das normas ASTM G65-88 [25] e ASTM D 2240 no laboratório de polímeros do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais: CCDM/UFSCar.

No anexo A pode ser encontrado um roteiro com maiores detalhes do procedimento que foi repetido nos ensaios. Este segue as recomendações da norma ASTM G65-88 procedimentos A e B.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### *Melt spinning*

O *melt spinning* não foi bem sucedido para a produção de uma fita contínua e uniforme da liga com 1 % de Ti: Fe<sub>65</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub>Ti<sub>1</sub> % p. Por causa da alta temperatura de fusão e viscosidade da liga fundida não foi possível a obtenção de um processo controlado neste trabalho. Ao invés de uma fita foram obtidas aparas e tiras de espessuras e comprimentos diversos. Os pedaços de menor comprimento (aparas) eram normalmente mais grossos que as tiras mais compridas. Essas diferenças resultaram em um produto que teve graus de resfriamento diferenciados. Contudo, fases metaestáveis puderam ser identificadas.

O difratograma, figura 4.1 mostra grande quantidade de ruído comparativamente aos dos depósitos de CS nos subcapítulos seguintes; isto porque como a largura da fita é pequena é difícil ter certeza de que os raios estarão incidindo corretamente sobre a amostra. Além disso, há o efeito do pequeno tamanho de grão que é gerado em um processo de solidificação mais rápida. As fases identificadas são: Fe  $\alpha$ , FeB, Fe<sub>3</sub>B e Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>. De acordo com o diagrama de fases binário Fe-B (figura 2.5) apresentado na revisão, todos estes boretos são mais instáveis que a fase Fe<sub>2</sub>B para esta composição.

As aparas utilizadas para DRX eram maiores que as que foram utilizadas para DSC e MEV. Isto pode ter gerado a inconsistência dos resultados de que o MEV e o DSC detectaram fase amorfa que não pôde ser encontrada por DRX.

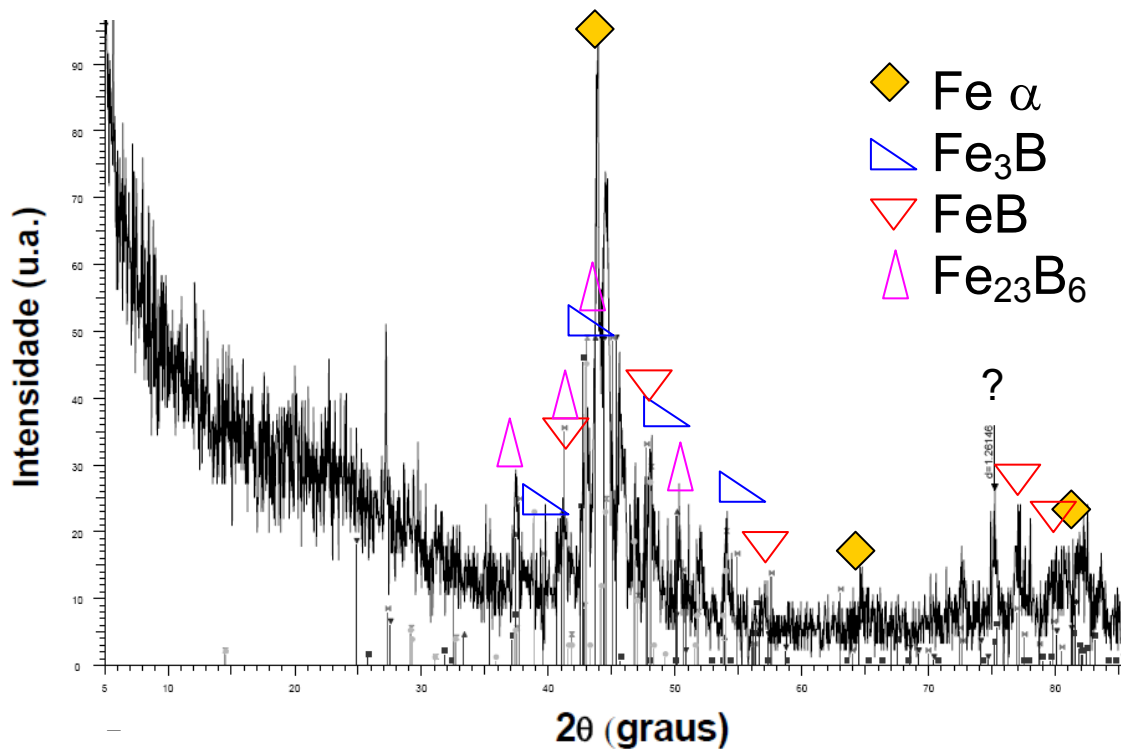


Figura 4.1 Difratoograma das aparas produzidas por *melt spinning*.

O DSC da fita, figura 4.2, mostra a energia de cristalização da fase amorfa, que teve presença confirmada através de MEV. Normalmente o primeiro pico de cristalização refere-se ao Fe  $\alpha$  [44] apesar de que esta cristalização está ocorrendo em uma temperatura inferior a da liga originária FeNb [1]. Também a ausência de Tg é um indicativo da diminuição da tendência à formação de amorfo na liga (TFA).

O EDS da fita (tabela 4.1) mostra que esta tem uma baixa porcentagem de Nb. O pouco Nb encontrado nesta análise de EDS pode ser entendido como resultante da homogeneidade insatisfatória do banho ou da baixa resolução do EDS p/ baixas concentrações.

Tabela 4.1 EDS em área da fita produzida por *melt spinning*

Elemento	% Atômica
Ti	0,82
Fe	95,82
Nb	3,36



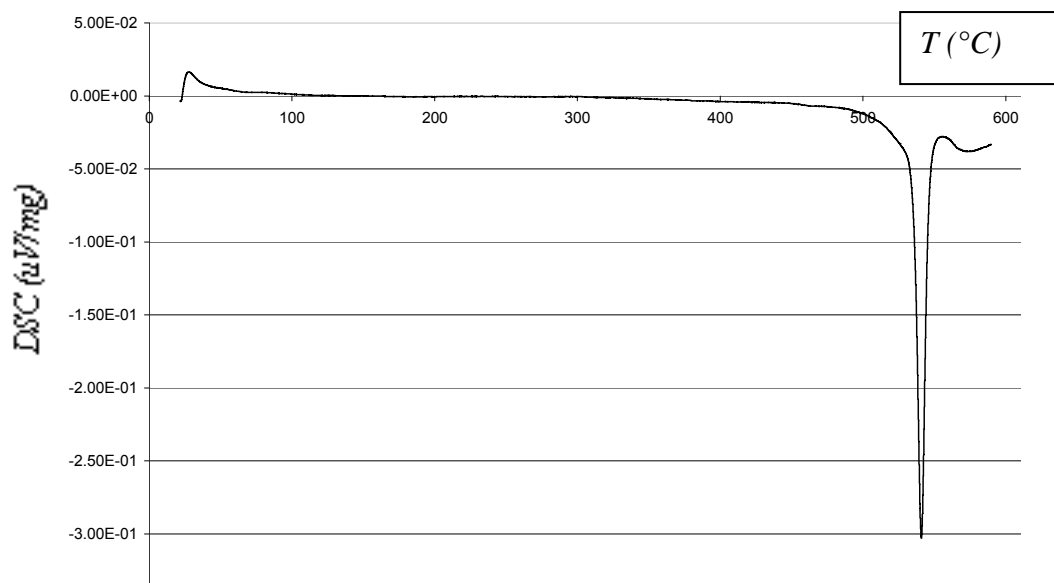


Figura 4.2 Curva de aquecimento de DSC mostrando energia para cristalização da fita. Valores negativos são exotérmicos.

### **Conformação por spray**

O rendimento do primeiro depósito foi muito baixo: (32%), devido à viscosidade elevada na baixa temperatura de superaquecimento escolhida de 1600 °C e à excessiva distância do substrato em relação ao ponto de incidência do gás de atomização (veja Tabela 4.2). Uma quantidade relativamente significativa de material ficou no cadinho do forno, mas este baixo rendimento é resultado da alta quantidade de pó que foi sugada pelo sistema de coleta - o ciclone, devido à grande distância atomizador—substrato escolhida para as conformações por spray, principalmente a CS1. Esta escolha da distância axial visava à formação de fases metaestáveis, como explicitado no capítulo 3.

Tabela 4.2 Massa das regiões e rendimento da primeira conformação.

Material CS1	Massa
R1 + R2	317g
R3	163 g
Sobra no Cadinho do forno	338 g
Pó	230 g
Sobra no <i>tundish</i>	15 g
Rendimento (R1+R2+R3)	32%

O primeiro depósito obtido foi dividido em três regiões de acordo com a espessura. Embora outras características, como distância em relação ao centro do depósito, pudessem ter sido usadas na identificação da representatividade das amostras, a espessura foi o critério para a identificação (veja Tabela 4.3 Valores de espessura do depósito).

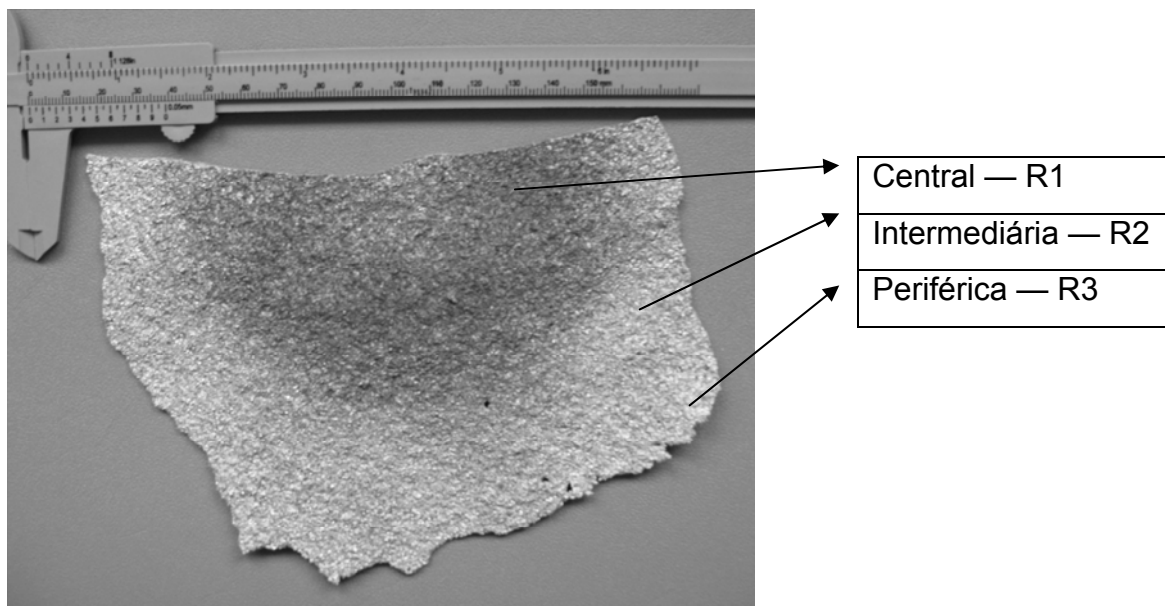


Figura 4.3 Parte do depósito obtido na CS1.

Tabela 4.3 Valores de espessura do depósito da CS1 por região

Região	Espessura	Abreviação
Central	2,5 - 3 mm	R1
Intermediária	2 - 2,5 mm	R2
Periférica	0,7 - 1,5 mm	R3

A segunda conformação foi realizada com a mesma massa, mas com parâmetros que possibilitaram um depósito com maior espessura e, conseqüentemente, maior rendimento. O depósito da CS2 foi dividido nas regiões conforme mostra a Figura 4.4

Na tabela 4.4 podemos ver que o rendimento da segunda conformação foi maior em comparação com a primeira, o que era esperado já que houve diminuição da distância atomizador—substrato e menor perda de material que ficou retido no tundish e forno. Para o cálculo do rendimento utilizou-se de todo o material sólido que foi depositado sob o substrato.

Somente na região 1, aproximadamente a 1 mm de altura a partir do substrato há uma camada de óxido que se formou enquanto o material ainda estava resfriando. Após polimento mesmo onde não há óxido aparente a diferença entre as duas camadas era visível. Uma contração diferenciada entre a parte de contato com o substrato e a parte superior é a causa de tal fenômeno. A parte inferior resfria, mas possui uma tensão de superfície com o substrato e o peso do material acima. A parte superior resfria depois e então tensiona a camada inferior causando a fratura e o aparecimento do óxido.

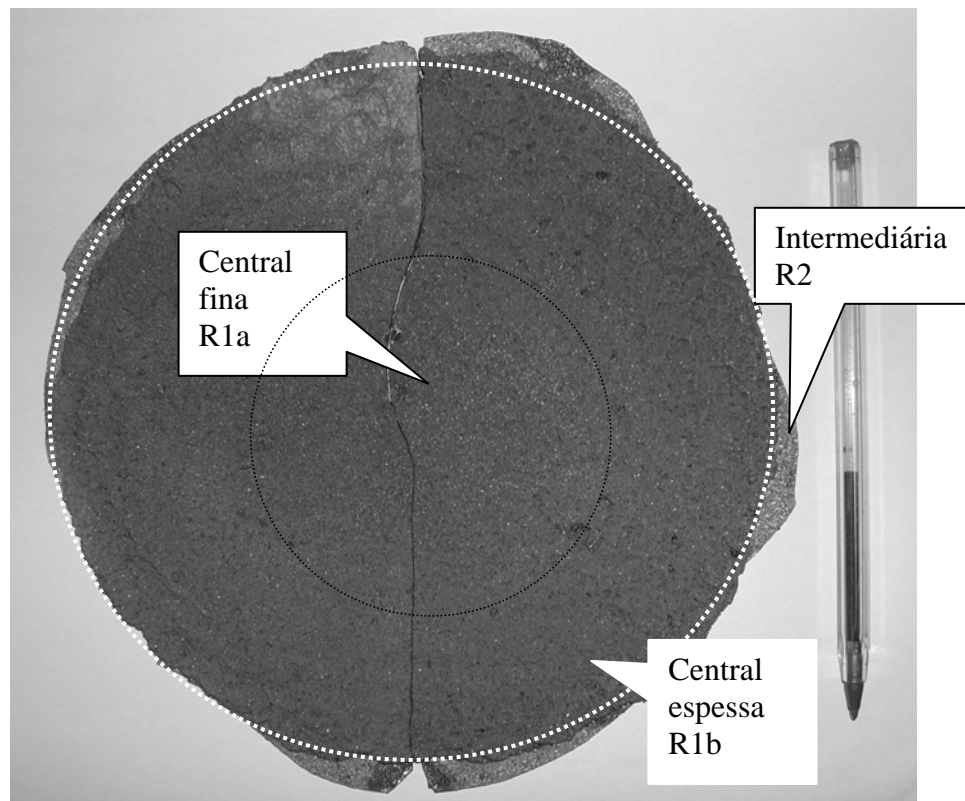


Figura 4.4 Região central do depósito obtido na CS2. Círculo central em preto corresponde à região central mais fina: R1a.

Tabela 4.4 Massa das regiões da CS2 e rendimento.

Região	Massa (g)
Pó	83
Periferia frágil (R3)	47
Abas intermediárias (R2)	185
Depósito rígido (R1)	887
Rendimento (R1+R2+R3)	75%

Na tabela 4.5 estão apresentadas as regiões em que os depósitos foram divididos para análise.

Tabela 4.5 Definição de regiões da CS2 e comparação com CS1.

Conformação	Região	Espessuras de: (mm)	Abreviação
CS1	Central	2,5 a 4	R1
	Intermediária	2 a 2,5	R2
	Periférica	0,7 a 1,5	R3
CS2	Central fina	3 a 4	R1a
	Central espessa	4 a 6	R1b
	Intermediária	2 a 2,5	R2
	Periférica	1 a 1,5	R3

### ***Análises químicas***

Uma das grandes diferenças entre a primeira e segunda conformação foi o teor de Ti como pode ser vista na tabela 4.6. Os teores em massa de Ti ficaram dentro do esperado.

Temos 1 e 4 % at. de Ti aproximados para CS1 e 2 respectivamente, no caso de considerarmos as proporções entre o B e o Fe como dentro do esperado. Isto é uma aproximação grosseira já o que boro é volátil no banho e este elemento não pôde ser quantificado no material.

Os teores de Nb ficaram muito baixos, 8% era esperado em % em massa (veja tabela 4.6). Como o ponto de fusão do Nb é muito alto, mais tempo seria necessário até a completa dissolução e homogeneização do elemento no banho.

O nitrogênio ficou baixo nas conformações por Spray [41] quando comparados com aços inoxidáveis [43]: 70 ppm na CS1 e 100 ppm na CS2. Há mais nitrogênio na CS2 porque somente nesta foi realizada a purga e a proteção com atmosfera de argônio.

Tabela 4.6 Percentual em massa (% p.) de Nb, Ti e N. Emissão ótica (Nb,Ti) e termocondutividade LECO™ (N).

Amostra	Nb	Ti	N
CS1	4,61	3,91	0,007
CS2	4,40	1,63	0,010

### ***Difração de Raios-X***

Nos difratogramas têm-se baixas contagens do pico de maior intensidade do Fe  $\alpha$ : cerca de 180, 75 e 80 para as regiões 1, 2 e 3 respectivamente, (figura 4.5), o que pode estar relacionado ao pequeno tamanho de grão proveniente do resfriamento rápido do processo de conformação por spray. Nota-se a diminuição das intensidades dos picos com o resfriamento mais rápido de regiões mais finas. Não foi observado o “halo” característico de fase amorfa ou nanocristalina em nenhum dos difratogramas das análises feitas, confirmando a esperada baixa capacidade das composições para a formação de fases amorfas.

Para a CS1, difratograma a seguir (Figura 4.5 a) foram identificadas três fases principais Fe  $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e  $\tau$  — NbFeB.. Esta última fase teve picos mais baixos do que nos difratogramas posteriores. Há também um pico não identificado que por estar próximo pode ser FeB.

Em uma região intermediária entre a mais fina e a mais espessa (R2) foram encontradas apenas as fases Fe  $\alpha$  e Fe<sub>2</sub>B, figura 4.5 b). O NbFeB pode não ter se formado ou não ter sido captado já que a contagem total dos picos do diagrama foi muito baixa (figura 4.5 b).

A amostra da região mais fina (R3) teve picos difíceis de serem identificados (Figura 4.5 c) devido à baixa contagem do espectro. Na figura ampliada deste difratograma, figura 4.6 há os padrões de difração identificando as fases Fe  $\alpha$ , e os boretos metaestáveis FeB, Fe<sub>3</sub>B, e Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>.

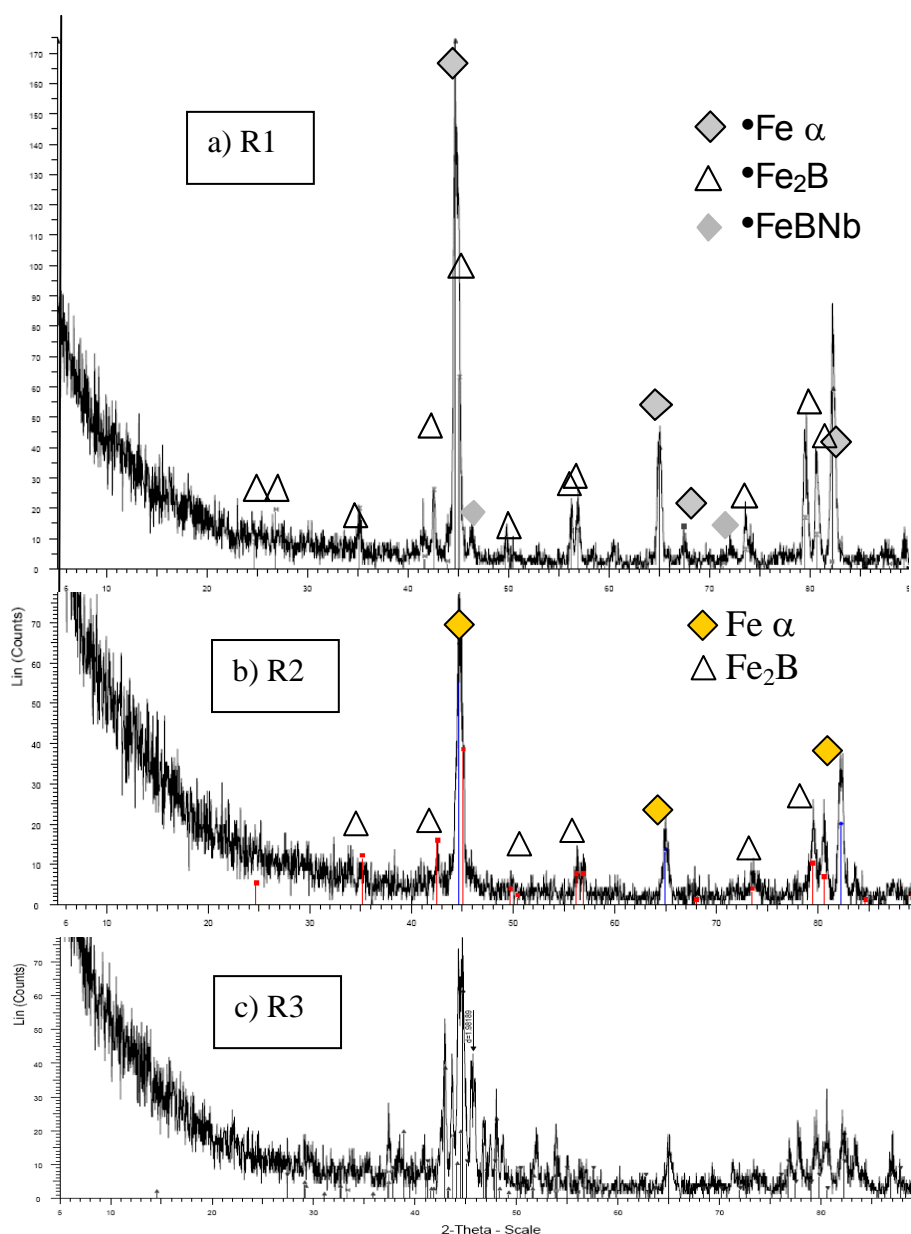


Figura 4.5 Difratogramas do primeiro depósito.

a) Difratograma da amostra da região central do primeiro depósito (R1).

b) Idem para região 2-aba intermediária.

c) Difratograma da região 3-periferia fina com 1,0 mm. Ver ampliação figura 4.6

Destes somente o primeiro boreto FeB aparece no diagrama de equilíbrio binário, figura 2.5, mas seria metaestável abaixo da temperatura do peritético 1389 °C para composições ricas em ferro. O segundo boreto (Fe<sub>3</sub>B) foi encontrado em outros trabalhos a partir do resfriamento do líquido com água (KHAN apud LIAO [45]). É do tipo tetragonal simples e é do tipo formado a menores temperaturas dentre os três tipos de Fe<sub>3</sub>B. O último boreto foi

encontrado em outros trabalhos formado a partir de cristalização de fase amorfa [9;12;45].

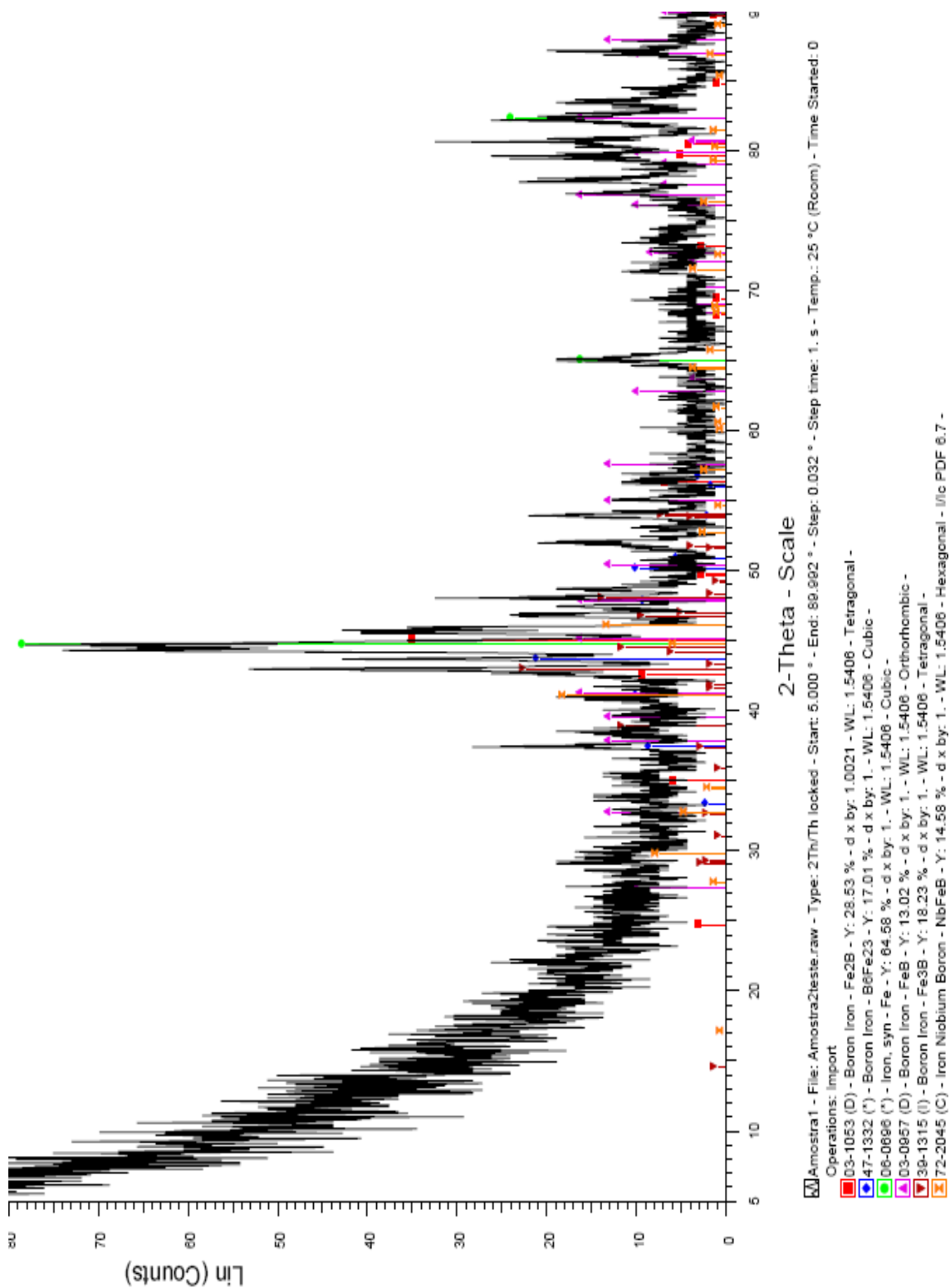


Figura 4.6 Parte do difratograma da região mais fina (R3) do depósito da CS1.



O difratograma da figura 4.7 a) da região de onde foram tirados os CPs da CS2 mostra as fases: Fe  $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e NbFeB. A fase  $\epsilon$  Fe<sub>3</sub>N também parece estar presente neste difratograma e foi confirmada nos difratogramas b) e c) de um CP de desgaste. Entretanto, o baixo teor de N da liga, obtido por análise química do pó overspray sugere que esta fase esteja em menor quantidade em outras porções do depósito.

Quanto a não detecção de BN ou TiN, o diagrama de DRX não pode descartar sua ausência porque possui um limite de detecção, mas pôde detectar o nitreto de Ferro. Podemos supor que razões termodinâmicas como a atividade e afinidade do Ti pelo Nb e a atividade do Fe pelo N possam explicar este resultado.

O difratograma da figura 4.8 c) referente à superfície de desgaste mostrou possível também o Fe<sub>2</sub>Nb, que por estar deslocado concordando com mapeamento de Ti (no subcapítulo seguinte) deve ser do tipo fase laves Fe<sub>2</sub>(Nb,Ti). Interessante notar que esta fase não tenha sido detectada por DRX assim como não fora detectada por Afonso [21] no pó overspray, como será notado novamente no subcapítulo de microscopia adiante.

Esta análise da superfície desgastada também detectou formação de TiO<sub>2</sub> como possível, porém, em quantidade pequena.

Somente na porção intermediária (R2 – 2 mm) (figura 4.8 d) a fase de maior dureza FeB pôde ser detectada além das fases NbFeB, Fe<sub>2</sub>B e Fe  $\alpha$ . Considerando o diagrama de equilíbrio Fe-B isto indica que nas regiões de maior espessura o superesfriamento não foi suficiente para impedir a reação peritética de decomposição do FeB, assim como ocorreu no trabalho de Afonso [7]. O pó mostrou apenas as fases Fe  $\alpha$  e Fe<sub>2</sub>B, entretanto, o mesmo não foi classificado por peneiramento.

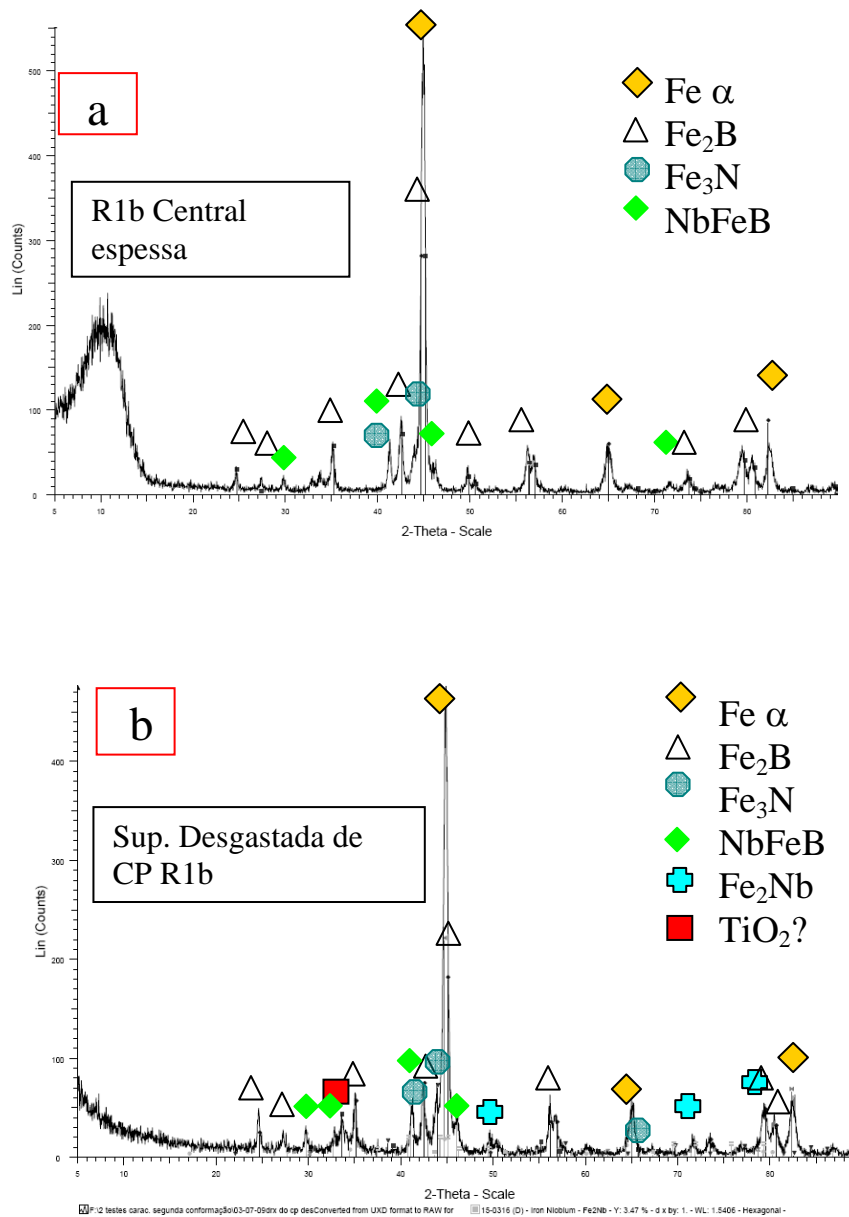


Figura 4.7 Difratogramas da região central R1 do depósito da segunda conformação

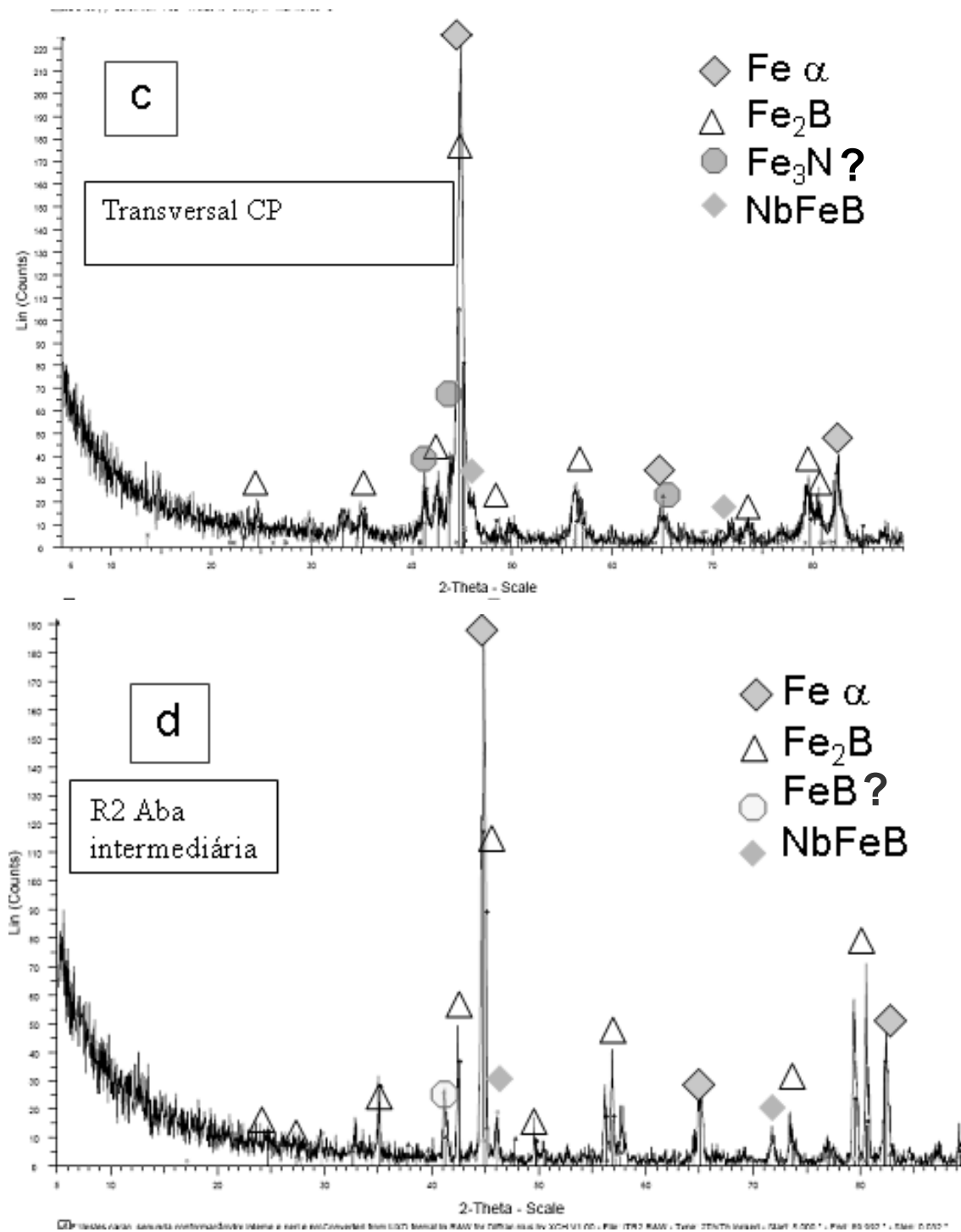


Figura 4.8 Difractogramas da segunda conformação. R1 c) e R2 d).

## Microestrutura

As curvas de calorimetria (figura 4.9) apontam à inexistência ou quantias insignificantes de fase amorfa. O material amorfo pode ter se recristalizado com o reaquecimento do depósito, a liga pode não ter boa capacidade de formação de amorfo.

Na CS1 R3 (1ª conformação região mais distante do centro) há uma queda na quantidade de calor do DSC que foi investigada por STA até 1300°, a qual teve o mesmo resultado de curva sem picos de cristalização.

Podemos concluir em face aos parâmetros de conformação utilizados e comparativamente à literatura [1,9] que a tendência à formação de amorfo (TFA) diminuiu com a adição de Ti à liga [1], já que ligas semelhantes obtiveram algum percentual de amorfo em regiões mais finas.

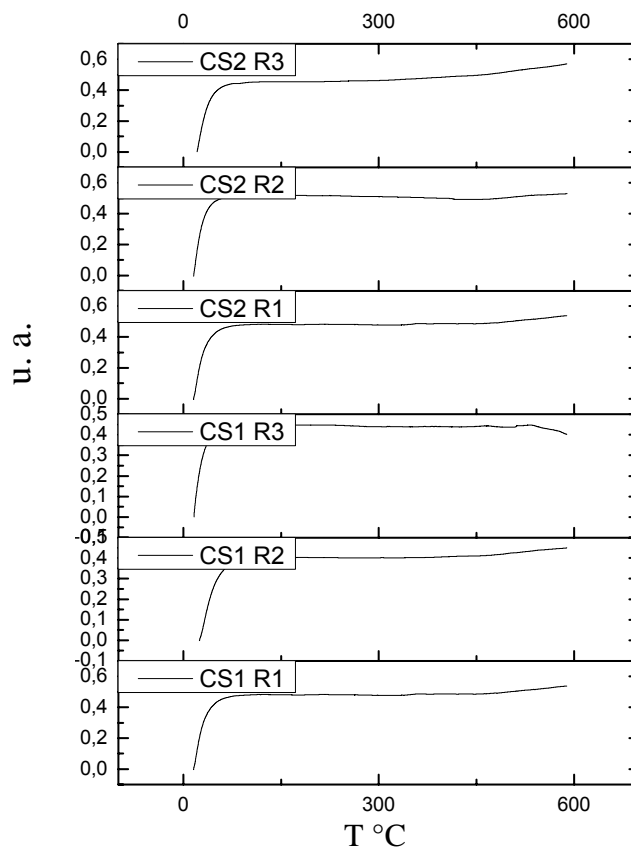


Figura .4.9 Curvas de calorimetria diferencial de varredura de todas as regiões de ambas as conformações. u.a – unidades aleatórias.

Para facilitar a compreensão primeiramente será descrita a microestrutura resultante da CS2. Em resumo a microestrutura da CS2 é formada por:

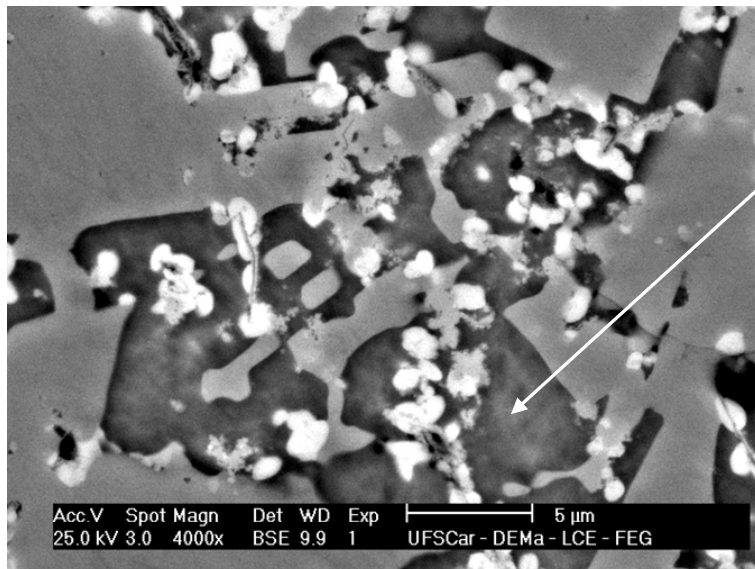
- $\text{Fe}_2(\text{Nb},\text{Ti})$
- Ferro alfa
- $\text{Fe}_2\text{B}$
- Partículas Intermetálicas de Nb,Ti

Segundo as análises de imagens há de 58 a 70 % de  $\text{Fe}_2\text{B}$  proeutético e de 4 a 11% de  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  restando 22,57% de matriz eutética na CS2. (Número de imagens:3, imagens originárias de MEV).

Os boretos vistos nas fotomicrografias das figuras 4.10 e 4.11 são em sua maioria proeutéticos. Pouco ou nenhum Nb foi encontrado nos boretos, por outro lado algum Ti é detectável por EDS. Isto pode ser um indício da existência em pequena quantidade de fases compostas de Ti e B no  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Normalmente se dá o nome de matriz à fase que está em maior extensão, mas nesse trabalho foi adotada a convenção comum a compósitos onde há uma fase de reforço e uma matriz mais macia. A matriz constitui-se de um eutético  $\text{Fe}_2\text{B} + \text{Fe } \alpha$  e todas as microanálises tiveram também um teor de Nb, o qual variou entre 2 e 6% com uma média geral de 5,4%, ver figura 4.10.

Entretanto, a maior parte do Nb está na fase  $\text{Fe}_2(\text{Nb},\text{Ti})$ , — a de morfologia esférica e mais clara — como pode ser visto no mapeamento de elementos, veja a figura 4.11. Mais provavelmente o Nb encontrado na região da matriz pode ser originário dessa fase intermetálica que estaria em um local próximo mesmo que abaixo do plano de polimento das amostras. Ou então, como visto na revisão, parte do Nb estará em solução metaestável no Fe alfa que tem o limite de solubilidade de 5,2% em peso. O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao Ti, porém este está em menor quantidade na CS2.



Elmto	% at.
Ti	0,87
Fe	93,1
Nb	6,00

Figura 4.10 Microestrutura em região distante do substrato. Imagem gerada por BSE. (CS2). Boretos são as fases maiores,  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  - fase esférica, matriz eutética — cinza escuro.

AFONSO [8;44] também identificou a fase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  por microscopia, mesmo que esta também não tenha sido detectada por DRX no pó. O mesmo em seu trabalho creditou tal fato à baixa % volumétrica desta fase. Além disso, podemos supor o menor tamanho de grão parece ter dificultado a detecção já que em ambos os trabalhos esta fase não foi detectada em regiões ou conformações de maior resfriamento.

Com isto em mente e ao se analisar o diagrama de fases Fe–Nb apresentado na revisão (figura 2.7) vê-se que o Nb está em sua maior parte dissolvido no Fe delta até a temperatura eutética deste diagrama binário. Do mesmo modo o Ti estará dissolvido no Fe alfa. Portanto, sabemos que o precipitado sólido será em sua maioria formado a partir do ferro. É interessante notar que o processo de solidificação rápida ocasionou limite de solubilidade estendido, logo poderá haver inibição desta precipitação. Isto pode ter sido importante para a dureza do material, já que estes precipitados estão distribuídos com uniformidade pela matriz.

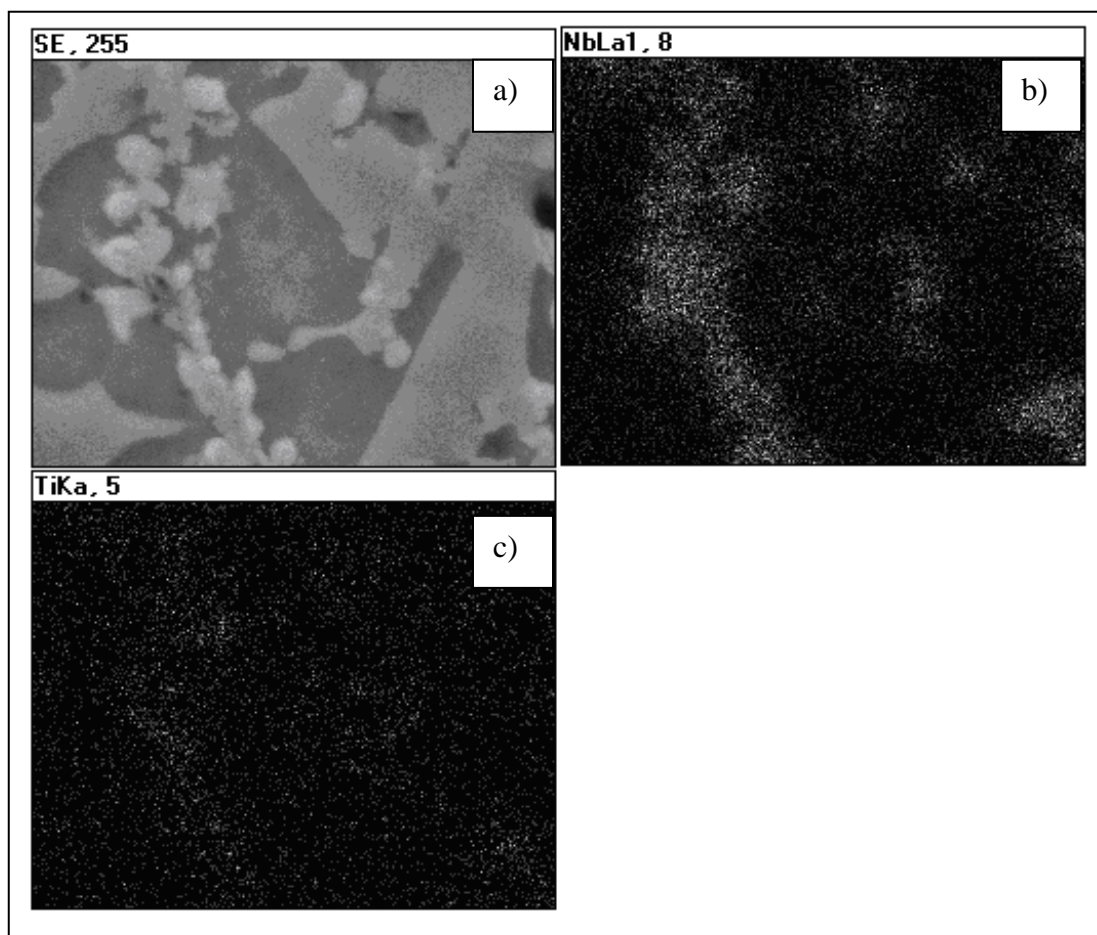


Figura 4.11 Mapeamento de Nb e Ti por EDS de região próxima aos precipitados de  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  (CS2). a) Imagem de elétron secundário. b) Mapeamento de Nb e c) Mapeamento de Ti por EDS.

De forma similar ao que ocorreu de Afonso [8;44], nas microscopias a fase precipitada de  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ , apesar de revelada na CS2, pôde ser encontrada pela técnica de microscopia utilizada na CS1, levando a crer que o Nb está em solução no ferro alfa.

Sobre a CS1, na fotomicrografia da figura 4.12 a) e b) podemos ver a microestrutura do primeiro depósito na região com 3 mm de espessura (R1). É possível ver microporosidades que por serem de forma irregular são na maior parte formadas pela união das partículas que atingem o depósito já sólidas. Podemos notar a presença das duas morfologias que configuram a microestrutura da CS1 na Figura 4.12 b): o eutético  $\text{Fe}_2\text{B}$  e Fe alfa e o proeutético  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Na CS1 as fases  $Fe_2B$  e Fe alfa do eutético determinadas em grande quantidade por DRX não puderam ser resolvidas pela MEV porque as amostras escolhidas tinham espessura muito reduzida e a distância do plano de análise metalográfica ao plano de contato com o substrato era pequena, implicando em uma microestrutura muito refinada. O resfriamento mais severo com parâmetros semelhantes aos utilizados para vidros amorfos, assim como em trabalhos anteriores[1;8;44] suprimiu a formação de  $Fe_2B$  proeutético.

Pela comparação das Figura 4.12 b) e Figura 4.13 c) a seguir verificamos o maior refinamento da microestrutura do depósito conformado com maior resfriamento, CS1. Também na figura 4.13 abaixo vemos o maior refinamento na superfície retificada do CP da CS2 e progressivamente ao interior do depósito (figura 4.13 b) e c)).

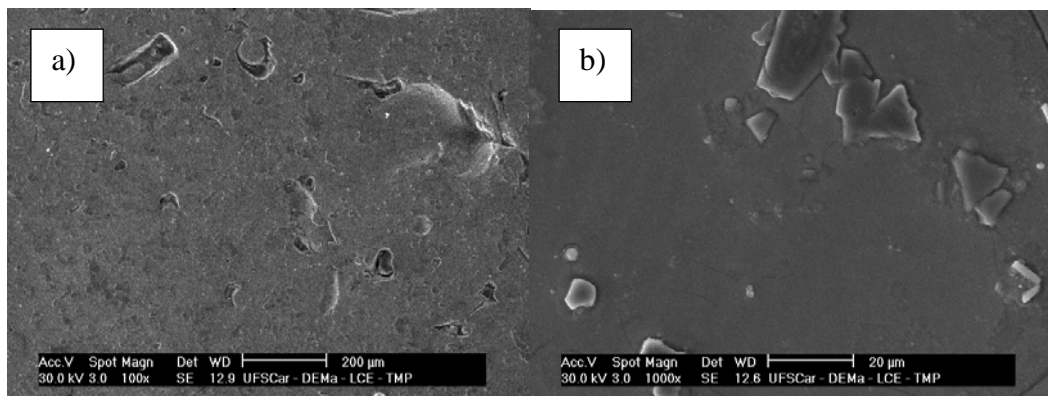


Figura 4.12 MEV CS1 a) região de maior fração de microporosidade de região espessa (R1), b) Microestrutura do depósito em região espessa: Eutético +  $Fe_2B$  proeutético + partículas claras.

As amostras de região de retirada de CPs (região central) da CS1 apresentaram maior área de partículas dos intermetálicos de Ti e Nb que não foram captados por DRX por que sua quantidade estimada por AI é pequena para o limite de detecção confiável da técnica de DRX utilizada.

As microanálises mostraram haver dois tipos principais de partículas intermetálicas, uma rica em titânio e outra rica em nióbio. A rica em titânio era normalmente mais escura em imagem de BSE porque tem um menor



retroespalhamento de alto ângulo dos elétrons que incidem nele. Na figura a seguir podemos ver a morfologia destes precipitados, que se encontram sobressaltadas em relação ao plano de polimento, e uma média das microanálises que foram feitas.

Por estas análises e somente com os diagramas que puderam ser reunidos no capítulo da revisão apenas a fase de solução sólida TiNb se encaixa. Outra possibilidade, mais plausível para esta composição, são as fases  $TiB_2$  e  $NbB_2$ , que são isoestruturais do tipo  $AlB_2$  [20; 22] estarem formando a fase  $(Ti,Nb)B_2$ .

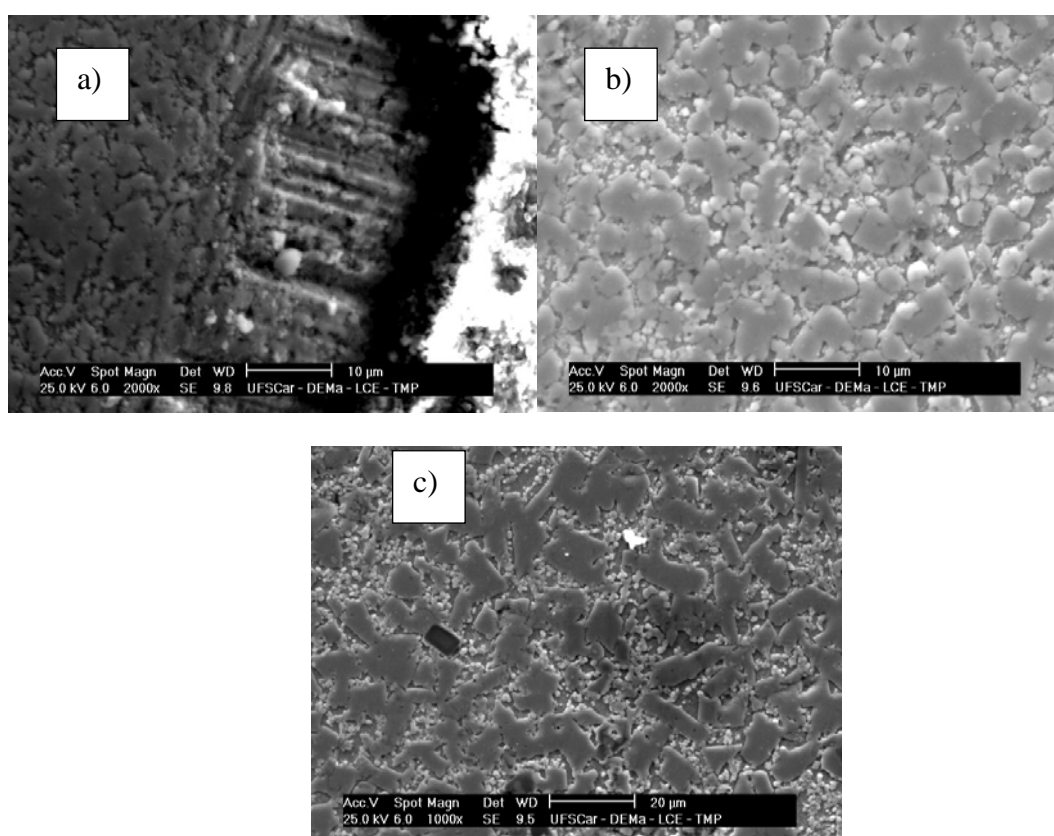


Figura 4.13 Microestrutura em CP de desgaste da CS2 (R1b). a) porção inferior retificada b) porção média e c) porção superior em relação ao substrato.

Por MO não foi possível diferenciar as partículas intermetálicas de Nb,Ti dos boretos proeutéticos na CS1. Porém, por uma estimativa baseando-se na morfologia das fases nas figuras de MEV:  $Fe_2B$  próeutético e das partículas

com Ti e Nb, podemos inferir que para o desgaste há pequena quantidade destas na região central da CS1 e insignificante quantidade na CS2, ver figura 4.15.

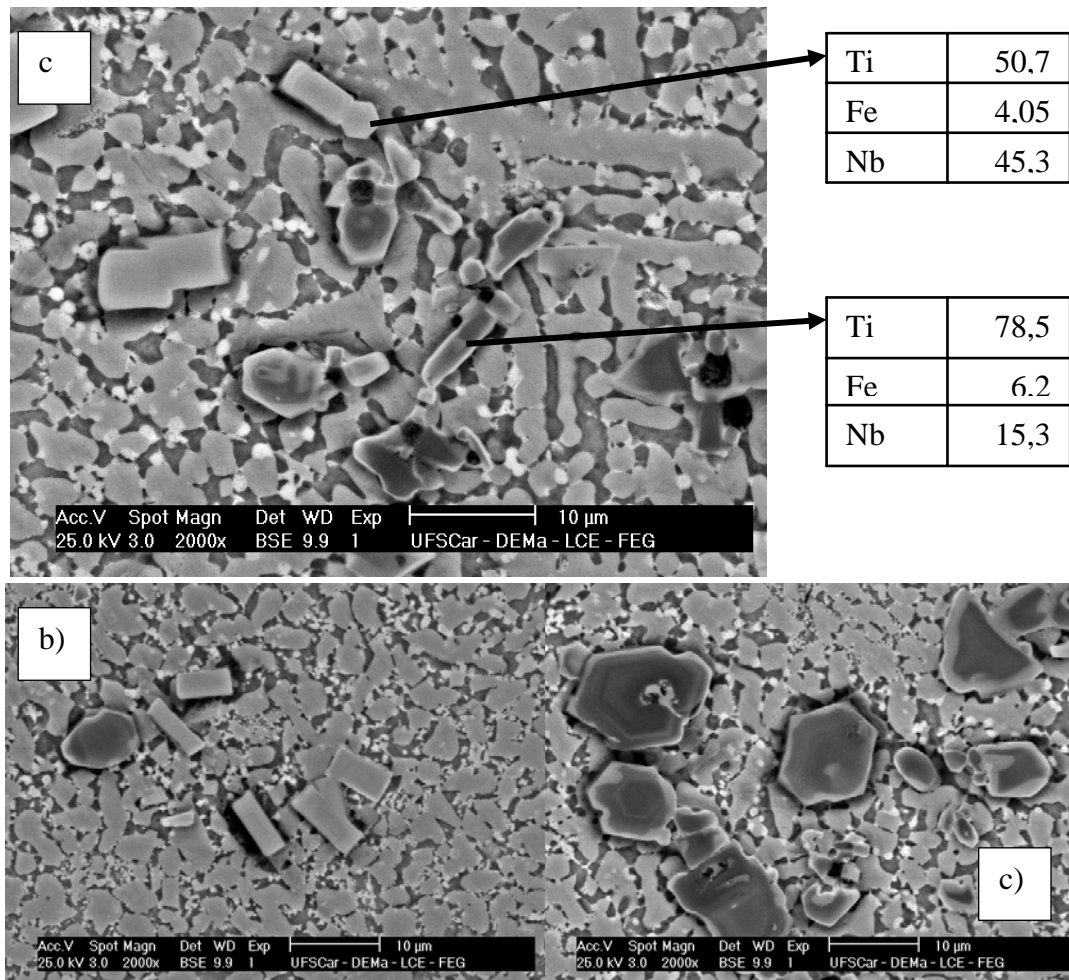


Figura 4.14 Morfologia das partículas da CS2 R1 e respectivos EDS. a), b) e c) Porção mais próxima ao substrato.

A porosidade de regiões mais finas é originária da proximidade com o substrato; essa morfologia da porosidade é encontrada devido à alta taxa de resfriamento [41] destas regiões mais finas, veja figura 4.16 a).

Há também poros esféricos que são formados por aprisionamento de gás no líquido durante a atomização. Macroporos deste tipo percorrem quase todo o depósito da CS2 e são mostrados na figura 4.16 b). Na figura 4.16 c)

vemos a variação do refinamento e as porosidades encontradas na superfície de desgaste, que são provavelmente formadas pelo contato substrato depósito, também nesta região mais espessa.

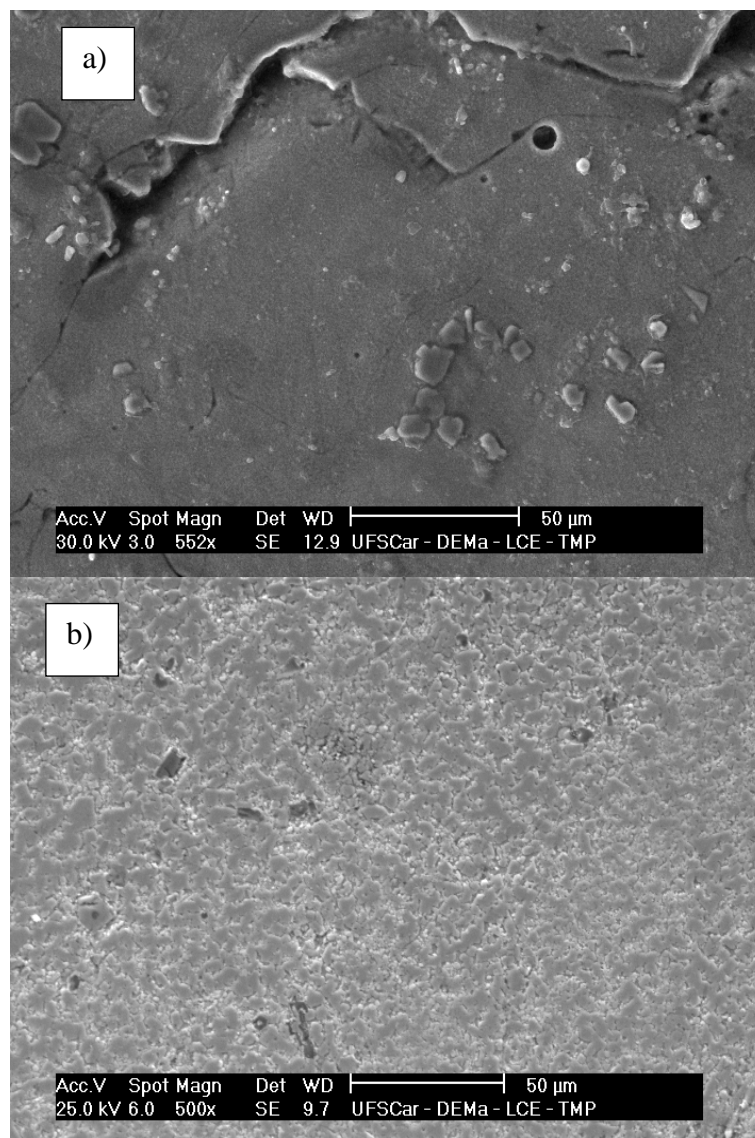


Figura 4.15 Microestruturas a) CS1, b) CS2.

O valor da porosidade obtida por análise de imagem para ambas as conformações foi semelhante — em torno de 7%. O método utilizado de medição em uma superfície retificada pode ter causado erros, mas visualmente a maior diferença entre os dois depósitos está na morfologia dos poros, figura 4.17.

Apesar de que existem muitos poros de formato arredondado na CS1 (conformação de maior taxa de resfriamento) a maioria é de poros irregulares antagonicamente à segunda conformação. Também os poros da CS1 são maiores enquanto que na CS2 a porosidade está mais bem distribuída.

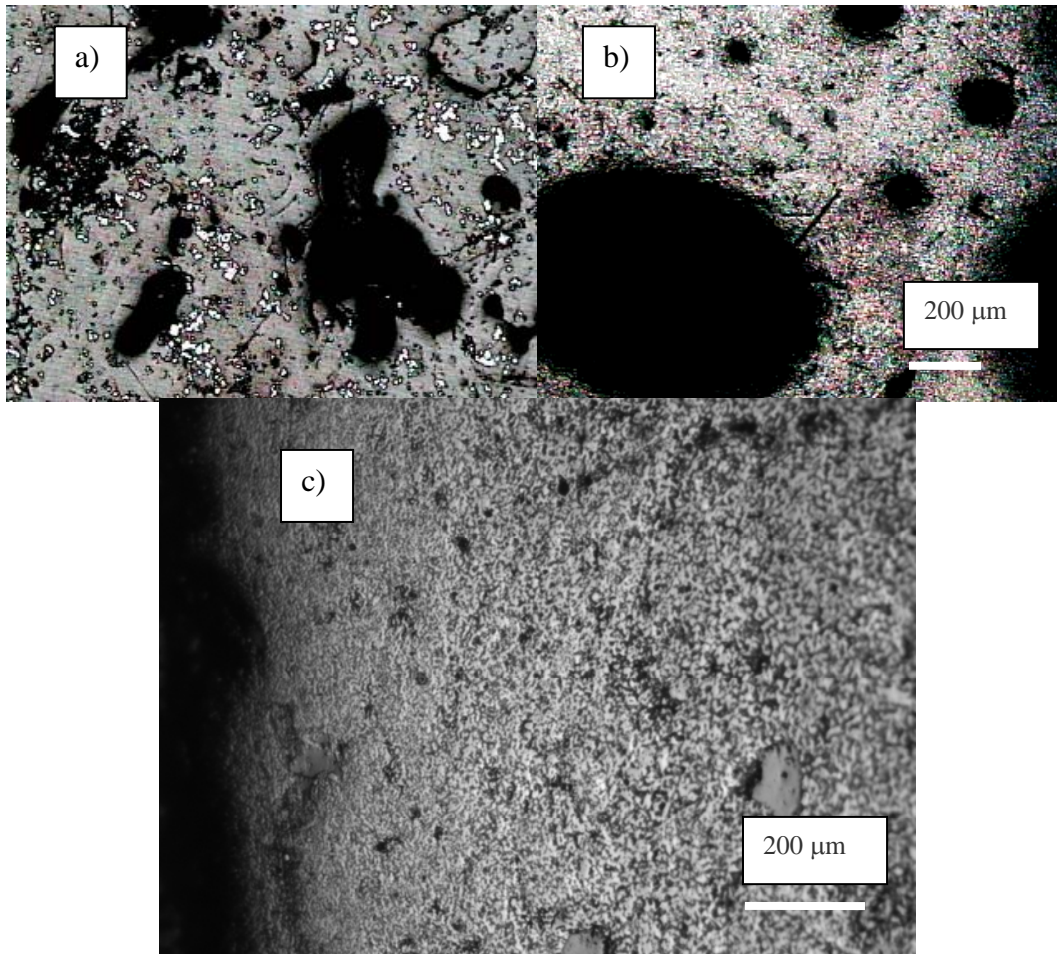


Figura .4.16 Comparação entre regiões da CS2 a) região 2 e b) região 1 na área porosa da porção central entre o substrato e a superfície do depósito .c): Superfície de contato do depósito com o substrato. Imagens de MO. Aumentos originais 50x.

Como vemos na figura 4.17, a porosidade nas amostras da CS1 é normalmente mais irregular que na CS2, o que indica maior fração líquida preenchendo os poros na CS1 e gás aprisionado por região semi-solidificada

viscosa na CS2. Nesta mesma figura vê-se também que há microtrincas e elas existem por toda a extensão da superfície dos CPs da CS1.

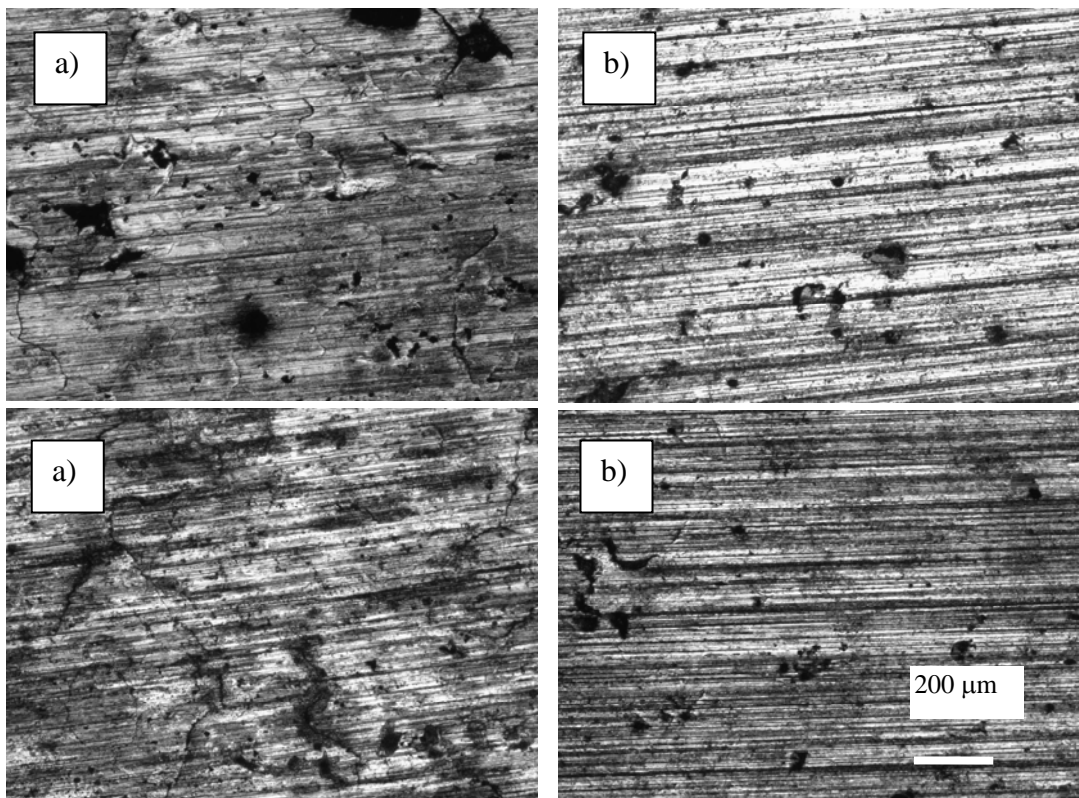


Figura.4.17 Superfícies resultantes da retífica de diferentes CPs da CS1 (a) e CS2 (b). Imagens de MO. Aumento original 50x.

Na figura 4.18 vemos trincas que podem ter sido originadas por contração [41]. Algumas trincas partem de porosidades. As trincas assim como a porosidade podem diminuir a acurácia dos testes de desgaste, por conta das partículas de abrasivo que podem ficar incrustadas.

Em revestimentos a presença de trincas mostra-se desfavorável a maior resistência. Ela pode indicar uma microestrutura frágil, ou mesmo pode ser uma região que facilitará o desgaste como indica o pesquisador Martins [46], ao explicar o desgaste mais baixo de dois testes que não tinham trincas aparentes e mesma microestrutura.



Figura .4.18 Trincas e porosidades em superfície retificada de CP da CS1. MO, aumento original 50x.

### ***Dureza***

Uma dificuldade encontrada na realização da dureza Vickers foi que ela foi realizada na superfície retificada, além disso, as porosidades atrapalharam a determinação precisa das diagonais, o que não é recomendado. A média das durezas dos CPs da CS2 foi  $840 \pm 39$  HV 30/20, veja tabela 4.7. Este valor é significativamente maior que o encontrado por Bonavina —  $804 \pm 77$ , quando este utilizou mesma distância axial (500 mm) e temperatura de vazamento inferior, igual a  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O teor de Ti de 4 % p. deve ter grande influência nesta diferença. Assim, como era esperado, acreditamos que a adição de titânio tenha elevado significativamente a dureza do material.

Diversas cargas testadas mostraram que uma carga maior resulta em menor dureza. Em outro trabalho a variação da dureza com mudança de carga também foi constatada na liga FeBNb vítrea por Stoica e colaboradores [9]. Além de uma característica do material isto também pode ser relacionado à porosidade. O tempo de aplicação de carga também pode variar a dureza.

Tabela 4.7 Valores de dureza para cada CP de desgaste da CS2

CP	Dureza HV
CP1	784,5
CP2	817
CP3	858,7
CP4	884,6
Média	839,6
$\sigma$	39,1

A variação da dureza com a carga pode ser um revés na transformação de unidades, por isso foi preferido utilizar uma nova escala com outra medida para comparar com a dureza do ferro fundido branco alto cromo ( $F^{\circ}F^{\circ}$ ).

Pelo método Rockwell C o ferro fundido branco alto cromo teve dureza de  $61,63 \pm 0,64$  e ficou próxima a dureza de um CP da liga da CS2  $60,875 \pm 1,75$  10s HRC. A variabilidade deste método foi maior que a da dureza Vickers; alguns valores foram descartados por estarem muito baixos. De acordo com a norma ASTM E 18 de dureza Rockwell a espessura mínima para um material de 50 HRC é 1 mm logo, a espessura da camada inferior descrita no subcapítulo de microestrutura pode ser insuficiente se além disso considerarmos que a porosidade poderia diminuir a real espessura de material. Como se trata de um material frágil, este fato é explicado por uma fratura que pode ter ocorrido na camada superficial, já que esta por vezes se encontra suspensa ao restante do material por ligações estreitas.

A dureza Rockwell apresenta o inconveniente de que não se pode ter certeza de estar sendo feita em uma área onde a porosidade influenciará os resultados. Além disso, a dureza Rockwell apresentou alta variação devido a espessura reduzida (~1 mm) da camada inferior onde foram feitos os ensaios de desgaste. Portanto o valor de dureza do ferro fundido (61,63 HRC) foi convertido para a escala Vickers com o uso da tabela para ferros fundidos brancos ligados disponível na norma ASTM E 140-88. Este valor representa 780 HV 50 que é apenas 7% menor em relação ao valor de dureza Vickers 30/20. A média da dureza do H13 foi de 46 HRC.

A microdureza obteve resultados de maior variação que a dureza Vickers. Tomou-se cuidado para evitar as partículas precipitadas de intermetálicos e porosidades que diminuiriam ainda mais a acurácia do teste.

É de conhecimento comum entre os tribologistas que nos testes de desgaste com roda de Borracha o fator de maior importância é a macrodureza. Já no caso deste trabalho, a microdureza pode ser considerada como mais confiável que a macrodureza, pois o efeito da porosidade é diminuído ou eliminado.

Dado o menor tamanho de grão proveniente da CS, podemos crer que houve quase sempre participação dos boretos nas medidas de microdureza tomadas. Por outro lado, existem efeitos de variação microestrutural que ocasionam maiores desvios estatísticos.

A média das medidas de microdureza dos CPs da primeira conformação foi menor que da segunda em duas escalas testadas como pode ser visto na tabela 2.5.

Tabela 4.8 Valores de microdureza dos CPs de desgaste.

Material	Carga 5 Kg	$\sigma$	Carga de 1 kg	$\sigma$
CS1	811,3	121,4	914,4	105,5
CS2	943,6	103,5	1131,0	69,8
<i>Aumento Percentual</i>	16%	—	24%	—



Se compararmos a terceira coluna da tabela 4.8 com a primeira verificamos o efeito inverso (ao da macrodureza) da relação da microdureza com a carga. Uma possível explicação é a microestrutura em que é possível medir a dureza apenas de intermetálicos como o  $\text{Fe}_2\text{B}$ , formado a partir de dendritas proeutéticas.

Somente duas medidas de dureza de partículas intermetálicas puderam ser feitas — ambas resultaram em 1027 HV 5/20. Esta dureza é relativamente baixa, por exemplo, uma região de morfologia acicular encontrada teve dureza de 1393 HV 5/20.

Apesar das significativas variações da microdureza podemos perceber claramente que o primeiro depósito está mais macio que o segundo. Medidas exploratórias em diversas escalas de micro e macrodureza obtiveram a mesma classificação entre as médias das durezas das CSs.

Nas micrografias apresentadas no subcapítulo anterior; na CS2 aparecem os precipitados de  $\text{Fe}_2(\text{Nb},\text{Ti})$  que são bastante duros. Na CS1 por outro lado não se sabe se estes precipitados não puderam ser encontrados ou realmente tiveram sua formação inibida pelo resfriamento rápido como suposto por Afonso [21].

### ***Desgaste em Areia Seca/Roda de Borracha***

As figuras 4.19 e 4.20 a seguir mostram as marcas ou pistas de desgaste em CPs da CS2. Na figura 4.20 é possível ver *pites* ou “*round holes*” que apesar de semelhantes a poros são em geral formados durante o desgaste, já que têm aparência idêntica aos *pites* encontrados em um aço ferramenta M2 [32]. Pode ser que haja também alguns poucos poros, já existentes, e marcas de dureza (fora da pista).

Este mecanismo, o *pitting*, relacionado à fadiga/delaminação foi visto em todas as amostras, porém em pequena fração pela superfície de desgaste e, portanto, sua influência na resistência ao desgaste do material é inferior ao riscamento ou microcorte que serão discutidos adiante.

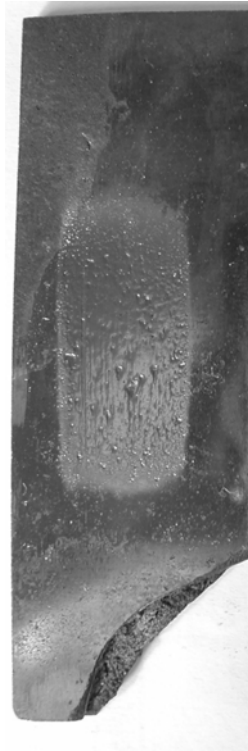


Figura 4.19 CP1 da CS2 após ensaios de desgaste com areia do segundo lote. A título de escala o corpo de prova possui 250 mm de comprimento.

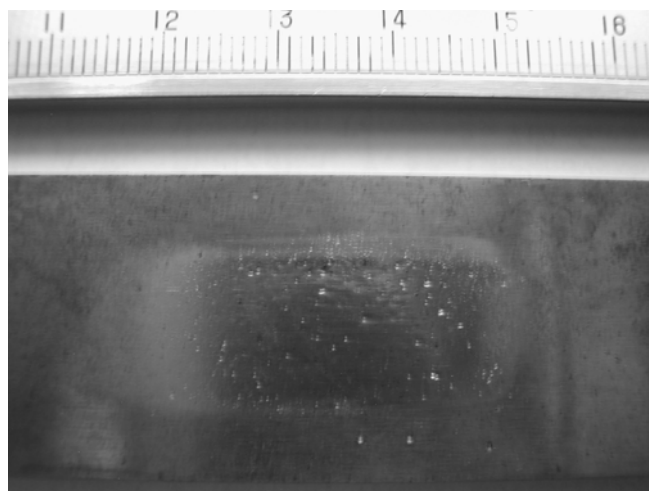


Figura 4.20 Foto CP CS2 mostrando *pites* (“cavidades” arredondadas) formadas durante o desgaste. Pontos abaixo são marcas de dureza.

As análises de rugosidade e dureza demonstraram não haver grandes variações aparentes entre os CPs da CS2;  $0,358 \pm 0,021 \mu\text{m}$ . O valor também foi semelhante entre as amostras de H13: Ra  $0,28 \mu\text{m}$ . O processo de retífica pode ter alterado a resistência ao desgaste já que foi constatada deformação, veja figura 4.21.



Figura 4.21 Deformação e microtrincas aparentemente produzidas pela retífica de fabricação na superfície do CP de desgaste, paralelas a linha branca.

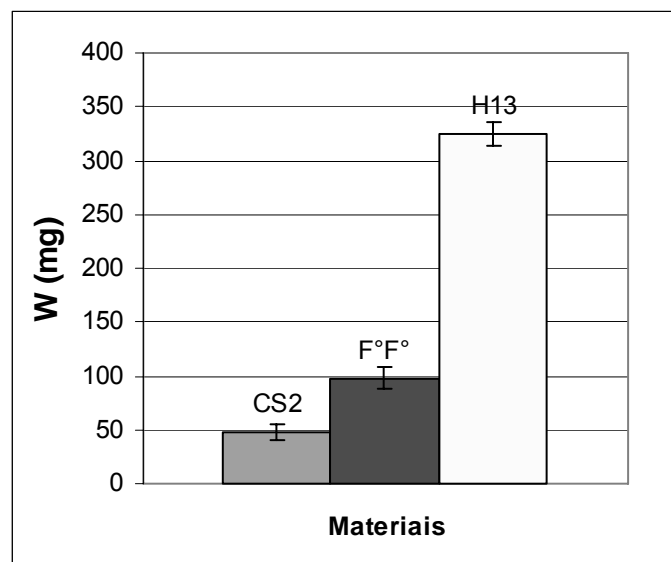


Figura 4.22 Comparação do desgaste mássico (W) entre os materiais ensaiados.

O coeficiente de variância ficou em 7%, que é conforme a norma indica um procedimento confiável, salvo o fato de que o número de testes é reduzido – neste caso apenas três.

O desgaste do ferro fundido branco de dureza  $60 \pm 0,6$  HRC foi maior que o desgaste da liga em estudo na CS2 cuja dureza foi semelhante,  $61 \pm 1,8$  HRC (ver tabela 4.9).

A maior resistência ao desgaste do material da liga (vista no gráfico anterior) pode ser atribuída à maior dureza e fração em área dos boretos em comparação com os carbonetos do ferro.

O % de boretos proeutéticos é da ordem de 70% em área na CS2 e há um alto grau de refinamento obtido pela CS, por outro lado carbonetos no ferro fundido alto cromo, possuem um menor percentual de área na microestrutura (cerca de 20 a 30%). Logicamente isto está relacionado ao teor de elemento não metálico: 7 % p. de B para a liga CS2, já que ferros fundidos possuem teores de 2 a 4 % p. de C.

O menor desgaste da liga pode então ser explicado com a alta quantidade volumétrica desta fase que está interconectada e sua maior dureza em contraste com o ferro fundido que possui menor fração de carbonetos e cuja estabilidade no desgaste é dependente da matriz [6;29; 33; 35;38].

Após estes ensaios foram realizados os testes com a areia do 2º lote da MINERAÇÃO JUNDU® que chamaremos de areia branca. Os CPs da CS2 já testados foram novamente retificados avançando-se 1 mm, para retirada de superfície afetada. O objetivo desta segunda “batelada” foi comparar o desgaste das ligas das CS1 e 2. O desgaste em valores diretos de massa foi menor em 51% para a liga da CS2 comparada à CS1 (veja figura 4.23a)).

O desgaste da CS2 com a areia vermelha foi 35% menor do que com a areia branca (tabela 4.9). Com os testes realizados com o procedimento B para o aço H13 o desgaste com a areia vermelha foi 42% menor. Estes valores para os procedimentos A e B não podem ser comparados mutuamente [32].

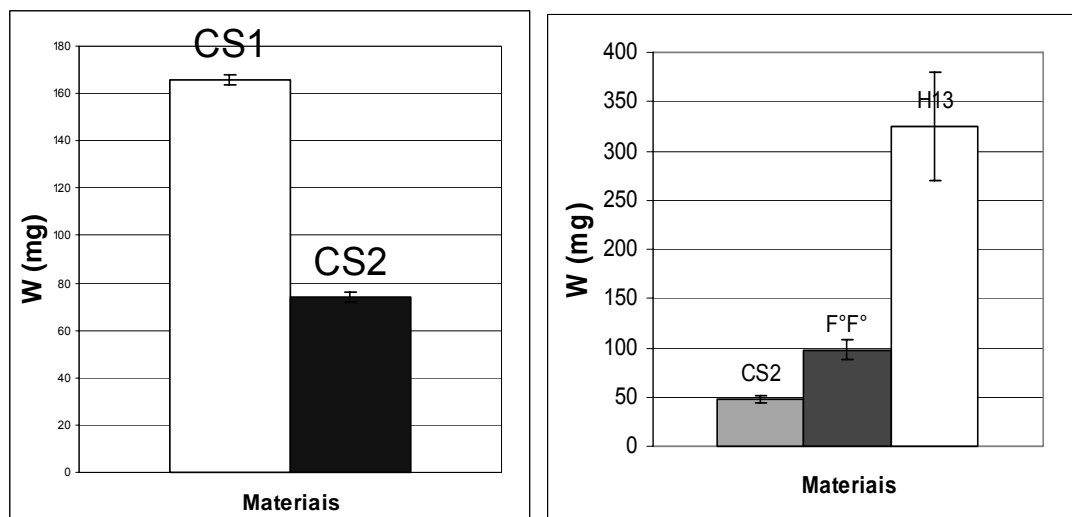
Uma comparação entre o desgaste da CS1 e do F°F° branco pode ser feita a partir da Figura 4.23. O desgaste do ferro fundido com a areia vermelha é 40% menor em relação ao da CS1 com areia branca, da mesma forma como

comparamos anteriormente. Levando ainda em consideração que em campo as diferenças entre os materiais apontadas pelo teste roda de borracha tendem a diminuir, podemos supor que o desgaste para aplicações em mineração [46], de ambos os materiais deve ser semelhante.

Tabela 4.9 Desgaste roda de borracha ASTM G 65 para todos os materiais utilizados neste trabalho.

Areia/material	CS1	CS2	F°F°	H13 PA <sup>†</sup>	H13 PB <sup>‡</sup>
Vermelha (mg)		47,56	98,06	325,3	134
Branca (mg)	165,7	73,8			229,2
Coeficiente de Variância	15,24	7,20 (V*)	11,39	16,40	7,76(V*)
		2,14 (B)			2,6(B)

PA<sup>†</sup> procedimento A. PB<sup>‡</sup> Procedimento B.  
V\* Areia 1° lote: Vermelha. B Areia 2° lote: Branca



a)Areia Branca

b)Areia Vermelha

Figura 4.23 Gráficos de comparação de desgaste de todos os materiais e composições.

O desgaste é uma propriedade que depende de uma série de fatores. Um resultado de teste de desgaste confiável deve ser realizado por um número próximo a 10. A pequena quantidade de testes deste trabalho que não foi

descartada (apenas 3 para cada bateria da liga em estudo) não é plenamente confiável, mesmo que o coeficiente de variação tenha sido pequeno como pode ser visto nas barras de erro verticais na figura 4.23 que representam os desvios padrão.

O mecanismo de desgaste de microcorte (ver figura 4.24) é predominante na CS2 e também é visto com abundância na CS1 como mostram as figuras a seguir neste capítulo. O destacamento de partículas foi tido como causador de riscos mais profundos que a areia e o microlascamento também pode ser observado, mas tais mecanismos não devem ser predominantes, haja vista a pequena quantidade destes riscos originados de partículas em comparação visual com os riscos observados nas amostras.

A influência das partículas intermetálicas na interpretação da diferença dos resultados de desgaste neste trabalho foi desconsiderada visto que sua maior quantidade no depósito da CS1 não foi suficiente para elevar a microdureza do material [48]. Esta propriedade que é a mais importante para o desgaste abrasivo [28] foi menor na CS1.

Apesar de não ser este o objetivo do trabalho, é possível através dos resultados obtidos assinalar alguns dos fatores que podem ter influenciado na diferença do desgaste entre CS1 e CS2 (figura 4.23 a):

1. Dureza, que pode estar relacionada aos precipitados  $Fe_2Nb$ .
2. Refinamento dos boretos proeutéticos.
3. Morfologia ou estabilidade da porosidade.
4. Fragilidade do material/Presença de trincas.

Como a microdureza teve um resultado de 16% de diferença entre as duas conformações na carga de 5 kg, esta pode ser apontada como uma das causas da diferença do desgaste entre CS1 e CS2. A microdureza foi discutida no subcapítulo anterior.

Nos trabalhos de Kasama [6] e outros [29; 38], entendeu-se que um tamanho de grão maior de fase dura implica em uma microestrutura mais resistente ao desgaste devido à uma menor eficiência do abrasivo em atacar a matriz macia. Além destes trabalhos citados, este fato também foi constatado com materiais que exibiam dureza semelhante, porém composições ou

processamentos que resultaram em carbonetos ou boretos proeutéticos grosseiros [33, 35].

Assim além da dureza diferenciada o mesmo entendimento pode ser aplicado aqui, já que a liga da CS1 apresentou microestrutura mais refinada. É possível observar partículas mais claras nas microscopias óticas das figuras 4.25 e 4.26 que se tratam em sua maioria de boretos proeutéticos; estes ocupavam apenas 10 % em área antes do desgaste segundo A1 de 3 fotomicrografias.

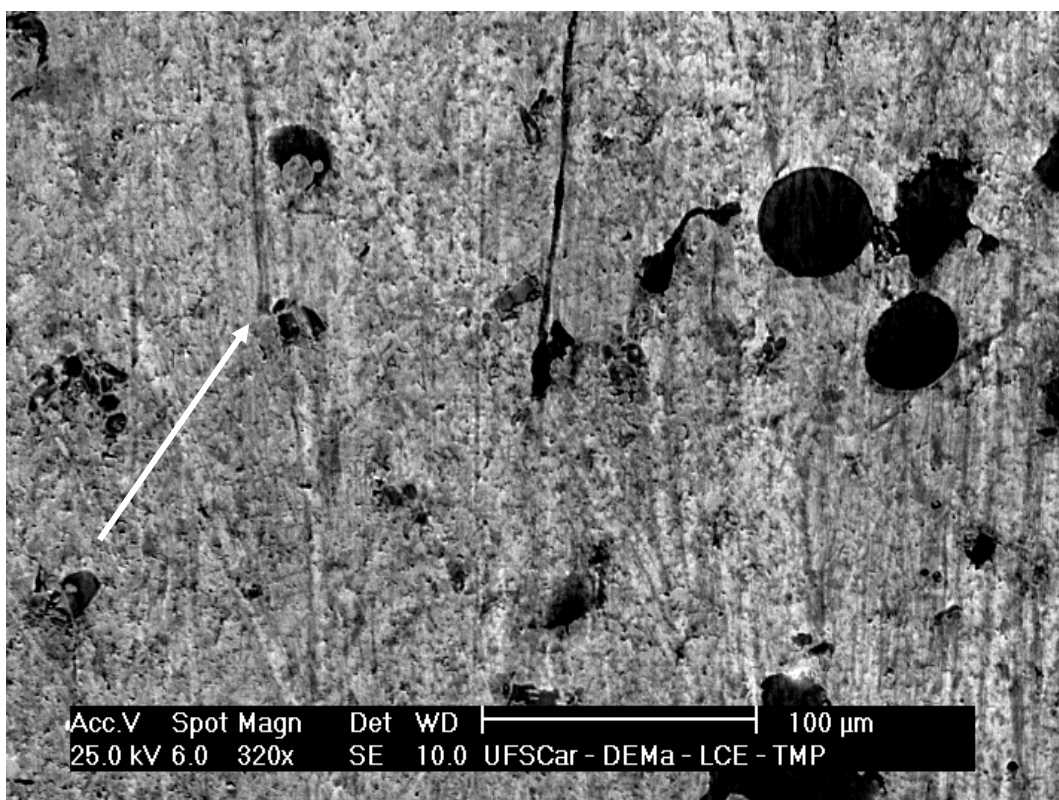


Figura 4.24 Leve riscamento por microcorte em CP de desgaste da CS2. (SE). Seta indica destacamento de partículas.

Especificamente com uma microestrutura de boretos das ligas ARMACOR™ em uma série de testes, inclusive tipo roda de borracha, boretos proeutéticos maiores, resultaram comparativamente em maiores resistências ao desgaste [35].

Como pode ser visto nas figuras 4.25 e 4.26 os poros maiores da CS1 têm regiões ao redor onde há uma queda na topografia. É intuitivo que quanto

maior o poro maior sua instabilidade. Também é sabido que este tipo de instabilidade pode alterar o desgaste como foi notado por Gui [49] em um trabalho com ligas de Al conformadas por Spray, porém em desgaste pino placa linear.

O quarto fator de influência nos resultados é a presença de trincas, que estão relacionadas ao mecanismo anterior de delaminação próxima à porosidade e já foram apresentadas no subcapítulo de microestrutura. Além da mencionada influência constatada em revestimentos de FeCrC estas trincas como dito antes são indicativo de fragilidade do material. Desse modo, as trincas poderiam indicar facilidade para o mecanismo de delaminação próximo aos poros, tanto por essa suposta fragilidade maior do material resultante da CS1, quanto supostamente pela concentração de tensões.

Todos estes fatores não podem ter sua importância medida relativamente uns aos outros com apenas os resultados encontrados neste trabalho (e sua comparação com a literatura), sendo necessários estudos voltados a esse objetivo, ainda mais se levado em consideração que mesmo esta listagem anteriormente apresentada pode ser incompleta. Apesar da importância relativa não ter sido quantificada foi possível a identificação destes fatores através da metodologia adotada, e por isso os mesmos foram apresentados, já que estes podem ser considerados parte da caracterização do desgaste visada.

De forma geral, os materiais estudados apresentaram resistência ao desgaste excepcional comparados a materiais convencionais como o aço H13 e o ferro fundido branco alto cromo. O elevado teor de B desta liga hipereutética é a característica mais marcante desta, na comparação com estes materiais convencionais. Tal teor, todavia, não foi suficientemente elevado para fragilizar o material ao ponto de diminuir sua resistência, como ocorre com os revestimentos de Boro onde a formação do boreto FeB ocasiona resistência inferior a materiais constituídos por camada supostamente formada apenas por Fe<sub>2</sub>B [32;17].



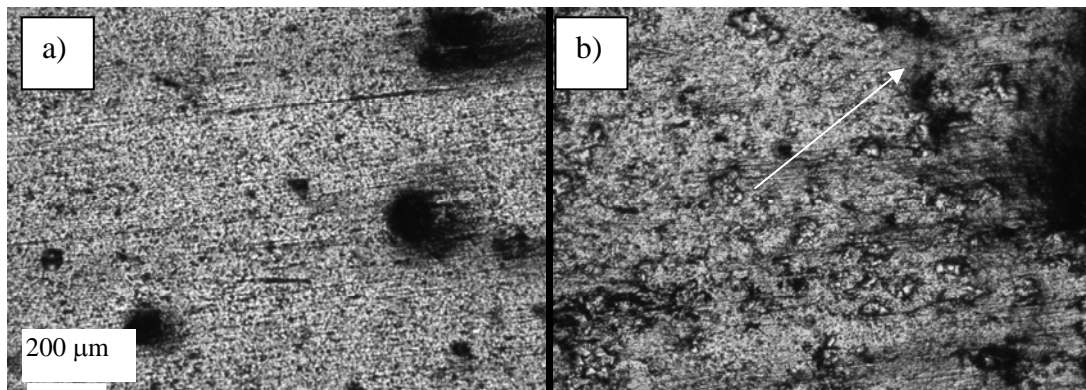


Figura 4.25 Microscopia ótica de pista de desgaste. Aumento original 50x. a) CS2 b) CS1. Seta indica rebaixo na topografia próximo a poro.

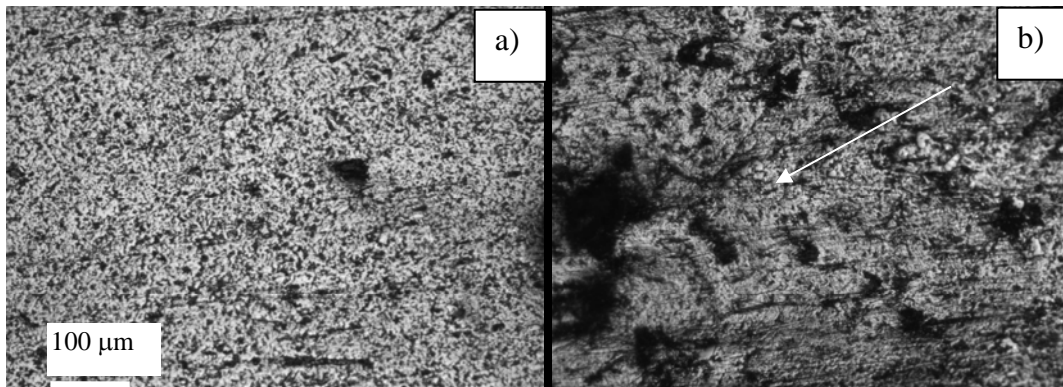


Figura 4.26 Ótico de pista de desgaste. Aumento original 100X. a) CS2 b) CS1. Seta indica rebaixo na topografia próximo a poro.



## 5 CONCLUSÕES

- O material obtido trata-se majoritariamente de um material intermetálico, constituído basicamente por  $\text{Fe}_2\text{B}$ .
- De acordo com o *melt spinning*, as fases metaestáveis possíveis para esta composição são: a fase amorfa e os boretos  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  e  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ .
- Os difratogramas não detectaram nitretos de Ti ou B, no entanto, alguns picos de  $\text{Fe}_3\text{N}$  indicam a possibilidade de formação desta fase.
- Fases metaestáveis foram encontradas em regiões periféricas dos depósitos, porém não puderam ser testadas em desgaste devido às suas dimensões reduzidas.
- Ao contrário do esperado, a microdureza foi maior para a CS2, a qual supostamente teria menor taxa de resfriamento.
- Um material de alta dureza, semelhante a do ferro fundido branco alto cromo, foi produzido por conta de seu alto teor de boro.
- Tal material em condição de desgaste abrasivo roda de borracha apresentou resultados de resistência ao desgaste superiores ao ferro fundido neste conjunto de ensaios.
- Uma resistência ao desgaste inferior foi encontrada para o material da CS1. Apesar disso, esta liga ainda pode ser investigada e comparada com outros materiais, já que mesmo sem conformação posterior seu desempenho não é suficientemente inferior para serem descartadas aplicações de resistência ao desgaste.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Comparar o desgaste nestes ensaios ou de ensaios semelhantes da liga  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$  adicionada de Ti fundida convencionalmente permitiria esclarecer a utilidade desta composição e da conformação por spray em relação ao desgaste.
- Realizar ensaios tipo pino sob disco em ligas com 4% de Ti ou mais e investigar a capacidade dos intermetálicos em suportar o desgaste por deslizamento.
- Fazer outras conformações com novos parâmetros para melhorar rendimento para uma determinada aplicação. Diminuir a distância axial e aumentar a temperatura de vazamento pode proporcionar um melhor rendimento e evitar que o depósito se fragmente ou trinque. A utilização de um substrato cerâmico ou aquecido pode ser considerada.
- Utilizar os resultados obtidos através de conformação por spray que resultaram em depósitos bastante finos por conta da escolha de parâmetros voltados ao desgaste para estudar a possibilidade de aplicação deste material como revestimento.
- Laminar o produto obtido por Spray para diminuir a porosidade e testar novamente suas propriedades.
- Avançar pesquisa no sentido tecnológico determinando outras propriedades necessárias a uma determinada aplicação. Por exemplo: 1) determinar a condutividade térmica para aplicações como material ferramenta, 2) determinar resistência ao impacto para aplicações como componentes de máquinas, etc.
- Examinar a resistência à corrosão da liga cristalina.
- Estudar a influência da porosidade e da área de contato real no desgaste, a qual pode ser influenciada pela porosidade. Realizar testes variando estes parâmetros para obter uma comparação da influência dos mesmos. Também realizar testes variando os outros fatores: dureza, refinamento dos boretos e fragilidade, já que foi possível apontar para a

existência da influência destes fatores na comparação da CS1 com a CS2.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BONAVINA, L. F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe<sub>66</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub>**. 2008. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
2. NISHIYAMA N. AMIYA. INOUE A. Novel applications of bulk metallic glass for industrial products. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 353 p. 3615–3621, 2007. Disponível em [www.elsevier.com/locate/jnoncrysol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrysol). Acesso em 12/10/2008.
3. FLEURY, E. et al. Tribological properties of bulk metallic glasses **Materials Science and Engineering A**, v. 375-377, p. 276-279, 2004.
4. LAVERNIA, Enrique J.; WU, Yue. **Spray atomization and deposition**. Chichester: John Wiley & Sons, 1996. 627 p. ISBN 0-471-95477-2.
5. KASAMA Tese de doutorado. **Conformação por spray de ferro fundido branco**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
6. KASAMA Microstructure of SPRAY FORMED 2,9 %c-22%Cr high chromium white cast iron. **Materials Science Forum**. v. 416-418 p. 419-424, 2003.
7. AFONSO C. R. M. et al. Microstructure of spray formed Fe<sub>83</sub>Nb<sub>4</sub>Zr<sub>1</sub>Ti<sub>1</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>2</sub> alloy. **Materials science forum**. v. 416-418 p. 388–394, 2003.
8. AFONSO. Spray forming of glass former Fe<sub>63</sub>Nb<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>20</sub> alloy. **Materials science and engineering**. v. 375-377, 2004.

9. STOICA, M., et al. New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content. **Philosophical Magazine Letters**, v. 86, n. 4, p. 267–275, 2006.
10. SIDOROV V. et al. Phase transitions and phase diagrams for liquid based iron melts. **Materials Science and Engineering A**, v. 226-228 p. 317-320, 1997.
11. CONDE C. F. et al. Influence of Mn and Cu on the nanocrystalization process of HITPERM Fe-Co-Nb-B alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 375-377. p. 718-721, 2004.
12. IMAFUKU, M., et al. Structural variation of Fe-Nb-B metallic glasses during crystallization process. **Scripta Mater**. v. 44, p. 2369-2372, 2001.
13. ROGL, P. Boron - Iron - Niobium. In LANDOLT BÖRNSTEIN, **Landolt Bornstein New Series**. v. 4. s.l. Springer, 2008. p. 1-10. Disponível em [www.springer.com](http://www.springer.com). Acesso em 20/12/2008.
14. BORON IN STEEL. Disponível em [www.keytometals.com](http://www.keytometals.com). Acesso em 10/10/2009.
15. MOTA M. A. Obtenção e Caracterização de Materiais Compósitos In Situ no Sistema Fe-Al-Nb. **Dissertação de Mestrado**. Departamento de Engenharia mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 1998.
16. GUANGWEI L., GINGSHENG W. The self-consistent electronic structure of the interstitial compounds Fe<sub>2</sub>B and FeB. **J. Physics of the Condensed Matter**. v. 1 p. 1799-1808, 1989.
17. BOURITHIS L.; PAPADIMITRIOU G. D. The effect of microstructure and wear conditions on the wear resistance of steel metal matrix composites fabricated with PTA alloying technique. **Wear**. v. 266 p. 1155–1164, 2009.



18. PAUL E SWARTZENDRUBER L. J. **Ferro - Niobium Bulletin of alloy phase diagrams** V. 7 N. 3, 1996.
19. FUJITA N.; OMURA K.; YAMAMOTO A. Changes of microstructures and high temperature properties during high temperature service of Niobium added ferritic stainless steels. **Materials Science and Engineering A**. v. 351, n. 1-2 , p.272-281, 2003.
20. FACT SAGE. Disponível em <[www.factsage.com](http://www.factsage.com)> Acesso em 12/10/2009.
21. XU H. et al. Phase equilibria of the Fe–Nb–Ti system at 900 °C. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 396 p. 151–155, 2005. Disponível em <[www.jallcom.com](http://www.jallcom.com)>. Acesso em 12/09/2009.
22. RAGHAVAN V. Fe-Nb-Ti (Iron-Niobium-Titanium). **Phase Diagram Evaluations**: Section II ASM International. v. 28 p. 391–392, 2007
23. CALPHAD Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Disponível em <<[www.calphad.org](http://www.calphad.org)>>. Acesso em 01/02/2008.
24. OKAMOTO H. b-Nb. **Journal of phase equilibria and diffusion**. v. 29 n. 6, 2008.
25. ASTM. **ASTM G 65-88**: Wear test method for dry sand/rubber wheel. 1988.
26. TANG, X.H. et al. Variations in microstructure of high chromium cast irons and resultant changes in resistance to wear, corrosion and corrosive wear. **Wear**. v. 267, p. 116–121, (2009).
27. ARMACOR Disponível em <[www.armacor.com](http://www.armacor.com)>. Acesso em 4 jun. 2009.

28. GAHR K. H. Z. Wear by hard particles. **Tribology International** Vol. 31, No. 10, pp. 587–596, 1998.
29. KIRCHGAßNER M. Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact. **Wear** v. 265 p. 772–779, 2008. Disponível em <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
30. KASAMA A. H. Microstructure and wear resistance of spray formed high chromium white cast iron. **Materials Science and Engineering A** v. 375–377 p. 589–594, 2004.
31. TAKTAK S. Tribological behavior of borided bearing steels at elevated temperatures. **Surface & Coatings Technology**. v. 201 p. 2230–2239, 2006.
32. BOURITHIS L.; PAPADIMITRIOU G. D. Three body abrasion wear of low carbon steel modified surfaces. **Wear**. v. 258. p. 1775–1786, 2005.
33. LI X. Y. et al. Development of boron white cast iron. **International Journal of Cast Metals Research**. v. 21 n.1–4, p. 67-70.
34. FU H. G. Z.; W. WU; J. D. XING. Investigation of quenching effect on mechanical property and abrasive wear behaviour of high boron cast steel. **Materials Science and Technology**. V. 23 N. 4, 2007.
35. KIM H.J. et al. Wear performance of metamorphic alloy coatings **Wear**. v. 232. p. 51–60, 1999.
36. KIM H.; YOON B.; .LEE C. Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process. **Wear**, v. 249. p. 846–852, 2002.
37. EYREA T.S. Effect of boronising on friction and wear of ferrous metals. **3rd International Tribology Conference**, “Tribology for the Eighties”, September, 1975, Paisley, Open paper. s.l: Elsevier. p. 22–25.

38. OZDEMIR et al. Hard iron boride ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) on 99.97wt% pure iron. **Vacuum** v. 80. p. 1391–1395, 2006. Disponível em <<[www.elsevier.com/locate/vacuum](http://www.elsevier.com/locate/vacuum)>>. Acesso em 14/07/2009.
39. BUCHELY F., Gutierrez J.C., Leon L.M, Toro A., The effect of microstructure on abrasive wear of hardfacing alloys, **Wear**, v. 259, p. 52–61, 2005.
40. SOUZA et al. Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline FeMB ( $\text{M}_x\text{Zr}$ , Nb) alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 273, p. 282–288, 2000. Disponível em <[www.elsevier.com/locate/jnoncrysol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrysol)>. Acesso em 15/12/2008.
41. LEAL **Conformação por spray da liga Fe 6 %Si, estudo do processo e da microestrutura**. 1999. Tese (Doutorado em engenharia de materiais) - Departamento de engenharia de Materiais. UFSCar, São Carlos, 1999.
42. PURQUERIO. **Rugosidade**. São Carlos, Editora da USP, 2007. Apostila Série Tribologia.
43. KUYUCAK S. Nitrogen problem in austenitic manganese steels. **American Foundrymen Society Transactions**. n. 99 v. 17. p. 375-381.
44. AFONSO, C. R. M. et AL. In situ crystallization of amorphous FeNbAlSiB alloys through synchrotron radiation. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 352, p. 3404-3409, 2006.
45. SHAAPAN Cystalization behavior  $\text{Fe}(100-x)\text{Co}_6\text{Nb}_8\text{B}_{30}$  bulk amorphous alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 375-377. p. 785-788, 2004.
46. MARTINS, F.A.S. **Soldagem de revestimentos com arame tubular**. 1995. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

47. HAWK J. A. et al. Laboratory abrasive wear tests: investigation of test methods and alloy correlation. **Wear**. v. 225–229. p.1031–1042, 1999.
48. COLAÇO R.; VILAR R. Abrasive wear of metallic matrix reinforced materials. **Wear**. v. 255. p. 643–650, 2003.
49. GUI, M.; KANG, S.B.; LEE, J.M. Influence of porosity on dry sliding wear behavior in spray deposited Al–6Cu–Mn:SiC<sub>p</sub> composite. **Materials Science and Engineering A**, v. 293, p. 146-156, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXD-4177HXB->. Acesso em 10/9/2009.

## **APÊNDICE: ROTEIRO SEGUIDO PARA OS TESTES DE DESGASTE RODA DE BORRACHA ASTM G65.**

A seguir o roteiro do procedimento baseado na norma ASTM G65 é apresentado em ordem de execução.

### 1. Concentricidade e a espessura

A concentricidade e a espessura do anel de borracha foram medidas em quatro posições eqüidistantes utilizando um paquímetro NSK™ comum para evitar vibração e monitorar a variação no diâmetro total da roda.

### 2. Limpeza

Para evitar que oxidação atrapalhasse a caracterização da superfície, as amostras foram lixadas em lixa 400#, levemente e somente na direção da usinagem, para evitar grande modificação da superfície do material. Depois foram limpas em ultrassom na tentativa de evitar que detritos alojados nos poros atrapalhassem as pesagens.

### 3. Pesagem

As amostras então foram pesadas em uma balança SARTORIOUS com precisão de 0,1 mg para todos os ensaios com o H13 (material de referência e aferição) e com os dois primeiros testes com a liga FeBNbTi.

### 4. Preparação do equipamento para o teste

O funil de areia é preenchido para que haja quantidade de areia semelhante no início de cada teste. A areia passa por uma peneira grossa usada para fubá classificada como 60 nesta escala para alimentos. Esta etapa retira impurezas (outros minerais) que estão presentes em na areia, caso sejam mais duros que a sílica estes minerais podem aumentar a taxa de desgaste quando presentes.

Foi verificado o fluxo de areia esporadicamente entre os testes com o H13 para monitoramento de variações e antes e após cada teste com o material FeBNbTi. Sempre que visualmente o fluxo não estava uniforme os testes eram descartados e a vazão mássica era novamente verificada.

5. O contador é ajustado para o número de voltas totais dos procedimentos A ou B: 6000 e 2000 respectivamente. O inversor é ajustado para uma rotação de 200,1 RPM.
6. Um tempo de espera entre os testes de no mínimo de 20 min foi usado para que a borracha resfriasse até a temperatura ambiente.
7. Após o fluxo de areia ter se estabilizado em um fluxo laminar e uniforme a amostra era lentamente posta em contato com a roda de borracha.
8. Uma vez que o teste tenha atingido o número total de voltas, o sistema (inversor e contador) automaticamente pára a roda.
9. Após nova limpeza com acetona e ultrassom a amostra era repesada na mesma balança da medida anterior.
10. Antes de um novo teste a marca de desgaste era analisada verificando-se se esta é uniforme e com o formato de um retângulo. Caso a marca tenha a forma de um trapézio é preciso que a superfície da roda seja repreparada.

#### 11. Preparação da Borracha

Para remover os sulcos formados na superfície da roda foram utilizadas lixas com 200 e 600 mesh no suporte de corpo de prova. Já para acertar a concentricidade da roda foi utilizada uma lima mursa plana no suporte. Esta tarefa se mostrou mais difícil devido à alta dureza em que se encontrava a

borracha, aproximadamente Shore A 67 +/-2 com tempo de aplicação de 5 segundos<sup>1</sup>. A borracha era medida como descrito no passo 1 e caso sua diferença de excentricidade no diâmetro fosse maior que 1,5 mm a borracha era reparada.

---

<sup>1</sup> A norma G-65-91 recomenda dureza média de Shore A 60 5s.