

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

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE AÇO,  
EMPREGANDO A LIGA AMORFIZÁVEL Fe-Cr-Nb-B**

Ana Karla Melle

São Carlos  
2012

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

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE AÇO,  
EMPREGANDO A LIGA AMORFIZÁVEL Fe-Cr-Nb-B**

Ana Karla Melle

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. Claudio Shyinti Kiminami

Co-orientador: Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2012

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

M524pc

Melle, Ana Karla.

Produção e caracterização de recobrimentos de aço, empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B / Ana Karla Melle. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

155 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Engenharia de materiais. 2. Materiais amorfos. 3. Aspersão térmica. 4. Conformação por spray. I. Título.

CDD: 620.11 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Edilene e José Luiz, com imenso carinho e admiração.

Às minhas sobrinhas, Maria Eduarda e Maria Clara, com todo amor.

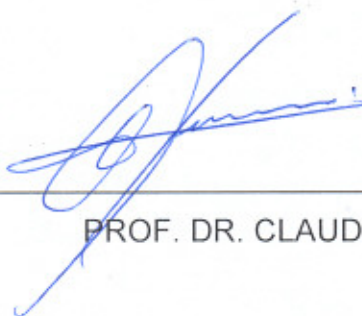
## **VITAE DA CANDIDATA**

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2010).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANA KARLA MELLE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 13 DE FEVEREIRO DE 2012.

**BANCA EXAMINADORA:**



---

PROF. DR. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI

ORIENTADOR

UFSCar/PPGCEM/DEMa



---

PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI

UFSCar/PPGCEM/DEMa



---

PROF. DR. CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUZA

UFBA/DSTM



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Claudio Shyinti Kiminami pela orientação concedida ao longo de mais de cinco anos.

Ao Prof. Conrado R. M. Afonso pela ajuda e orientação imprescindíveis para realização desse trabalho.

Aos professores Claudemiro Bolfarini, Walter José Botta Filho e Tomaz Toshimi Ishikawa pelos auxílios concedidos para finalização desse projeto.

Aos amigos Cesar Aliaga, Eric Mazzer, Bruno Medeiros, Ana Martha Branquinho e Marcio Andreato por todas as sugestões e ajudas.

Ao PPGCEM, ao DEMa e à UFSCar pela oportunidade de desenvolvimento desse projeto de mestrado, concedendo, para isso, todo o suporte necessário e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

À empresa Ogramac, pela colaboração na produção dos recobrimentos apresentados e às empresas Villares Metals e CBMM, pela doação de material.

Aos técnicos Samuel, Beto, Rover, Leomar, Manuel e Ana e ao aluno Jonadabe por todo o auxílio no desenvolvimento experimental desse trabalho.

A todos os alunos que integram os laboratórios de solidificação, de fundição, de materiais nanocristalinos e de hidrogênio pela amizade e pela ajuda.

Aos meus amigos Lucas, Eric, Issao, Fernando, Carlos e João Paulo pelo companheirismo de sempre.

À minha família pelo apoio e pelo carinho em todas as horas.





## RESUMO

Os equipamentos empregados no escoamento de petróleo são submetidos a condições de serviço bastante severas, destacando-se a presença de ácido sulfídrico, gás carbônico e areia, que contribuem para corrosão e desgaste da superfície. Para resistir a essas solicitações uma alternativa é o revestimento interno empregando materiais que apresentem propriedades elevadas de corrosão e desgaste, sendo os recobrimentos amorfos a base de ferro bastante promissores para essa aplicação. Essas ligas, além das propriedades elevadas, configuram-se como sistemas de baixo custo, que, portanto, são viáveis economicamente. Nesse contexto, essa dissertação de mestrado objetivou a produção e caracterização de recobrimentos de aços, empregando a liga amorfizável  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  (%at.) e enfatizando as propriedades de dureza e desgaste. Inicialmente, foram desenvolvidos estudos preliminares para avaliar a habilidade, da composição selecionada, em formar estrutura amorfa, mesmo quando elaborada a partir de elementos de pureza comerciais. A segunda etapa do projeto envolveu a efetiva produção de recobrimentos, através de duas diferentes rotas. A primeira delas empregou o processo de aspersão térmica pela técnica de LVOF (*low velocity oxygen-fuel*), sendo desenvolvidos processamentos com dois tipos de matérias-primas: (i) pós amorfos, produzidos por atomização e (ii) pós e depósitos produzidos pelo processo de conformação por spray e submetidos à etapa de moagem de alta energia. Já a outra rota envolveu, exclusivamente, o processo de conformação por spray, utilizando liga a base de níquel, como camada de ligação, para promover adequada adesão entre substrato e camada a ser depositada. Todos os recobrimentos produzidos foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo também realizados ensaios de desgaste e medidas de dureza, porosidade e teor de oxigênio. Os resultados obtidos indicaram a viabilidade de produção de recobrimentos amorfos pelas duas rotas analisadas e com propriedades bastante promissoras, quando comparados com materiais convencionais.



## **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF STEEL COATINGS, USING THE AMORPHOUS ALLOY Fe-Cr-Nb-B**

### **ABSTRACT**

The equipments used to oil flow are submitted in an aggressive environment with the presence of hydrogen sulphide, carbon dioxide and sand, which contribute to corrosion and wear of the surface. To resist of these requests one alternative is the inner coating using materials with high properties of corrosion and wear. Amorphous coatings iron based have good prospects for this application. These alloys, beyond high properties, are low cost system and, therefore, they are viable economically. In this context, the aim of this work is the production and the characterization of coatings, using the amorphous alloy  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  (%at), with special focus on hardness and wear properties. Initially, preliminary studies were made for the evaluation of glass forming ability for selected composition and the influence of impurities on this behavior. The second step of this work was the production of coatings through two different routes. The first was thermal spraying process LVOF (low velocity oxygen fuel), with utilization of two distinct raw materials: (i) amorphous powders produced by atomization and (ii) amorphous powders made by high energy milling. In the other route, coatings were manufactured by spray forming process using pre-layer of nickel alloys, whose aim was to allow the adhesion of particles on the substrate. All coatings produced were characterized using X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), wear and hardness tests and porosity and oxygen content measurements. The results shown the feasibility of production of amorphous coatings by the two routes analyzed, with interesting properties when compared to conventional materials.



## PUBLICAÇÕES

### Congresso Nacional:

MELLE, A. K.; AFONSO, C.R.M; BOLFARINI, C.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S.; Microestrutura e resistência ao desgaste de aço recoberto com liga amorfizável  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  (%at), produzido por HVOF. Submetido ao 67º Congresso da ABM, a ser realizado no Rio de Janeiro de 31 julho a 03 agosto 2012.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxix
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
<b>3.1 Metais amorfos e vítreos .....</b>	<b>5</b>
3.1.1 Definição.....	5
3.1.2 Propriedades de ligas amorfas e vítreas .....	7
3.1.3 Ligas vítreas a base de ferro .....	9
3.1.4 Ligas vítreas a base de ferro, elaboradas a partir de elementos comerciais ou atmosfera não controlada .....	10
<b>3.2 Conformação por spray.....</b>	<b>17</b>
3.2.1 Descrição do processo .....	17
3.2.2 Parâmetros do processo.....	19
3.2.3 Ligas vítreas obtidas por CS.....	23
<b>3.3 Moagem de alta energia .....</b>	<b>28</b>
3.3.1 Descrição do processo .....	28
3.3.2 Parâmetros de processo.....	29
3.3.3 Ligas vítreas obtidas por moagem de alta energia .....	30
<b>3.4 Aspersão térmica .....</b>	<b>32</b>
3.4.1 Descrição dos processos.....	32
3.4.2 Descrição do processo de LVOF (low velocity oxygen fuel).....	34
3.4.3 Recobrimentos vítreos a base de ferro.....	36



3.4.4	<i>Recobrimentos vítreos resistentes ao desgaste</i> .....	39
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>43</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos</b> .....	<b>44</b>
4.2.1	<i>Estudos preliminares</i> .....	45
4.2.1.1	<i>Elaboração da liga</i> .....	45
4.2.1.2	<i>Processamento de cilindro escalonado</i> .....	48
4.2.2	<i>Atomização</i> .....	48
4.2.3	<i>Moagem de alta energia</i> .....	50
4.2.4	<i>Produção de recobrimentos</i> .....	51
4.2.4.1	<i>LVOF</i> .....	51
4.2.4.2	<i>Conformação por spray</i> .....	52
4.2.5	<i>Caracterização</i> .....	55
4.2.5.1	<i>Caracterização microestrutural dos cilindros</i> .....	55
4.2.5.2	<i>Caracterização microestrutural do pó</i> .....	55
4.2.5.3	<i>Caracterização microestrutural dos depósitos</i> .....	56
4.2.5.4	<i>Caracterização dos substratos</i> .....	56
4.2.5.5	<i>Caracterização microestrutural e mecânica dos recobrimentos</i> ..	56
4.2.6	<i>Separação Granulométrica do pó overspray</i> .....	57
4.2.7	<i>Difratometria de raios-X (DRX)</i> .....	57
4.2.8	<i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i> .....	57
4.2.9	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	58
4.2.10	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	59
4.2.11	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i> .....	59
4.2.12	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i> .....	59
4.2.13	<i>Medida de porosidade</i> .....	60
4.2.14	<i>Medida de teor de oxigênio</i> .....	60
4.2.15	<i>Ensaio de dureza</i> .....	60
4.2.16	<i>Ensaio de desgaste</i> .....	61

<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>63</b>
<b>5.1</b>	<b>Estudos preliminares</b>	<b>63</b>
5.1.1	Cilindros escalonados da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$	63
5.1.1.1	Teor de oxigênio	63
5.1.1.2	Elementos puros	63
5.1.1.3	Materiais comerciais	68
5.1.1.4	Comparativo entre as rotas de elaboração da liga	70
<b>5.2</b>	<b>Atomização da liga <math>Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}</math> (%at), empregando materiais comerciais</b>	<b>71</b>
5.2.1	Análise química	71
5.2.2	A1	73
5.2.2.1	Pó overspray	73
5.2.2.2	Depósitos	79
5.2.3	A2	82
5.2.3.1	Pó overspray	82
5.2.3.2	Depósitos	87
5.2.4	A3	90
5.2.4.1	Pó overspray	90
5.2.4.2	Depósitos	95
5.2.5	A4	98
5.2.5.1	Pó overspray	98
5.2.5.2	Depósitos	103
5.2.6	Comparativo entre A1, A2, A3 e A4	106
<b>5.3</b>	<b>Moagem</b>	<b>107</b>
5.3.1	Análise química	107
5.3.2	M1	108
5.3.3	M2	111
5.3.4	M3	113
5.3.5	Comparativo entre M1, M2 e M3	114
<b>5.4</b>	<b>Substratos</b>	<b>115</b>

<b>5.5</b>	<b>Recobrimentos .....</b>	<b>117</b>
5.5.1	<i>LVOF.....</i>	117
5.5.2	<i>Conformação por spray.....</i>	126
5.5.3	<i>Porosidade.....</i>	134
5.5.4	<i>Teor de oxigênio .....</i>	136
5.5.5	<i>Ensaio de microdureza Vickers.....</i>	137
5.5.6	<i>Ensaio de desgaste.....</i>	140
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>143</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>145</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>147</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> Composição, rota de fabricação, diâmetro crítico e parâmetros térmicos de ligas amorfas, processadas empregando materiais de pureza comercial e/ou condições de baixo vácuo.....	<b>13</b>
<b>Tabela 3.2</b> Ligas amorfas obtidas por CS e reportadas pela literatura.....	<b>25</b>
<b>Tabela 3.3</b> Pós amorfos a base de Fe, obtidos por MA.....	<b>32</b>
<b>Tabela 3.4</b> Revestimentos produzidos, por aspersão térmica, para aplicações petroquímicas [1].....	<b>34</b>
<b>Tabela 4.1.</b> Dados sobre os elementos usados na preparação da liga $Fe_{66}Cr_8Nb_8B_{24}$ .....	<b>46</b>
<b>Tabela 4.2.</b> Composição química dos materiais empregados na elaboração da liga $Fe_{66}Cr_8Nb_8B_{24}$ .....	<b>46</b>
<b>Tabela 4.3</b> Composição das ligas produzidas empregando apenas elementos puros e utilizando materiais comerciais.....	<b>47</b>
<b>Tabela 4.4.</b> Soluções para decapagem dos materiais empregados na elaboração da liga $Fe_{66}Cr_8Nb_8B_{24}$ .....	<b>47</b>
<b>Tabela 4.5</b> Parâmetros empregados nos processos de atomização A1, A2, A3 e A4 da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ .....	<b>49</b>
<b>Tabela 4.6</b> Parâmetros empregados nos processos de moagem de alta energia.....	<b>51</b>
<b>Tabela 4.7</b> Parâmetros empregados nos processos de aspersão térmica por LVOF.....	<b>52</b>
<b>Tabela 4.8</b> Composição química da liga de “brasagem” Colmonoy 234.....	<b>53</b>

<b>Tabela 4.9</b> Parâmetros empregados nos processos de CS, para produção dos recobrimentos Rec3 e Rec4 da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ .....	<b>53</b>
<b>Tabela 5.1</b> Parâmetros térmicos ( $T_g$ , $T_x$ e $\Delta T_x$ ) dos cilindros escalonados da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ (%at.), elaborada empregando elementos puros, e comparação com os valores reportados na literatura.....	<b>66</b>
<b>Tabela 5.2</b> Composição química, por fluorescência de raios-X, do pó obtido durante as diferentes atomizações (A1, A2, A3 e A4) e comparação com a composição teórica do material.....	<b>72</b>
<b>Tabela 5.3</b> Composição química, considerando os elementos Fe, Cr e Nb, do pó obtido durante as diferentes atomizações (A1, A2, A3 e A4) e comparação com a composição teórica do material.....	<b>72</b>
<b>Tabela 5.4</b> Parâmetros térmicos ( $T_g$ , $T_x$ e $\Delta T_x$ ) para os pós de diferentes granulometrias, produzidos em A1.....	<b>77</b>
<b>Tabela 5.5</b> Parâmetros térmicos ( $T_g$ , $T_x$ e $\Delta T_x$ ) para os pós de diferentes granulometrias, produzidos em A2.....	<b>86</b>
<b>Tabela 5.6</b> Parâmetros térmicos ( $T_g$ , $T_x$ e $\Delta T_x$ ) para os pós de diferentes granulometrias, produzidos em A3.....	<b>94</b>
<b>Tabela 5.7</b> Parâmetros térmicos ( $T_g$ , $T_x$ e $\Delta T_x$ ) para os pós de diferentes granulometrias, produzidos em A4.....	<b>102</b>
<b>Tabela 5.8</b> Composição química, por fluorescência de raios-X, do pó obtido durante os diferentes processamentos por moagem de alta energia (M1, M2 e M3) e comparação com a composição teórica do material.....	<b>107</b>

<b>Tabela 5.9</b> Composição química, considerando os elementos Fe, Cr e Nb, do pó obtido durante os diferentes processamentos por moagem de alta energia (M1, M2 e M3) e comparação com a composição teórica do material.....	<b>108</b>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3.1. (a)</b> Variação de volume específico em função da temperatura, sendo apresentados os comportamentos de materiais cristalinos, vítreos e amorfos [2] <b>(b)</b> Variação de viscosidade em função da temperatura para materiais cristalinos e vítreos [3], em que $T_g$ (temperatura de transição vítrea), $T_x$ (temperatura de cristalização) e $T_m$ (temperatura de fusão). .....	<b>6</b>
<b>Figura 3.2 (a)</b> Representação esquemática do processo de conformação por spray [4]. <b>(b)</b> Estágios de formação de partículas, durante a etapa de atomização [5].....	<b>18</b>
<b>Figura 3.3</b> Taxa de resfriamento <i>versus</i> diâmetro de partícula [6].....	<b>20</b>
<b>Figura 3.4</b> Fração volumétrica em função do diâmetro das gotas ( $\mu\text{m}$ ) para diferentes valores de razão gás-metal G/M [4].....	<b>21</b>
<b>Figura 3.5</b> Fração sólida <i>versus</i> distância axial (distância de atomização) para diferentes diâmetros de partículas [7].....	<b>22</b>
<b>Figura 3.6</b> Representação esquemática do recobrimento obtido por aspersão térmica [8].....	<b>33</b>
<b>Figura 3.7</b> Fluxograma dos diferentes processos de aspersão térmica, classificados quanto ao tipo de fonte de energia empregada.....	<b>33</b>
<b>Figura 3.8</b> Representação esquemática do processo de aspersão térmica por LVOF [9].....	<b>35</b>
<b>Figura 4.1</b> Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas.....	<b>44</b>



<b>Figura 4.2</b> Partículas da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ aderidas à câmara de atomização, formando um depósito.....	<b>50</b>
<b>Figura 4.3 (a)</b> Equipamento de conformação por spray, empregado para produção dos recobrimentos <b>(b)</b> Substratos utilizado, destacando-se a superfície com irregularidades advindas de usinagem.....	<b>54</b>
<b>Figura 4.4</b> Evolução da temperatura, para uma gota de 60 $\mu$ m, considerando diferentes temperaturas de vazamento [7].....	<b>55</b>
<b>Figura 5.1</b> Difratoograma de raios-X do cilindro escalonado da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ , elaborada empregando elementos puros.....	<b>64</b>
<b>Figura 5.2</b> Termogramas dos cilindros com diâmetros de 1 e 2 mm, elaborados empregando elementos de elevada pureza.....	<b>66</b>
<b>Figura 5.3</b> Cilindro da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ , elaborada empregando elementos puros com diâmetro de <b>(a)</b> 1 mm <b>(b)</b> 2 mm <b>(c)</b> 3 mm <b>(d)</b> 4 mm, sendo FeNbB a fase primária mais clara. Quanto à matriz destacam-se a fase mais clara Fe- $\alpha$ e a mais escura Fe <sub>2</sub> B.....	<b>67</b>
<b>Figura 5.4</b> Difratoograma de raios-X do cilindro escalonado da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ , elaborada empregando materiais comerciais.....	<b>68</b>
<b>Figura 5.5</b> Termogramas do cilindro escalonado da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ , elaborada empregando materiais comerciais.....	<b>69</b>
<b>Figura 5.6</b> Cilindro da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ , elaborada empregando materiais comerciais com diâmetro de <b>(a)</b> 1 mm <b>(b)</b> 2 mm <b>(c)</b> 3 mm <b>(d)</b> 4 mm, sendo FeNbB a fase primária mais clara. Quanto à matriz destacam-se a fase mais clara Fe- $\alpha$ e a mais escura Fe <sub>2</sub> B.....	<b>70</b>

<b>Figura 5.7</b> Curva de % de massa e % de massa acumulada em função da distribuição granulométrica do pó atomizado, durante A1.....	<b>73</b>
<b>Figura 5.8</b> Difrátogramas de raios-X do pó <i>overspray</i> produzido em A1 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 $\mu\text{m}$ , mostrando o “halo” da fase amorfa e os picos das fases Fe- $\alpha$ e FeNbB.....	<b>74</b>
<b>Figura 5.9</b> Termogramas do pó <i>overspray</i> produzido em A1 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 $\mu\text{m}$ .....	<b>75</b>
<b>Figura 5.10</b> Porcentagem de fase amorfa para cada faixa granulométrica de A1. A normalização foi feita considerando a maior energia de cristalização obtida para os pós <i>overspray</i> produzidos (pó <32 $\mu\text{m}$ , resultante de A3).....	<b>76</b>
<b>Figura 5.11</b> Micrografias de MEV mostrando a morfologia superficial do pó <i>overspray</i> , produzido em A1, nas faixas granulométricas <b>(a)</b> <32 <b>(b)</b> 32-45 <b>(c)</b> 45-106 <b>(d)</b> 106-180 <b>(e)</b> 180-250 e <b>(f)</b> 250-500 $\mu\text{m}$ .....	<b>78</b>
<b>Figura 5.12</b> Difrátogramas de raios-X de depósitos da liga Fe <sub>60</sub> Cr <sub>8</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>24</sub> , com 1,4 e 0,6 mm, obtidos durante A1.....	<b>80</b>
<b>Figura 5.13</b> Termogramas de depósitos da liga Fe <sub>60</sub> Cr <sub>8</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>24</sub> , com 1,4 e 0,6 mm, obtidos durante A1.....	<b>81</b>
<b>Figura 5.14</b> Micrografias de MEV, em sinal de BSE, mostrando os depósitos produzidos em A1, com espessuras de <b>(a)</b> 0,5 <b>(b)</b> 1,4 mm, sendo FeNbB a fase mais clara e Fe- $\alpha$ a matriz mais escura.....	<b>82</b>
<b>Figura 5.15</b> Curva de % de massa e % de massa acumulada em função da distribuição granulométrica do pó atomizado, durante A2.....	<b>83</b>
<b>Figura 5.16</b> Difrátogramas de raios-X do pó <i>overspray</i> produzido em A2 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 $\mu\text{m}$ , mostrando o	<b>84</b>

“halo” típico da fase amorfa.....	
<b>Figura 5.17</b> Termogramas do pó <i>overspray</i> produzido em A2 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 $\mu\text{m}$ .....	<b>85</b>
<b>Figura 5.18</b> Porcentagem de fase amorfa para cada faixa granulométrica de A2. A normalização foi feita considerando a maior energia de cristalização obtida para os pós <i>overspray</i> produzidos (pó <32 $\mu\text{m}$ , resultante de A3).....	<b>85</b>
<b>Figura 5.19</b> Micrografias de MEV mostrando a morfologia superficial do pó <i>overspray</i> produzido em A2 nas faixas granulométricas de <b>(a)</b> <32 <b>(b)</b> 32-45 <b>(c)</b> 45-106 <b>(d)</b> 106-180 <b>(e)</b> 180-250 e <b>(f)</b> 250-500 $\mu\text{m}$ .....	<b>87</b>
<b>Figura 5.20</b> Difrátogramas de raios-X de depósitos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , com 1,2 e 0,8 mm, obtidos durante A2.....	<b>88</b>
<b>Figura 5.21</b> Termogramas de depósitos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , com 1,2 e 0,8 mm, obtidos durante A2.....	<b>89</b>
<b>Figura 5.22</b> Micrografias de MEV mostrando os depósitos produzidos em A2, com espessuras de <b>(a)</b> 0,8 <b>(b)</b> 1,2 mm, sendo FeNbB a fase mais clara.....	<b>90</b>
<b>Figura 5.23</b> Curva de % de massa e % de massa acumulada em função da distribuição granulométrica do pó atomizado, durante A3.....	<b>91</b>
<b>Figura 5.24</b> Difrátogramas de raios-X do pó <i>overspray</i> produzido em A3 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 $\mu\text{m}$ , mostrando o “halo” típico da fase amorfa e picos das fases Fe- $\alpha$ e Nb.....	<b>92</b>
<b>Figura 5.25</b> Termogramas do pó <i>overspray</i> produzido em A3 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 $\mu\text{m}$ .....	<b>93</b>

<b>Figura 5.26</b> Porcentagem de fase amorfa para cada faixa granulométrica de A3. A normalização foi feita considerando a maior energia de cristalização obtida para os pós <i>overspray</i> produzidos (pó <32 $\mu\text{m}$ , resultante de A3).....	<b>93</b>
<b>Figura 5.27</b> Micrografias de MEV mostrando a morfologia superficial do pó <i>overspray</i> produzido em A3 nas faixas granulométricas de (a) <32 (b) 32-45 (c) 45-106 (d) 106-180 (e) 180-250 e (f) 250-500 $\mu\text{m}$ .....	<b>95</b>
<b>Figura 5.28</b> Difrátogramas de raios-X de depósitos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , com 1,2 e 0,5 mm, obtidos durante A3.....	<b>96</b>
<b>Figura 5.29</b> Termogramas de depósitos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , com 1,2 e 0,5 mm, obtidos durante A3.....	<b>97</b>
<b>Figura 5.30</b> Micrografias de MEV, em sinal de BSE, mostrando os depósitos produzidos em A3, com espessuras de (a) 0,5 (b) 1,2 mm, sendo FeNbB a fase mais clara e Fe- $\alpha$ a matriz mais escura.....	<b>98</b>
<b>Figura 5.31</b> Curva de % de massa e % de massa acumulada em função da distribuição granulométrica do pó atomizado, durante A4.....	<b>99</b>
<b>Figura 5.32</b> Difrátogramas de raios-X do pó <i>overspray</i> produzido em A4 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 $\mu\text{m}$ , mostrando o “halo” típico da fase amorfa e picos das fases Fe- $\alpha$ , Fe <sub>2</sub> B e FeNbB.....	<b>100</b>
<b>Figura 5.33</b> Termogramas do pó <i>overspray</i> produzido em A4 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 $\mu\text{m}$ .....	<b>101</b>
<b>Figura 5.34</b> Porcentagem de fase amorfa para cada faixa granulométrica de A4. A normalização foi feita considerando a maior energia de cristalização obtida para os pós <i>overspray</i> produzidos (pó <32 $\mu\text{m}$ , resultante de A3).....	<b>101</b>

<b>Figura 5.35</b> Micrografias de MEV mostrando a morfologia superficial do pó <i>overspray</i> produzido em A4 nas faixas granulométricas de <b>(a)</b> <32 <b>(b)</b> 32-45 <b>(c)</b> 45-106 <b>(d)</b> 106-180 <b>(e)</b> 180-250 e <b>(f)</b> 250-500 $\mu\text{m}$ .....	<b>103</b>
<b>Figura 5.36</b> Difratomogramas de raios-X de depósitos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , com 1,8 e 0,8 mm, obtidos durante A4.....	<b>104</b>
<b>Figura 5.37</b> Termogramas de depósitos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , com 1,8 e 0,8 mm, obtidos durante A4.....	<b>105</b>
<b>Figura 5.38</b> Micrografias de MEV mostrando os depósitos produzidos em A4, com espessuras de <b>(a)</b> 0,8 <b>(b)</b> 1,8 mm, sendo $\text{Fe}_2\text{B}$ a fase mais escura e $\text{Fe}-\alpha$ a fase mais escura.....	<b>106</b>
<b>Figura 5.39 (a)</b> Difratomogramas de raios-X <b>(b)</b> Termogramas para os pós, obtidos por moagem de alta energia (M1), com diferentes tempos de moagem.....	<b>109</b>
<b>Figura 5.40</b> Difratomogramas de raios-X para os pós, após cristalização em DSC, com diferentes tempos de moagem.....	<b>110</b>
<b>Figura 5.41</b> Micrografias dos pós obtidos por moagem de alta energia, empregando como tempo de moagem <b>(a)</b> 4h <b>(b)</b> 6h <b>(c)</b> 6h <b>(d)</b> final.....	<b>111</b>
<b>Figura 5.42 (a)</b> Difratomogramas de raio-X <b>(b)</b> Termogramas para os pós, obtidos por moagem de alta energia (M2), com diferentes tempos de moagem.....	<b>112</b>
<b>Figura 5.43</b> Micrografias dos pós obtidos por moagem de alta energia, empregando como tempo de moagem <b>(a)</b> 4 h <b>(b)</b> final.....	<b>112</b>
<b>Figura 5.44 (a)</b> Difratomogramas de raio-X <b>(b)</b> Termogramas para os pós, obtidos por moagem de alta energia (M3), com diferentes tempos de	<b>113</b>

moagem.....	
<b>Figura 5.45.</b> Micrografias dos pós obtidos por moagem de alta energia, empregando como tempo de moagem <b>(a)</b> 4 h <b>(b)</b> final.....	<b>114</b>
<b>Figura 5.46</b> Micrografia, através de AFM, do substrato empregado na produção dos recobrimentos por LVOF.....	<b>116</b>
<b>Figura 5.47</b> Micrografia, através de AFM, do substrato empregado na produção dos recobrimentos por CS.....	<b>116</b>
<b>Figura 5.48</b> Recobrimentos obtidos através de aspersão térmica por LVOF, empregando pó atomizado e pó advindo de moagem de alta energia.....	<b>117</b>
<b>Figura 5.49</b> Difractogramas de raios-X dos recobrimentos obtidos através de aspersão térmica por LVOF, empregando pó produzido por atomização (Rec1-Pó CS) e pó advindo de moagem de alta energia (Rec2-Pó MAE).....	<b>119</b>
<b>Figura 5.50</b> Termogramas dos recobrimentos obtidos através de aspersão térmica por LVOF, empregando pó produzido por atomização (Rec1-Pó CS) e pó advindo de moagem de alta energia (Rec2-Pó MAE).....	<b>120</b>
<b>Figura 5.51</b> Micrografias, através de MEV, destacando a morfologia superficial, dos recobrimentos obtidos por LVOF, empregando pó produzido por <b>(a)</b> atomização <b>(b)</b> moagem de alta energia.....	<b>121</b>
<b>Figura 5.52</b> Micrografias, através de MEV, do recobrimento obtido por LVOF, empregando pó produzido por atomização, destacando <b>(a)</b> visão geral <b>(b)</b> recobrimento, em que a matriz, sem contraste químico, corresponde à fase amorfa, a fase primária mais clara refere-se à fase FeNbB e a fase mais escura à Fe- $\alpha$ <b>(c)</b> interface recobrimento-substrato	<b>122</b>

- (d)** interface recobrimento-substrato..... 124
- Figura 5.53** Micrografias, através de MEV, do recobrimento obtido por LVOF, empregando pó produzido por moagem de alta energia, destacando **(a)** visão geral **(b)** recobrimento, sendo a fase mais clara Fe- $\alpha$  e a mais escura correspondente ao óxido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> **(c)** interface recobrimento-substrato **(d)** interface recobrimento-substrato..... 124
- Figura 5.54** Micrografias de MEV em BSE, do recobrimento obtido por LVOF, empregando pó produzido por moagem de alta energia, **(a)** microestrutura geral **(b)** detalhamento de uma região composta por nanopartículas em matriz amorfa..... 125
- Figura 5.55** Micrografias de MET em sinal de campo claro (BF) do recobrimento obtido por LVOF, empregando pó produzido por moagem de alta energia, **(a)** microestrutura geral mostrando nanopartículas (NP) e **(b)** em detalhe NPs dispersas em uma matriz amorfa **(c)** difração de área selecionada mostrando anéis da região nanocristalina e **(d)** da matriz amorfa..... 126
- Figura 5.56** Recobrimentos obtidos através de conformação por spray, empregando substrato **(a)** jateado **(b)** jateado e com liga de “brasagem”**(c)** destaque para as interfaces entre substrato, liga de “brasagem” e recobrimento..... 127
- Figura 5.57** Difrátogramas de raios-X dos recobrimentos obtidos através de conformação por spray, empregando substrato apenas jateado (Rec3-Jateamento) e jateado e com liga de “brasagem” (Rec4-jateamento+ liga de “brasagem”). Para este são analisadas duas espessuras (0,8 e 5,0 mm)..... 129

- Figura 5.58** Termogramas dos recobrimentos obtidos através de conformação por spray, empregando substrato apenas jateado (Rec3-Jateamento) e jateado e com liga de “brasagem” (Rec4-jateamento+ liga de “brasagem”). Para este são analisadas duas espessuras (0,8 e 5,0 mm)..... **130**
- Figura 5.59** Micrografias dos depósitos obtidos por CS, empregando substrato apenas jateado nas regiões **(a)** em contato com o substrato **(b)** intermediária **(c)** em contato com a superfície, sendo FeNbB a fase primária mais clara. Quanto à matriz destacam-se a fase mais clara Fe- $\alpha$  e a mais escura Fe<sub>2</sub>B..... **131**
- Figura 5.60** Micrografias, através de MEV, dos recobrimentos obtidos por CS, empregando liga de brasagem a base de níquel, destacando **(a)** visão geral **(b)** interface recobrimento-liga de brasagem **(c)** liga de brasagem **(d)** interface liga de brasagem-recobrimento **(e)** interface liga de brasagem-recobrimento e **(f) (g) (h)** evolução microestrutural do recobrimento, sendo FeNbB a fase primária clara. Quanto à matriz, destacam-se a fase clara Fe- $\alpha$  e a mais escura Fe<sub>2</sub>B..... **133**
- Figura 5.61** Porosidade (%) para os recobrimentos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, produzidos por CS e LVOF..... **136**
- Figura 5.62** Teor de oxigênio (%) para os recobrimentos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, produzidos por CS e LVOF e para o pó submetido à etapa de MAE..... **137**
- Figura 5.63** Microdureza Vickers (HV<sub>0,3</sub>) ao longo da espessura do Rec3, da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, produzido por CS..... **138**
- Figura 5.64** Microdureza Vickers (HV<sub>0,3</sub>) para os recobrimentos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, produzidos por CS e LVOF . Comparativamente, são apresentados valores de HV<sub>0,3</sub> para cromo duro e para recobrimentos da **140**



liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%wt), fabricados por HVOF.....

**Figura 5.65** Perda volumétrica ( $\text{mm}^3$ ) para os recobrimentos da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , produzidos por CS e LVOF. Comparativamente, são apresentados os resultados referentes aos recobrimentos da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%wt), fabricados por HVOF..... **142**

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Atomização
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (microscopia de força atômica)
APS	<i>Air plasma spraying</i>
ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
B/P	Razão entre as massas de bolas e de material
BF	<i>Bright Field</i> (Campo claro)
BSE	<i>Backscattered electrons</i> (elétrons retro-espalhados)
CS	Conformação por spray
d	Diâmetro do bocal de atomização, diâmetro do substrato
d <sub>50</sub>	Diâmetro médio mássico
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difratometria (ou Difração) de Raios X
	DSC <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
e	Espessura
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometria por Dispersão de Energia)
FRX	Fluorescência de raios-X
G <sub>C</sub>	Energia Livre de Gibbs do Estado Sólido Cristalino de Equilíbrio
G <sub>L</sub>	Energia Livre de Gibbs do Estado Líquido
G/M	Razão entre as taxas de fluxo mássico do gás e do metal
HVOF	<i>High velocity oxygen fuel</i>
LVOF	<i>Low velocity oxygen fuel</i>
M	Moagem
MA	<i>Mechanical alloying</i>
MAE	Moagem de alta energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MM	<i>Mechanical milling</i>
NP	Nanopartícula

SE	<i>Secondary electrons</i> (elétrons secundários)
TFA	Tendência de formação de estrutura amorfa
$T_l$	Temperatura <i>liquidus</i>
$T_g$	Temperatura de Transição Vítreá
$T_g/T_l$	Temperatura de transição vítreá reduzida
$T_x$	Temperatura de Cristalização
$\Delta G$	Energia Livre de Cristalização
$\Delta H$	Varição de Entalpia no Processo de Solidificação/Fusão
$\Delta S$	Varição de Entropia do Processo de Solidificação/Fusão
$\Delta T_x$	Intervalo de Estabilidade do Estado Líquido Super-Resfriado
$\sigma$	Tensão Interfacial Cristal/Líquido
% at.	Porcentagem atômica
% wt.	Porcentagem em massa

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As tubulações de aço empregadas no escoamento de petróleo são submetidas a condições de serviço bastante severas, destacando-se a presença de íons cloreto, ácido sulfídrico, gás carbônico e areia, além de altas temperaturas e pressões, que contribuem para corrosão e desgaste da superfície. Esses processos degradativos ocasionam perdas de espessura das tubulações, comprometendo a integridade estrutural da linha e gerando problemas de segurança e de custos. Estima-se, por exemplo, que, apenas nos Estados Unidos, os gastos diretos com corrosão no setor petroquímico somem, anualmente, mais de US\$ 12 bilhões [10].

Para resistir a essas solicitações uma alternativa é o revestimento interno das tubulações, reduzindo, assim, o atrito e conferindo, ao sistema, maiores resistências à corrosão e ao desgaste. Entre os revestimentos empregados, com essa função, destacam-se as tintas, esmaltes vítreos, películas protetoras e os revestimentos metálicos. Nesta categoria, o recobrimento fabricado utilizando ligas amorfizáveis a base de ferro é bastante promissor. Essas ligas, além das propriedades elevadas de corrosão e desgaste, configuram-se como sistemas que podem ser de baixo custo, viabilizando a sua aplicação tecnológica. Outra vantagem é, quando comparado com recobrimentos poliméricos, a possibilidade de utilização em maiores temperaturas, sendo a temperatura de cristalização o parâmetro limitante. Especificamente, pode ser citada a composição amorfizável  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  (%at), cuja fabricação é possível através do emprego de aço inoxidável 430, atribuindo facilidades de processo, tanto em escala laboratorial quanto industrial.

Além das tubulações, devem ser destacadas como outras aplicações potenciais dos recobrimentos amorfos os revestimentos externos em válvulas e bombas, do setor petroquímico.

Referente à rota de fabricação, os processos, para promover a formação de estrutura amorfa, devem envolver taxas de resfriamento do metal fundido da ordem de  $10^2$  a  $10^6$  K/s. Dentre essas técnicas, podem ser mencionados os processos de conformação por spray e de aspensão térmica.

O primeiro apresenta como vantagem adicional o fato de o recobrimento poder ser produzido sem etapas intermediárias de fabricação de pó, além desse processo já ter sido extensivamente utilizado pelo grupo de pesquisa DEMa/UFSCar. Já a aspersão pela técnica de LVOF (*low velocity oxygen-fuel*) apresenta vantagens econômicas, como baixo custo de equipamento e de processo, podendo, também, para processamentos envolvendo parâmetros otimizados, serem obtidas propriedades, como porosidade e resistência adesiva, aprimoradas.

Portanto, a produção de recobrimentos com ligas formadoras de estrutura amorfa mostra-se como uma interessante alternativa para a indústria petroquímica, sendo relevantes os esforços destinados ao seu desenvolvimento.

## 2. OBJETIVOS

A presente dissertação de mestrado objetivou a avaliação de viabilidade de produção de recobrimentos de aço, empregando a liga amorfizável  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  (%at.). A meta foi, adotando duas diferentes rotas, sendo elas a produção de recobrimentos (i) através da técnica de aspersão térmica por LVOF (*low velocity oxygen-fuel*) e (ii) diretamente pelo processo de conformação por spray, a obtenção de propriedades de dureza e desgaste superiores aos métodos de proteção, tradicionalmente, utilizados em aplicações petroquímicas.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Metais amorfos e vítreos

##### 3.1.1 Definição

Um vidro corresponde a um sólido cuja configuração atômica do líquido é mantida, ou seja, são sólidos carentes de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de grandes distâncias atômicas, não apresentando, portanto, ordenamento de longo alcance [3,11].

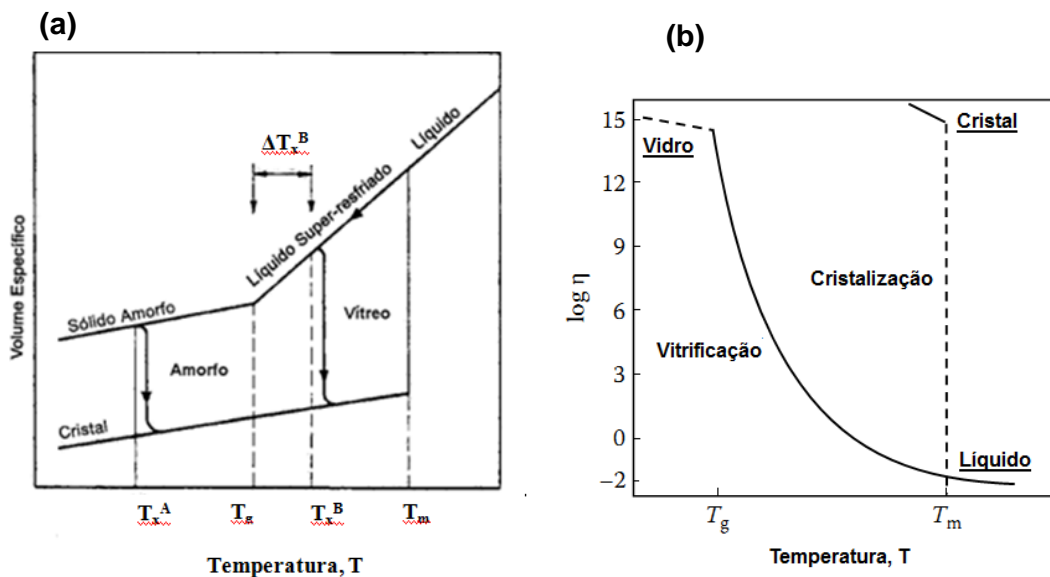
A ocorrência desse tipo de estrutura em materiais metálicos foi, inicialmente, reportada, em 1960, por Duwez *et al* [12], que, empregando elevadas taxas de resfriamento, tipicamente  $10^6$ K/s, suprimiram os processos de nucleação e crescimento de cristais na liga  $Au_{75}Si_{25}$  (% at) [12]. Esse resultado abriu inúmeras perspectivas científicas e de engenharia para a classe dos metais vítreos e amorfos. Isso porque as características microestruturais, como ausência de periodicidade translacional e homogeneidade composicional, conferem a esses materiais propriedades bastante peculiares, como, para certas composições, elevadas resistências mecânica, ao desgaste e à corrosão [13-16].

A obtenção de metais com estrutura amorfa pode ser ilustrada por meio de uma curva de volume específico em função da temperatura, como apresentado na **Figura 3.1(a)**. Analisando-a, verifica-se que a solidificação em equilíbrio, isto é, que conduz à formação de fases cristalinas, apresenta apenas transformação de fase na temperatura de fusão, ocorrendo uma abrupta queda de volume específico. Através da **Figura 3.1(b)**, que expressa a variação da viscosidade com a temperatura, constata-se que essa transformação é acompanhada, também, por acentuado aumento de viscosidade [3].

Quando a solidificação se processa em condições de não-equilíbrio, por meio da imposição de elevadas taxas de resfriamento, a nucleação e o crescimento de fases cristalinas são restringidos. Assim, com a diminuição da



temperatura, o líquido pode ser super-resfriado, até que ocorra uma transformação termodinâmica de segunda ordem, caracterizada pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [3]. Quanto à viscosidade, verifica-se que esta aumenta gradativamente com a diminuição da temperatura, sendo que em  $T_g$  são assumidos valores típicos ao estado sólido ( $10^{12}$  Poise) [3,17]. A partir desse ponto não há transformações adicionais, devido à reduzida mobilidade atômica.



**Figura 3.1.** (a) Variação de volume específico em função da temperatura, sendo apresentados os comportamentos de materiais cristalinos, vítreos e amorfos [2] (b) Variação de viscosidade em função da temperatura para materiais cristalinos e vítreos [3], em que  $T_g$  (temperatura de transição vítrea),  $T_x$  (temperatura de cristalização) e  $T_m$  (temperatura de fusão).

Portanto, os metais ausentes de estrutura cristalina, vítreos e amorfos, exibem, em  $T_g$ , a transformação da fase líquida em fase vítrea. No aquecimento, há, na temperatura de cristalização ( $T_x$ ), a transformação da fase vítrea em cristalina, como expresso na **Figura 3.1 (a)**.

Esse comportamento frente à cristalização configura-se como uma das formas de diferenciação entre metais amorfos e vítreos. Para os primeiros a cristalização se inicia antes mesmo de se atingir  $T_g$ . Já para os metais vítreos a formação de fases cristalinas só ocorre em temperaturas superiores a  $T_g$ , sendo, portanto, identificado um intervalo em que o material pode ser processado, devido à reduzida viscosidade, mantendo a estrutura amorfa. Essa região é denominada intervalo de líquido super-resfriado  $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ .

Em outros trabalhos a classificação de metais amorfos e vítreos é feita, considerando-se a rota de obtenção. Assim, metais vítreos são aqueles em que a estrutura sem ordenamento de longo alcance é obtida a partir do estado líquido. Já metais amorfos são aqueles obtidos por outras rotas, não ocorrendo envolvimento de fase líquida [3].

A tendência de formação de estrutura amorfa (TFA) é expressa pela taxa crítica de resfriamento necessária para que a cristalização seja suprimida. A literatura tem reportado uma relação direta entre a TFA de uma liga com certas características térmicas de cristalização desta liga com estrutura amorfa. Nesse sentido destacam-se a temperatura de transição vítrea reduzida,  $T_{rg}(=\frac{T_g}{T_l})$  [17], o intervalo de líquido super-resfriado,  $\Delta T_x(=T_x - T_g)$  [18] e  $\gamma (= \frac{T_x}{(T_g + T_l)})$  [19].

### 3.1.2 Propriedades de ligas amorfas e vítreas

As características peculiares dos metais amorfos conduzem a propriedades bastante interessantes, destacando-se as mecânicas, magnéticas e químicas [20].

Referente ao comportamento mecânico, metais amorfos exibem elevada resistência mecânica, podendo alcançar, para alguns sistemas metal-metalóide, um limite de escoamento de 3 GPa. Entretanto, esses materiais apresentam limitada deformação plástica em tração, ou seja, são metais, inerentemente, frágeis, cuja fratura se processa de maneira catastrófica [3]. Essa diferença em relação aos metais cristalinos se deve basicamente aos

diferentes mecanismos de deformação e fratura atuantes [20]. Em metais com estrutura cristalina o comportamento mecânico é determinado pela densidade de discordâncias e pela capacidade de movimentação destas. Já em metais amorfos, ausentes de discordâncias, ocorre deformação não homogênea, isto é, a deformação é concentrada em poucas bandas de cisalhamento, que se formam em planos de máxima tensão de cisalhamento resolvida [3,13].

Metais amorfos são também caracterizados por reduzido módulo elástico e elevada deformação elástica, quando comparados aos metais e ligas cristalinas convencionais [13].

Considerando essas propriedades, podem ser mencionadas aplicações desses materiais como engrenagens de precisão, molas para válvulas automotivas, diafragmas para sensores de pressão e bolas para o processo de *shot peening* [3].

Quanto às propriedades magnéticas, destacam-se os sistemas amorfos a base de ferro, que apresentam excelentes propriedades de magneto mole, como elevadas magnetização de saturação e resistividade elétrica e reduzida coercividade. Essas características conduzem a aplicações, por exemplo, em núcleos de transformadores e amplificadores magnéticos [3,4]. Podem ser mencionadas, também, ligas do sistema Nd-Fe-Al, que devido às acentuadas propriedades de magnetos duros, são utilizadas como ímãs permanentes [3].

No tocante às propriedades químicas, considerando-se materiais com composições similares, aqueles que apresentam estrutura vítrea possuem maior resistência à corrosão. Essa propriedade superior decorre da homogeneidade composicional dos metais amorfos, da ausência de defeitos cristalinos, como contornos de grão e discordâncias, que podem atuar como células galvânicas e da necessidade de menor teor de elementos passivantes, como o cromo, para a formação de um filme passivo uniforme [3]. Deve ser ressaltado, também, que, comparando ligas cristalinas e amorfas com teores de cromo similares, o filme passivo, formado pela liga com estrutura amorfa, apresenta maior concentração de cátions de cromo, conferindo uma maior capacidade protetiva [21]. Essa característica se deve à maior reatividade da

estrutura amorfa. Assim, na presença de elementos altamente passivantes, como o cromo, o filme passivo se forma mais rapidamente e retém uma maior quantidade desses elementos [21]. Em aplicações químicas destaca-se a utilização de metais amorfos como separador de células a combustível [3].

Portanto, metais com estrutura amorfa apresentam propriedades bastante peculiares que justificam os desenvolvimentos relacionados com a sua formação.

### 3.1.3 Ligas vítreas a base de ferro

O desenvolvimento de ligas a base de ferro com elevada TFA mostra-se de extrema relevância, devido à associação das interessantes propriedades decorrentes da estrutura amorfa com a possibilidade de elaboração envolvendo um elemento de menor custo e com maior disponibilidade, que é o ferro [22] [23].

O primeiro *bulk* amorfo empregando liga a base de ferro foi reportado por Inoue *et al* [24], que, para o sistema Fe–Al–Ga–P–C–B, obtiveram um cilindro, por fundição em molde de cobre, com 1 mm de estrutura totalmente amorfa. A partir de então diversos outros desenvolvimentos foram realizados, destacando-se as ligas com propriedades elevadas de magneto mole. Nesse trabalho, entretanto, serão salientadas ligas vítreas a base de ferro cujas propriedades mecânicas são descritas.

Em 2004, Inoue *et al* [25] investigaram o sistema  $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$  ( $x=0-0.5$ ), avaliando os efeitos, referentes à TFA e às propriedades mecânicas, da substituição de ferro por cobalto. Análises térmicas indicaram que o aumento do teor de cobalto promoveu diminuições de  $T_g$  e de  $T_x$ , mantendo, entretanto,  $\Delta T_x$  próximo a 50 K. Outra influência constatada foi a redução de  $T_i$ , com, conseqüente, elevação de  $T_{rg}$ . Dessa forma, os sistemas contendo maior teor de cobalto apresentaram mais acentuada TFA, como comprovado pela obtenção de um cilindro com 5 mm de estrutura inteiramente amorfa, para a liga com  $x=0,5$ . Comparativamente, para

$x=0$  o diâmetro amorfo crítico foi de 1,5 mm. No tocante ao comportamento mecânico, para a composição de maior TFA, são reportadas, como propriedades, dureza de 1220 HV, limite de escoamento de 4017 MPa e resistência à fratura de 4210 MPa.

Shen *et al* [23] descreveram a produção de ligas do sistema  $Fe_{48-x}Co_xCr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$  ( $x=0,3,5,7,9$ ), relatando para  $x=7$  a obtenção de uma espessura amorfa crítica de 16 mm. Para essa mesma composição, foi mensurada uma resistência à fratura de 3500 MPa e dureza de 1253 HV.

Já para o sistema Fe-Cr-Co-Mo-Mn-C-B-Y, Lu *et al* [22] reportaram a possibilidade de fabricação de cilindros com até 12 mm de estrutura totalmente amorfa, mostrando, também, propriedades mecânicas bastante elevadas, como dureza de 1224 HV e resistência em compressão de, aproximadamente, 3000 MPa.

Pang *et al* [26] descreveram a produção de ligas do sistema  $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}(C, B, P)_{25}$ , sendo obtidas, por fundição em molde de cobre, espessuras amorfas críticas de 1,0-2,7 mm.

Portanto, a literatura apresenta inúmeros trabalhos em que a produção de ligas amorfas a base de ferro foi bem sucedida, atingindo até dimensão de centímetros, e resultando em propriedades mecânicas bastante superiores a de materiais cristalinos convencionais.

#### **3.1.4 Ligas vítreas a base de ferro, elaboradas a partir de elementos comerciais ou atmosfera não controlada**

A produção de metais com estrutura amorfa é, tradicionalmente, reportada através de condições de processamento que conduzem à minimização do caráter heterogêneo da nucleação, ou seja, são utilizados elementos de elevada pureza, e, portanto, de alto custo, além do emprego de alto vácuo [27]. Entretanto, as condições reais de fabricação são muito diferentes destas, sendo necessária a realização de uma análise de viabilidade

de fabricação de metais amorfos, mesmo em condições de processamento menos rigorosas que as conseguidas em laboratório.

Nos últimos anos são encontrados trabalhos em que ligas vítreas são produzidas, por meio de materiais de pureza comercial, mantendo a atmosfera inerte, durante o processamento. Um deles é o reportado por Inoue *et al* [28], no qual a produção de liga vítrea do sistema Fe-C-Si, com pequenas adições de boro, é feita através do emprego de ferro fundido comercial (FC20 Fe<sub>81.1</sub>C<sub>13.8</sub>Si<sub>5.1</sub>). Para um teor de boro de 0,4% foi possível, além de fitas, a obtenção de um cilindro com 0,5 mm de diâmetro, com estrutura totalmente amorfa. Nessa condição foram verificadas elevadas resistência à fratura (3480 MPa) e ductilidade. Essas propriedades foram ainda maiores para amostras parcialmente cristalinas, quando foi atingida uma resistência de 3900 MPa, sem deterioração da ductilidade.

O mesmo procedimento foi adotado por Jung *et al* [29], em que ligas do sistema Fe<sub>75.5-x</sub>C<sub>7.0</sub>Si<sub>3.3</sub>B<sub>5.5</sub>P<sub>8.7</sub>Nb<sub>x</sub>(x ¼ 0e4 at%) foram produzidas empregando ferro fundido, ferro-ligas industriais e elementos com purezas comerciais. Como resultado, foi obtido, para a composição com 2% de Nb, um cilindro, produzido por fundição por sucção, com 3 mm de estrutura integralmente amorfa. Já para a liga [(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.75</sub>B<sub>0.20</sub>Si<sub>0.05</sub>]<sub>95.7</sub>Nb<sub>4.3</sub> é reportada a obtenção de amostras com até 4 mm de estrutura amorfa, através de fundição em molde de cobre [30].

Li *et al* [31] descreveram a produção de ligas vítreas do sistema Fe-C-Si-B-P-(Cr-Al-Co) empregando ferro gusa, além de elementos puros, para ajuste composicional. Especificamente, para a composição Fe<sub>68.2</sub>C<sub>7.0</sub>Si<sub>3.3</sub>B<sub>5.5</sub>P<sub>8.7</sub>Cr<sub>2.3</sub>Al<sub>2.0</sub>Co<sub>3.0</sub>, foi atingido um diâmetro máximo de 4 mm, através da rota de fundição por sucção, em molde de cobre.

Cheney e Vecchio [16] avaliaram a produção de ligas do sistema Fe-Cr-Nb-B empregando, para o ajuste composicional, aço inoxidável 430. A TFA das diferentes composições analisadas foi avaliada pelos modelos de instabilidade topológica, eutético profundo, além dos parâmetros  $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ , e  $\gamma$ .

Vale destacar a composição  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  (%at), que apresentou, por exemplo,  $\Delta T_x = 55\text{K}$  e espessura amorfa crítica calculada de 3,4 mm.

Em outros trabalhos é possível, além do efeito das impurezas, analisar a influência do oxigênio na amorfização. A liga  $\text{Fe}_{43.7}\text{Co}_{7.3}\text{Cr}_{14.7}\text{Mo}_{12.6}\text{C}_{15.5}\text{B}_{4.3}\text{Y}_{1.9}$ , por exemplo, foi produzida por Pan *et al* [32], através da utilização de elementos com pureza comercial e de pré-liga FeB, com residuais como alumínio, enxofre e fósforo. O processamento envolveu a fusão a arco, para obtenção de lingotes, e a refusão destes, em condições de baixo vácuo e ao ar, seguida pela solidificação em molde de cobre. Como resultado, foram obtidos cilindros de 5 e 10 mm, com estrutura amorfa. Verificou-se, também, uma pequena influência das condições de vácuo na temperatura *liquidus*, além de promover a diminuição de  $T_g$  e  $T_x$ , mantendo, entretanto, o intervalo de líquido super-resfriado. Esses resultados, que indicaram a permanência de estrutura amorfa em condições mais próximas aos processamentos industriais, foram atribuídos ao efeito do ítrio, que atuou, formando  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , e, portanto, purificando a liga e eliminando os sítios de nucleação. Outro efeito foi a formação, pelo óxido gerado, de uma camada superficial que impediu a posterior oxidação da liga. Portanto, os resultados apresentados indicam que a presença de elementos terras raras, como o ítrio, pode facilitar a produção industrial dos *bulks* amorfos e, conseqüentemente, ampliar as suas possíveis aplicações.

Essa conclusão é corroborada pelo trabalho publicado por Zhao *et al* [27], que reporta a produção de ligas do sistema FeCrMoCBErMe (Me = Al, Be, In, Nb, Ni and Pb), empregando elementos de reduzida pureza. A presença do terra-rara Er possibilitou que o processamento em molde de cobre refrigerado a água fosse realizado ao ar, sem depreciação da habilidade de formação de fase amorfa.

Na **Tabela 3.1** são listadas composições, rota de fabricação, diâmetro crítico e parâmetros térmicos de ligas vítreas, reportadas na literatura e processadas empregando materiais de reduzida pureza e/ou condições de baixo vácuo.

**Tabela 3.1** Composição, rota de fabricação, diâmetro crítico e parâmetros térmicos de ligas amorfas, processadas empregando materiais de pureza comercial e/ou condições de baixo vácuo.

Composição (% at)	Rota de fabricação	$D_{\text{máx}}$	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$T_g/T_l$	Ref
$\text{Fe}_{81.1}\text{C}_{13.8}\text{Si}_{5.1}$ (+0,4%wt B)	Fundição em molde de cobre	0,5	-	-	-	-	[28]
$\text{Fe}_{75.5}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}$	Fundição por sucção	1,0	778	-	23	0,589	[31]
$\text{Fe}_{73.5}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Nb}_2$	Fundição por sucção	3,0	-	-	-	-	[29]
$\text{Fe}_{73.2}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}$	Fundição por sucção	2,0	786	-	24	0,598	[31]
$\text{Fe}_{71.2}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Al}_{2.0}$	Fundição por sucção	3,0	788	-	21	0,607	[31]
$\text{Fe}_{68.2}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Al}_{2.0}\text{Co}_{3.0}$	Fundição por sucção	4,0	789	-	19	0,609	[31]
$\text{Fe}_{68.7}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_{2.0}$	Fundição em molde de cobre	5,0			29	0,607	[33]
$\text{Fe}_{67.7}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_{2.0}\text{Co}_{1.0}$	Fundição em molde de cobre	6,0	792	818	26	0,608	[33]
$\text{Fe}_{65.7}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_{2.0}\text{Co}_{3.0}$	Fundição em molde de cobre	5,0	792	820	28	0,607	[33]



<b>Composição (% at)</b>	<b>Rota de fabricação</b>	<b>D<sub>máx</sub></b>	<b>T<sub>g</sub> (K)</b>	<b>T<sub>x</sub> (K)</b>	<b>ΔT<sub>x</sub> (K)</b>	<b>T<sub>g</sub>/T<sub>i</sub></b>	<b>Ref</b>
Fe <sub>63.7</sub> C <sub>7.0</sub> Si <sub>3.3</sub> B <sub>5.5</sub> P <sub>8.7</sub> Cr <sub>2.3</sub> Mo <sub>2.5</sub> Al <sub>2.0</sub> Co <sub>5.0</sub>	Fundição em molde de cobre	5,0	791	813	22	0,606	[33]
Fe <sub>61.7</sub> C <sub>7.0</sub> Si <sub>3.3</sub> B <sub>5.5</sub> P <sub>8.7</sub> Cr <sub>2.3</sub> Mo <sub>2.5</sub> Al <sub>2.0</sub> Co <sub>7.0</sub>	Fundição em molde de cobre	4,0	796	823	27	0,608	[33]
Fe <sub>58.7</sub> C <sub>7.0</sub> Si <sub>3.3</sub> B <sub>5.5</sub> P <sub>8.7</sub> Cr <sub>2.3</sub> Mo <sub>2.5</sub> Al <sub>2.0</sub> Co <sub>10.0</sub>	Fundição em molde de cobre	3,0	788	810	22	0,603	[33]
Fe <sub>56</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>5</sub> B <sub>20</sub>	Fundição em molde de cobre	1,5	868	937	69	0,596	[34]
Fe <sub>60</sub> Co <sub>8</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>5</sub> W <sub>2</sub> B <sub>15</sub>	Fundição em molde de cobre	1,5	891	950	59	0,620	[34]
[(Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.20</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>95.7</sub> Nb <sub>4.3</sub>	Fundição em molde de cobre	4,0	-	-	50	0,62	[30]
Fe <sub>43.7</sub> Co <sub>7.3</sub> Cr <sub>14.7</sub> Mo <sub>12.6</sub> C <sub>15.5</sub> B <sub>4.3</sub> Y <sub>1.9</sub> (ar)	Fundição em molde de cobre	5,0	821,3	867,8	44,5	0,570	[32]
Fe <sub>43.7</sub> Co <sub>7.3</sub> Cr <sub>14.7</sub> Mo <sub>12.6</sub> C <sub>15.5</sub> B <sub>4.3</sub> Y <sub>1.9</sub> (baixo vácuo)	Fundição em molde de cobre		830,1	874,6	46.5	0,577	[32]

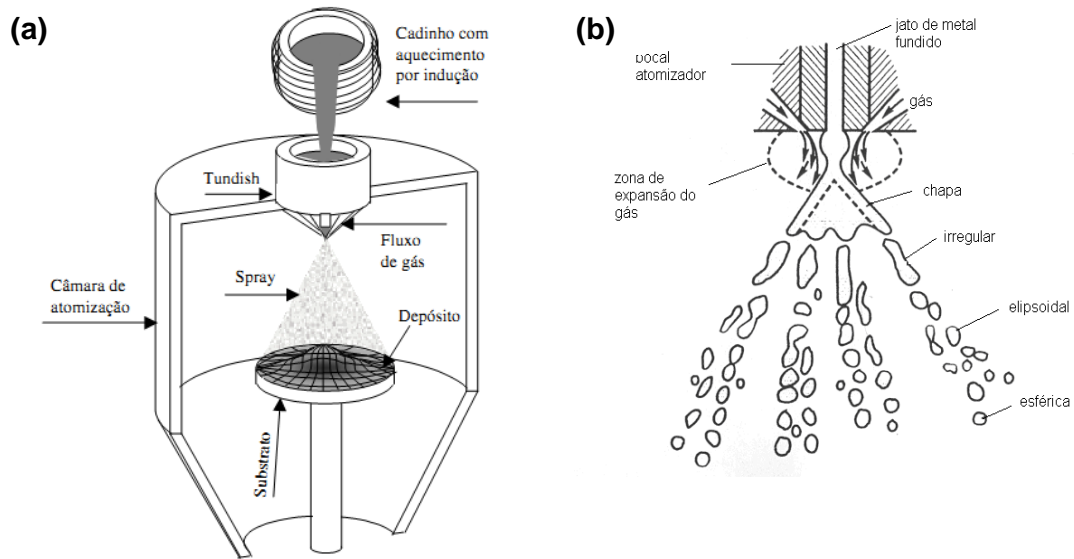
<b>Composição (% at)</b>	<b>Rota de fabricação</b>	<b>D<sub>máx</sub></b>	<b>T<sub>g</sub> (K)</b>	<b>T<sub>x</sub> (K)</b>	<b>ΔT<sub>x</sub> (K)</b>	<b>T<sub>g</sub>/T<sub>l</sub></b>	<b>Ref</b>
Fe <sub>61</sub> Co <sub>6</sub> Zr <sub>5</sub> Hf <sub>3</sub> Mo <sub>7</sub> B <sub>15</sub> Al <sub>1</sub> Y <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	3,0	928	978	50	0,612	[35]
Fe <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>9</sub> C <sub>10</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	≥8,0	798	827	29	0,558	[27]
Fe <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>9</sub> C <sub>13</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	8,0	808	848	40	0,557	[27]
Fe <sub>64</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>9</sub> C <sub>15</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	≥5,0	803	850	47	0,562	[27]
Fe <sub>65</sub> Cr <sub>9</sub> Mo <sub>8</sub> C <sub>10</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	≥5,0	796	823	27	0,552	[27]
(Fe <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>9</sub> C <sub>13</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub> ) <sub>98</sub> In <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	4,0	810	840	30	0,572	[27]
(Fe <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>9</sub> C <sub>13</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub> ) <sub>98</sub> Pb <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	5,0	808	851	43	0,573	[27]
(Fe <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>9</sub> C <sub>13</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub> ) <sub>98</sub> Al <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	8,0	810	846	36	0,574	[27]
(Fe <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>9</sub> C <sub>13</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub> ) <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	8,0	796	834	38	0,567	[27]

<b>Composição (% at)</b>	<b>Rota de fabricação</b>	<b>D<sub>máx</sub></b>	<b>T<sub>g</sub> (K)</b>	<b>T<sub>x</sub> (K)</b>	<b>ΔT<sub>x</sub> (K)</b>	<b>T<sub>g</sub>/T<sub>l</sub></b>	<b>Ref</b>
(Fe <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>9</sub> C <sub>13</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub> ) <sub>98</sub> Nb <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	5,0	789	835	46	0,556	[27]
(Fe <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>9</sub> C <sub>13</sub> B <sub>6</sub> Er <sub>2</sub> ) <sub>98</sub> Be <sub>2</sub>	Fundição em molde de cobre refrigerado com água	8,0	793	843	50	0,567	[27]

## 3.2 Conformação por spray

### 3.2.1 Descrição do processo

A conformação por spray (CS), que é esquematicamente apresentada na **Figura 3.2 (a)**, consiste em um processo em que um fluxo de metal líquido é atomizado, através da utilização de um gás inerte a alta pressão. Há, então, a produção de um spray cônico, constituído por gotas de diferentes tamanhos, que são propelidas para a câmara de atomização e submetidas a altas taxas de resfriamento ( $10^2$ - $10^6$  K/s). A formação dessas gotas ocorre através de vários estágios, como mostrado na **Figura 3.2 (b)**, nos quais há a alteração do formato das partículas. Inicialmente, são produzidas gotas com forma de chapas e, no decorrer do processo de atomização, ocorre a esferoidização destas [5,7]. A trajetória dessas gotas é interrompida por um substrato, que pode ser metálico ou cerâmico, ocorrendo a formação de um depósito coerente e, parcialmente, denso, cujas propriedades são influenciadas pelo estado físico em que as gotas atingem o substrato [4,6]. Parte delas apresenta-se no estado sólido, não sofrendo deformações durante o impacto. Outra parcela, que se encontra parcialmente sólida, pode ser refundida ou ter seu formato alterado, adquirindo forma de placa. Há, também, as gotas que, durante a colisão, apresentam-se completamente líquidas, espalhando-se pelo depósito e preenchendo poros [4,36]. Portanto, a conformação por spray é constituída pelas etapas de atomização e deposição, sendo que a maior parte do calor latente é extraída durante o primeiro estágio, que gera as maiores taxas de resfriamento. Na deposição a solidificação se completa, através de resfriamento a uma taxa mais lenta ( $10^0$ - $10^1$  K/s). A parcela das gotas que não atinge esse substrato é denominada *overspray* [6].



**Figura 3.2 (a)** Representação esquemática do processo de conformação por spray [4]. **(b)** Estágios de formação de partículas, durante a etapa de atomização [5].

Considerando as características do processo podem ser enumeradas como vantagens da conformação por spray [36]:

- Geração de uma microestrutura refinada: tipicamente, os depósitos apresentam grãos equiaxiais com diâmetros entre 10-100  $\mu\text{m}$ , baixa segregação e refinamento de precipitados, fases eutéticas e intermetálicos. Essas características decorrem das altas taxas de resfriamento verificadas e ocasionam a diminuição ou até mesmo a supressão de etapas posteriores, como tratamento térmico de homogeneização;
- Obtenção das peças em seu formato final, diretamente, do metal líquido: há, portanto, eliminação de etapas requeridas, por exemplo, pelas rotas de processamento por metalurgia do pó e laminação;
- Possibilidade de obtenção de compósitos de matriz metálica: através da utilização de particulados cerâmicos juntamente com o fluxo de gás,

há a produção de um compósito com partículas homogeneamente distribuídas;

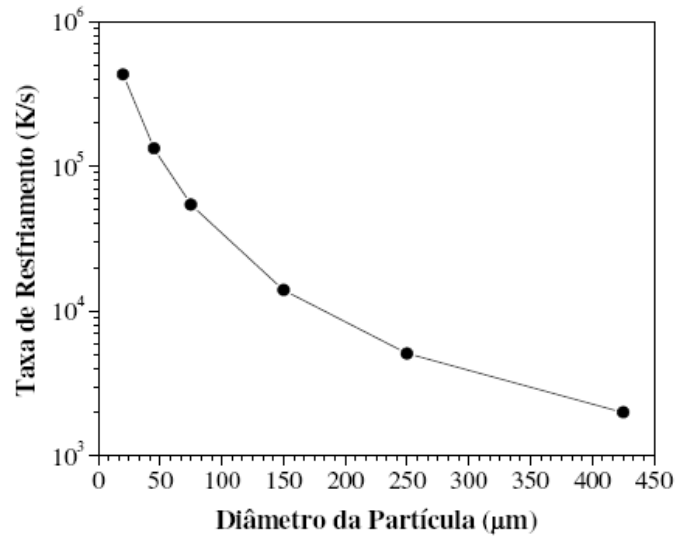
- Flexibilidade: esse método torna possível a produção de materiais, como ligas de Al, Mg, Ti e Co , cujo processamento por rotas convencionais é dificultado.

Entretanto, devem ser destacadas como desvantagens inerentes ao processo de CS a porosidade resultante nos depósitos, que varia de 1-10%, e o rendimento, isto é, a eficiência de conversão do metal fundido e atomizado para o depósito, que está na faixa de 60-80% [36].

Assim, verifica-se que a CS alia as vantagens da fundição convencional com a solidificação rápida, sendo obtidas peças com formato próximo ao final e com microestrutura refinada [4]. Essas características viabilizam a utilização dessa rota para a obtenção de metais com estrutura amorfa, sendo para isso necessário o controle dos parâmetros do processo, destacando-se temperatura de superaquecimento, distância do bocal de atomização ao substrato, tipo de gás e razão gás/metálico.

### 3.2.2 Parâmetros do processo

A microestrutura obtida pelo processo de CS é estreitamente dependente do estado das gotas (sólido, semi-sólido e líquido) durante a deposição, sendo que as de menores diâmetros são submetidas a maiores taxas de resfriamento e atingem o substrato já solidificadas (**Figura 3.3**) [6]. Portanto, para a obtenção de estruturas amorfas, por CS, busca-se a maximização das gotas de granulometria reduzida, favorecendo, assim, as trocas térmicas por convecção, devido à elevada área específica, e a deposição em altas velocidades. Em [7] é reportado, por exemplo, que partículas com 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro atingem velocidades de até 150 m/s. Já quando o diâmetro é aumentado para 400  $\mu\text{m}$ , a velocidade não ultrapassa 50 m/s.



**Figura 3.3** Taxa de resfriamento *versus* diâmetro de partícula [6].

Dessa forma, é conveniente a análise dos parâmetros que influenciam no diâmetro médio das gotas obtidas. Para isso há, por exemplo, desenvolvimentos matemáticos como a relação apresentada em [37]:

$$d_m = D \cdot K \cdot \left[ \left( \frac{\mu_m}{\mu_g \cdot W_e} \right) \cdot \left( 1 + \frac{J_m}{J_g} \right) \right]^{1/2} \quad (3.1)$$

em que  $W_e = \frac{\rho_m \cdot v_g^2 \cdot d_j}{\sigma_m}$

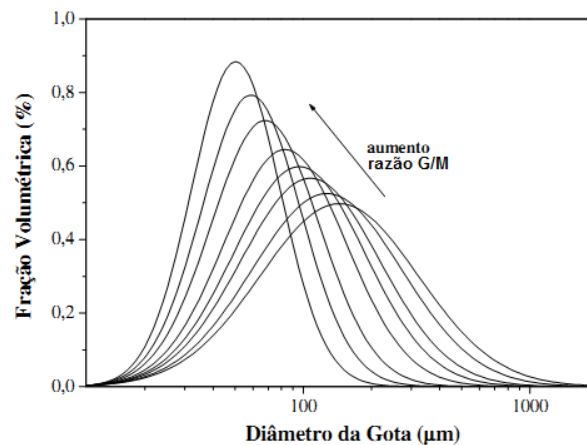
sendo  $\rho_m$  = densidade do metal líquido,  $v_g$  = velocidade do gás,  $d_j$  = diâmetro do jato,  $\sigma$  = tensão superficial do metal líquido,  $d_m$  = diâmetro médio das gotas,  $\mu_m$  = viscosidade cinemática do metal líquido,  $\mu_g$  = viscosidade cinemática do gás,  $J_m$  = vazão mássica de metal,  $J_g$  = vazão mássica de gás,  $D$  = diâmetro do tubo de vazamento do metal e  $K$  = constante experimental (40-50).

A partir desta equação, dentre outras inferências, é possível verificar que o diâmetro médio é diminuído através da redução da vazão mássica de metal e aumento da vazão de gás.

Outra abordagem é a análise direta dos parâmetros experimentais, estabelecendo a relação de cada um com o diâmetro das partículas. Em [36] é reportado que o diâmetro das gotas formadas diminui com:

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

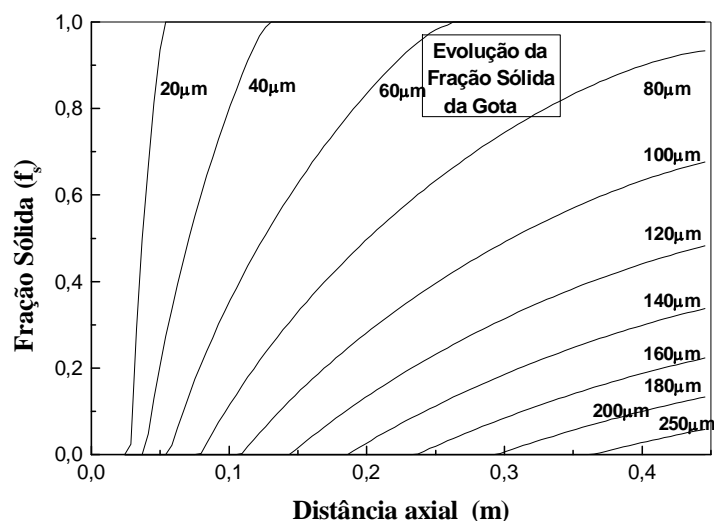
Especificamente sobre a razão G/M, verifica-se que ela controla as trocas térmicas entre o metal fundido e o gás, que atua como extrator de calor [38]. Assim, o emprego de alta razão G/M resulta em gotas de menores diâmetros e com elevadas velocidades. Como consequência, tem-se acentuada perda de calor por convecção e a ocorrência de maiores taxas de resfriamento, ou seja, aumenta-se a fração de gotas já solidificadas que atinge o substrato [6]. Essa relação é corroborada pela **Figura 3.4**, na qual se verifica que aumentando o parâmetro razão G/M tem-se uma elevação da fração volumétrica de partículas com menores granulometrias.



**Figura 3.4** Fração volumétrica em função do diâmetro das gotas ( $\mu\text{m}$ ) para diferentes valores de razão gás-metal G/M [4].



Outros parâmetros relevantes são superaquecimento, tipo de gás e distância de atomização. Em [4,7,38] é mencionado que quanto maior o superaquecimento mais elevado é o calor contido no metal líquido, diminuindo a fração de partículas sólidas que atinge o substrato. Referente ao gás de atomização empregado deve-se analisar a condutividade térmica deste, que descreve o seu poder de extração de calor [38]. Já no tocante à distância verifica-se, por meio da análise da **Figura 3.5**, ser necessária, para cada diâmetro de partícula, uma distância mínima entre bocal de atomização e substrato, para que as gotas atinjam já completamente sólidas [7].



**Figura 3.5** Fração sólida *versus* distância axial (distância de atomização) para diferentes diâmetros de partículas [7].

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

- Alta porcentagem de gotas que atingem o substrato no estado sólido. Para isso devem ser empregadas: alta razão G/M e/ou alta distância axial entre o bocal de atomização e substrato, e baixo superaquecimento. Vale destacar, entretanto, que reduzidas temperaturas de vazamento resultam em maiores viscosidades, que

podem ocasionar problemas operacionais, como entupimento do bocal de atomização [4].

- Seleção de ligas com elevada TFA para que ocorra a amorfização, mesmo com taxas de resfriamento reduzidas, da fração das gotas que atingem o substrato na forma líquida.

### 3.2.3 Ligas vítreas obtidas por CS

A utilização da CS como rota de processamento de ligas amorfizáveis é pouco reportada na literatura, destacando-se, entretanto, os trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar. Na **Tabela 3.2** é apresentado um levantamento de algumas das composições processadas por esse grupo, assim como os parâmetros adotados e os resultados obtidos.

Para ligas a base de alumínio, destaca-se o sistema Al-Y-Ni-Co para o qual foi possível, com uma razão G/M de 10,0 m<sup>3</sup>/kg, a obtenção de pó *overspray* com diâmetro médio mássico ( $d_{50}$ ) de 24 μm e 82% de fase amorfa. No depósito produzido houve, também, a constatação de estrutura amorfa, em uma fração de 76%. Diminuindo a razão G/M (6,4 m<sup>3</sup>/kg) o depósito obtido mostrou-se totalmente cristalino, além de haver uma redução da porcentagem de fase amorfa no *overspray* [39]. Esses resultados corroboram com a importância da razão G/M no controle do processo de CS e indicam, como discutido no item 3.2.2, que o sucesso na amorfização via CS depende da maximização desse parâmetro.

Considerando ligas a base de ferro, destaca-se a composição Fe<sub>63</sub>Nb<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>20</sub> para a qual foi possível a obtenção de um depósito com 1 mm de espessura e fração amorfa de 68%. A análise por difratometria de raios-X (DRX), desse depósito, indicou a presença de uma matriz amorfa, com nanocristais da fase Fe-α, além do intermetálico Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>. Para a liga Fe<sub>72</sub>Si<sub>9,6</sub>B<sub>14,4</sub>Nb<sub>4</sub> um depósito com as mesmas dimensões foi produzido e a porcentagem amorfa foi de 25%, estando presente a fase intermediária Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>. Já para a espessura de 0,5 mm foi obtida 100% de estrutura amorfa [4].

É reportado, também, o processamento por CS da liga ternária  $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ . Dentre os parâmetros empregados destaca-se a necessidade de utilização de elevados superaquecimentos, devido à alta viscosidade da liga. Assim, para impedir o entupimento do bocal de atomização, elevou-se o calor contido no metal líquido, reduzindo a fração de partículas sólidas que atingiu o substrato e dificultando a amorfização. Apesar dessa dificuldade, foi observada a ocorrência de 10% de fase amorfa em um depósito de 0,5 mm [38].

Já para a liga  $[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$  é reportada a obtenção da maior espessura amorfa, dentre as composições analisadas, sendo produzido um depósito com 2,5 mm, constituído, integralmente, por fase amorfa. Vale destacar que, nesse desenvolvimento experimental, foi empregado substrato de cobre refrigerado a água, e não substrato de aço, como adotado nos trabalhos apresentados, anteriormente. Para essa composição foi realizada também uma comparação entre as rotas de amorfização por CS e por fundição em molde de cobre, indicando, para a segunda técnica, a obtenção de uma cunha com espessura amorfa crítica de 1,5 mm, ou seja, inferior à alcançada por CS [40].

**Tabela 3.2** Ligas amorfas obtidas por CS e reportadas pela literatura.

Composição (%wt)	Parâmetros			Resultados		Ref.	
	Razão G/M (m <sup>3</sup> /kg)	Distância de voo (mm)	Superaqueciment o (°C)	Pó <i>Overspray</i>	Depósito		Rendimento (%)
Al <sub>85</sub> Y <sub>8</sub> Ni <sub>5</sub> Co <sub>2</sub>	6,4	-	-	d <sub>50</sub> = 24µm % amorfa= 28	Totalmente cristalino	81	[39]
Al <sub>85</sub> Y <sub>8</sub> Ni <sub>5</sub> Co <sub>2</sub>	10,0	-	-	d <sub>50</sub> = 24 µm % amorfa= 82	% amorfa= 76	81	[39]
Al <sub>84</sub> Y <sub>3</sub> Ni <sub>8</sub> Co <sub>4</sub> Zr <sub>1</sub>	8,7	-	-	d <sub>50</sub> = 24 µm % amorfa= 40	Totalmente cristalino	70	[39]
Fe <sub>66</sub> B <sub>30</sub> Nb <sub>4</sub>	0,48	500	520	d <sub>50</sub> = 88	Totalmente cristalino	-	[38]
Fe <sub>66</sub> B <sub>30</sub> Nb <sub>4</sub>	0,60	500	320	d <sub>50</sub> = 60 % amorfa = 35 (para 5<d< 20 µm)	Totalmente cristalino	-	[38]
Fe <sub>66</sub> B <sub>30</sub> Nb <sub>4</sub>	0,71	700	260	d <sub>50</sub> = 120	0,5mm= 10% fase amorfa		[38]

Composição (%wt)	Parâmetros			Resultados		Ref.	
	Razão G/M (m <sup>3</sup> /kg)	Distância de voo (mm)	Superaquecimento (°C)	Pó <i>Overspray</i>	Depósito		Rendimento (%)
Fe <sub>72</sub> Si <sub>9,6</sub> B <sub>14,4</sub> Nb <sub>4</sub>	1,00	530	-	d <sub>50</sub> = 40 % amorfa > 60 (para d < 75 μm)	0,5mm= 100% fase amorfa 1mm= 25% fase amorfa	60	[4]
Fe <sub>63</sub> Nb <sub>10</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>20</sub>	0,25	1000	300	d <sub>50</sub> = 120 μm % amorfa > 80 (para d < 75 μm)	Totalmente cristalino	25,0	[6,41]
Fe <sub>63</sub> Nb <sub>10</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>20</sub>	0,25	350	300	d <sub>50</sub> = 60 % amorfa > 80 (para d < 75 μm)	1mm= 68% fase amorfa	76,6	[4]
Fe <sub>83</sub> Nb <sub>4</sub> Zr <sub>1</sub> Ti <sub>1</sub> B <sub>9</sub> Cu <sub>2</sub>	0,25	-	-	d <sub>50</sub> = 150 Totalmente cristalino	Totalmente cristalino	-	[42]
Fe <sub>83</sub> Zr <sub>3,5</sub> Nb <sub>3,5</sub> B <sub>9</sub> Cu <sub>1</sub>	0,23	300	-	d <sub>50</sub> = 150	Totalmente cristalino	63,4	[4]

Composição (%wt)	Parâmetros			Resultados		Ref.
	Razão G/M (m <sup>3</sup> /kg)	Distância de voo (mm)	Superaquecimento (°C)	Pó <i>Overspray</i>	Depósito	
[(Fe <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> ) <sub>0,75</sub> B <sub>0,2</sub> Si <sub>0,05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	0,9 4	390	200	% amorfa > 95 (para 20 < d < 45 µm)	2,5 mm = 100% fase amorfa	81 [6,40]

### **3.3 Moagem de alta energia**

#### **3.3.1 Descrição do processo**

O processo de moagem de alta energia consiste no processamento de pós no estado sólido baseado no princípio de sucessivas deformações, soldagens e fraturas a que são submetidas as partículas que se situam entre dois corpos moedores, como as bolas, durante uma colisão [43,44].

O desenvolvimento dessa técnica relaciona-se com a produção de superligas de níquel e de ferro endurecidas por dispersões de óxidos, para a indústria aeronáutica [44]. Entretanto, nos últimos anos, o campo de aplicação da moagem de alta energia se ampliou, enormemente, destacando-se [45]:

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

O processo de moagem de alta energia é subdividido em duas categorias: “mechanical alloying (MA)” e “mechanical milling (MM)”. MA descreve a técnica em que, durante a moagem, ocorre transferência de massa para promover a homogeneização do material. Já MM compreende apenas processamentos em que a moagem se inicia com um material com composição homogênea, ou seja, o objetivo da técnica consiste apenas na redução de granulometria do pó ou na promoção de alguma transformação induzida pela deformação [44].

Referente aos equipamentos, diversos são os moinhos que podem ser empregados como moinhos de alta energia, destacando-se moinhos vibratório, planetário e atritor, sendo que a diferença entre eles reside, basicamente, na

capacidade volumétrica, eficiência de moagem e possibilidade de controle do processo [45].

Especificamente sobre o moinho atritor, verifica-se que este é constituído por um cilindro vertical com um eixo central composto por inúmeras hastes horizontais. O acionamento do moinho faz com que esse eixo gire, promovendo a movimentação das bolas, que por impacto e cisalhamento ocasiona, por exemplo, a homogeneização e redução do tamanho das partículas. Uma variação desse tipo de moinho é o ZOZ, que apresenta cilindro e eixo horizontais. Essa modificação reduz a sedimentação de material, resultando em maiores energia e frequência de colisão [45].

### **3.3.2 Parâmetros de processo**

Os principais parâmetros a serem controlados durante o processo de moagem de alta energia são [45]: velocidade e tempo de moagem, tipo e tamanho dos corpos moedores, razão entre corpos moedores e material e atmosfera de moagem.

A velocidade de moagem relaciona-se diretamente com a energia transferida ao material a ser moído, sendo que maiores velocidades implicam em energias mais elevadas. Porém, há limitações para esse parâmetro, isto é, dependendo do tipo de moinho empregado, há um valor crítico de velocidade que maximiza a eficiência de moagem. Outra restrição é a elevação de temperatura. Para determinadas aplicações, em que a difusão é requerida, como homogeneização de pós, essa característica é vantajosa. Entretanto, em outros casos, podem ocorrer decomposições de solução sólida supersaturada ou de fases metaestáveis, configurando-se como um inconveniente [44].

O tempo de moagem, que é definido como o parâmetro mais importante da técnica de moagem de alta energia, é estabelecido, particularmente, para cada conjunto de variáveis do processo. Vale ressaltar, porém, que tempos de moagem excessivamente longos resultam em um grau



de contaminação acentuado, e, em alguns casos, há a formação de fases indesejadas [44].

O tipo e o tamanho dos corpos moedores empregados também exercem significativa influência na eficiência de moagem. Genericamente, corpos moedores maiores resultam em maior energia de impacto, porém, com uma frequência de colisão menor [44,45]. Quanto ao tipo, normalmente, são empregadas bolas de um mesmo diâmetro. Especificamente, para a utilização dessa técnica com intuito de promover a amorfização, é reportado que bolas de menores diâmetros produzem intenso atrito e facilitam a formação de fases amorfas [44].

A razão massa bolas/massa pó (B/P) relaciona-se com a energia envolvida na moagem. Assim, maiores razões ocasionam um aumento da frequência de colisões e, conseqüentemente, uma elevação da energia transferida para as partículas de pó. Dessa forma, aumentando-se a razão B/P diminui-se o tempo requerido de moagem [44].

No tocante à atmosfera, é de extrema relevância que o procedimento de moagem seja realizado em condições inertes, evitando, assim, a contaminação do pó. Para isso são empregadas atmosferas de argônio ou hélio. Vale destacar que o tipo de atmosfera adotada interfere na natureza das fases finais obtidas [44].

### **3.3.3 Ligas vítreas obtidas por moagem de alta energia**

Convencionalmente, metais vítreos são produzidos por métodos que imprimem taxas de resfriamento suficientemente elevadas, suprimindo assim as etapas de nucleação e crescimento de cristais. Entretanto, diversas técnicas resultam em estruturas ausentes de ordenamento de longo alcance sem envolver o controle da solidificação. É o caso, por exemplo, dos processos de irradiação, amorfização auxiliada por hidrogênio, vitrificação induzida por pressão e deformação mecânica. MA e MM incluem-se nessa última categoria [44].

O mecanismo através do qual ocorre a amorfização, por MA, não é completamente compreendido, sendo sugerido que, além do processo mecânico, há o envolvimento de reações no estado sólido [44].

Já por MM acredita-se que a fase cristalina seja desestabilizada por meio do acúmulo de defeitos estruturais, como discordâncias, contornos de grão e de anti-fase e vacâncias. Assim, o aumento da densidade de defeitos promove a elevação da energia livre da fase cristalina até um patamar superior ao da fase amorfa, possibilitando, termodinamicamente, a formação desta [44].

Comparando a amorfização decorrente de solidificação rápida e por MA/MM podem ser enumeradas diversas ambiguidades. A primeira delas é referente às composições com maiores tendências à amorfização. Por solidificação rápida busca-se a utilização de composições próximas à eutética, resultando em uma elevada temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{rg} = T_g/T_m$ ), que é um parâmetro que estima a facilidade de formação de estrutura amorfa. Já por MA/MM as composições ao redor das estequiométricas resultam em fases amorfas mais facilmente. Essa característica indica que a faixa de composições passíveis de serem amorfizadas é mais ampla por moagem de alta energia que por processos convencionais de solidificação rápida [44].

Referente aos parâmetros térmicos, é reportado que as temperaturas de cristalização das fases amorfas formadas pelas duas rotas são similares. Porém, a energia de ativação para a cristalização das fases advindas de solidificação rápida é muito maior. Outra diferença são os produtos das reações de cristalização. Exemplificando, para a liga amorfa Zr-24at%Fe sintetizada por MA, a cristalização resultou na fase  $Zr_3Fe$ . Já quando produzida por solidificação rápida os produtos de cristalização foram  $Zr_2Fe$ ,  $\omega$ -Zr e  $\alpha$ -Zr [44].

Especificamente para ligas a base de ferro, diversos são os trabalhos reportados na literatura em que a moagem de alta energia, por MA, resultou em pós com estrutura essencialmente amorfa. Na **Tabela 3.3**, alguns desses resultados são apresentados, destacando-se os parâmetros experimentais adotados.

**Tabela 3.3** Pós amorfos a base de Fe, obtidos por MA.

Composição (%at)	Tipo de Moinho	Razão B/P	Velocidade (rpm)	Tempo (h)	Ref.
Fe <sub>50</sub> B <sub>50</sub>	Moinho de bolas	10:1	-	250	[46]
Fe <sub>40</sub> B <sub>60</sub>	Moinho de bolas	10:1	-	300	[46]
Fe <sub>58</sub> Mn <sub>25</sub> C <sub>17</sub>	Moinho planetário de bolas	11,27:1	406	500	[47]
Fe <sub>58</sub> Mo <sub>25</sub> C <sub>17</sub>	Moinho planetário de bolas	11,27:1	406	500	[47]
Fe <sub>80</sub> Zr <sub>8</sub> B <sub>11</sub> Cu <sub>1</sub>	Moinho planetário de bolas	40:1	160	72	[48]

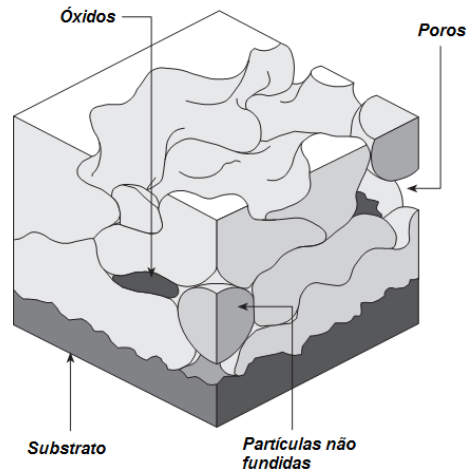
### 3.4 Aspersão térmica

#### 3.4.1 Descrição dos processos

Aspersão térmica consiste em um processo de obtenção de revestimentos protetores, por meio da deposição de materiais, sejam eles metálicos ou não, na condição fundida ou semi-fundida, em superfícies previamente preparadas [1,45]. Os consumíveis empregados são nas formas de pó, vareta e arame, sendo a fonte de calor, utilizada para fundir ou apenas aquecer esses materiais, variável [49] [1]. Dessa forma, em uma pistola, o material a ser depositado, é aquecido, através da combustão de gases ou energia elétrica, atomizado e acelerado, por gases sob pressão, contra um substrato, formando o recobrimento [1,45]. Este, além da camada de partículas, normalmente, é constituído por poros e óxidos [50], como apresentado, esquematicamente, na **Figura 3.6**.

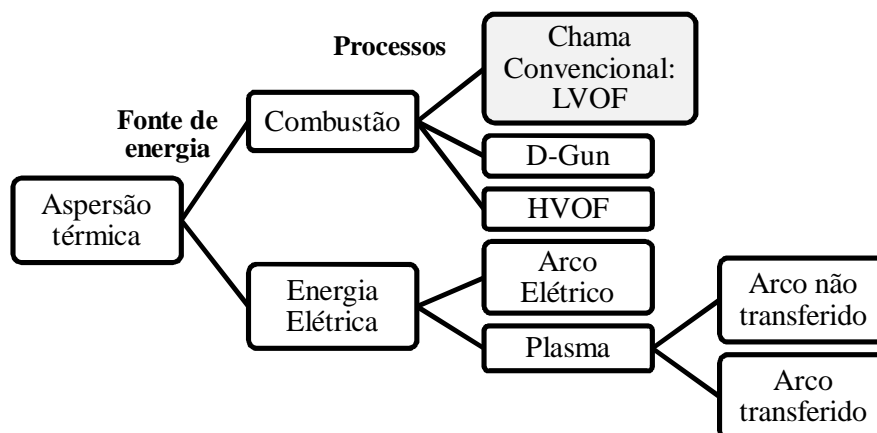
A aderência entre partículas e substrato ocorre, principalmente, por ancoragem mecânica, através das irregularidades do substrato, ou seja, há

apenas união física. Em casos específicos pode haver ligação química, com difusão de material na interface recobrimento/substrato [50].



**Figura 3.6** Representação esquemática do recobrimento obtido por aspersão térmica [8].

A classificação dos processos de aspersão térmica é feita, basicamente, através do método de geração de energia empregado, ressaltando-se as técnicas apresentadas na **Figura 3.7** [1,49]. Nesta é destacado o processo de LVOF que foi empregado no projeto de dissertação em questão.



**Figura 3.7** Fluxograma dos diferentes processos de aspersão térmica, classificados quanto ao tipo de fonte de energia empregada.

Referente às aplicações dessas técnicas, destacam-se os segmentos de biomateriais, de recuperação de peças, proteções contra desgaste e corrosão e barreiras térmicas e elétricas. [50]. Especificamente no setor petroquímico, os recobrimentos têm como principais funções aprimorar as resistências ao desgaste e à corrosão, como apresentado na **Tabela 3.4** [1].

**Tabela 3.4** Revestimentos produzidos, por aspensão térmica, para aplicações petroquímicas [1].

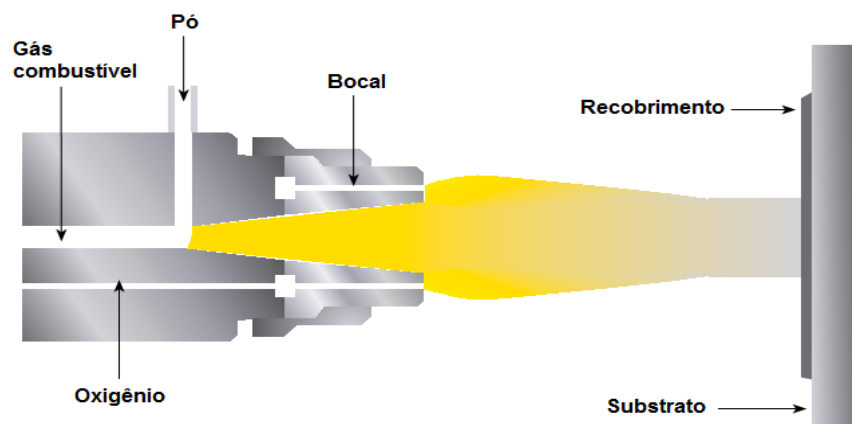
<b>Componente</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Técnica utilizada</b>	<b>Tipo de revestimento</b>
Válvula esfera	Desgaste/ Corrosão	HVOF	Carbeto de tungstênio
Válvula gaveta	Desgaste/ Corrosão	HVOF	Carbeto de tungstênio
Haste de êmbolo	Desgaste	Chama convencional	Óxido de cromo
Plataformas de petróleo	Corrosão	Chama convencional	Alumínio
Carcças de bombas	Restauração dimensional	Arco elétrico	Alumínio- Bronze
Cilindros de compressores	Restauração dimensional	Arco elétrico	Aço inoxidável 420
Tanques de processamento	Corrosão	Chama convencional	Alumínio

### 3.4.2 Descrição do processo de LVOF (*low velocity oxygen fuel*)

O processo de aspensão térmica por LVOF, apresentado esquematicamente na **Figura 3.8**, é também denominado chama convencional ou *flame powder spray*. Operacionalmente, o material em pó a ser depositado é fundido em uma chama, normalmente constituída pela mistura de oxigênio e acetileno, formando um fino spray, que é direcionado para a superfície do

substrato [51]. A chama empregada apresenta temperaturas entre 2700 e 3100°C e velocidade que varia de 80 a 100 m/s [49]. Já as partículas atingem velocidades de até 50 m/s [52]. O contato das gotas com o substrato promove a rápida solidificação destas formando o recobrimento [51].

Os recobrimentos produzidos por essa técnica, em geral, apresentam resistência adesiva de, aproximadamente, 30 MPa e porosidade entre 10-20% [49]. Essas propriedades podem ser superadas, por exemplo, por procedimentos de aspersão térmica por HVOF (*high velocity oxygen fuel*), através dos quais a alta velocidade dos gases (1500-2000 m/s) gera recobrimentos com baixa porosidade (entre 0,1 e 5%) e grande força de adesão (até 70 MPa). Entretanto, devido ao menor consumo de gás e aos menores custos de equipamento, maior simplicidade de operação e possibilidade de aplicações *in situ*, a técnica de LVOF apresenta características que justificam a sua extensiva utilização [53].



**Figura 3.8** Representação esquemática do processo de aspersão térmica por LVOF [9].

Vale destacar que a qualidade de um recobrimento obtido por LVOF depende da adequação de diferentes parâmetros do processo, destacando-se, por exemplo, a preparação superficial do substrato [49].

A aderência da camada depositada é aprimorada através da utilização de um substrato, com superfície limpa e rugosa. A limpeza é feita para remoção de resíduos contaminantes como graxas. Já a rugosidade objetiva aumentar os pontos de ancoragem mecânica entre substrato e recobrimento e é feita, normalmente, por meio de jateamento com alumina ou ferro fundido coquilhado. A granulometria da granalha empregada nessa etapa exerce grande influência na rugosidade obtida, sendo que esta deve ser escolhida de acordo com os materiais do substrato e a ser depositado. Após ser jateada a superfície deve ser novamente limpa, para remoção de partículas que tenham ficado aderidas [50].

Adicionalmente, para maximizar a aderência, podem ser utilizadas camadas de ligação, sendo empregadas para isso, normalmente, ligas a base de níquel [49].

### **3.4.3 Recobrimentos vítreos a base de ferro**

As características peculiares dos materiais metálicos amorfos e vítreos, como a homogeneidade composicional e a ausência de ordenamento de longo alcance, garantem, para certas composições, propriedades bastante interessantes, entre elas, as elevadas resistências à corrosão e ao desgaste [54,55]. Entretanto, a sua fabricação requer, como discutido no tópico 3.1, elevadas taxas de resfriamento, resultando, essencialmente, em amostras nos formatos de pós, fitas ou com reduzidos diâmetros, limitando a sua aplicação industrial [54,56]. Uma alternativa a essa limitação é a utilização de metais amorfos na constituição de recobrimentos, com espessuras da ordem de 200  $\mu\text{m}$ , empregados, por exemplo, em condições agressivas [54,57]. Com esse objetivo, as técnicas de aspensão térmica mostram-se bastante promissoras, devido, para alguns métodos, à alta taxa de resfriamento envolvida, tipicamente  $10^7$  K/s [58], além de características, como altas taxas de deposição, baixos custos de operação e a possibilidade de utilização de substratos com geometrias complexas [55].

Na literatura muitos trabalhos reportam os esforços em se produzir recobrimentos com ligas a base de ferro e com estrutura, essencialmente, amorfa, através das técnicas de HVOF [55,57,59-63] e plasma [55,64-67].

Guo *et al* [57], por exemplo, utilizaram a técnica de HVOF para produção de recobrimentos da liga  $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ , e reportaram, para essa composição, a viabilidade de obtenção de recobrimentos com estrutura, predominantemente, amorfa. Entretanto, os autores enfatizaram a necessidade de controle do teor de oxigênio remanescente, após o procedimento de aspersão. Isso porque, como os recobrimentos amorfos conferem proteção anódica, isto é, o recobrimento apresenta resistência à corrosão superior a do substrato, a presença de camadas de óxidos pode levar à formação de pilhas galvânicas, elevando, portanto, a taxa de corrosão.

Cherigui *et al* [68] utilizaram a técnica de HVOF para produção de recobrimentos nanoestruados de ligas a base de Fe-Si. Nesse trabalho, os pós precursores advieram de moagem de alta energia e não do processo de atomização. Para isso elementos puros foram moídos em moinho planetário de bolas, por 50 horas, para que as composições e granulometrias desejadas fossem alcançadas. O recobrimento produzido apresentou estrutura típica de camadas, com grande quantidade de partículas não fundidas, que ocasionaram a porosidade constatada.

Ni *et al* [61], reportaram a fabricação de recobrimento da liga  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ , em substrato de aço inoxidável, por HVOF. Para isso foram empregados pós, com granulometrias inferiores a 45  $\mu\text{m}$  e produzidos por atomização, sendo que estes apresentavam estrutura predominantemente amorfa. No recobrimento resultante foram constatadas, aproximadamente, 90% de fase amorfa com propriedades de dureza (716 HV) e resistência ao desgaste superiores as do substrato e as de amostras de cromo eletrodepositado. Microestruturalmente, verificou-se a formação de uma camada densa, com porosidade inferior a 1%.

A mesma composição  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$  foi utilizada, por Zhou *et al* [67], para a obtenção de recobrimentos pela técnica de aspersão por plasma



APS (*air plasma spraying*). Os resultados indicaram a obtenção de uma microestrutura com 69% de fase amorfa, além de nanocristais e óxido de ítrio, e porosidade inferior a 2%.

A técnica de aspersão térmica por plasma foi também empregada por Lu *et al* [66]. Nesse trabalho é reportada a fabricação de recobrimento da liga do sistema Fe-Cr-B-Cu-Si-Ni-Mo-Co. Análises por DRX e microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicaram uma microestrutura constituída por fase amorfa, grãos nanocristalinos e boretos ( $\text{CrB}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$  e  $\text{Fe}_7\text{B}$ ). Já ensaios eletroquímicos e por “salt spray”, em solução 3.5 wt.% NaCl, foram feitos comparativamente com amostras de cromo duro. Os resultados expressaram, para os recobrimentos, menores perda de massa em corrosão (10% da perda verificada para a amostra de cromo duro) e densidade de corrente passiva. Esse comportamento frente à corrosão foi ainda aprimorado, através da utilização de um selante de silicone, que atuou preenchendo microtrincas e óxidos.

Considerando o processo de aspersão térmica por LVOF, poucos são os trabalhos reportados na literatura que objetivam a obtenção de recobrimentos total ou parcialmente amorfos, já que a reduzida velocidade das partículas reduz a taxa de resfriamento a que elas são submetidas. Entretanto, pode ser mencionado o estudo desenvolvido por Voyer [53], que mostrou a viabilidade dessa rota.

Neste trabalho, pós da liga 51%Fe-20%Cr-10%W-5%B-5%Mn-5%Mo-2%C-2%Si, atomizados a água e com morfologia, essencialmente, esférica, foram depositados em substratos de aço carbono e alumínio, sob quatro diferentes parâmetros de aspersão térmica. Os resultados indicaram a produção de recobrimentos com porosidades entre 2,5 e 7,1 %, não sendo verificada quantidade significativa de microtrincas. Quanto às fases formadas, verificou-se grande dependência destas com relação às condições de aspersão empregadas: para alguns recobrimentos houve a formação de novos picos de difração, quando comparado com o pó precursor e em outros não houve a detecção de picos de difração, indicando a ocorrência de amorfização. Por

meio de índices de cristalinidade, calculados através da razão de áreas entre os picos das fases cristalinas e a área total do difratograma de raios-X, foi constatado que a fração cristalina variou de 15 a 97%.

#### **3.4.4 Recobrimentos vítreos resistentes ao desgaste**

Desgaste, normalmente, é definido como a perda progressiva e superficial de material, decorrente do movimento relativo entre duas superfícies em contato [69]. Portanto, configura-se como um processo tribológico que, para total compreensão, deve ser analisado de maneira sistêmica.

Uma abordagem, extremamente, simplificada, mas bastante útil para avaliação da resistência ao desgaste é a sua associação com valores de dureza [3], sendo que maiores durezas sugerem uma menor perda em desgaste.

Quanto aos tipos de desgaste, é reportada a classificação baseada nos mecanismos atuantes, destacando-se: desgaste adesivo, abrasivo, erosivo, por fadiga de contato e por triboreação [69].

O desgaste abrasivo configura-se como o tipo mais importante, industrialmente, representando mais de 50% do total de falhas reportadas [69]. Em aplicações petroquímicas, esse tipo de desgaste decorre do próprio fluxo de petróleo, além da presença de partículas como areia [70,71].

Tradicionalmente, para suportar a essas solicitações, os equipamentos são revestidos, por exemplo, com cromo eletrodepositado, denominado cromo duro. Entretanto, a grande quantidade de efluentes gerada no processo de eletrodeposição e as características cancerígenas do cromo hexavalente, liberado durante o processo, tornam esse tipo de revestimento inviável [72]. Uma alternativa é a utilização de revestimentos vítreos resistentes ao desgaste.

Zhou *et al* [73] avaliaram a resistência ao desgaste de revestimentos da liga  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ , produzidos por HVOF. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que os revestimentos apresentaram

uma estrutura densa de camadas, com porosidade inferior a 1,5%. Já por MET verificou-se a presença de uma matriz amorfa com precipitados nanocristalinos. Essa microestrutura é explicada pelo princípio da técnica de aspersão térmica, que, para obtenção de recobrimentos espessos, requer a realização de diversos passes, com sobreposição das camadas. Assim, a operação ocasiona aquecimento localizado, devido ao efeito direto do jato de gás e à liberação de calor latente decorrente da solidificação, que leva à formação de nanocristais. Essa microestrutura acarretou elevado valor de dureza (próximo a 1000 HV) e reduzida perda de massa em desgaste. Vale destacar que esse comportamento foi avaliado através da fricção, sob uma carga de 40 N, de um anel de aço alto carbono em um bloco, no qual o recobrimento foi depositado. A duração do ensaio foi de 15000 ciclos, com velocidade rotacional de 200 rpm. Analisando, por MEV, a superfície das amostras, após esse ensaio, foi possível identificar o mecanismo atuante. Como na superfície foram detectadas a geração e a propagação de trincas, concluiu-se que o desgaste ocorreu predominantemente por fadiga. Entretanto, foi mencionado o efeito conjunto do desgaste oxidativo, sendo que o oxigênio se difundiu para defeitos superficiais, como as trincas por fadiga, acelerando a ocorrência da falha.

Em [53], Voyer avaliou a resistência ao desgaste de quatro recobrimentos da liga 51%Fe-20%Cr-10%W-5%B-5%Mn-5%Mo-2%C-2%Si, obtidos por LVOF. Para isso, foram realizados ensaios de bola em disco, empregando bolas de alumina, sob condições de deslizamento a seco. Os resultados indicaram uma reduzida taxa de desgaste para todos os recobrimentos, além de um aprimoramento desta propriedade com a elevação da fração amorfa e da dureza. Comparativamente, foi constatada resistência ao desgaste similar a de recobrimentos produzidos pela técnica de HVOF.

Portanto, a produção de recobrimentos amorfos, empregando LVOF, mostra-se como uma rota possível, apresentando propriedades promissoras a um custo de processo inferior ao verificado em técnicas, como de HVOF e plasma. Entretanto, são requeridos maiores estudos para avaliar a sua

aplicabilidade para composições com menores TFA, e as propriedades geradas nesse caso. Esse é o intuito desse projeto de mestrado.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para seleção da liga a ser adotada no presente trabalho foram considerados os seguintes requerimentos:

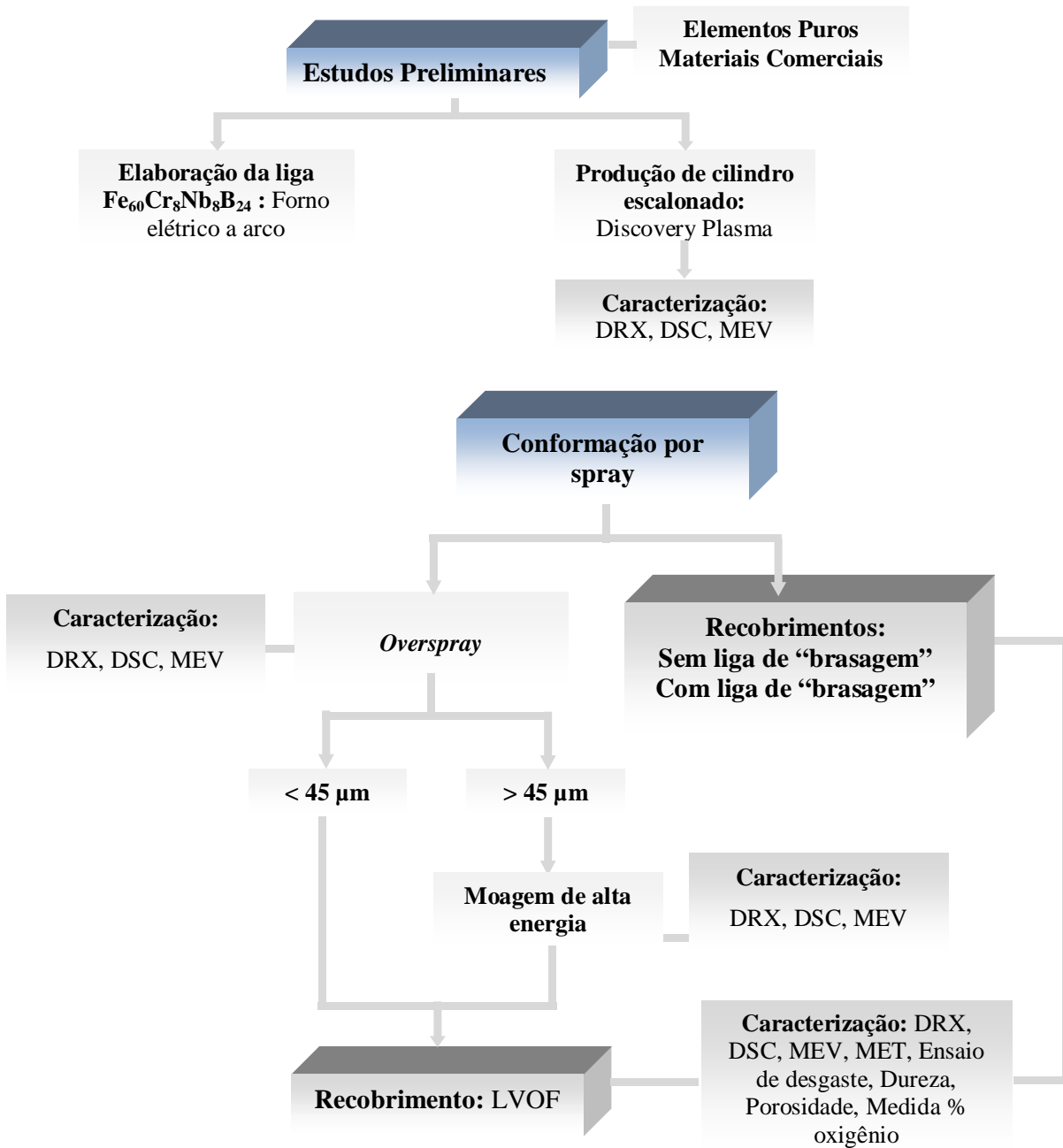
- (i) Elevada TFA;
- (ii) Possibilidade de elaboração empregando elementos de pureza comercial, em concordância, portanto, com a abordagem industrial adotada;
- (iii) Acentuadas propriedades de dureza, desgaste e corrosão, viabilizando a aplicação como revestimento de tubulações de petróleo. Vale destacar que a resistência à corrosão não é o foco desse trabalho, porém, é imprescindível que a liga selecionada seja potencialmente resistente à corrosão.

Nesse contexto, o trabalho publicado por Cheney e Vecchio [16] mostrou-se bastante relevante. Neste, destaca-se a composição  $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ , elaborada utilizando aço inoxidável 430, que apresenta elevados parâmetros  $\Delta T_x$ ,  $T_{rg}$ , e  $\gamma$ , que estimam a TFA da liga, além de dureza superior a 1000 HV, sugerindo uma alta resistência ao desgaste

Outro requerimento para a seleção da liga a ser adotada é a elevada resistência à corrosão. Sendo assim é importante mencionar trabalhos que relatam ser necessário um teor mínimo de cromo de 8%, para possibilitar a formação de um filme passivo uniforme [3] [74]. Portanto, associando os resultados de estimativa de TFA com a imposição de  $\%Cr > 8\%$ , a liga  $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$  foi escolhida para o desenvolvimento desse projeto de mestrado. Para essa composição selecionada destaca-se também o efeito do Nb em aprimorar a resistência à corrosão. É reportado, por exemplo, que adições de 3,5 a 7% de Nb são suficientes para aumentar a resistência à corrosão de ligas nanocristalinas NANOPERM (Fe-M-Cu-B, M=Zr, Nb, Mo), em solução de  $H_2SO_4$  [21].

## 4.2 Métodos

O fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas durante o projeto de mestrado em questão é apresentado na **Figura 4.1**.



**Figura 4.1** Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas.

#### 4.2.1 Estudos preliminares

A avaliação experimental da TFA da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  foi feita por meio da produção de cilindros escalonados, utilizando fundição por sucção. Para isso foram adotadas duas diferentes rotas:

- (i) Empregando apenas elementos de elevada pureza;
- (ii) Prioritariamente através do uso de materiais comerciais, como aço inoxidável 430 e pré-ligas Fe-B e Fe-Nb.

Como o trabalho apresenta um enfoque de aplicação de metais amorfos em escala industrial, o emprego de materiais mais baratos e, conseqüentemente menos puros, é um aspecto relevante. Portanto, se fez necessária a avaliação da influência das impurezas, assim como de desvios composicionais, na TFA da liga selecionada. Nos tópicos seguintes são apresentados detalhamentos dos procedimentos experimentais desenvolvidos.

##### 4.2.1.1 Elaboração da liga

A preparação da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  foi realizada em equipamento *Arc Melter* (Marca Edmund Bühler, modelo AM), que é constituído por eletrodo não consumível de tungstênio, cadinho de cobre refrigerado a água e câmara de fusão com controle de atmosfera, por meio de sistema de vácuo e injeção de argônio. Para remoção de oxigênio residual foram utilizados *getters* de titânio.

Os elementos empregados foram previamente decapados, sendo as especificações desse procedimento para as duas rotas (elementos puros e materiais comerciais) detalhadas abaixo. Após a decapagem, os elementos foram limpos em ultrassom (T7 da Thornton) com solução de acetona, com o objetivo de retirar possíveis gorduras e impurezas restantes.

A disposição dos elementos na câmara de fusão foi feita de tal forma que os de maior ponto de fusão ficassem sobre os de menor ponto de fusão, para garantir a fusão de todos. Uma exceção a esse procedimento foi a colocação do boro, que por ser muito leve, teve que ser posto abaixo dos



demais elementos. Para assegurar a homogeneização composicional o lingote produzido foi virado pelo menos três vezes.

**(i) Rota empregando elementos puros**

Foram empregados elementos cujas pureza, procedência e solução decapante são apresentadas na **Tabela 4.1**.

**Tabela 4.1.** Dados sobre os elementos usados na preparação da liga  $Fe_{66}Cr_8Nb_8B_{24}$ .

Elemento	Pureza	Procedência	Solução de decapagem
Fe	99,97+%	Alfa Aesar	$H_2O + H_3PO_4$
Cr	99,997%	Alfa Aesar	--
Nb	99,8%	Alfa Aesar	$2H_2SO_4 + 2HNO_3 + 2HF + 1H_2O$
B	99+%	Aldrich	--

**(ii) Rota empregando materiais comerciais**

Foram utilizados aço inoxidável 430, fornecido pela empresa Villares Metals, Fe-B e Fe-Nb, doado pela CBMM. As composições químicas desses materiais são apresentadas na **Tabela 4.2**.

**Tabela 4.2.** Composição química dos materiais empregados na elaboração da liga  $Fe_{66}Cr_8Nb_8B_{24}$ .

Material	%wt. C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Nb	Co	N	Al	B	Fe
Aço inox 430	0,057	0,2	0,74	17,62	0,37	0,17	0,025	0,03	0,03	0,031	-	-	Bal.
Ferro Boro	0,3	0,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,5	Bal.
Ferro Nióbio	0,2	3,0	-	-	-	0,1	0,2	63	-	-	2,0	-	Bal.

Portanto, verifica-se que nessa rota há a presença de inúmeras impurezas que desviam a composição nominal da liga selecionada. Na **Tabela 4.3** é feita a comparação, considerando apenas os elementos Fe, Cr, Nb e B, entre as composições das ligas produzidas apenas com elementos de elevada pureza e com materiais comerciais. Analisando-a, constata-se que em porcentagem atômica há, para todos os elementos, desvios inferiores a 0,6%, já em porcentagem em massa o maior desvio é para o ferro e equivale a 1,12%.

**Tabela 4.3** Composição das ligas produzidas empregando apenas elementos puros e utilizando materiais comerciais.

	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Nb</b>	<b>B</b>
<b>Elementos puros</b>	60,00	8,00	8,00	24,00
<b>% at</b>				
<b>Materiais comerciais</b>	60,54	7,48	7,57	24,41
<b>Elementos puros</b>	70,26	8,72	15,58	5,44
<b>% wt</b>				
<b>Materiais comerciais</b>	71,38	8,21	14,84	5,57

As soluções de decapagem empregadas, para cada material, são mostradas na **Tabela 4.4**.

**Tabela 4.4.** Soluções para decapagem dos materiais empregados na elaboração da liga  $Fe_{66}Cr_8Nb_8B_{24}$ .

<b>Material</b>	<b>Solução de decapagem</b>
Aço inox 430	Apenas lixamento
Fe-B	HCl concentrado
Fe-Nb	$2H_2SO_4 + 2HNO_3 + 2HF + 1H_2O$

#### 4.2.1.2 Processamento de cilindro escalonado

A verificação de formação de estrutura amorfa, para a liga selecionada, foi realizada através do processamento de fundição por sucção em coquilha de cobre, com geometria escalonada de cilindros concêntricos com 1, 2, 3 e 4 mm. Essa etapa empregou equipamento *Discovery Plasma* (Marca EDG) e objetivou estimar o diâmetro máximo em que se obtinha estrutura totalmente amorfa.

#### 4.2.2 Atomização

O processamento por atomização da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  objetivou a produção de pó *overspray*, para posterior utilização na etapa de aspersão térmica. Esta requer, aproximadamente, 500 g de pó com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Com esse intuito foi empregado equipamento de conformação por spray, sendo apenas retirado o substrato.

A fusão da liga foi realizada por indução, em um cadinho com revestimento de refratário sílico-aluminoso, sendo o banho protegido por atmosfera de argônio. Para a escolha da temperatura de vazamento ( $T_v$ ) do material, foi feita, inicialmente, uma análise térmica, por DSC, do lingote, produzido em *arc melter*. Através desta, obteve-se temperatura *liquidus* ( $T_l$ ) de 1205°C. A diferença entre  $T_v$  e  $T_l$  denomina-se superaquecimento e configura-se como um importante parâmetro do processo, que se relaciona com a fração de partículas já solidificadas que atingem a câmara de atomização, como discutido no item 3.2.2.

O gás atomizador empregado foi o nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com pressão de 1,0 MPa, que é a máxima pressão permitida pelo equipamento. Essa característica limita a taxa de fluxo de gás, restringindo, portanto, os valores de razão G/M que podem ser atingidos. Vale destacar que é conveniente o emprego de altas razões G/M, para que haja uma maximização de partículas submetidas a elevadas taxas de resfriamento, possibilitando a amorfização destas.

Foram realizados quatro procedimentos de atomização, sendo que cada um resultou em, aproximadamente, 150 g de pó com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Os parâmetros adotados em cada um desses procedimentos são apresentados na **Tabela 4.5**. Analisando-os, destaca-se o superaquecimento de 355°C, empregado em A1. Esse valor elevado foi necessário devido à alta viscosidade da liga, que poderia levar ao entupimento do bocal de atomização. Mesmo com esse procedimento o vazamento dos 2 kg de carga não foi completo, restando, aproximadamente, 500g no *tundish*. Assim, em A2, realizou-se um aumento do superaquecimento, na tentativa de promover o completo vazamento e, conseqüentemente, atomização da carga empregada. As atomizações A3 e A4 foram realizadas com parâmetros similares à A2.

**Tabela 4.5** Parâmetros empregados nos processos de atomização A1, A2, A3 e A4 da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ .

Parâmetros	A1	A2	A3	A4
Taxa de Fluxo de Gás - $\text{N}_2$ ( $\text{m}^3/\text{min}$ )	3,84	3,84	3,84	3,84
Taxa de Fluxo de Metal ( $\text{kg}/\text{min}$ )	6,66	6,04	6,00	6,12
Razão Gás Metal - G/M ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )	0,58	0,64	0,64	0,63
Carga Atomizada (kg)	2,0	2,0	2,0	2,0
Temperatura de Vazamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	1560	1620	1620	1615
Superaquecimento ( $^{\circ}\text{C}$ )	355	415	415	410
Bocal de atomização (mm)	6,0	6,0	6,0	6,0

Os procedimentos de atomização, além do pó *overspray*, resultaram em camadas de partículas que permaneceram aderidas à câmara, como apresentado na **Figura 4.2**. Analisando-a verifica-se que essa camada possui espessura variável, sendo que em menores distâncias axiais há menor espessura de depósito. Essas camadas de partículas, assim como os pós de granulometrias superiores a 45  $\mu\text{m}$ , foram destinados à etapa de moagem, como descrito no tópico 4.2.3.



**Figura 4.2** Partículas da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  aderidas à câmara de atomização, formando um depósito.

#### 4.2.3 Moagem de alta energia

O processo de moagem de alta energia, empregou moinho Zoz (Simoloyer CM08), instalado no Laboratório de Hidrogênio do DEMa. Esse procedimento envolveu pós, produzidos por conformação por spray, com faixa granulométrica superior a  $45\mu\text{m}$ , além dos depósitos, formados pelas partículas que permaneceram aderidas à câmara de atomização. O objetivo principal dessa etapa foi promover a quebra das partículas, adequando-as para a utilização nos processos de aspersão térmica por LVOF. Como objetivo secundário foi considerada a possibilidade, devido à intensa deformação mecânica envolvida, de aumentar a fração amorfa dos pós.

Foram realizados três procedimentos de moagem de alta energia, para melhor compreensão desse processo e obtenção da massa requerida para a etapa posterior de aspersão térmica. Os parâmetros adotados são apresentados na **Tabela 4.6**.

**Tabela 4.6** Parâmetros empregados nos processos de moagem de alta energia.

<b>Parâmetro</b>	
Massa de bolas (kg)	12,0
Massa de pó (g)	353,0
Razão B/P	34:1
Diâmetro das bolas (mm)	5,0
Velocidade de moagem (rpm)	650
Tempo de moagem (h)	4
Velocidade de retirada (rpm)	250
Tempo de retirada (h)	16

#### 4.2.4 Produção de recobrimentos

##### 4.2.4.1 LVOF

Para a produção de um recobrimento, por LVOF, com espessura de, aproximadamente, 200  $\mu\text{m}$  e dimensões de 10x10  $\text{cm}^2$ , são requeridos 500 g de pó com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Nesse projeto foram empregados pós de duas diferentes origens, resultando nos recobrimentos:

- **Recobrimento 1:** produzido empregando pó advindo diretamente do processo de atomização;
- **Recobrimento 2:** produzido empregando pó, cuja adequação granulométrica foi realizada pela etapa de moagem de alta energia.

Os dois procedimentos foram desenvolvidos adotando-se os mesmos parâmetros, que são apresentados na **Tabela 4.7**. Analisando-os destaca-se o emprego de substrato de aço AISI 1010, sendo a preparação superficial realizada por meio de jateamento abrasivo com alumina e deposição de uma camada de ligação a base de Ni-Al.

**Tabela 4.7** Parâmetros empregados nos processos de aspersão térmica por LVOF.

Parâmetros	
Substrato	Aço 1010
Distância (mm)	100
Fluxo de oxigênio (psi)	35
Fluxo de acetileno (psi)	75

O processamento por LVOF foi desenvolvido pela empresa Ogramac.

#### 4.2.4.2 Conformação por spray

A rota de produção de recobrimentos, por conformação por spray, apresenta alguns desafios, destacando-se:

- (i) Necessidade de utilização de técnica que possibilite a adesão das partículas da liga  $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$  ao substrato.
- (ii) Determinação da distância axial que permita a efetiva soldagem das partículas.

Quanto ao primeiro requerimento, deve-se maximizar a rugosidade superficial, aumentando, assim, os pontos de ancoragem mecânica. Para isso foram realizados, inicialmente, usinagem grosseira e jateamento da superfície com areia.

Outra técnica adotada, para facilitar a adesão, foi a utilização de uma camada de liga de “brasagem” a base de níquel. Esta foi selecionada, além das elevadas resistências à corrosão e ao desgaste, por apresentar ponto de fusão adequado, para que durante a deposição ocorresse a sua fusão, permitindo a efetiva soldagem das partículas a serem depositadas. Na **Tabela 4.8** é apresentada a composição química da liga Colmonoy 234, que foi empregada com essa função. A escolha específica dessa liga foi feita considerando os resultados reportados no trabalho de Silva [75].

**Tabela 4.8** Composição química da liga de “brasagem” Colmonoy 234.

Liga \ % wt.	Ni	Cr	Mo	Si	P	B	C
<b>Colmonoy 234</b>	Bal.	4,00	3,00	2,80	2,10	1,05	0,15

Portanto, foram produzidos dois diferentes recobrimentos pela rota de conformação por spray, sendo variadas as condições do substrato utilizado:

- **Recobrimento 3:** Jateamento areia+ Usinagem grosseira
- **Recobrimento 4:** Jateamento areia + Usinagem grosseira+ “Liga de brasagem”

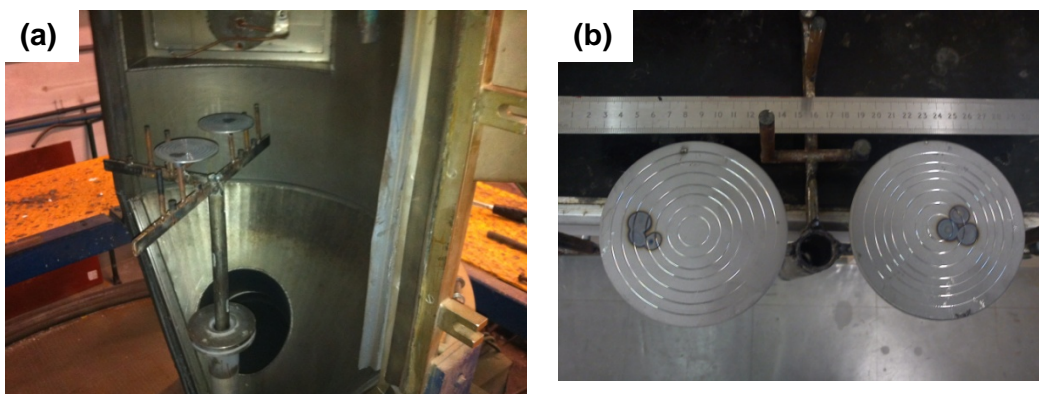
Na **Tabela 4.9** são apresentados, comparativamente, os parâmetros adotados em cada um desses procedimentos.

**Tabela 4.9** Parâmetros empregados nos processos de CS, para produção dos recobrimentos Rec3 e Rec4 da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>.

Parâmetros	Rec3	Rec4
Material	Aço 1010	Aço 1010
Substrato		
Dimensões (mm)	d= 90; e= 3	d= 9; e= 3
Distância axial (mm)	400	400
Taxa de Fluxo de Gás - N <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /min)	3,84	3,84
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	6,66	5,56
Razão Gás Metal - G/M (m <sup>3</sup> /kg)	0,58	0,69
Carga Atomizada (kg)	2,0	1,0
Temperatura de Vazamento (°C)	1560	1600
Superaquecimento (°C)	355	395
Diâmetro do bocal de atomização (mm)	6,0	6,0

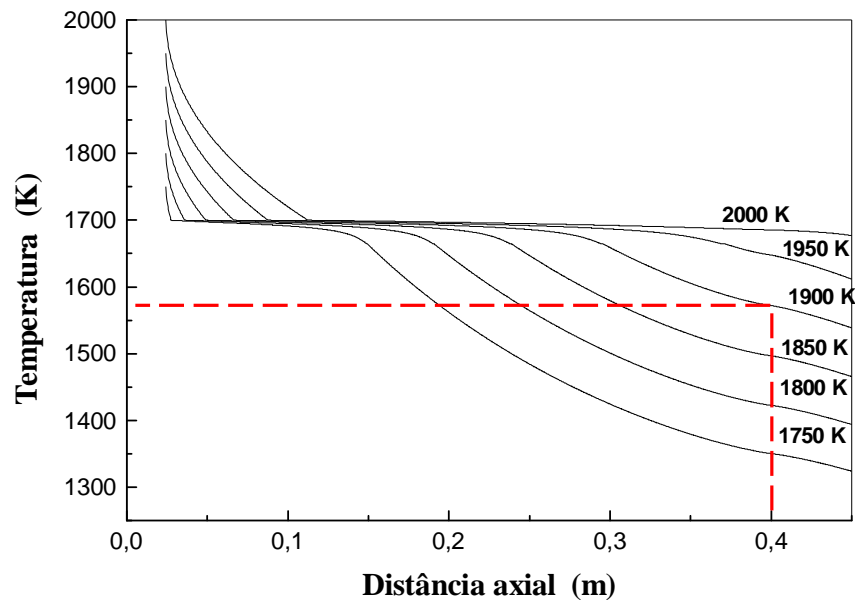
Na **Figura 4.3 (a)** é apresentado o equipamento de conformação por spray utilizado, destacando-se, na **Figura 4.3 (b)**, os substratos empregados.





**Figura 4.3** (a) Equipamento de conformação por spray, empregado para produção dos recobrimentos (b) Substratos utilizado, destacando-se a superfície com irregularidades advindas de usinagem.

Quanto à distância axial, deve ser adotado um valor adequado para que as gotas atinjam o substrato em uma temperatura suficientemente elevada, promovendo, assim, a fusão da liga de “brasagem”. Para a liga selecionada a temperatura de fusão é de  $995^{\circ}\text{C}$ , requerendo o emprego de uma distância que possibilite que a temperatura das gotas, ao atingir o substrato, seja superior a esta. Considerando que o vazamento ocorre em temperaturas de, aproximadamente,  $1600^{\circ}\text{C}$  e utilizando a modelagem desenvolvida em [7] e apresentada na **Figura 4.4** foi escolhida distância axial de 400 mm. Nesta, tem-se, para as gotas de  $60\ \mu\text{m}$ , temperatura de, aproximadamente,  $1300^{\circ}\text{C}$ , que é 30% superior à temperatura de fusão da liga de níquel.



**Figura 4.4** Evolução da temperatura, para uma gota de 60  $\mu\text{m}$ , considerando diferentes temperaturas de vazamento [7].

## 4.2.5 Caracterização

### 4.2.5.1 Caracterização microestrutural dos cilindros

A caracterização dos cilindros, com diâmetros de 1 a 4 mm e obtidos através das rotas de elaboração empregando elementos puros e materiais comerciais, foi feita por MEV, DRX e DSC. Para a análise por MEV, procedeu-se a preparação metalográfica, através do embutimento, com resina polimérica de cura a frio, lixamento, empregando lixas com granas 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000, e polimento com alumina com 1  $\mu\text{m}$  de granulometria.

### 4.2.5.2 Caracterização microestrutural do pó

Os pós separados granulometricamente foram caracterizados por MEV, DRX, DSC e fluorescência de raios-X (FRX). A caracterização por microscopia

foi feita da superfície do pó, não sendo necessário, portanto, o embutimento deste.

#### **4.2.5.3 Caracterização microestrutural dos depósitos**

Os depósitos formados pelos pós que permaneceram aderidos à câmara de atomização foram separados, para caracterização, de acordo com a espessura. Assim, foram retiradas amostras correspondentes às regiões de máxima e mínima espessura, sendo a caracterização destas feita por MEV, DRX e DSC. Para a análise por MEV, as amostras foram embutidas, com resina polimérica de cura a frio, lixadas, empregando lixas com granas 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000, e polidas com alumina com 1  $\mu\text{m}$  de granulometria.

#### **4.2.5.4 Caracterização dos substratos**

Para avaliar a topografia e inferir sobre a rugosidade, os substratos, empregados na produção de recobrimentos por CS e por LVOF, foram caracterizados por microscopia de força atômica (AFM).

#### **4.2.5.5 Caracterização microestrutural e mecânica dos recobrimentos**

Os recobrimentos produzidos por conformação por spray e LVOF foram caracterizados por DRX, DSC e MEV. Para a análise por MEV, as amostras foram embutidas, com resina polimérica de cura a frio, lixadas, empregando lixas com granas 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000, e polidas com alumina com 1  $\mu\text{m}$  de granulometria.

Para cada recobrimento foram medidos também porosidade e teor de oxigênio.

Já a avaliação mecânica foi feita através de medidas de microdureza Vickers e ensaio de desgaste.

#### **4.2.6 Separação Granulométrica do pó *overspray***

Com o intuito de avaliar o efeito do tamanho de partícula e, conseqüentemente, da taxa de resfriamento nas propriedades, o pó *overspray*, obtido através do processo de atomização, foi separado em diferentes faixas granulométricas. Para isso foram utilizadas peneiras metálicas, limpas em equipamento de ultrassom Thornton modelo T50, e peneirador da marca Prodest. As faixas granulométricas adotadas foram: <32  $\mu\text{m}$ , 32-45  $\mu\text{m}$ , 45-106 $\mu\text{m}$ , 106-180  $\mu\text{m}$ , 180-250  $\mu\text{m}$  e 250-500  $\mu\text{m}$ . Vale destacar, que em cada atomização houve a produção de, aproximadamente, 300g de pó, sendo, em média, 150 g na faixa <45  $\mu\text{m}$ , que é a requerida para o processo posterior de aspersão térmica. Após a separação granulométrica, o pó foi pesado para a obtenção da distribuição do tamanho de partícula em % de massa e em % de massa acumulada.

#### **4.2.7 Difractometria de raios-X (DRX)**

A análise por difração de raios-X possibilita a obtenção de informações estruturais de uma determinada amostra, permitindo, por exemplo, a identificação de fases presentes.

Essa análise foi realizada empregando difratômetro da marca Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K $\alpha$  e como parâmetro passo de 2 $^{\circ}$ /min, no intervalo de 5-90 $^{\circ}$ .

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

#### **4.2.8 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

A análise por DSC possibilita a detecção de reações, sejam elas exotérmicas, como de cristalização, ou endotérmicas, como de fusão. Assim, o

objetivo inicial da caracterização por DSC foi a confirmação ou não da presença de fase amorfa nas amostras analisadas. Outras informações extraídas dos termogramas foram parâmetros térmicos, como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ). No tocante à análise quantitativa foi depreendida a energia de cristalização, permitindo a determinação, por meio da comparação com amostras com 100% de estrutura amorfa, da fração volumétrica de fase amorfa. Para essa análise foi considerado o pó produzido em A3 e com diâmetro inferior a 32  $\mu\text{m}$  como sendo constituído, integralmente, por fase amorfa, já que este apresentou a maior energia de cristalização, dentre as amostras processadas. Vale destacar, que foi considerada apenas a energia referente ao primeiro pico de cristalização, já que os demais sofreram poucas alterações com a variação granulométrica.

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

#### **4.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A caracterização por MEV empregou, prioritariamente, microscópio Philips XL 30 FEG, equipado com microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com detetor *Oxford Link tentafet x-ray*. Para o recobrimento, cuja caracterização exigiu a utilização de um equipamento de maior resolução foi utilizado microscópio Magellan.

Para os cilindros produzidos, essa caracterização objetivou a verificação da presença ou não de fase cristalina e a identificação, dentre os diâmetros analisados, do que apresentava estrutura 100% amorfa. Essa análise possibilitou, também, comparar as microestruturas obtidas nas diferentes rotas de elaboração (empregando elementos puros e materiais comerciais).

Para o pó, o objetivo foi a observação morfológica destes, nas diferentes faixas granulométricas, identificando ou não a presença de fases cristalinas e relacionando as imagens obtidas com os resultados de DSC e DRX. A análise das diferentes granulometrias permitiu relacionar as condições de resfriamento com a microestrutura obtida.

Para os recobrimentos, além da averiguação da presença de fases cristalinas, foi analisada a porosidade resultante.

#### **4.2.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A análise através de MET empregou microscópio CM120 Philips, com voltagem de aceleração de 120 kV. O objetivo foi a completa caracterização do recobrimento que apresentou porcentagem de fase amorfa que não pode ser confirmada por MEV.

A preparação das amostras foi feita, inicialmente, através de lixamento até espessura de 40  $\mu\text{m}$  e posterior polimento iônico, utilizando equipamento Bal-Tec RES 010.

#### **4.2.11 Microscopia de força atômica (AFM)**

A análise por AFM empregou microscópio Nanoscope Bruker e objetivou a caracterização topográfica dos substratos, utilizados na produção de recobrimentos por LVOF e CS. A operação foi feita no modo “tapping” e permitiu extrair informações referentes à rugosidade superficial.

#### **4.2.12 Fluorescência de raios-X (FRX)**

Análises químicas por fluorescência de raios-X foram realizadas empregando equipamento EDX-720, da marca Shimadzu, em condições de vácuo. O objetivo foi comparar as composições dos pós, obtidos em cada

atomização, e avaliar a contaminação advinda dos processos de moagem de alta energia.

Foram feitas análises qualitativas, considerando todos os elementos que compõem a tabela periódica, e quantitativas, considerando apenas Fe, Cr e Nb. Vale destacar que essa técnica não permitiu a detecção de B, que é um dos constituintes da liga empregada. Portanto, essa caracterização não viabilizou uma avaliação absoluta, porém, os resultados foram imprescindíveis para inferir sobre a repetibilidade dos processos de conformação por spray e moagem de alta energia.

#### **4.2.13 Medida de porosidade**

A porosidade dos recobrimentos foi medida, através do *software* de análise de imagens AnalySIS Pro, sendo as micrografias analisadas obtidas em microscópio ótico da marca ZEISS. Para cada amostra foram analisados, no mínimo, 10 campos em aumentos de 500x.

#### **4.2.14 Medida de teor de oxigênio**

As medidas de teor de oxigênio foram realizadas em equipamento LECO TC-436 DR, através da técnica de absorção de radiação no infravermelho. Foram analisadas, por essa técnica, amostras dos cilindros escalonados, produzidos pelas rotas de elementos puros e materiais comerciais, além de todos os recobrimentos e pós submetidos à etapa de MAE.

#### **4.2.15 Ensaio de dureza**

As medidas de dureza Vickers foram feitas para todos os recobrimentos produzidos, empregando durômetro Stiefelmayer, com carga de 300 gramas-força. Para isso as amostras foram lixadas e polidas e cada procedimento foi desenvolvido de acordo com a norma ASTM E 92 [76], isto é,

foram feitas, para cada amostra, 10 medidas com tempo de penetração de 15 segundos.

#### **4.2.16 Ensaio de desgaste**

Os ensaios de desgaste foram realizados de acordo com a norma ASTM G65-04 (Ensaio com roda de borracha e areia seca) [77]. Com esse intuito foram empregados, para cada recobrimento, 3 corpos de prova com dimensões de 76x25 mm e espessura de no mínimo 3,2 mm. Foi adotado o Procedimento B da norma, que envolve velocidade da roda de 200 rpm por 10 minutos, ou seja, um total de 2000 ciclos.





## **5 RESULTADOS**

### **5.1 Estudos preliminares**

#### **5.1.1 Cilindros escalonados da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$**

##### **5.1.1.1 Teor de oxigênio**

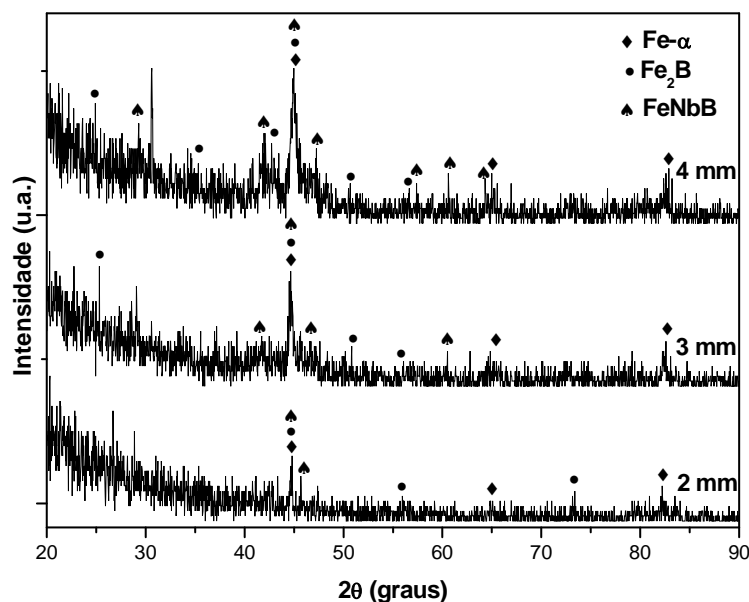
As análises por absorção de radiação no infravermelho, para detecção de oxigênio, indicaram um teor, em porcentagem em massa, de 0,004% para os cilindros elaborados empregando apenas elementos puros e 0,007% para a rota que envolve materiais comerciais. Esses resultados evidenciaram, portanto, a ocorrência de uma maior quantidade de sítios para nucleação heterogênea nos cilindros, fabricados com materiais de reduzida pureza. Sendo assim, para que os processos de nucleação de fases cristalinas sejam suprimidos e a estrutura amorfa seja mantida é necessária a aplicação de maior taxa de resfriamento, isto é, a TFA desse material foi diminuída. Para a comprovação dessa inferência serão analisados os resultados referentes à caracterização microestrutural e térmica desses cilindros.

##### **5.1.1.2 Elementos puros**

As amostras com 2, 3 e 4 mm de diâmetro foram caracterizadas por DRX. Para o cilindro com 1 mm essa análise foi inviável, devido à reduzida área que impede a obtenção de um sinal suficiente para a identificação de picos. Essa característica pode ainda ser visualizada para a amostra com 2 mm, entretanto, não inviabilizou totalmente a caracterização por essa técnica. Vale destacar, porém, que mesmo não sendo possível a obtenção de difratogramas para algumas amostras, as análises conjuntas por DSC e MEV, em sinal de elétrons retroespalhados, são suficientes para confirmar a ocorrência de fase amorfa.

Os difratogramas de raios-X dos cilindros são apresentados na **Figura 5.1** e expressam a presença de fases cristalinas, para os três diâmetros analisados. Por meio da indexação verificou-se que esses picos de difração se referem às fases Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB, não sendo identificadas fases que contivessem Cr, indicando que esse elemento se manteve em solução sólida.

Comparando os difratogramas, pode ser observado que há uma elevação na intensidade de difração dessas fases cristalinas na medida em que o diâmetro do cilindro é aumentado. Esse resultado pode ser relacionado com a elevação da razão sinal/ruído, quando se aumenta a área de amostra utilizada na análise.



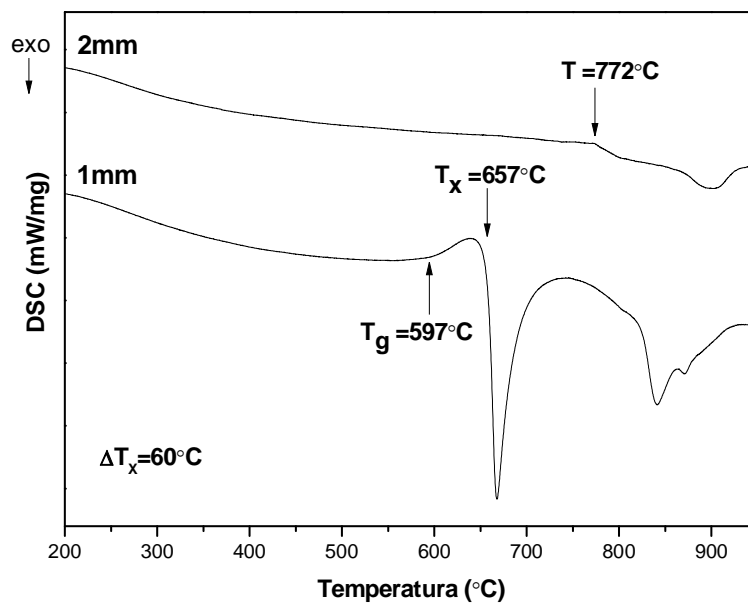
**Figura 5.1** Difratograma de raios-X do cilindro escalonado da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, elaborada empregando elementos puros.

Para o diâmetro de 1mm, para o qual a análise de DRX foi impossível, a caracterização por DSC, apresentada na **Figura 5.2**, indicou a presença de picos exotérmicos, que representam a cristalização de fase amorfa nas fases

Fe- $\alpha$  , FeNbB e Fe<sub>2</sub>B, que foram identificadas por DRX. Portanto, nesse caso, a cristalização se processou em três diferentes estágios.

A partir desse termograma foi possível, também, a obtenção de temperaturas características, como  $T_g$  e  $T_x$ , e o cálculo de  $\Delta T_x$ . Esses parâmetros são mostrados na **Tabela 5.1**, para comparação com os valores reportados na literatura. Analisando-os, verifica-se que há diferenças entre eles, sendo, para a amostra obtida experimentalmente, identificadas  $T_g$  e  $T_x$  mais elevadas, além de um  $\Delta T_x$  5°C mais amplo. Sabendo que os dados reportados em [16] são referentes a uma amostra produzida por *splat casting* e, portanto, envolvendo taxas de resfriamento diferentes do processamento por fundição em molde cobre, são justificáveis as discrepâncias constatadas. As condições para a realização da análise térmica também são possíveis fontes de erro.

Para a amostra com 2 mm de diâmetro não foi identificado um pico de cristalização bem definido, como para a amostra com 1mm. Entretanto, uma análise mais criteriosa do termograma apresentado permite a verificação de uma reação exotérmica, que se inicia em temperatura de 772 °C. Associando esse resultado com os advindos de outras técnicas de caracterização (DRX e MEV), que não revelaram, para esse diâmetro, a presença de fase amorfa remanescente, é possível inferir que a reação detectada se refere a alterações de fases cristalinas metaestáveis e não de fase amorfa. Portanto, a partir de 2 mm de diâmetro, a estrutura dos cilindros mostrou-se integralmente cristalina.



**Figura 5.2** Termogramas dos cilindros com diâmetros de 1 e 2 mm, elaborados empregando elementos de elevada pureza.

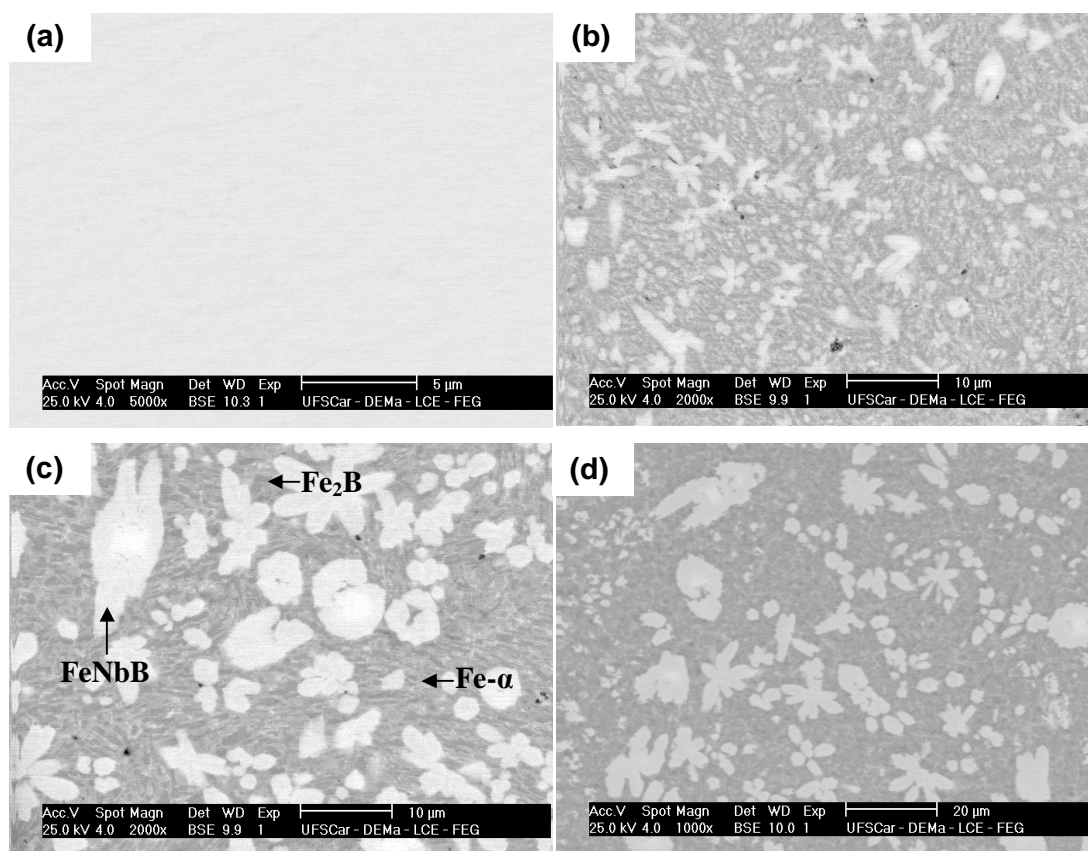
**Tabela 5.1** Parâmetros térmicos ( $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T_x$ ) dos cilindros escalonados da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  (%at.), elaborada empregando elementos puros, e comparação com os valores reportados na literatura.

	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$\Delta T_x$ (°C)
Literatura [16]	587	642	55
Experimental	597	657	60

A caracterização microestrutural empregando MEV e apresentada na **Figura 5.3**, corroborou com os resultados de DRX e DSC, mostrando para os diâmetros de 2, 3 e 4 mm a presença de fases cristalinas. Microestruturalmente foram identificadas fases primárias e uma matriz eutética. Analisando as imagens de elétrons retroespalhados (BSE), que expressam características de contraste químico, foi possível inferir sobre a composição de cada fase. Assim, sendo a intensidade do espalhamento proporcional ao número atômico, pode-

se associar a fase clara com FeNbB e a matriz escura à Fe- $\alpha$ . Foram visualizadas, também, fases mais escuras que Fe- $\alpha$ , que representariam Fe<sub>2</sub>B. Esses resultados não foram completamente comprovados por análises de EDS, devido a não detecção, por essa técnica, de elementos de reduzido peso molecular.

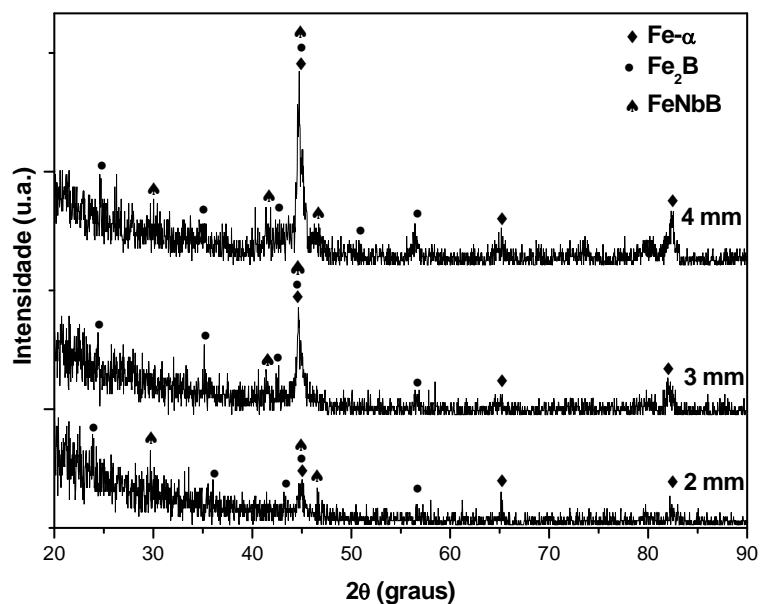
Referente ao cilindro de 1 mm, para o qual não foi possível a realização de DRX, não foi constatada, por MEV, a presença de fases cristalinas, isto é, verificou-se apenas uma microestrutura homogênea, que é indicativa de estrutura amorfa. Esse resultado é coerente com a curva de DSC.



**Figura 5.3** Cilindro da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, elaborada empregando elementos puros com diâmetro de (a) 1 mm (b) 2 mm (c) 3 mm (d) 4 mm, sendo FeNbB a fase primária mais clara. Quanto à matriz destacam-se a fase mais clara Fe- $\alpha$  e a mais escura Fe<sub>2</sub>B.

### 5.1.1.3 Materiais comerciais

O cilindro escalonado, elaborado empregando materiais comerciais, apresentou resultados de DRX similares ao cilindro produzido pela rota de elementos puros, como mostrado na **Figura 5.4**. Assim, foram identificadas fases cristalinas, Fe- $\alpha$ , FeNbB e Fe<sub>2</sub>B, mesmo para o diâmetro de 2 mm, sendo que a intensidade dos picos de difração diminui com a redução do diâmetro da amostra.

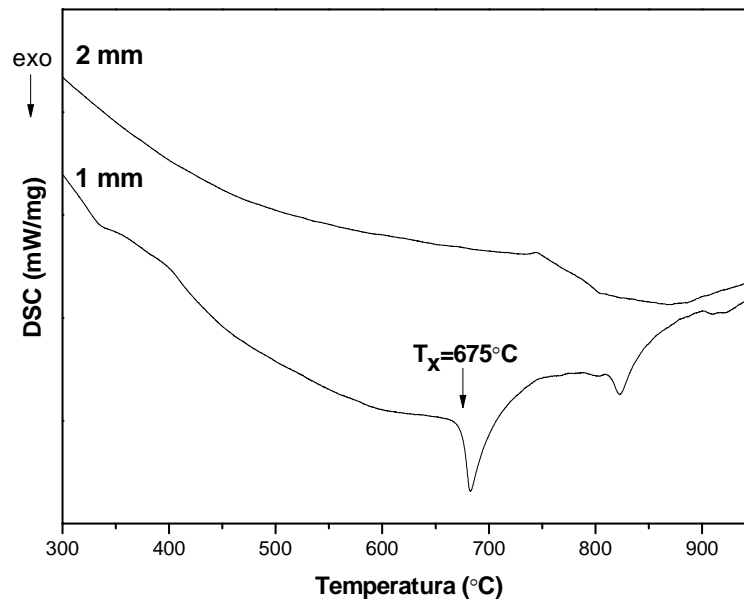


**Figura 5.4** Difratoograma de raios-X do cilindro escalonado da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, elaborada empregando materiais comerciais.

Por meio da caracterização por DSC, apresentada na **Figura 5.5**, foi verificada cristalização de fase amorfa para o cilindro com 1 mm. Para esse termograma o comportamento vítreo, claramente, detectado pra a amostra fabricada empregando elementos puros, não pode ser constatado, ou seja, T<sub>g</sub>

não foi identificada. Essa alteração pode ser justificada pela atuação das impurezas presentes.

Já, para diâmetros superiores a este, verificou-se microestrutura constituída, exclusivamente, por fases cristalinas.



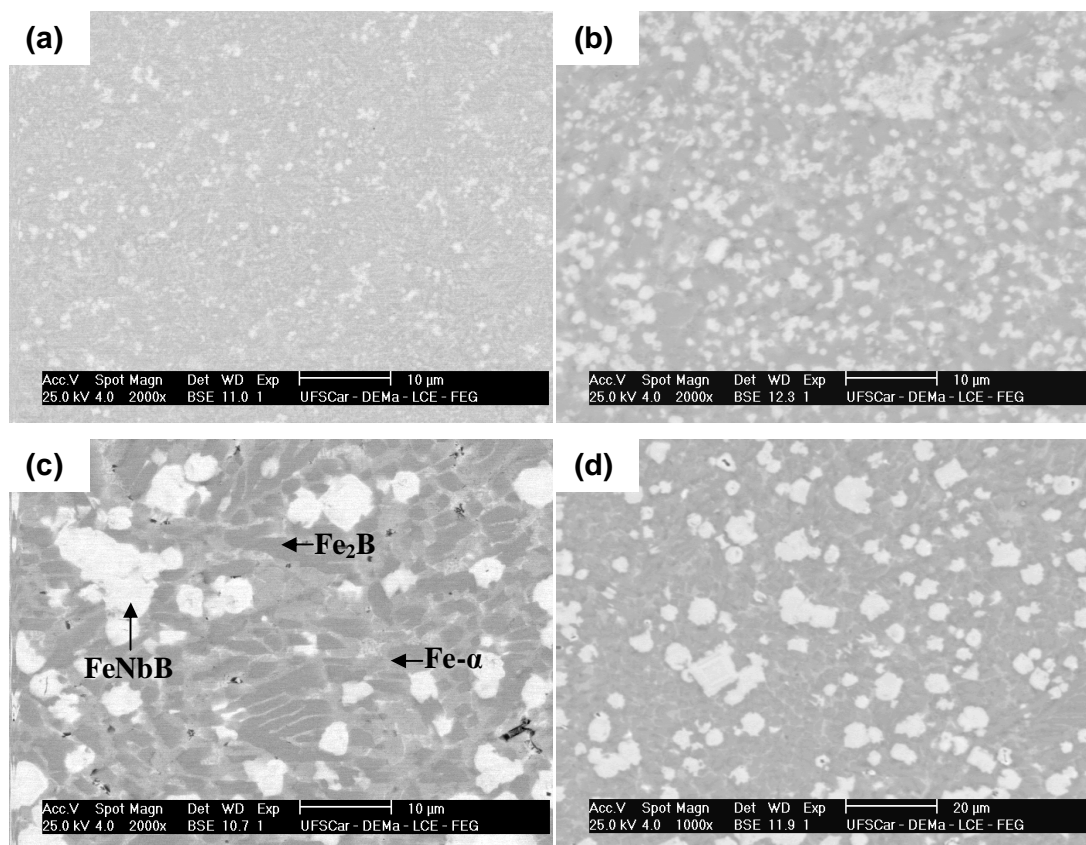
**Figura 5.5** Termogramas do cilindro escalonado da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , elaborada empregando materiais comerciais.

A caracterização por MEV, exibida na **Figura 5.6**, mostrou que, mesmo para o cilindro de menor diâmetro (1 mm), foi possível a identificação de fases cristalinas. Associando esse resultado com a análise térmica, pode-se afirmar que essa amostra é constituída por fase amorfa remanescente, juntamente com fases cristalinas Fe- $\alpha$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  e FeNbB. Destaca-se, também, o intenso refinamento dessas fases cristalinas presentes. Para os cilindros de demais diâmetros, nenhuma fase amorfa foi constatada, ocorrendo, apenas, refinamento microestrutural, à medida que o diâmetro da amostra é diminuído.

Quanto à morfologia das fases, os cilindros elaborados com materiais comerciais não apresentaram fases primárias no “formato de estrela”, como



identificado para os cilindros produzidos empregando-se elementos de elevada pureza. Outra discrepância é referente à matriz eutética, que para materiais comerciais não pode ser claramente identificada. Portanto, apesar das fases indexadas serem as mesmas nas duas rotas de elaboração de liga a morfologia delas foi bastante alterada.



**Figura 5.6** Cilindro da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, elaborada empregando materiais comerciais com diâmetro de (a) 1 mm (b) 2 mm (c) 3 mm (d) 4 mm, sendo FeNbB a fase primária mais clara. Quanto à matriz destacam-se a fase mais clara Fe-α e a mais escura Fe<sub>2</sub>B.

#### 5.1.1.4 Comparativo entre as rotas de elaboração da liga

Os resultados apresentados, referentes à produção de cilindros empregando elementos puros e materiais comerciais, indicaram a possibilidade

de obtenção da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  com estrutura amorfa, mesmo com a utilização de materiais comerciais. Ou seja, a presença de impurezas diminuiu a TFA da liga, como constatado pelas caracterizações dos cilindros com 1 mm de diâmetro, porém não inviabilizou a rota de processamento. Assim, é conveniente a utilização desse material para a etapa posterior de atomização.

## **5.2 Atomização da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ (%at), empregando materiais comerciais**

### **5.2.1 Análise química**

A composição química do pó *overspray*, produzido em cada uma das quatro atomizações, é apresentada na **Tabela 5.2**, juntamente com a porcentagem teórica de cada elemento. Analisando-a verifica-se que durante os procedimentos não houve significativa contaminação do pó produzido, sendo que as impurezas constadas já compunham as matérias-primas empregadas.

Já na **Tabela 5.3** são mostradas as composições químicas considerando apenas os elementos Fe, Cr e Nb, já que a técnica de fluorescência de raios-X não permitiu a detecção de boro. Interpretando esses resultados, constata-se que há desvios de até 3,0% at, comparando a composição do pó produzido com a composição teórica. É indispensável, portanto, a avaliação do efeito dessa flutuação composicional nos produtos gerados pela atomização.

**Tabela 5.2** Composição química, por fluorescência de raios-X, do pó obtido durante as diferentes atomizações (A1, A2, A3 e A4) e comparação com a composição teórica do material.

Elemento	Fe	Nb	Cr	B	Si	Mn	Ni	Al	Outros
<b>% teórica (%wt)</b>	69,81	14,51	8,03	5,45	0,91	0,29	0,16	0,44	0,40
<b>% medida (%wt)</b>									
<b>A1</b>	72,79	16,60	9,00	-	0,87	0,51	0,14	-	0,09
<b>A2</b>	70,84	18,68	8,66	-	0,86	0,46	0,11	0,30	0,09
<b>A3</b>	72,37	16,39	9,00	-	0,72	0,47	0,13	0,66	0,26
<b>A4</b>	76,29	12,45	9,73	-	0,54	0,49	0,12	0,31	0,07

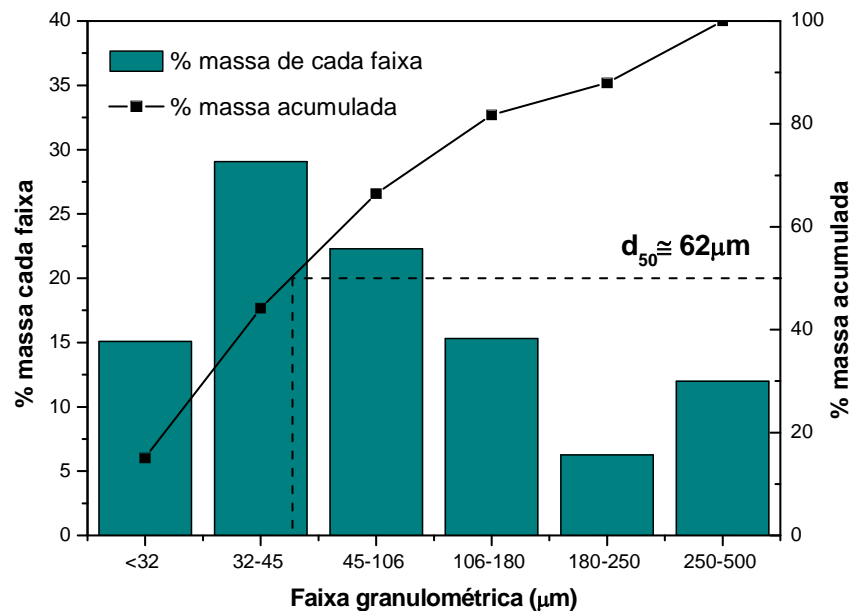
**Tabela 5.3** Composição química, considerando os elementos Fe, Cr e Nb, do pó obtido durante as diferentes atomizações (A1, A2, A3 e A4) e comparação com a composição teórica do material.

		Fe	Cr	Nb
	<b>% teórica (materiais comerciais)</b>	80,09	9,90	10,01
<b>%at</b>	<b>Atomizações</b>			
	<b>A1</b>	77,99	10,46	11,55
	<b>A2</b>	77,15	10,29	12,56
	<b>A3</b>	78,85	10,32	10,83
	<b>A4</b>	80,99	10,98	8,03
	<b>% teórica (materiais comerciais)</b>	75,59	8,69	15,72
<b>%wt</b>	<b>Atomizações</b>			
	<b>A1</b>	72,93	9,10	17,97
	<b>A2</b>	71,69	8,90	19,41
	<b>A3</b>	74,06	9,02	16,92
	<b>A4</b>	77,45	9,77	12,78

## 5.2.2 A1

### 5.2.2.1 Pó overspray

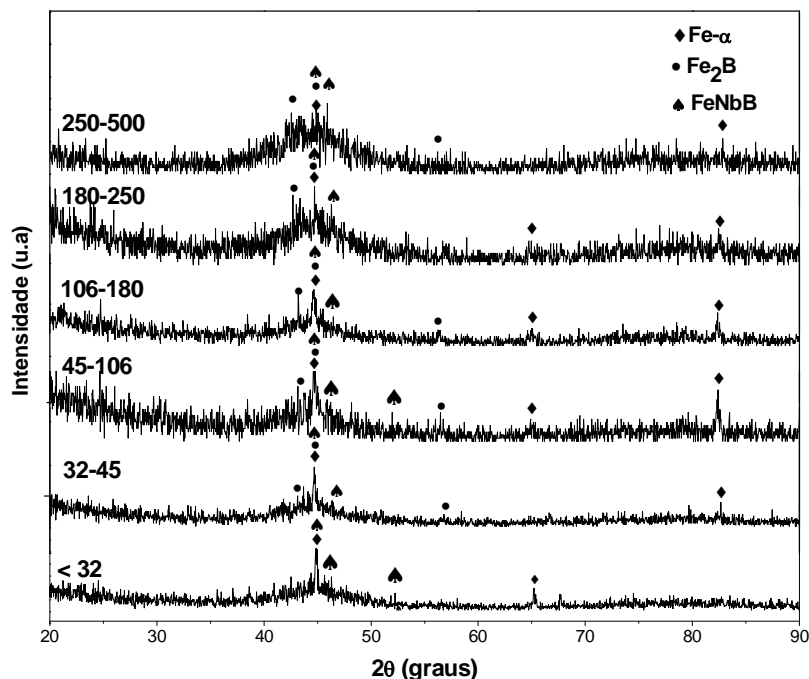
A **Figura 5.7** apresenta as curvas de % massa de cada faixa e % massa acumulada para as seguintes faixas granulométricas do pó *overspray*: <32, 32-45, 45-106, 106-180, 180-250 e 250-500  $\mu\text{m}$ . Analisando-as, verifica-se uma predominância de partículas de menores granulometrias, sendo o diâmetro mássico médio ( $d_{50}$ ) equivalente a 62  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.7** Curva de % de massa e % de massa acumulada em função da distribuição granulométrica do pó atomizado, durante A1.

A caracterização por DRX, apresentada na **Figura 5.8**, indicou, para os pós de menores granulometrias, a presença de picos das fases Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB (mesmas fases identificadas para os cilindros escalonados) associados ao aparecimento de um halo em torno do pico principal. Esse padrão é característico de uma estrutura de nanocristais imersos na matriz amorfa

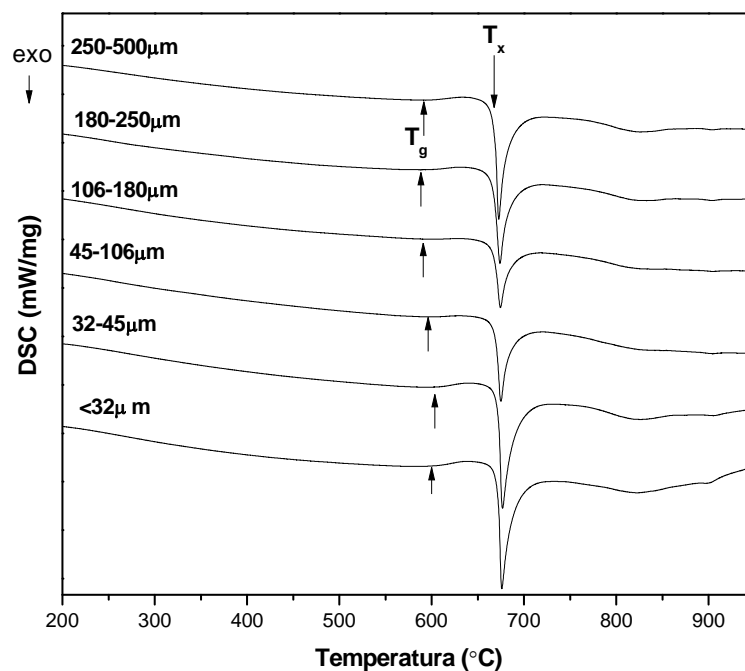
remanescente. Para granulometrias maiores (faixas 180-250  $\mu\text{m}$  e 250-500  $\mu\text{m}$ ), verifica-se um halo de difração mais definido, indicando a presença preponderante de estrutura amorfa.



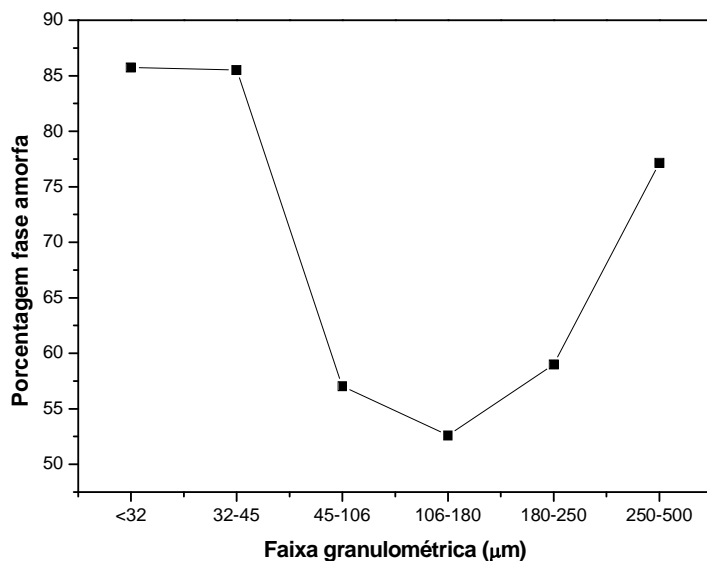
**Figura 5.8** Difratomogramas de raios-X do pó *overspray* produzido em A1 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500  $\mu\text{m}$ , mostrando o “halo” da fase amorfa e os picos das fases Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB.

A caracterização dos pós por DSC é mostrada na **Figura 5.9**. Analisando-a são identificados, para todas as faixas granulométricas, picos exotérmicos, que denotam a cristalização de fase amorfa. Sendo a área desses picos proporcional à energia liberada na reação, é possível estimar a fração amorfa que constitui cada faixa. Para isso, foi considerado que os pós, produzidos em A3 e com granulometria inferior a 32  $\mu\text{m}$ , apresentavam estrutura 100% amorfa. Essa escolha foi feita devido ao fato desse pó ter apresentado, dentre os materiais processados, a maior energia de cristalização. A **Figura 5.10** exhibe as porcentagens amorfas em função da faixa

granulométrica, indicando que até para 180  $\mu\text{m}$  o aumento do tamanho das partículas ocasionou uma diminuição da fração amorfa. Esse resultado é justificado pelo fato de gotas com menores diâmetros apresentarem uma maior área específica, para troca de calor por convecção, e serem submetidas a maiores velocidades, resultando, portanto, em taxas de resfriamento mais elevadas [38]. Entretanto, para as faixas de 180-250  $\mu\text{m}$  e 250-500  $\mu\text{m}$  verificou-se comportamento oposto a este, isto é, aumentando o tamanho das partículas a porcentagem amorfa foi elevada. Uma explicação para esse resultado é que para maiores granulometrias o formato das partículas, que era predominantemente esférico, passou a ser na forma de placas. Assim, essas partículas que, possivelmente, atingiram a câmara de atomização no estado líquido foram deformadas pelo impacto e solidificadas e amorfizadas por meio das trocas térmicas com as paredes da câmara [4]. A comprovação dessa justificativa é feita por imagens de MEV.



**Figura 5.9** Termogramas do pó *overspray* produzido em A1 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.10** Porcentagem de fase amorfa para cada faixa granulométrica de A1. A normalização foi feita considerando a maior energia de cristalização obtida para os pós *overspray* produzidos (pó <32 µm, resultante de A3).

A análise térmica por DSC permitiu também a identificação das temperaturas  $T_g$  e  $T_x$  e a determinação de  $\Delta T_x$ , que são expressos na **Tabela 5.4**. Os resultados apresentados indicam um  $\Delta T_x$  bastante amplo e, consideravelmente, superior ao reportado na literatura [16], para amostras processadas com elementos de elevada pureza. Sabendo que o intervalo de líquido super-resfriado avalia a estabilidade da fase amorfa formada e a sua resistência à cristalização [3] esse resultado mostrou-se bastante interessante. Essa variação pode ser creditada a diferenças de composição química entre a liga produzida e a reportada na literatura. Variações entre as técnicas de análise térmica empregadas e dos métodos adotados para determinação de  $T_g$  e  $T_x$  também são justificativas para esses desvios. Comparando com o cilindro escalonado, produzido a partir de materiais de reduzida pureza, são constatadas, também, algumas discrepâncias, já que para o cilindro com 1 mm não foi identificado um comportamento vítreo. Essa diferença pode ser

explicada pela menor fração amorfa, presente no cilindro, diminuindo o sinal e dificultando a detecção de  $T_g$ . Vale destacar, porém, que, entre as diferentes faixas granulométricas, os valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T_x$  mostraram-se bastante consistentes. Assim, a variação de valores, apresentada na **Tabela 5.4**, é pequena se for considerado que o processo de atomização envolve grande quantidade de material, dificultando a homogeneização, e a alteração de granulometria implica na mudança da taxa de resfriamento imposta e essas características podem alterar o comportamento térmico do material.

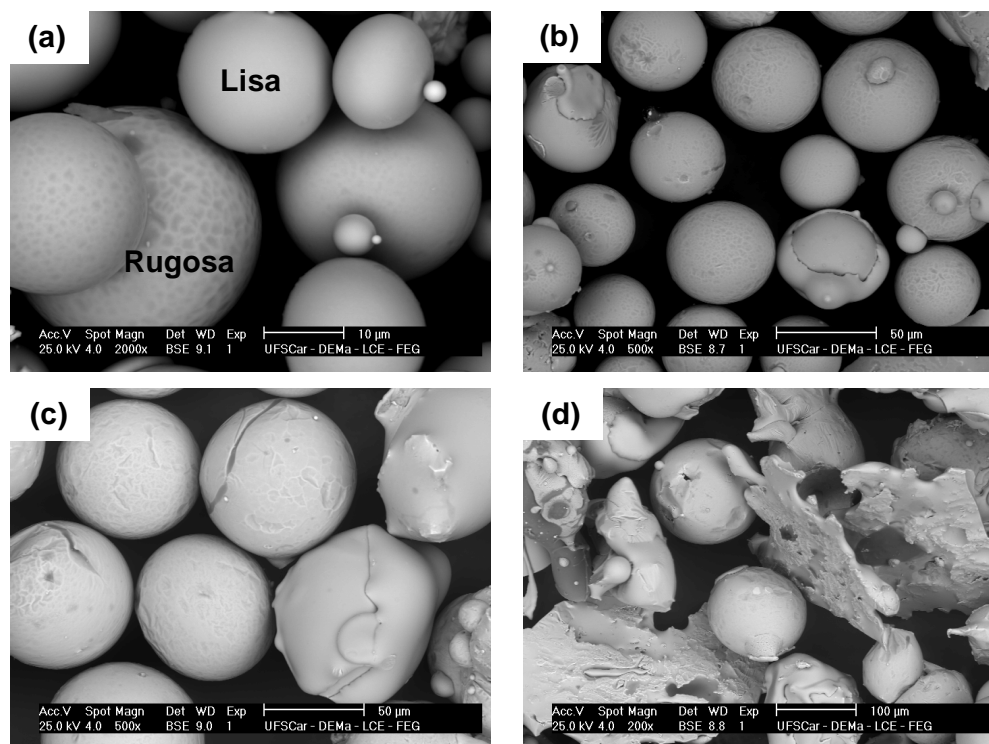
**Tabela 5.4** Parâmetros térmicos ( $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T_x$ ) para os pós de diferentes granulometrias, produzidos em A1.

Faixa granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Literatura [16]	587	642	55
<32	600	672	72
32-45	604	672	68
45-106	596	669	73
106-180	592	667	75
180-250	588	666	78
250-500	592	668	76

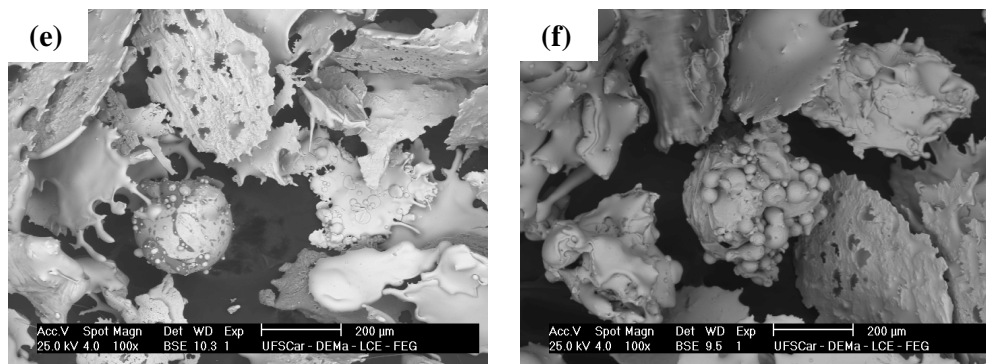
A **Figura 5.11** apresenta micrografias dos pós *overspray*, destacando a morfologia superficial das partículas. Como o objetivo principal dessa caracterização era corroborar com as análises por DRX e DSC, foram feitas imagens por elétrons retroespalhados (BSE), que expressam variações composicionais, permitindo avaliar a presença de diferentes fases. Para os pós de menores granulometrias, mostrados nas **Figuras 5.11 (a) (b) (c)**, verifica-se a presença de partículas, essencialmente, esféricas com pequena quantidade de satélites, que são partículas menores aderidas às maiores. A ocorrência destes se deve a turbulências no spray de atomização, assim, partículas menores entram em contato com as maiores, que ainda não se solidificaram completamente, ocorrendo a adesão entre elas. Como em menores granulometrias as partículas são submetidas a maiores taxas de resfriamento



e, portanto, solidificam mais rapidamente a ocorrência de satélites é pouco verificada. Nessas faixas granulométricas constata-se, também, a presença de partículas com superfície lisa, sem variações composicionais, e, portanto, indicativas de estrutura amorfa. Outras partículas mostraram-se heterogêneas, com superfícies rugosas, que são características de fases cristalinas. Esse resultado é coerente com os difratogramas, que indicaram, mesmo para as partículas de menores diâmetros, a presença de picos cristalinos. Aumentando-se a granulometria dos pós (**Figuras 5.11 (d) (e) (f)**) verifica-se que o formato esférico é alterado, as partículas se tornam mais irregulares e, predominantemente, adquirem forma de placas. Esse resultado corrobora com a justificativa apresentada para a **Figura 5.10**. Outra constatação é, para essas faixas, o aumento da quantidade de satélites.



**Figura 5.11** Micrografias de MEV mostrando a morfologia superficial do pó *overspray*, produzido em A1, nas faixas granulométricas **(a)** <32 **(b)** 32-45 **(c)** 45-106 **(d)** 106-180 **(e)** 180-250 e **(f)** 250-500 µm.



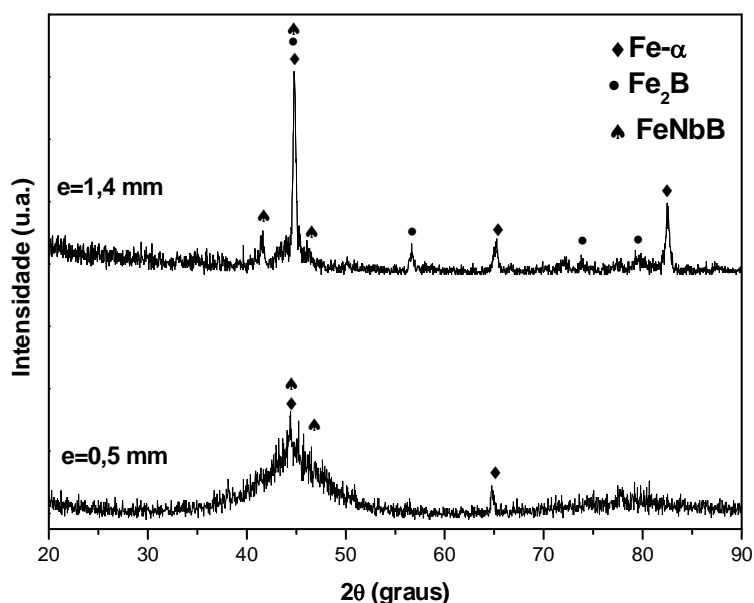
**Figura 5.11 (continuação)** Micrografias de MEV mostrando a morfologia superficial do pó *overspray*, produzido em A1, nas faixas granulométricas (a) <32 (b) 32-45 (c) 45-106 (d) 106-180 (e) 180-250 e (f) 250-500  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.2.2 Depósitos

Os depósitos correspondem a camadas de partículas que permaneceram aderidas à câmara de atomização. Sendo assim, eles são originados pela deposição das gotas periféricas, que constituem o spray cônico formado durante esse processo. Como descrito em [7] [36] essas gotas são predominantemente de menor diâmetro e, portanto, apresentam maiores velocidades e coeficientes de transferência de calor. É esperado, dessa forma, que a maioria delas atinja a câmara de atomização nos estados parcial e completamente solidificados, gerando camadas com elevada porosidade e que retêm a estrutura amorfa. Já a reduzida fração de partículas, que chega à câmara no estado líquido, pode ser amorfizada pelo resfriamento imposto pelo choque com as paredes da câmara de atomização [4]. Entretanto, quando a espessura de deposição é aumentada, essa fração líquida é depositada sobre outra camada de partículas, não havendo mais contato com as paredes frias, podendo então ocorrer o reaquecimento e a cristalização das gotas que a princípio apresentavam estrutura amorfa.

A **Figura 5.12** apresenta os difratogramas de raios-X para os depósitos com espessuras de 1,4 e 0,6 mm. Analisando-os, as considerações realizadas acima são confirmadas, ou seja, verifica-se, para a amostra com menor

espessura, a obtenção de estrutura, predominantemente, amorfa, sendo identificado um halo de difração bem definido. Aliado a este é possível visualizar o aparecimento de picos das fases Fe- $\alpha$  e FeNbB. Já para o depósito com 1,4 mm nota-se apenas a obtenção das fases cristalinas Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB. Essas fases formadas são as mesmas que as obtidas nos cilindros escalonados.

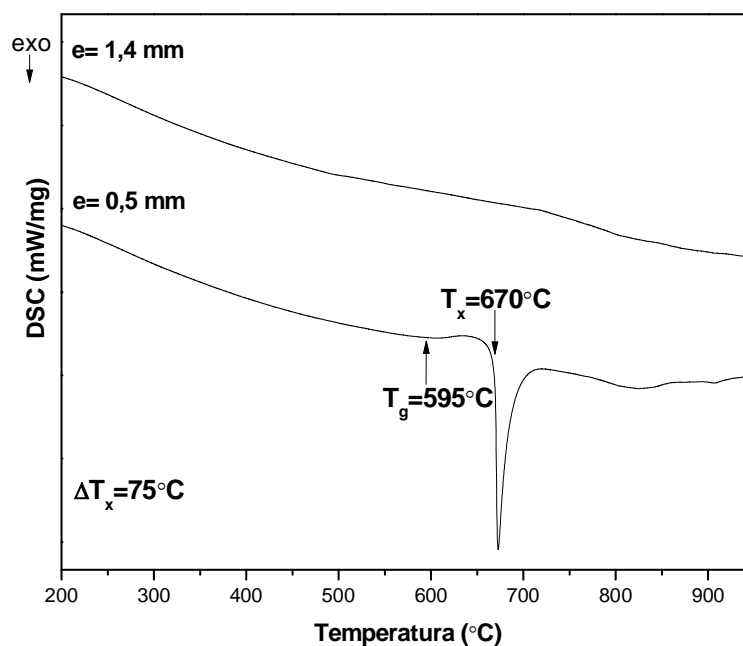


**Figura 5.12** Difratomogramas de raios-X de depósitos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, com 1,4 e 0,6 mm, obtidos durante A1.

A caracterização por DSC, apresentada na **Figura 5.13**, reitera os difratogramas de raios-X, mostrando, para a amostra com 0,5 mm, reação de cristalização de estrutura amorfa. Adotando o mesmo procedimento que o descrito para os pós, a porcentagem amorfa foi estimada em 86%. Esse valor é similar aos calculados para os pós nas faixas granulométricas < 32 e 32-45  $\mu$ m e superior ao de partículas na faixa de 250-500  $\mu$ m. Portanto, considerando a mesma espessura, no depósito, foi obtida fração amorfa superior. Esse

resultado se deve ao fato de, para o pó, além das partículas em forma de placas, serem identificadas partículas com formato mais próximo ao esférico, para as quais o resfriamento imposto pelo gás de atomização não foi suficiente para promover a amorfização. Referente aos parâmetros  $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T_x$ , são constatados valores similares aos obtidos para o pó.

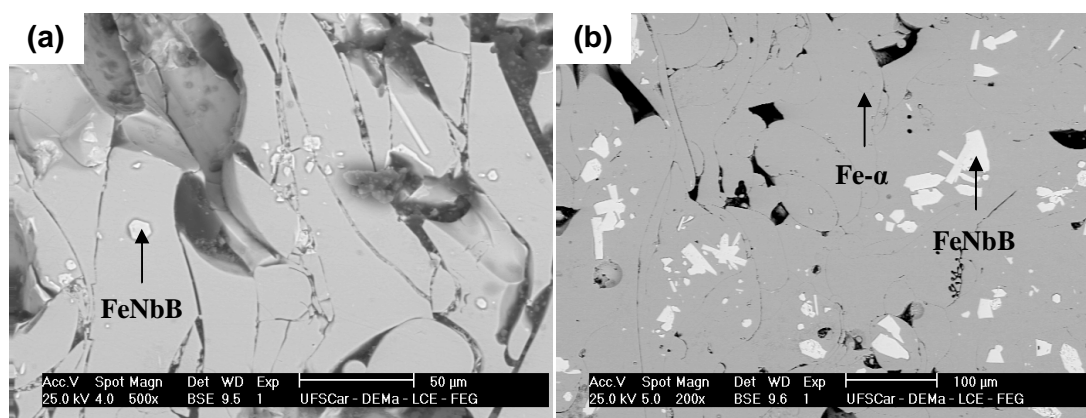
Para o depósito de maior espessura nenhum pico exotérmico pode ser observado, confirmando que a microestrutura é composta integralmente por fases cristalinas.



**Figura 5.13** Termogramas de depósitos da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , com 1,4 e 0,6 mm, obtidos durante A1.

As micrografias, exibidas na **Figura 5.14**, apresentam imagens em sinal de elétrons retroespalhados dos depósitos com 0,5 e 1,4 mm (**Figura 5.14 (a) e (b)**, respectivamente). Para o depósito menos espesso é possível comprovar, parcialmente, os resultados das análises por DRX e DSC, sendo observada uma matriz amorfa, com precipitações da fase FeNbB. Não foi possível a constatação de regiões com a fase Fe- $\alpha$ . Referente à morfologia são

visualizadas gotas que mantiveram o formato esférico, correspondendo àquelas que atingiram as paredes da câmara de atomização já solidificadas. É constatada, também, elevada quantidade de poros irregulares. Já para a amostra com 1,4 mm de espessura puderam ser visualizadas uma matriz de Fe- $\alpha$ , além da fase FeNbB, que apresenta uma morfologia, predominantemente, facetada. A fase Fe<sub>2</sub>B identificada por DRX, não foi comprovada por MEV. Esta deveria, devido ao menor peso atômico, ser observada, na micrografia, como uma fase mais escura que a matriz de Fe- $\alpha$ . Para esse depósito pode, também, ser notada expressiva porosidade, sendo os poros irregulares, oriundos, por exemplo, do não completo empacotamento das partículas sólidas ou semi-sólidas, durante a deposição.



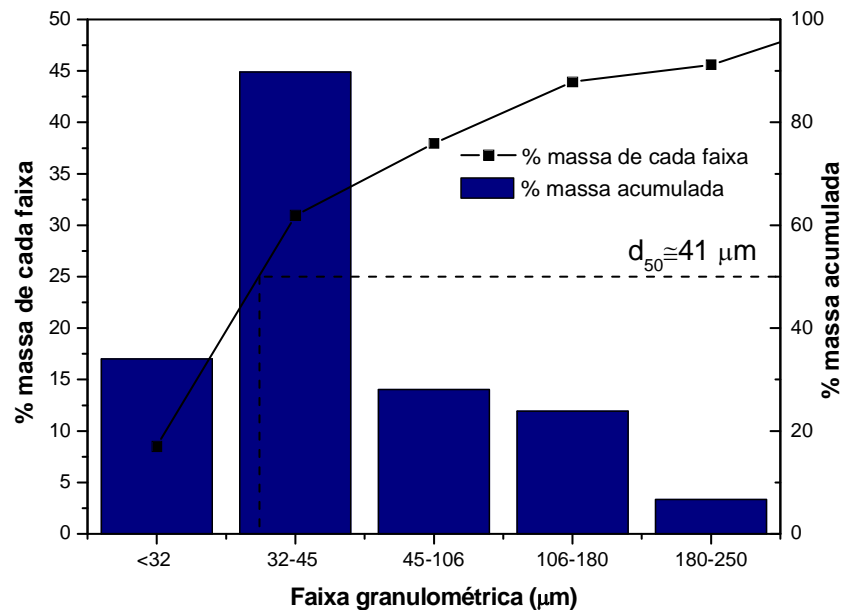
**Figura 5.14** Micrografias de MEV, em sinal de BSE, mostrando os depósitos produzidos em A1, com espessuras de **(a)** 0,5 **(b)** 1,4 mm, sendo FeNbB a fase mais clara e Fe- $\alpha$  a matriz mais escura.

## 5.2.3 A2

### 5.2.3.1 Pó overspray

As curvas de % massa de cada faixa e % massa acumulada para as faixas granulométricas <32, 32-45, 45-106, 106-180, 180-250 e 250-500  $\mu$ m são apresentadas na **Figura 5.15**. Interpretando-as, verifica-se um  $d_{50} \approx 41 \mu$ m,

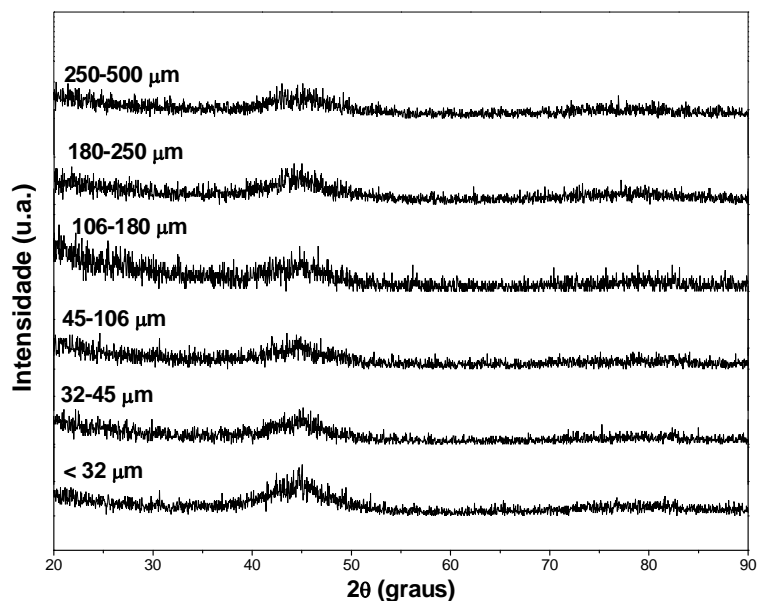
ou seja, há uma preponderância de pós com reduzida granulometria. Esse resultado é bastante interessante, já que para a etapa posterior de aspersão térmica são requeridos pós com diâmetros inferiores a 45  $\mu\text{m}$ . Assim, nesse procedimento foram obtidos mais de 55% de pó já na faixa granulométrica adequada. Comparando com os resultados de A1, constata-se para A2 uma diminuição de  $d_{50}$ . Esse resultado relaciona-se com a elevação da razão G/M, passando de 0,58, em A1, para 0,64, em A2. Essa razão controla as trocas térmicas entre o metal fundido e o gás, sendo que aumentando esse parâmetro elevam-se as taxas de resfriamento a que as partículas são submetidas e diminui-se o diâmetro dos pós formados, como discutido no item 3.3.2.



**Figura 5.15** Curva de % de massa e % de massa acumulada em função da distribuição granulométrica do pó atomizado, durante A2.

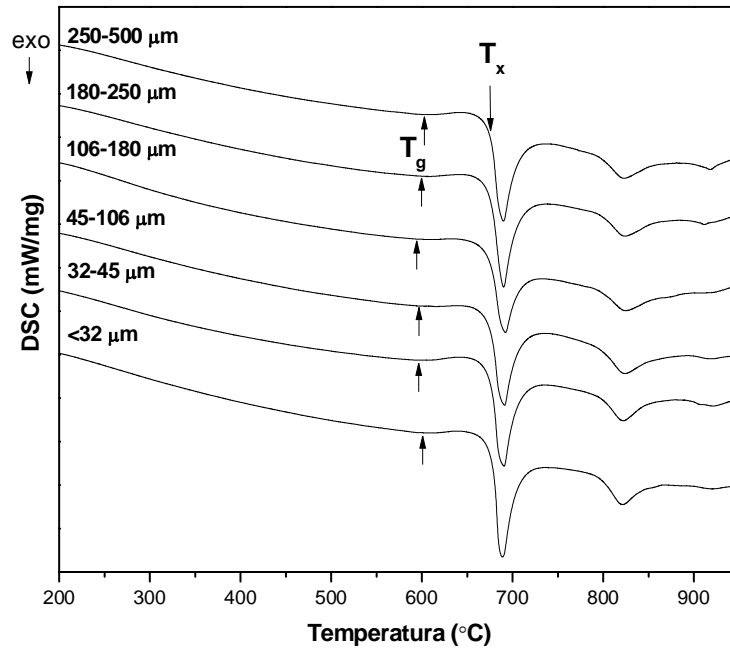
A **Figura 5.16** apresenta os difratogramas de raios-X para os pós *overspray*, produzidos em A2, sendo que para todas as faixas granulométricas é detectado apenas um halo de difração. Esse resultado indica que se há a

presença de fases cristalinas no pó é em teor inferior ao limite de detecção da técnica.

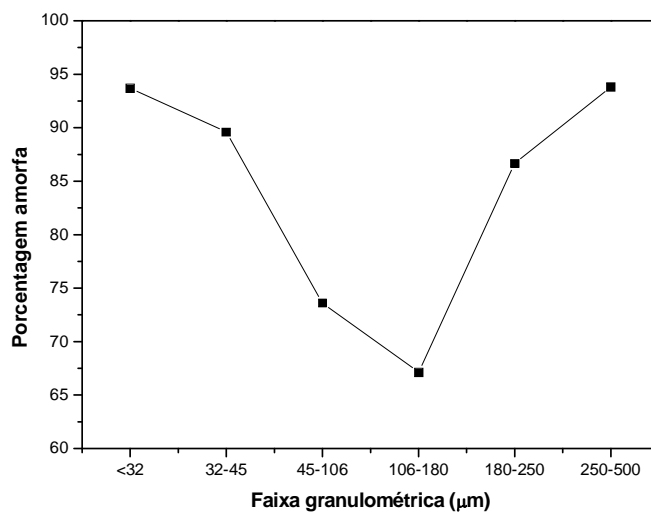


**Figura 5.16** Difractogramas de raios-X do pó *overspray* produzido em A2 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 μm, mostrando o “halo” típico da fase amorfa.

Os termogramas, apresentados na **Figura 5.17**, confirmaram a presença de fase amorfa, sendo claramente identificados dois picos exotérmicos de cristalização, para todas as faixas granulométricas. Quanto às porcentagens amorfas, elas são exibidas na **Figura 5.18**, através de uma curva similar à obtida para os pós produzidos em A1. Constata-se, porém, em A2, valores de fração amorfa superiores a A1, sendo atingidas, para partículas das faixas granulométricas < 32 e 250-500 μm, aproximadamente, 94% de fase amorfa.



**Figura 5.17** Termogramas do pó *overspray* produzido em A2 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 μm.



**Figura 5.18** Porcentagem de fase amorfa para cada faixa granulométrica de A2. A normalização foi feita considerando a maior energia de cristalização obtida para os pós *overspray* produzidos (pó <32 μm, resultante de A3).

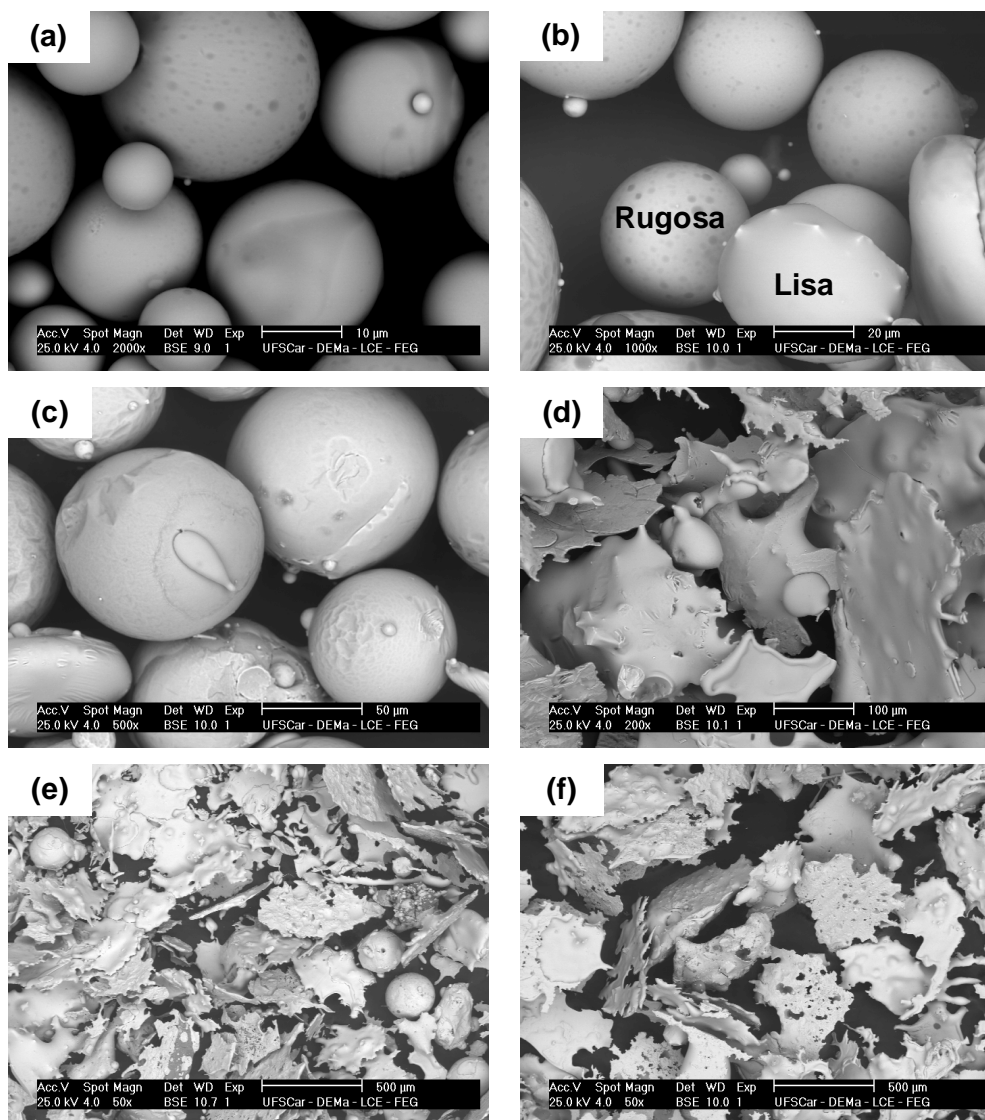


Os parâmetros térmicos  $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T_x$ , para os pós *overspray* produzidos em A2, são apresentados na **Tabela 5.5**. Analisando-os é verificada considerável concordância com os valores obtidos para os pós da primeira atomização, sendo, portanto, constatada a mesma discrepância com relação aos resultados reportados na literatura.

**Tabela 5.5** Parâmetros térmicos ( $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T_x$ ) para os pós de diferentes granulometrias, produzidos em A2.

Faixa granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Literatura [16]	587	642	55
<32	601	678	77
32-45	596	676	80
45-106	597	666	69
106-180	594	665	71
180-250	599	665	66
250-500	602	676	74

A caracterização por MEV, mostrada na **Figura 5.19**, indicou, para as menores granulometrias (**Figuras 5.19 (a) (b) (c)**), a presença de partículas esféricas, sendo algumas delas rugosas, sugerindo a presença de fases cristalinas. Esse resultado contradiz os difratogramas de raios-X apresentados anteriormente e que expressaram apenas a ocorrência de fase amorfa. Para os pós de maiores diâmetros, (**Figuras 5.19 (d) (e) (f)**), são verificadas partículas essencialmente no formato de placas, não sendo identificadas de maneira expressiva partículas com grande quantidade de satélites. Portanto, quando comparado com A1, pode-se inferir que o spray cônico de partículas, formado durante a atomização, apresentou-se, em A2, mais estável e, portanto, com menos turbulências, geradoras de satélites. Esse resultado é bastante interessante, já que confere ao material maior fluidez [57].

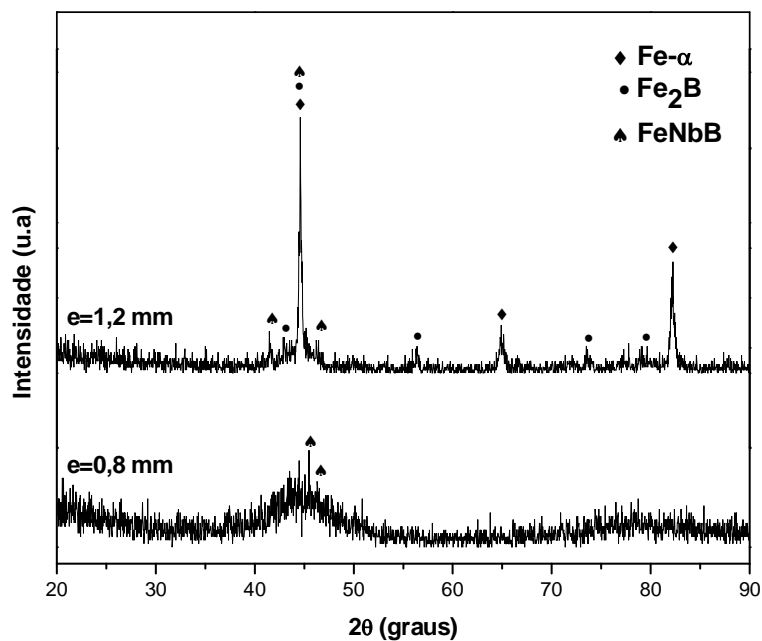


**Figura 5.19** Micrografias de MEV mostrando a morfologia superficial do pó *overspray* produzido em A2 nas faixas granulométricas de **(a)** <32 **(b)** 32-45 **(c)** 45-106 **(d)** 106-180 **(e)** 180-250 e **(f)** 250-500  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.3.2 Depósitos

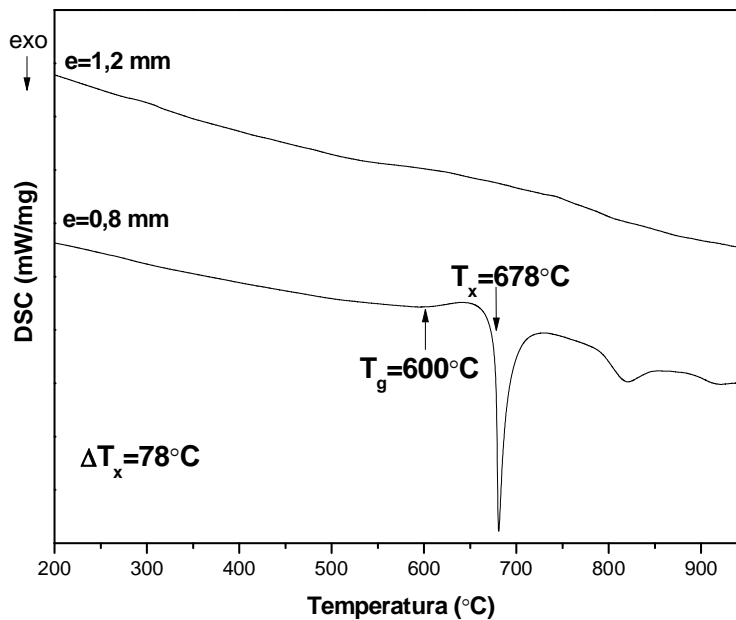
Os depósitos obtidos em A2 apresentaram espessuras de 0,8 a 1,2 mm, sendo as análises por DRX exibidas na **Figura 5.20**. Os padrões mostrados são similares aos dos depósitos de A1, sendo constatada, para amostra de menor espessura, um halo, correspondente à fase amorfa,

juntamente com picos da fase FeNbB. Para o depósito mais espesso foram indexadas as fases Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB.



**Figura 5.20** Difractogramas de raios-X de depósitos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, com 1,2 e 0,8 mm, obtidos durante A2.

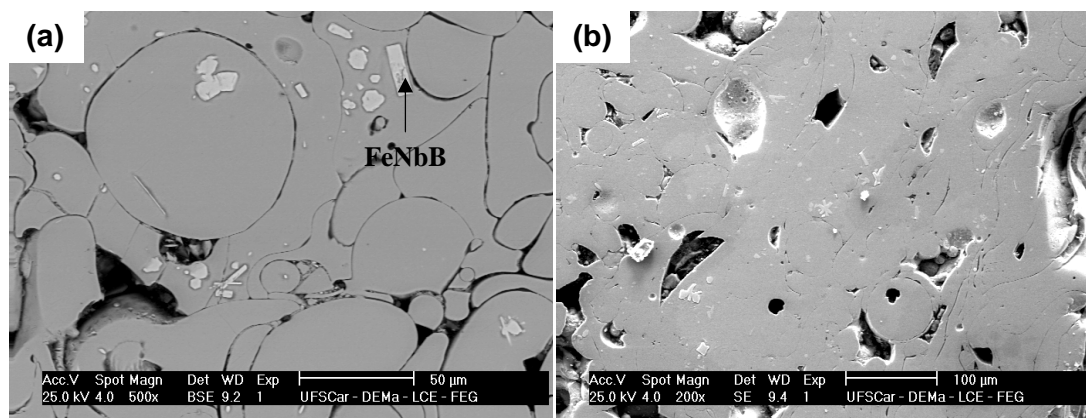
A caracterização por DSC, mostrada na **Figura 5.21**, corrobora com a análise por DRX, sendo possível a visualização de reações de cristalização apenas para a amostra com 0,8 mm de espessura. A porcentagem amorfa, para essa amostra, foi estimada em 98%, sendo esse valor bastante superior ao obtido para o depósito com 0,5mm, produzido em A1.



**Figura 5.21** Termogramas de depósitos da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , com 1,2 e 0,8 mm, obtidos durante A2.

Na **Figura 5.22** são exibidas as micrografias dos depósitos, anteriormente descritos. Para a amostra com 0,8 mm identifica-se, claramente, uma matriz homogênea, e como indicado pelas caracterizações por DRX e DSC, com estrutura amorfa. É observada, também, uma fase mais clara e facetada, que corresponde a  $\text{FeNbB}$ . Quanto aos aspectos morfológicos, na **Figura 5.22 (a)**, são identificados os contornos que delimitam cada gota, sendo em algumas mantido o formato esférico e sugerindo que estas atingiram a câmara de atomização já solidificadas. Outras gotas mostram-se mais irregulares e com aspecto mais achatado indicando que, durante a deposição, estavam parcialmente sólidas e o impacto com as paredes ocasionou a mudança de forma. Outra inferência é sobre o diâmetro dessas gotas, sendo para muitas delas inferior ao diâmetro médio mássico. Já para o depósito com 1,4 mm, é mostrada, na **Figura 5.22 (b)**, uma imagem em sinal de elétrons secundários, para melhor visualização de aspectos topográficos. Pode ser

observado que muitos poros irregulares são preenchidos por partículas de reduzido diâmetro. Quanto às fases formadas verifica-se que a fase mais clara FeNbB apresenta-se em menor tamanho e teor que quando comparado com o depósito obtido em A1.

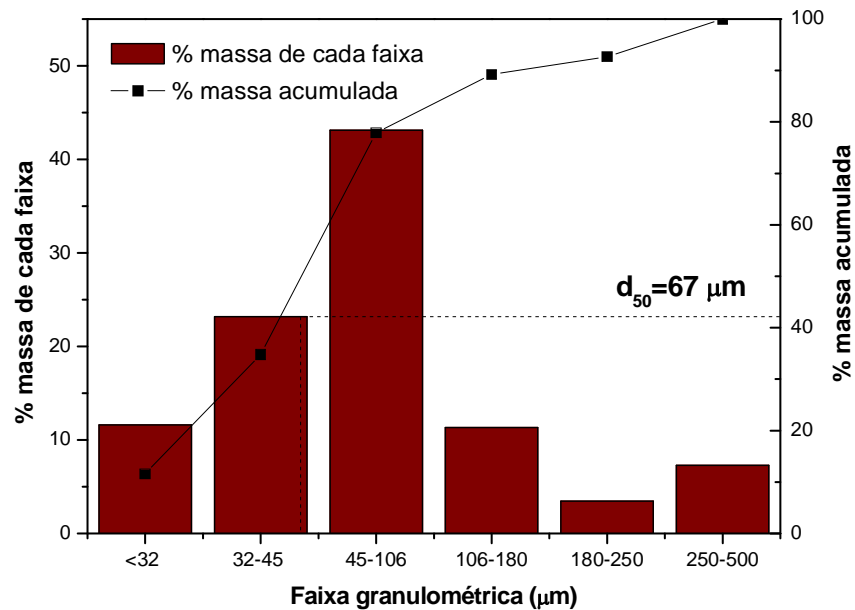


**Figura 5.22** Micrografias de MEV mostrando os depósitos produzidos em A2, com espessuras de (a) 0,8 (b) 1,2 mm, sendo FeNbB a fase mais clara.

## 5.2.4 A3

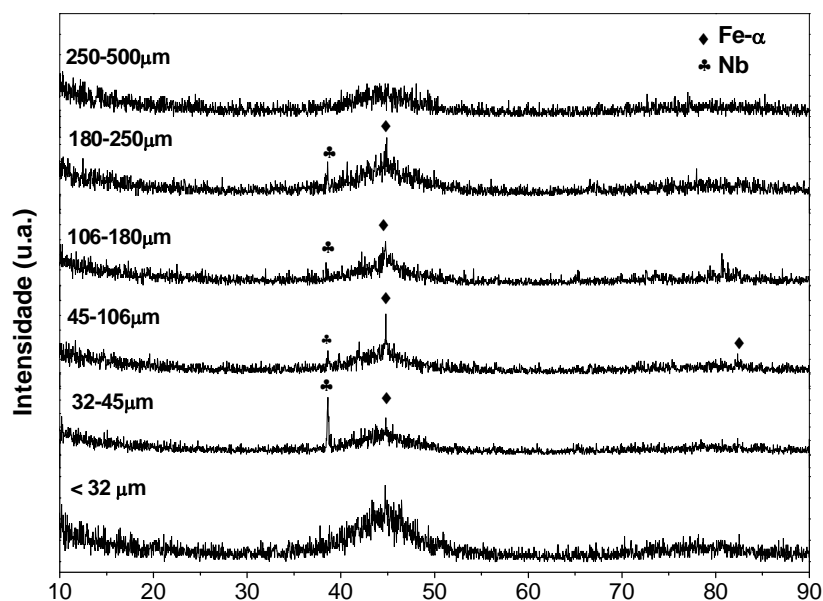
### 5.2.4.1 Pó *overspray*

A **Figura 5.23** mostra as curvas de % massa de cada faixa e % massa acumulada para o pó *overspray* produzido em A3, sendo  $d_{50}$  de 67  $\mu\text{m}$ . Nesse procedimento, aproximadamente, 35% do pó produzido mostrou-se com granulometria adequada para os processos de aspersão térmica. Considerando que em A3 foram adotados parâmetros similares aos utilizados em A2, esperava-se que os resultados dessas duas atomizações fossem mais concordantes, isto é, que o procedimento fosse mais reprodutível.



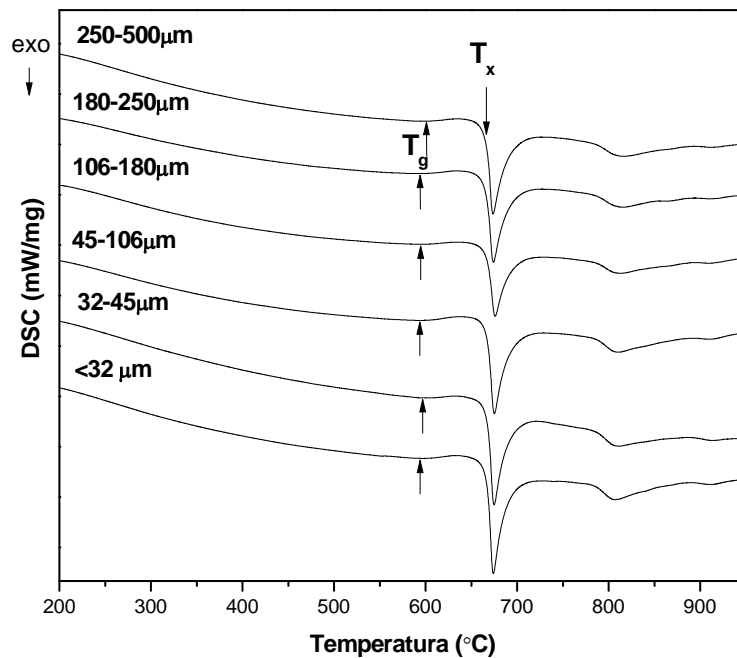
**Figura 5.23** Curva de % de massa e % de massa acumulada em função da distribuição granulométrica do pó atomizado, durante A3.

A partir da caracterização por DRX, apresentada na **Figura 5.24**, verifica-se para pós com diâmetros inferiores a 32 µm a presença de um halo bem definido. Já para as faixas de 32-250 µm, constata-se, adicionalmente, picos das fases Fe-α e Nb. Enquanto para partículas com granulometria de 250-500 µm observa-se apenas a presença de fase amorfa, sem a ocorrência de picos de difração de fases cristalinas. Esses resultados indicam que pode não ter ocorrido a completa homogeneização da liga, no procedimento de atomização, sendo mantido nióbio na forma elementar.

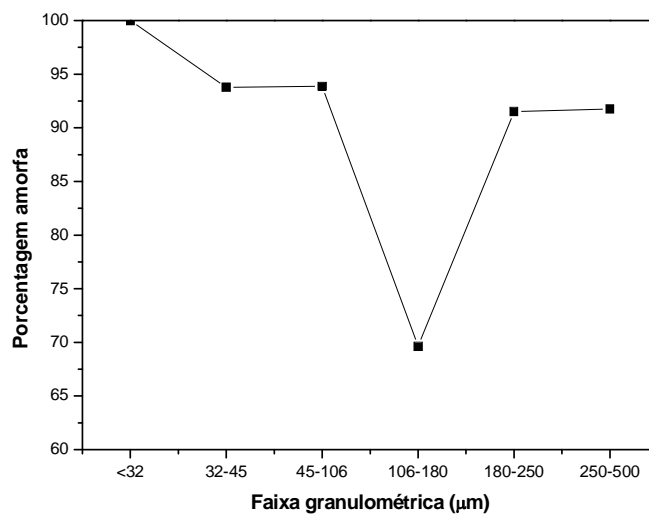


**Figura 5.24** Difratogramas de raios-X do pó *overspray* produzido em A3 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500 μm, mostrando o “halo” típico da fase amorfa e picos das fases Fe-α e Nb.

As análises de DSC, mostradas na **Figura 5.25**, confirmam para todas as faixas granulométricas a ocorrência de fase amorfa. Por meio da **Figura 5.26**, constata-se a ocorrência de porcentagens amorfas superiores a 90% para todas as granulometrias, com exceção da faixa 106-180 μm, para a qual não foi superado o valor de 70%.



**Figura 5.25** Termogramas do pó *overspray* produzido em A3 em diferentes faixas granulométricas, de <math><32</math> a <math>500\mu\text{m}</math>.



**Figura 5.26** Porcentagem de fase amorfa para cada faixa granulométrica de A3. A normalização foi feita considerando a maior energia de cristalização obtida para os pós *overspray* produzidos (pó <math><32\mu\text{m}</math>, resultante de A3).

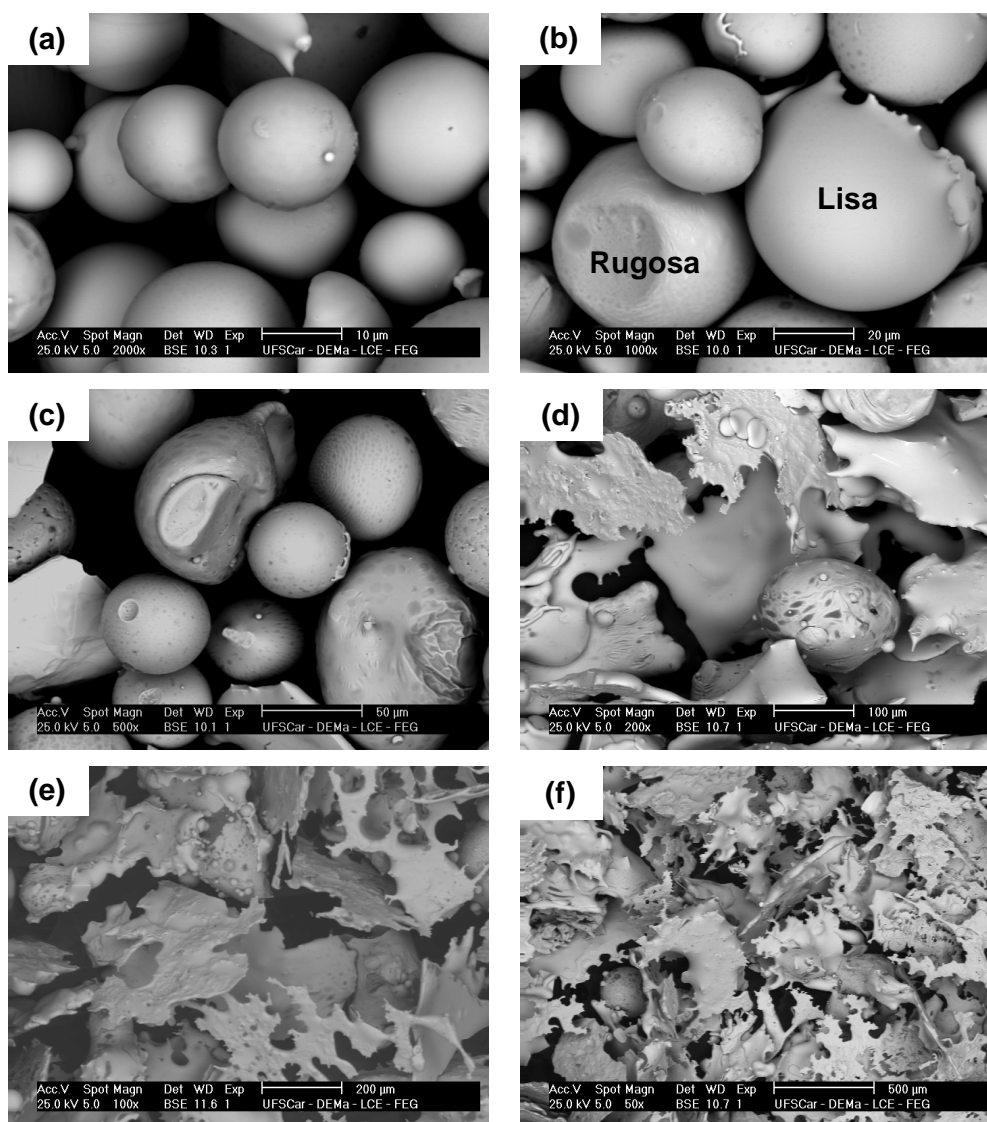


Quanto aos parâmetros térmicos  $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T_x$ , mostrados na **Tabela 5.6**, verifica-se mesmo comportamento que os descritos para A1 e A2.

**Tabela 5.6** Parâmetros térmicos ( $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T_x$ ) para os pós de diferentes granulometrias, produzidos em A3.

Faixa granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
<32	596	667	71
32-45	597	667	70
45-106	594	667	73
106-180	595	667	72
180-250	594	666	72
250-500	601	666	65

As micrografias, realizadas através de MEV, são apresentadas na **Figura 5.27**. Analisando-as verifica-se que, para as partículas com granulometria <32  $\mu\text{m}$  (**Figura 5.27(a)**), são identificadas, essencialmente, superfícies lisas, características de fase amorfa. Aumentando-se o tamanho dos pós, de 32-106  $\mu\text{m}$ , (**Figuras 5.27(b) (c)**), nota-se uma diminuição dessas partículas com superfície homogênea. A partir de 106  $\mu\text{m}$ , quando o formato dos pós passa de esférico para geometria de placas, (**Figuras 5.27(d) (e) (f)**), a fração amorfa volta a aumentar. Esse resultado é concordante com os termogramas contidos na **Figura 5.25**. Para essa atomização pode-se inferir, também, que nenhuma faixa granulométrica apresentou quantidade expressiva de satélites.

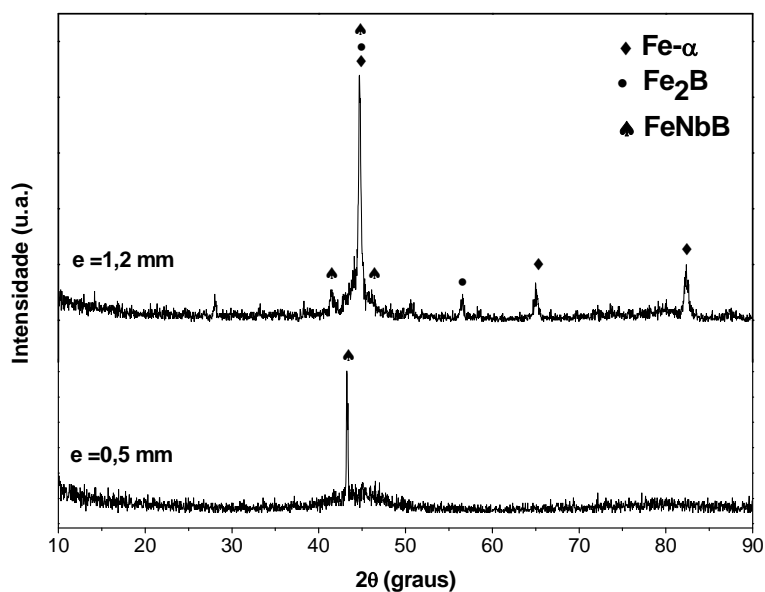


**Figura 5.27** Micrografias de MEV mostrando a morfologia superficial do pó *overspray* produzido em A3 nas faixas granulométricas de (a) <math><32</math> (b) 32-45 (c) 45-106 (d) 106-180 (e) 180-250 e (f) 250-500  $\mu\text{m}$ .

#### 5.2.4.2 Depósitos

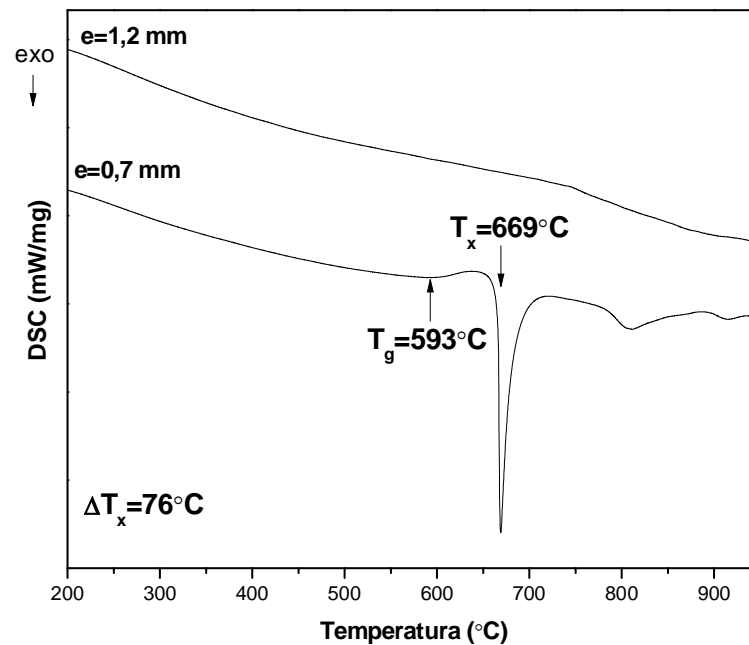
Durante a terceira atomização (A3) foram geradas camadas de partículas com espessuras de 0,5 a 1,2 mm. Os difratogramas de raios-X referentes a essas amostras são apresentados na **Figura 5.28**. O padrão

observado, para o depósito mais espesso, é similar aos dos depósitos oriundos das outras atomizações (A1 e A2), com a detecção das fases Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB. Entretanto, para a amostra com 0,5 mm, foi verificado, nesse procedimento, juntamente com o halo de difração, um pico bastante acentuado da fase FeNbB. Comparando esses resultados com os do pó *overspray* produzido em A3, é observada outra discrepância. Para o pó, a análise por DRX indicou a presença da fase Nb, que não foi constatada na caracterização do depósito.



**Figura 5.28** Difratomogramas de raios-X de depósitos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, com 1,2 e 0,5 mm, obtidos durante A3.

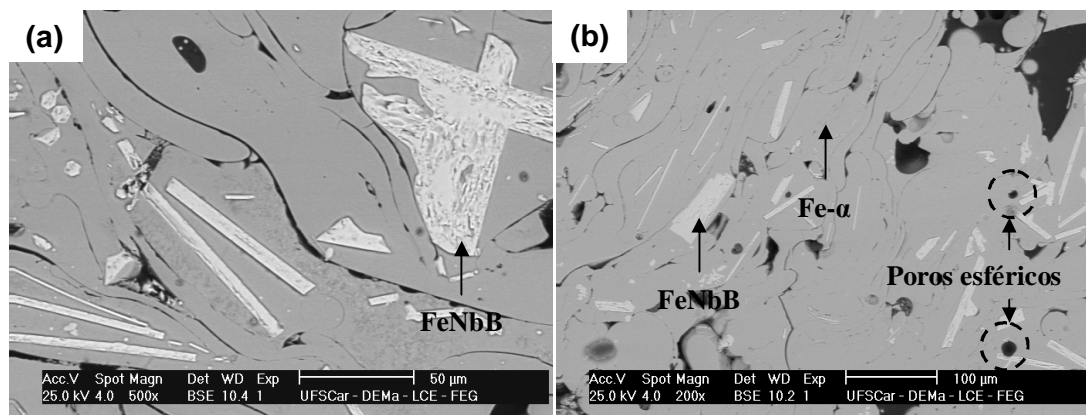
A análise térmica é exibida na **Figura 5.29**, revelando para o depósito com 0,5 mm a ocorrência de reações de cristalização, com a identificação de três picos exotérmicos. Já a amostra com 1,2 mm não apresentou nenhum indicativo de presença de fase amorfa remanescente.



**Figura 5.29** Termogramas de depósitos da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ , com 1,2 e 0,5 mm, obtidos durante A3.

A caracterização por MEV é mostrada na **Figura 5.30**. Analisando a micrografia referente ao depósito com 0,5 mm (**Figura 5.30 (a)**), nota-se a presença expressiva de uma fase clara, que corresponde a FeNbB. A morfologia desta é, essencialmente, facetada e na forma de ripas e o tamanho atinge, em uma das dimensões, valor superior a 50  $\mu\text{m}$ . Esse resultado é bastante discrepante, quando comparado com as outras atomizações. Estas apresentaram, para o depósito menos espesso, uma reduzida fração de fase FeNbB, com uma geometria mais equiaxial e com a maior dimensão inferior a 20  $\mu\text{m}$ . Para o depósito com 1,2 mm de espessura constata-se a presença de uma matriz composta por Fe- $\alpha$ , além de grande quantidade de FeNbB. A morfologia apresentada por essa fase é similar a do depósito com 0,5 mm, tornando-se, apenas, mais grosseira, sendo que a maior dimensão atingiu valores superiores a 100  $\mu\text{m}$ . Para essa amostra foi possível, também, além

dos poros irregulares, observados nas demais atomizações, a constatação de poros esféricos, que são originados pelo aprisionamento de gases.

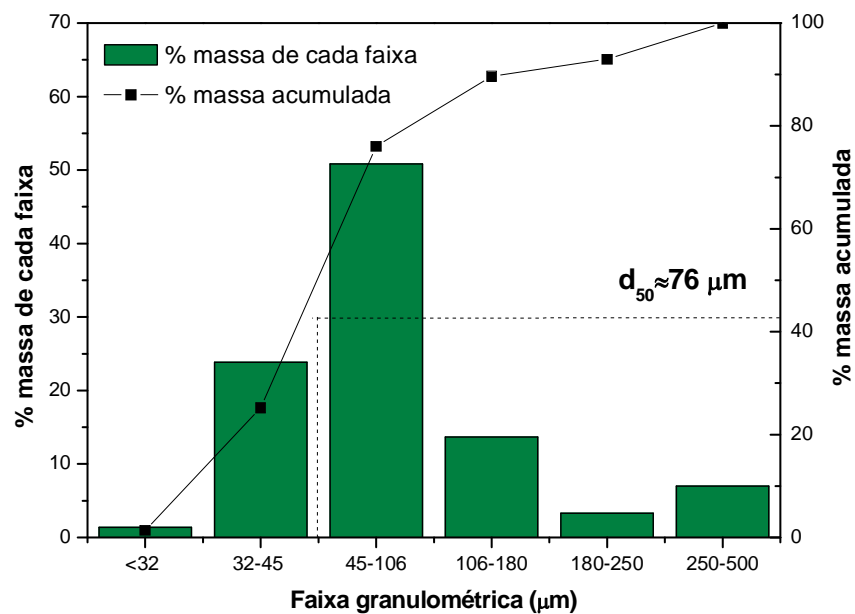


**Figura 5.30** Micrografias de MEV, em sinal de BSE, mostrando os depósitos produzidos em A3, com espessuras de **(a)** 0,5 **(b)** 1,2 mm, sendo FeNbB a fase mais clara e Fe- $\alpha$  a matriz mais escura.

## 5.2.5 A4

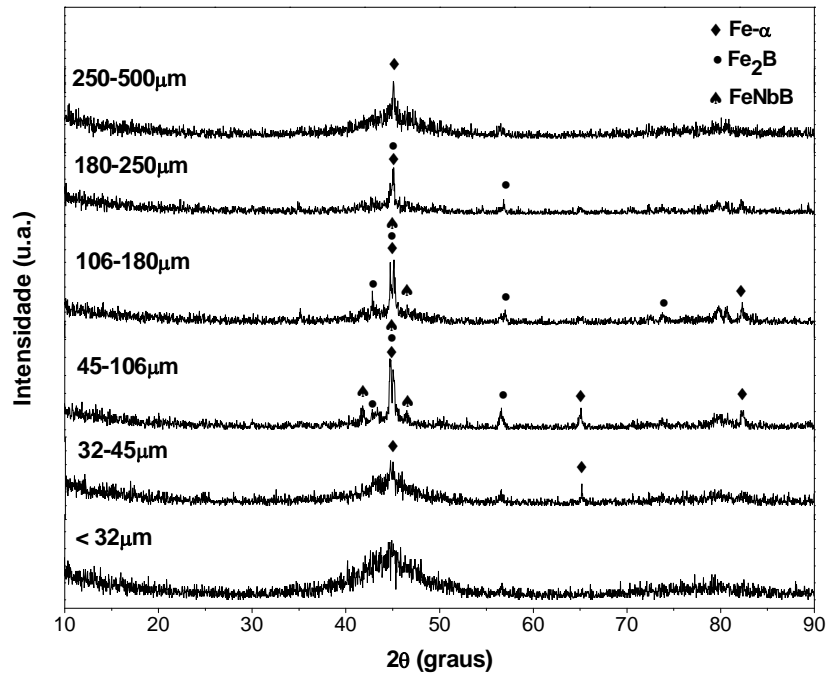
### 5.2.5.1 *Pó overspray*

As curvas de % massa de cada faixa e % massa acumulada para o pó *overspray* produzido em A4, estão contidas na **Figura 5.31**. Destas é possível extrair um diâmetro médio mássico ( $d_{50}$ ) de 76 µm, sendo que apenas 25% do pó produzido apresentaram diâmetro inferior a 45 µm. Nessa atomização foram adotados os mesmos parâmetros que em A2 e A3, resultando, porém, em diferente distribuição de tamanho de partículas, com  $d_{50}$  bastante superior aos outros procedimentos.



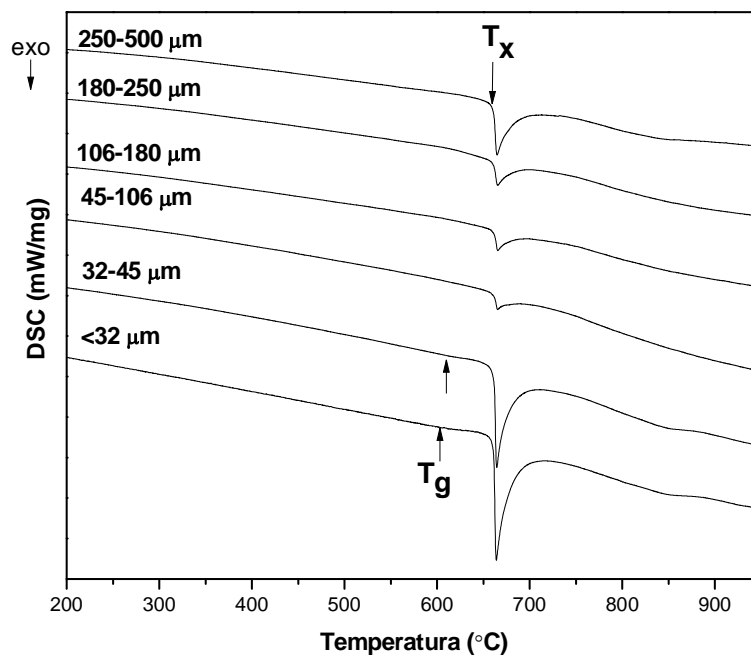
**Figura 5.31** Curva de % de massa e % de massa acumulada em função da distribuição granulométrica do pó atomizado, durante A4.

Os difratogramas de raios-X dos pós produzidos em A4 são apresentados na **Figura 5.32**. A interpretação destes permite notar que para partículas com diâmetros menores que 32 μm é identificado um halo bastante definido. Já para maiores granulometrias puderam ser indexadas fases como Fe-α, Fe<sub>2</sub>B e FeNbB.

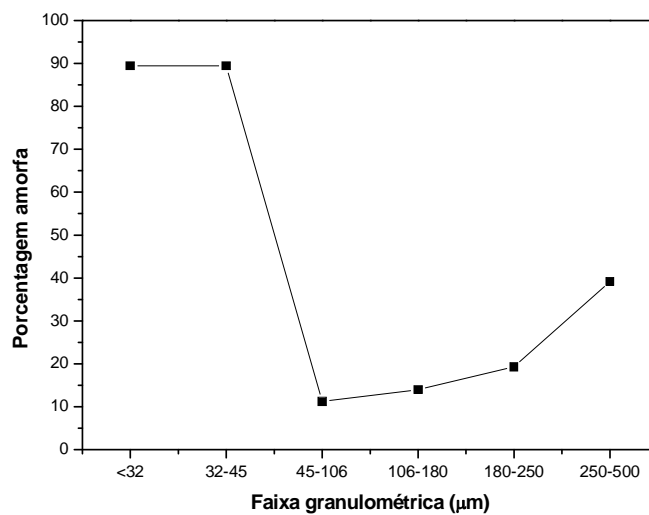


**Figura 5.32** Difrátogramas de raios-X do pó *overspray* produzido em A4 em diferentes faixas granulométricas, de <math><32</math> a <math>500\ \mu\text{m}</math>, mostrando o “halo” típico da fase amorfa e picos das fases Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB.

A caracterização por DSC, apresentada na **Figura 5.33**, indica que, para as faixas granulométricas <math><32</math>, <math>32-45</math>, <math>45-106</math> e <math>106-180</math>, houve uma acentuada redução da fração amorfa com o aumento do diâmetro das partículas. Essa inferência pode ser feita por meio da análise das áreas dos picos exotérmicos de cristalização, expressas, na **Figura 5.34**, através de porcentagens amorfas. Analisando-a, verifica-se que a porcentagem amorfa, para essas granulometrias, variou de 90 a 11%, e, a partir de <math>180-250\ \mu\text{m}</math>, voltou a aumentar, atingindo 40%, para <math>250-500\ \mu\text{m}</math>. Esse resultado é diferente dos observados nas demais atomizações, para as quais não se constatou expressiva variação da porcentagem amorfa, considerando as diferentes faixas granulométricas. O desvio composicional mais acentuado para esse procedimento pode justificar esse resultado.



**Figura 5.33** Termogramas do pó *overspray* produzido em A4 em diferentes faixas granulométricas, de <32 a 500  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.34** Porcentagem de fase amorfa para cada faixa granulométrica de A4. A normalização foi feita considerando a maior energia de cristalização obtida para os pós *overspray* produzidos (pó <32  $\mu\text{m}$ , resultante de A3).

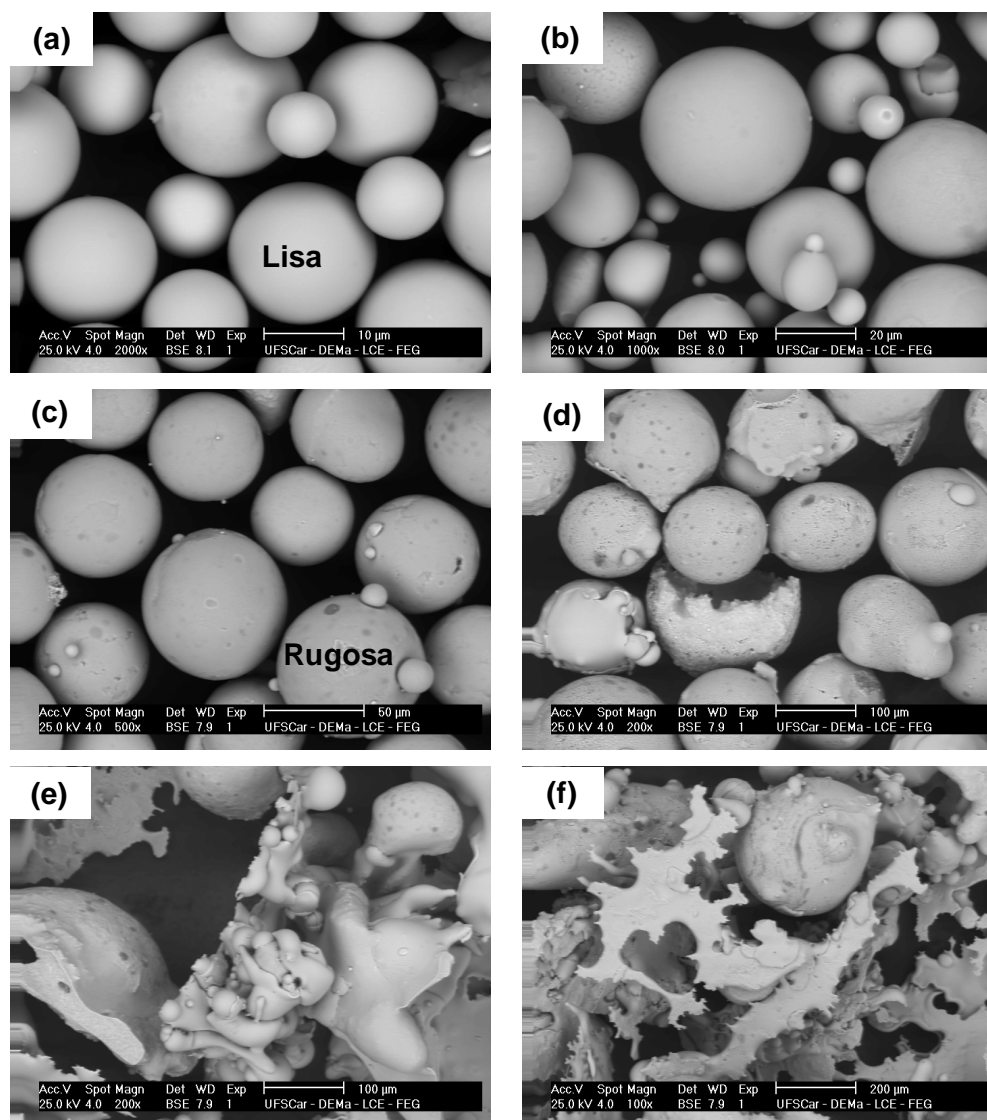


Referente aos parâmetros térmicos (**Tabela 5.7**), diferentemente dos resultados apresentados por A1, A2 e A3, em A4, a temperatura de transição vítrea só pode ser identificada para os pós pertencentes às faixas granulométricas <32  $\mu\text{m}$  e 32-45  $\mu\text{m}$ . Assim, o comportamento vítreo constatado para os pós produzidos nas demais atomizações não foi observado nesse caso. Esse resultado é similar ao discutido para o cilindro com 1 mm de diâmetro e fabricado com materiais de pureza comercial e a sua justificativa recai sobre a menor fração amorfa apresentada por essas faixas granulométricas, diminuindo o sinal e dificultando a detecção.

**Tabela 5.7** Parâmetros térmicos ( $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T_x$ ) para os pós de diferentes granulometrias, produzidos em A4.

Faixa granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
<32	604	664	60
32-45	609	665	56
45-106	-	665	-
106-180	-	662	-
180-250	-	661	-
250-500	-	661	-

As micrografias, apresentadas na **Figura 5.35**, corroboram com os resultados extraídos das análises por DRX e DSC. Assim como verificado por DRX, para a faixa granulométrica <32  $\mu\text{m}$  não foram identificadas partículas com superfície heterogênea, que indicaria a presença de fases cristalinas. Aumentando o diâmetro dos pós é possível, claramente, notar uma diminuição das partículas com morfologia superficial lisa. Para a faixa de 250-500  $\mu\text{m}$  o formato preponderante de placas justifica a elevada fração amorfa, revelada por meio da análise térmica por DSC. Outra constatação é a presença de aglomerados de partículas, como a mostrada na **Figura 5.35 (e)**, referente à faixa granulométrica de 180-250  $\mu\text{m}$ .

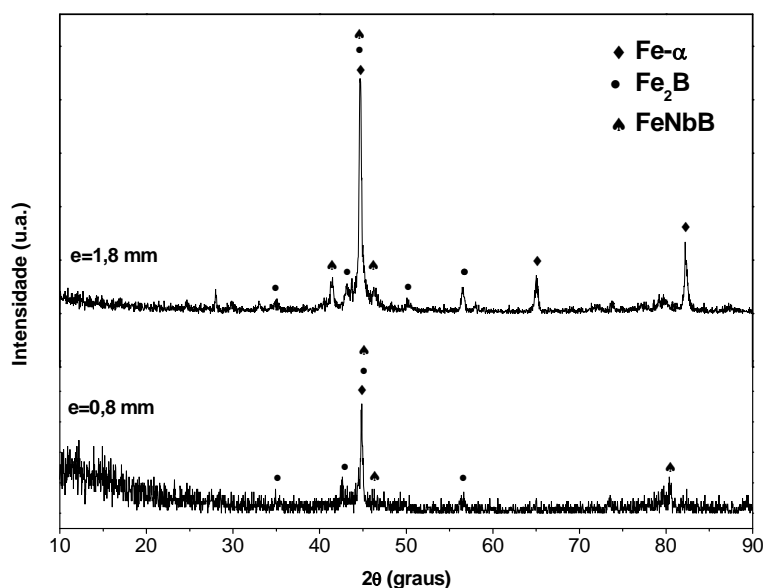


**Figura 5.35** Micrografias de MEV mostrando a morfologia superficial do pó *overspray* produzido em A4 nas faixas granulométricas de **(a)** <32 **(b)** 32-45 **(c)** 45-106 **(d)** 106-180 **(e)** 180-250 e **(f)** 250-500  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.5.2 Depósitos

Os depósitos formados durante A4 apresentaram espessura variando de 0,8 a 1,8 mm. A caracterização por DRX, que é exibida na **Figura 5.36**,

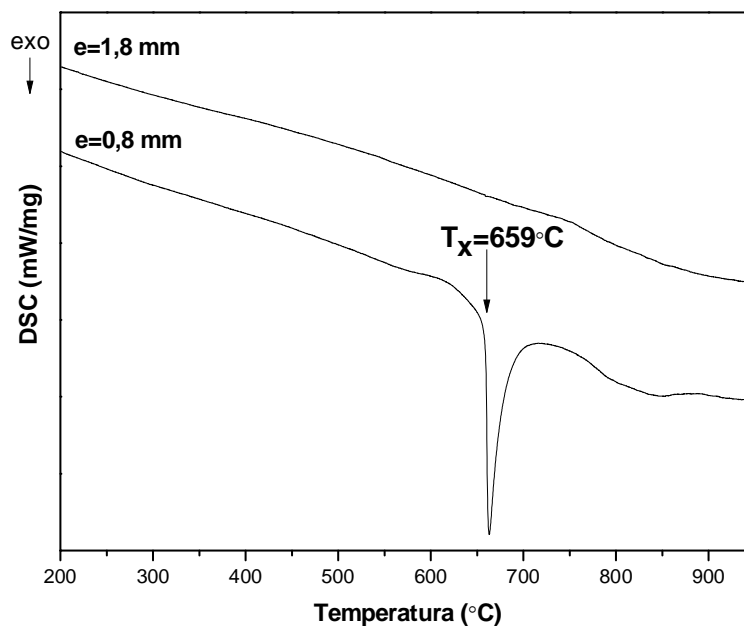
indica, mesmo para a amostra de menor espessura, um padrão de difração com o aparecimento de inúmeros picos, referentes às fases Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB. Esse resultado é diferente dos obtidos nas demais atomizações, para as quais foram observados picos cristalinos associados a um halo bastante nítido, que neste caso não foi constatado. Já para o depósito com 1,8 mm, o difratograma seguiu o mesmo padrão que os mostrados nos outros procedimentos.



**Figura 5.36** Difratogramas de raios-X de depósitos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, com 1,8 e 0,8 mm, obtidos durante A4.

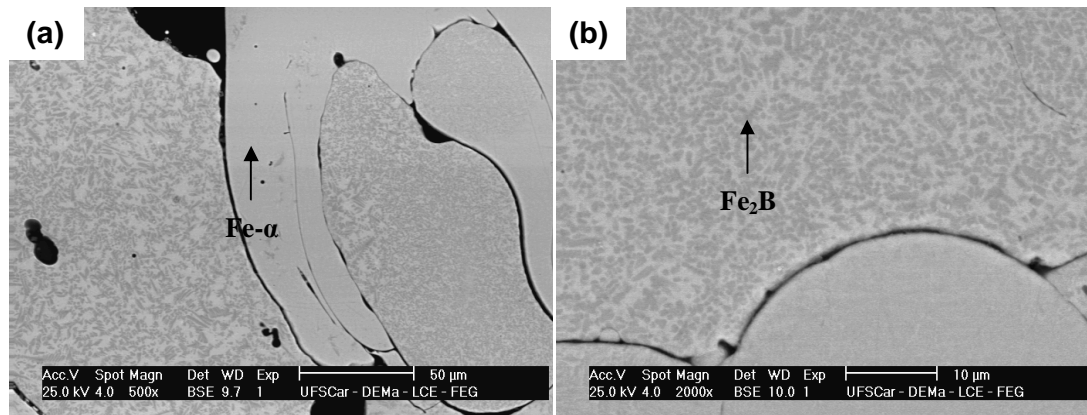
A caracterização por DSC é exibida na **Figura 5.37**. Por meio desta verifica-se, para o depósito de menor espessura, a ocorrência de pico exotérmico, representativo de reação de cristalização. Esse resultado contradiz a análise por DRX que não indicou, para essa amostra, um halo bem definido. A porcentagem amorfa estimada para essa amostra é de 45%. Para o depósito

com 1,8 mm não é constatado nenhum indicativo de cristalização de fase amorfa.



**Figura 5.37** Termogramas de depósitos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, com 1,8 e 0,8 mm, obtidos durante A4.

As micrografias referentes às duas amostras caracterizadas são exibidas na **Figura 5.38**. Analisando-as verifica-se uma microestrutura consideravelmente diferente das anteriormente apresentadas. Não foram visualizadas, por exemplo, fases primárias, como FeNbB. Neste caso, são observadas apenas áreas de microestrutura homogênea, além de regiões com aspecto eutético. Por meio da diferença de contraste químico foram identificadas, nas imagens exibidas, as fases Fe- $\alpha$  e Fe<sub>2</sub>B, indicadas por DRX. O desvio composicional mais acentuado, mostrado por análise de FRX, pode justificar o resultado apresentado.



**Figura 5.38** Micrografias de MEV mostrando os depósitos produzidos em A4, com espessuras de **(a)** 0,8 **(b)** 1,8 mm, sendo  $\text{Fe}_2\text{B}$  a fase mais escura e  $\text{Fe-}\alpha$  a fase mais escura.

### 5.2.6 Comparativo entre A1, A2, A3 e A4

A análise dos resultados referentes aos quatro procedimentos de atomização permitiu inferir, inicialmente, que essa rota de processamento não possibilita um controle apurado da composição química, afetando, conseqüentemente, as características microestruturais do pó *overspray* e dos depósitos formados. Verificou-se também uma falta de reprodutibilidade dos resultados obtidos, já que a repetição dos parâmetros experimentais, não resultou em produtos com características microestruturais iguais ou similares. Entretanto, apesar de todas as dificuldades relacionadas ao processamento, foi possível, para todas as atomizações, a produção de pós com significativa fração amorfa. Esse resultado é extremamente interessante, já que provou ser viável, para composição escolhida, a obtenção de estrutura amorfa mesmo com o emprego de materiais com pureza comercial e em condições de processo sem controle rígido de atmosfera, características estas bastante próximas às verificadas em ambientes industriais.

Quanto à distribuição de tamanho de partículas foi possível a obtenção de  $d_{50}$  reduzido. Entretanto, a grande quantidade de partículas que permaneceu aderida à câmara de atomização dificultou a produção de fração

significativa de pó, em cada atomização. Para aumentar esse rendimento seria conveniente a utilização de equipamentos de conformação por spray com câmaras com maior altura ou diâmetro.

### 5.3 Moagem

#### 5.3.1 Análise química

A **Tabela 5.8** apresenta as composições químicas dos pós processados através de moagem de alta energia. O objetivo da caracterização por FRX foi avaliar o grau de contaminação introduzido por essa etapa de processamento. Os resultados apresentados indicam a presença apenas de impurezas que já compunham os materiais precursores, não havendo contaminação com possíveis residuais presentes na cuba. Comparando com as análises realizadas para o pó atomizado, verifica-se que, após a moagem, não foi detectada a presença de alumínio. Referente aos resultados que consideram apenas os elementos Fe, Cr e Nb (**Tabela 5.9**), constata-se que o maior desvio composicional foi apresentado pelo Nb, atingindo até 1,7% at. Vale destacar que esse valor é inferior ao anteriormente exibido pelos pós produzidos, diretamente, por atomização, quando foi possível observar desvio de até 3% at. para o Fe.

**Tabela 5.8** Composição química, por fluorescência de raios-X, do pó obtido durante os diferentes processamentos por moagem de alta energia (M1, M2 e M3) e comparação com a composição teórica do material.

Elemento	Fe	Nb	Cr	B	Si	Mn	Ni	Al	Outros
<b>% teórica</b> (%wt)	69,81	14,51	8,03	5,45	0,91	0,29	0,16	0,44	0,40
<b>% medida</b> (%wt)									
<b>M1</b>	74,28	15,70	8,03	-	0,63	0,51	0,24	-	0,61
<b>M2</b>	74,12	16,42	8,15	-	0,52	0,44	0,16	-	0,19
<b>M3</b>	73,49	16,95	8,24	-	0,53	0,45	0,15	-	0,19

**Tabela 5.9** Composição química, considerando os elementos Fe, Cr e Nb, do pó obtido durante os diferentes processamentos por moagem de alta energia (M1, M2 e M3) e comparação com a composição teórica do material.

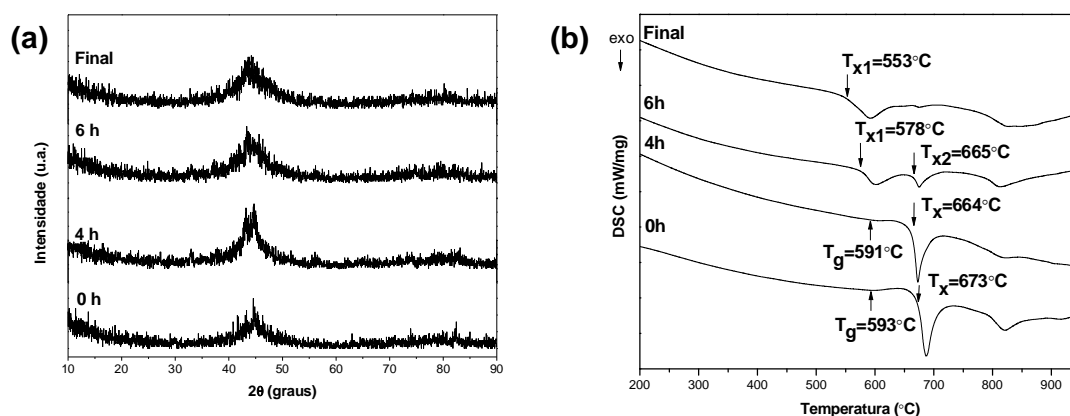
		Fe	Cr	Nb	
% teórica (materiais comerciais)		80,09	9,90	10,01	
%at.	M1	80,27	9,25	10,48	
	Moagens	M2	78,95	9,36	11,69
	M3	79,13	9,59	11,28	
% teórica (materiais comerciais)		75,59	8,69	15,72	
%wt.	M1	75,50	8,10	16,40	
	Moagens	M2	73,71	8,14	18,15
	M3	74,07	8,36	17,57	

### 5.3.2 M1

O primeiro procedimento de moagem teve como objetivo determinar os parâmetros que resultariam em pós, predominantemente, com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$  e com manutenção ou aumento da fração amorfa. Com esse intuito foram utilizados tempos de moagem de 4 e 6 horas. Foi caracterizado, também, o pó obtido após a moagem em reduzida rotação, para retirada do material da cuba.

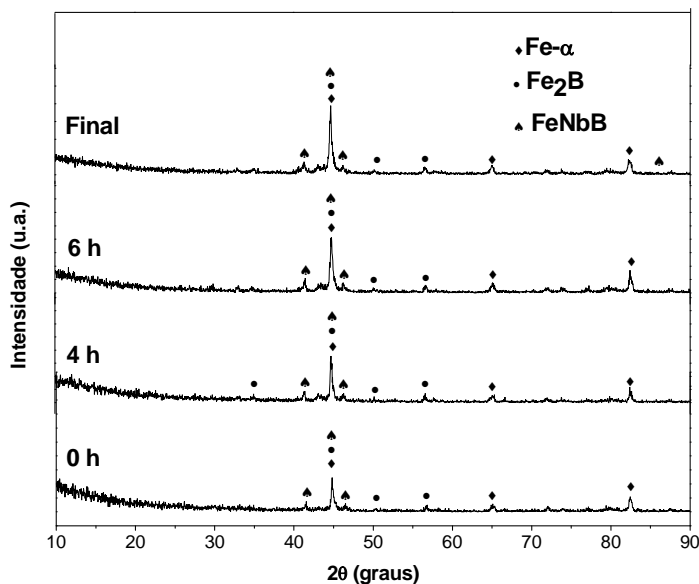
Na **Figura 5.39 (a)** são exibidos os padrões de difração, indicando para todos os tempos de moagem, a presença de um halo, representativo de fase amorfa. Já na **Figura 5.39 (b)** são apresentadas as análises térmicas por DSC. Analisando-as verifica-se que há uma alteração nos termogramas, com o deslocamento da temperatura *onset* de cristalização, o desaparecimento da temperatura de transição vítrea, e, para o tempo de 6 horas, o surgimento de um novo pico de cristalização. Assim, para esse tempo, é constatada uma

reação em temperatura similar a que ocorre com o pó advindo de solidificação rápida (0 hora), além de um pico decorrente do processo de moagem. Já para o pó final verifica-se o completo desaparecimento do pico associado à solidificação rápida. Como reportado por [44], estruturas amorfas, obtidas por solidificação rápida ou MAE, podem, após a cristalização, resultar em fases diferentes, sendo que o aparecimento de novos picos de cristalização sugere essa alteração. Para melhor compreensão desse resultado, foram feitas caracterizações por DRX, dos pós já cristalizados. As curvas mostradas na **Figura 5.40** indicam, para todos os tempos de moagem, picos de difração nos mesmos ângulos, ocorrendo apenas modificação da intensidade de difração e não no tipo de fase detectado. Assim, pode-se sugerir que a intensa deformação plástica introduzida durante o procedimento de moagem não foi suficiente para modificar as fases originadas após a cristalização. Entretanto, ocasionou, possivelmente, alteração dos *clusters*, que correspondem a unidades estruturais de curto alcance em estruturas vítreas, sendo essa modificação detectada em análise por DSC, que é uma técnica de maior sensibilidade.



**Figura 5.39** (a) Difratomogramas de raios-X (b) Termogramas para os pós, obtidos por moagem de alta energia (M1), com diferentes tempos de moagem.

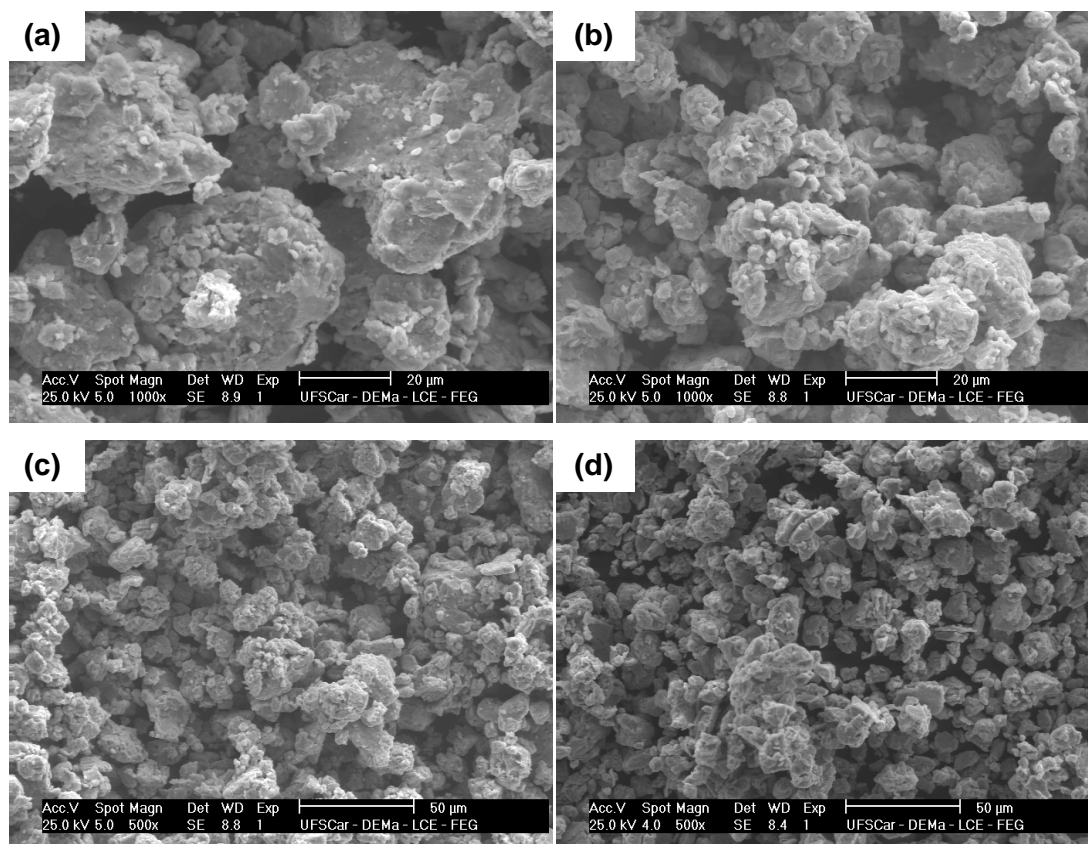




**Figura 5.40** Difratogramas de raios-X para os pós, após cristalização em DSC, com diferentes tempos de moagem.

O tamanho médio dos pós, obtidos após os diferentes tempos de moagem, foi avaliado, através de MEV, cujas micrografias são apresentadas na **Figura 5.41**. Analisando-as, verifica-se que o tempo de 4 horas não foi suficiente para reduzir o diâmetro dos pós para valores inferiores a 45  $\mu\text{m}$ , sendo, como exibido na **Figura 5.41 (a)**, detectadas partículas bastante deformadas e irregulares e com tamanho superior a este. Já para 6 horas de moagem nota-se uma diminuição do tamanho das partículas, sendo que a maioria delas apresenta granulometria adequada para etapa posterior de aspersão térmica (**Figura 5.41 (b)**). Comparando o tamanho de partículas após 6 horas de moagem e após a retirada da cuba (**Figuras 5.41 (c) e (d)**, respectivamente), constata-se que, mesmo com reduzida rotação, continua a ocorrer quebra dos pós. Portanto, seria conveniente avaliar se a utilização de um tempo de 4 horas de moagem de alta energia, com 650 rpm de velocidade, e posteriormente 16 horas de moagem a 250 rpm para descarregamento não seriam suficientes para a adequação do tamanho de partícula. Assim, seriam

obtidas partículas, preferencialmente, com granulometria inferior a 45  $\mu\text{m}$ , sem que ocorressem alterações, como as detectadas em DSC. Esse processamento foi adotado em M2.

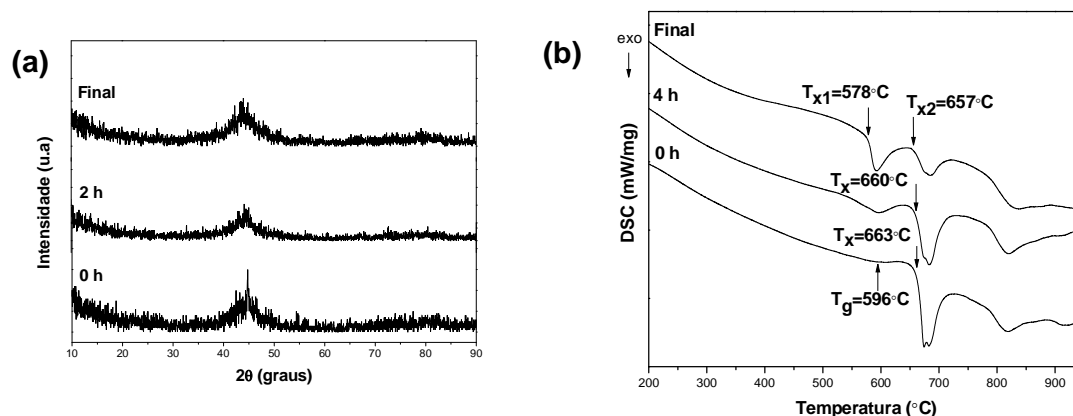


**Figura 5.41** Micrografias dos pós obtidos por moagem de alta energia, empregando como tempo de moagem (a) 4h (b) 6h (c) 6h (d) final.

### 5.3.3 M2

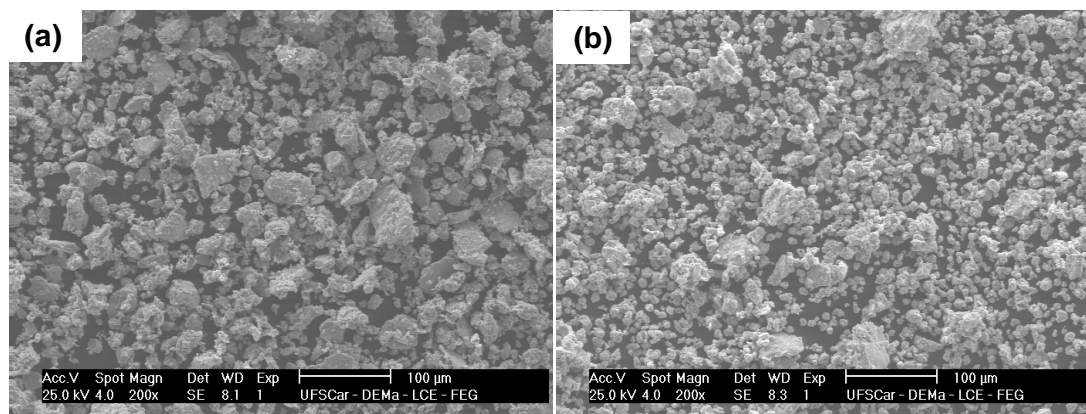
Os difratogramas de raios-X, mostrados na **Figura 5.42 (a)**, indicam que o aumento do tempo de moagem promoveu uma diminuição do pico cristalino associado ao halo amorfo, sendo, para o pó final, identificado um halo mais bem definido. Os termogramas, exibidos na **Figura 5.42 (b)**, expressam as mesmas características descritas para M1. Pode-se inferir, também, que a moagem de descarregamento foi suficiente para promover alterações nos

termogramas similares às introduzidas por duas horas adicionais de moagem a alta rotação.



**Figura 5.42 (a)** Difrátogramas de raio-X **(b)** Termogramas para os pós, obtidos por moagem de alta energia (M2), com diferentes tempos de moagem.

A caracterização por MEV, que é apresentada na **Figura 5.43**, destaca as amostras após 4 horas de moagem e ao fim do processamento (**Figuras 5.43 (a)** e **(b)**, respectivamente). Analisando-as, comprova-se que o processo de descarregamento foi suficiente para que a adequação granulométrica fosse efetivada, ou seja, para que houvesse, predominantemente, partículas com diâmetro inferior a  $45\ \mu\text{m}$ .

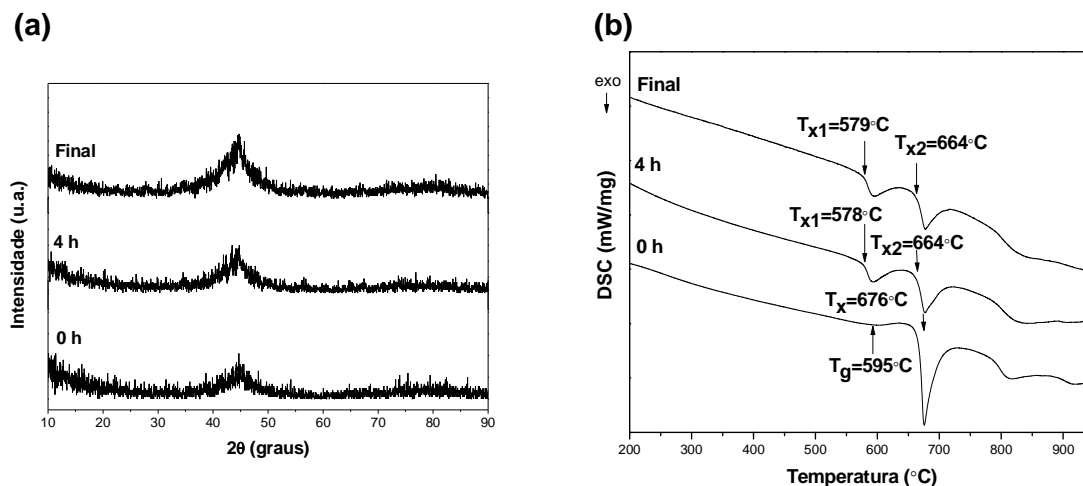


**Figura 5.43** Micrografias dos pós obtidos por moagem de alta energia, empregando como tempo de moagem **(a)** 4 h **(b)** final.

Considerando os resultados referentes a M1 e M2, foi definido como parâmetro de moagem o tempo de 4 horas. Este, associado à moagem para retirada do material da cuba, mostrou-se adequado no tocante a questões granulométricas. Sabendo, que o material de entrada já é predominantemente constituído por fase amorfa, o menor tempo também propicia uma menor alteração nas fases formadas e/ou nos *clusters*, além de diminuir a possibilidade de contaminação.

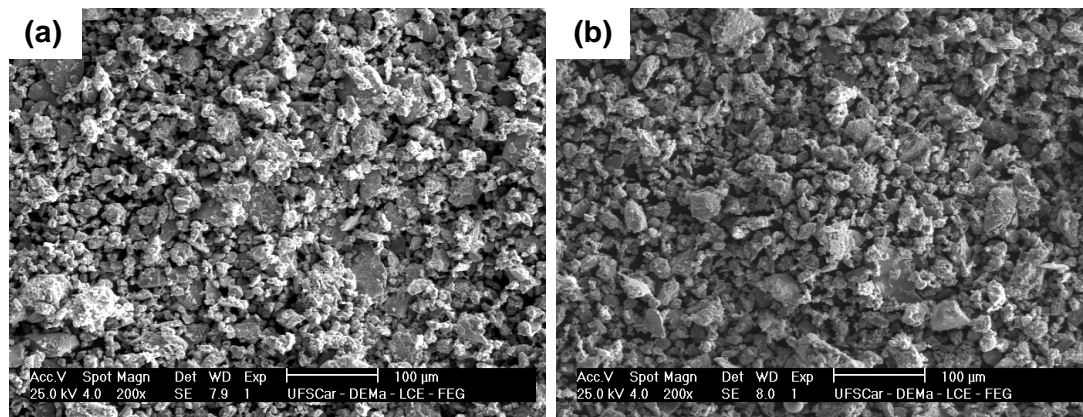
### 5.3.4 M3

Em M3 foi adotada o mesmo procedimento descrito em M2 e os resultados obtidos foram bastante similares. Na **Figura 5.44 (a)** são exibidos os difratogramas de raios-X, indicando a presença de um halo, referente à fase amorfa. Já a análise térmica, apresentada na **Figura 5.44 (b)**, mostra, também, a formação de um novo pico de cristalização.



**Figura 5.44 (a)** Difratogramas de raio-X **(b)** Termogramas para os pós, obtidos por moagem de alta energia (M3), com diferentes tempos de moagem.

O tamanho médio dos pós foi avaliado por MEV, como apresentado na **Figura 5.45**, destacando os pós após 4 horas de moagem e ao fim do processamento. A interpretação dessas micrografias permite inferir que, diferentemente dos processos M1 e M2, a moagem de descarregamento não promoveu significativa variação granulométrica. Assim, as 4 horas de moagem em alta rotação foram suficientes para quebrar as partículas em tamanhos adequados para a etapa posterior de aspersão térmica.



**Figura 5.45.** Micrografias dos pós obtidos por moagem de alta energia, empregando como tempo de moagem (a) 4 h (b) final.

### 5.3.5 Comparativo entre M1, M2 e M3

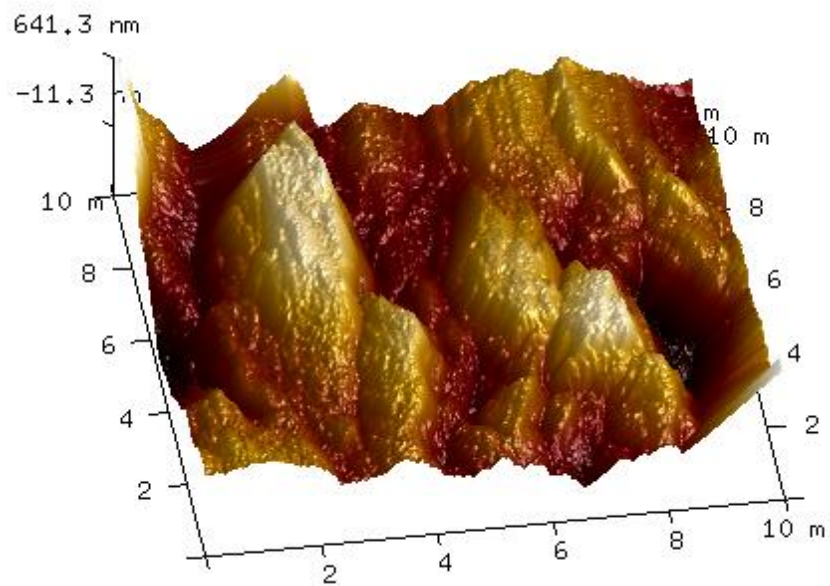
Os três procedimentos de moagem de alta energia não promoveram significativa contaminação do pó, podendo, também, ser verificada uma relativa reprodutibilidade dos resultados extraídos por DRX e MEV. Quanto ao comportamento térmico, pode-se constatar que em M1, M2 e M3 houve uma alteração da temperatura referente à reação de cristalização, além do desaparecimento da temperatura de transição vítrea e o surgimento de um novo pico de cristalização. Análises por DRX do pó já cristalizado indicaram que essas alterações não se relacionaram a mudança das fases formadas. Acredita-se, então, que houve alteração dos *clusters*.

Quanto ao rendimento do processo, essa etapa mostrou-se interessante para a produção de pós com granulometria adequada para o procedimento de aspersão térmica. Sabendo que este requer no mínimo 500 g de pó, na faixa granulométrica  $< 45 \mu\text{m}$ , para a produção de uma superfície aspergida com  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  e  $200 \mu\text{m}$  de espessura e que, por moagem, foi possível, em cada procedimento, o emprego de 353 g de pó, dois processos de moagem foram suficientes para a obtenção da quantidade requerida de pó. Para que a mesma quantidade fosse atingida por atomização foram realizados quatro procedimentos.

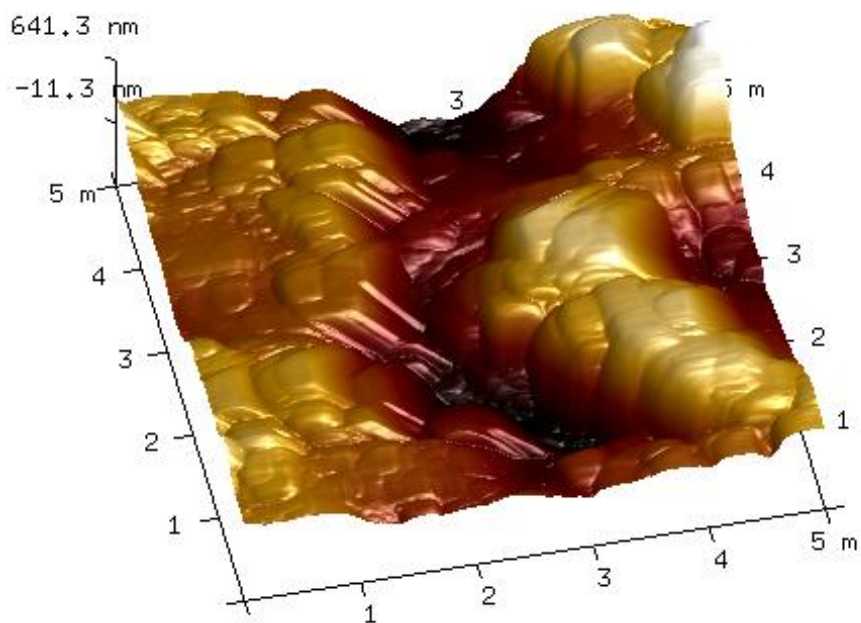
#### **5.4 Substratos**

Os substratos, empregados na obtenção dos recobrimentos por LVOF e CS, foram caracterizados por AFM, para obtenção de informações topográficas e relativas à rugosidade. Sabendo que a adesão entre partículas em deposição e substrato ocorre, principalmente, através de ancoragem mecânica, é conveniente que as irregularidades superficiais sejam maximizadas. Com esse objetivo, os substratos empregados foram submetidos a processos de usinagem grosseira e/ou jateamento. Para o procedimento por LVOF, foi adotado jateamento abrasivo com alumina, realizado na empresa Ogramac. Já o processamento por CS utilizou substrato usinado grosseiramente e jateado com sílica, empregando apenas equipamentos disponíveis nos laboratórios utilizados. As caracterizações dessas duas superfícies são apresentadas, respectivamente, nas **Figuras 5.46 e 5.47**.

Analisando-as, comparativamente, percebe-se que o substrato utilizado em LVOF exibiu uma superfície muito mais rugosa, sendo identificado maior número de picos e vales e, portanto, uma maior quantidade de pontos de ancoragem. Esse resultado é importante já que influencia diretamente na aderência dos recobrimentos obtidos.



**Figura 5.46** Micrografia, através de AFM, do substrato empregado na produção dos recobrimentos por LVOF.

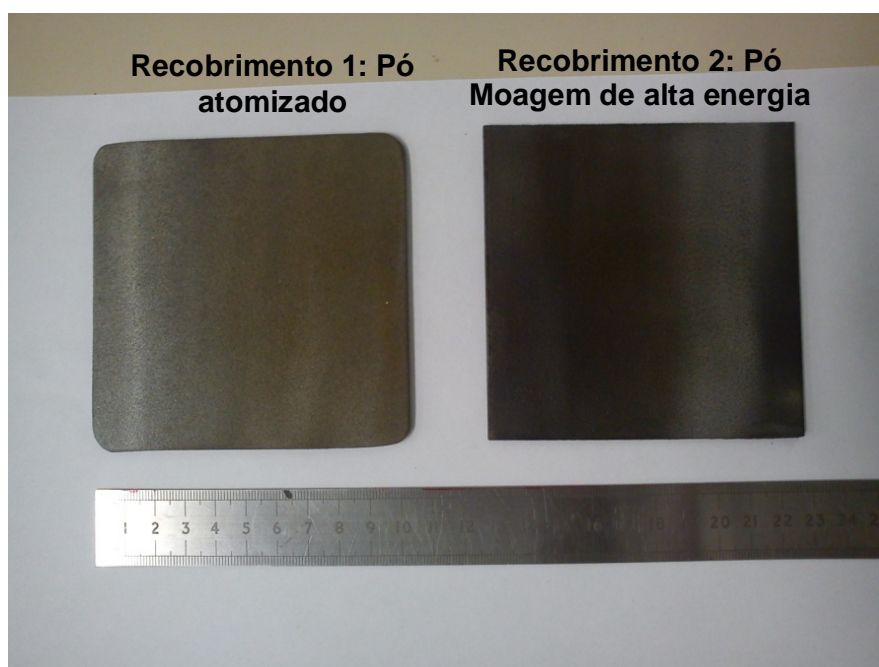


**Figura 5.47** Micrografia, através de AFM, do substrato empregado na produção dos recobrimentos por CS.

## 5.5 Recobrimentos

### 5.5.1 LVOF

A **Figura 5.48** mostra os recobrimentos produzidos pela técnica de aspersão térmica por LVOF, em substrato com dimensões de 10x10 cm<sup>2</sup> e espessura de 3 mm.



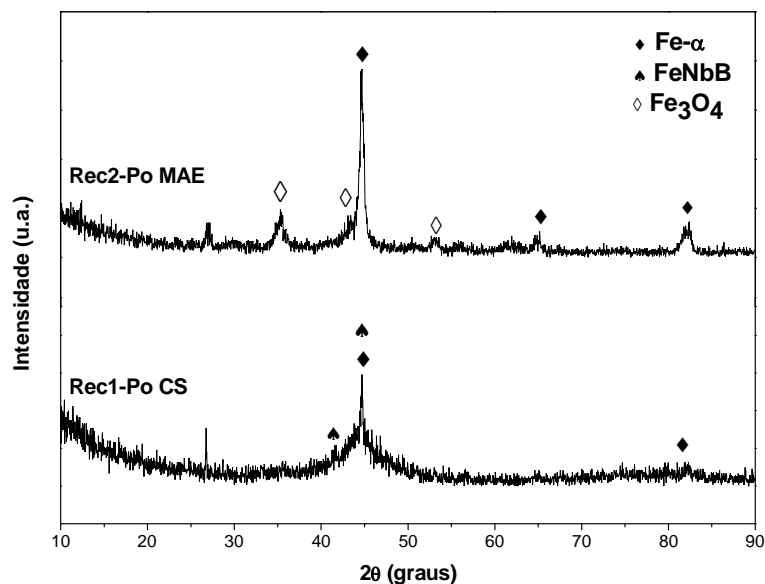
**Figura 5.48** Recobrimentos obtidos através de aspersão térmica por LVOF, empregando pó atomizado e pó advindo de moagem de alta energia.

A caracterização por DRX dos recobrimentos é exibida na **Figura 5.49**. Analisando-a verifica-se, para a amostra produzida empregando apenas pó advindo de atomização (Recobrimento 1), a presença de um halo, indicativo de fase amorfa, aliado a picos das fases cristalinas Fe- $\alpha$  e FeNbB. Esse resultado é extremamente interessante, já que mostrou que mesmo empregando uma técnica de aspersão térmica de baixo custo, que envolve a deposição das



partículas em baixa velocidade foi possível a obtenção de fração amorfa para a liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ . Já para o recobrimento fabricado com pó submetido à etapa de MAE (Recobrimento 2), são identificados picos cristalinos das fases Fe- $\alpha$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esses picos mostraram-se difusos, podendo representar a presença de fração amorfa remanescente, com nanocristais da fase Fe- $\alpha$ , ou um refinamento microestrutural, com a detecção de reduzido tamanho de grão para Fe- $\alpha$ .

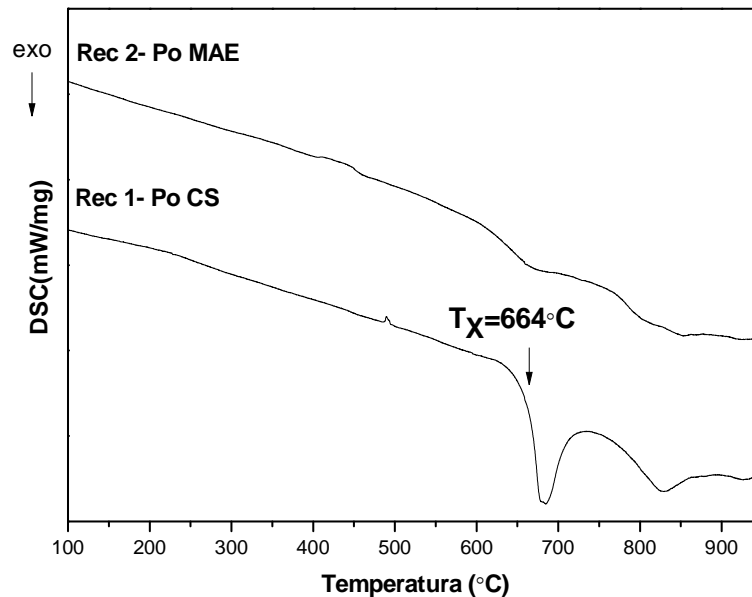
A diferença observada entre os dois recobrimentos, que foram produzidos através dos mesmos parâmetros do processo de LVOF, pode ser atribuída à morfologia dos pós empregados. Para os pós submetidos à etapa de MAE, a morfologia esférica, típica de atomização, foi alterada, ocorrendo um aumento da área superficial. Dessa forma, as trocas de calor, durante o aquecimento pela combustão de gases, foi mais eficiente no recobrimento 2, que, portanto, atingiu superaquecimentos mais elevados. Outra influência é na taxa de alimentação, sendo que, para os pós mais irregulares e, portanto, com menor fluidez, essa taxa foi menor. Consequentemente, a exposição do material à chama, no recobrimento 2, foi facilitada e o aquecimento mais efetivo. Houve, então, uma restrição à taxa de resfriamento imposta, dificultando a amorfização.



**Figura 5.49** Difratomogramas de raios-X dos recobrimentos obtidos através de aspersão térmica por LVOF, empregando pó produzido por atomização (Rec1-Pó CS) e pó advindo de moagem de alta energia (Rec2-Pó MAE).

A análise por DSC, apresentada na **Figura 5.50**, corrobora com os resultados obtidos por DRX, sendo possível, para o recobrimento 1, a identificação clara de uma reação exotérmica, representativa de cristalização de fase amorfa. Para esse recobrimento foi estimada uma fração amorfa de, aproximadamente, 40%. Esse valor é bastante elevado quando comparado com resultados reportados na literatura para recobrimentos produzidos por HVOF. Mesmo essa técnica envolvendo maiores velocidades de partículas e taxas de resfriamento alguns trabalhos indicam, por exemplo, para a liga Fe-Cr-Mo-P-B-C-Si fração amorfa de 44% [60]. Portanto, foi possível, mesmo empregando uma liga de menor TFA, a obtenção, por LVOF, de fração amorfa comparável à obtida pelo processo de HVOF.

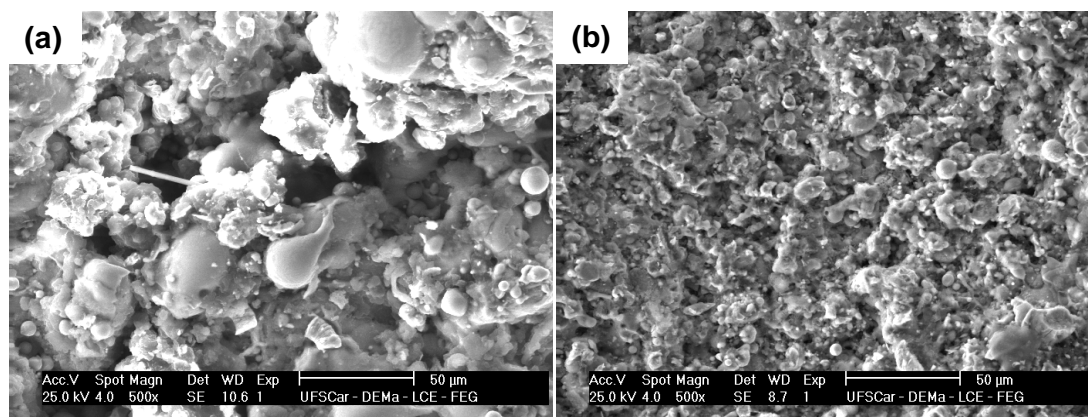
Já para o recobrimento 2 o pico exotérmico detectado apresenta reduzida intensidade, sugerindo a presença de pequena fração amorfa remanescente.



**Figura 5.50** Termogramas dos recobrimentos obtidos através de aspersão térmica por LVOF, empregando pó produzido por atomização (Rec1-Pó CS) e pó advindo de moagem de alta energia (Rec2-Pó MAE).

A **Figura 5.51** exibe imagens em MEV da superfície dos recobrimentos obtidos por LVOF. Foi utilizado o sinal de elétrons secundários, que permite extrair informações referentes à topografia. Analisando as micrografias verifica-se um refinamento do recobrimento produzido empregando pós advindos de moagem de alta energia (**Figura 5.51 (b)**), quando comparado com o fabricado com pó atomizado (**Figura 5.51 (a)**). Esse resultado se deve ao fato do processo de atomização ter resultado em pós com, diâmetros, essencialmente, entre 32 e 45  $\mu\text{m}$ . Já a etapa de moagem promoveu uma quebra intensa das partículas, tornando-se bastante expressiva a granulometria  $<32 \mu\text{m}$ .

Para os dois recobrimentos é possível, também, a identificação de partículas com morfologia próxima à esférica, indicando que grande fração das gotas atingiu a superfície em deposição já no estado sólido. Outra inferência é que o Rec 2 mostra-se mais compacto e, portanto, com uma menor área superficial. Essa característica de maior uniformidade sugere menor reatividade do recobrimento e, portanto, maior resistência à corrosão.

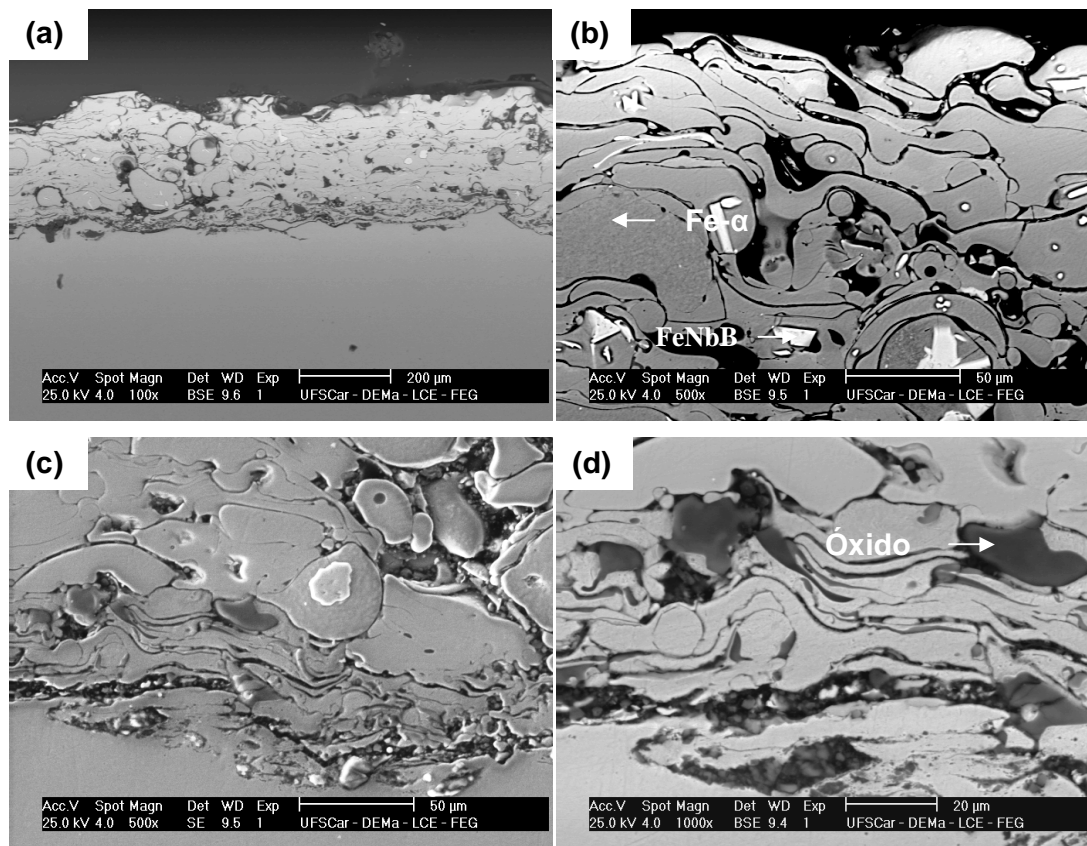


**Figura 5.51** Micrografias, através de MEV, destacando a morfologia superficial, dos recobrimentos obtidos por LVOF, empregando pó produzido por (a) atomização (b) moagem de alta energia.

As micrografias das secções transversais do recobrimento, produzido empregando pó atomizado, são exibidas na **Figura 5.52**. Essa caracterização permitiu, primeiramente, a medição da espessura do recobrimento, que foi de, aproximadamente, 270  $\mu\text{m}$ . Esse resultado é similar à espessura típica reportada na literatura (200-300  $\mu\text{m}$ ) [53,60]. Microestruturalmente, verificou-se a presença de uma estrutura típica de camadas, com elevada porosidade e grande quantidade de partículas não fundidas. Não foram visualizadas trincas.

As **Figuras 5.52 (c) (b)** destacam a interface entre recobrimento e substrato. Analisando-as, verifica-se que nessa região há a presença de partículas fortemente deformadas, não sendo identificadas, em grande número, gotas, que atingiram o substrato já no estado sólido. Quanto à aderência obtida, constata-se que esta é dificultada pela presença de óxidos.

A associação das micrografias em sinais de BSE, análises de EDS e os resultados da indexação dos difratogramas de raios-X, permitiu a inferência sobre as fases presentes, sendo visualizada uma matriz homogênea e correspondente à fase amorfa, uma fase mais clara, referente à FeNbB, e uma fase mais escura, que se relaciona com a fase Fe- $\alpha$ . Foi possível, também, a detecção de óxido, presente prioritariamente na região de interface.

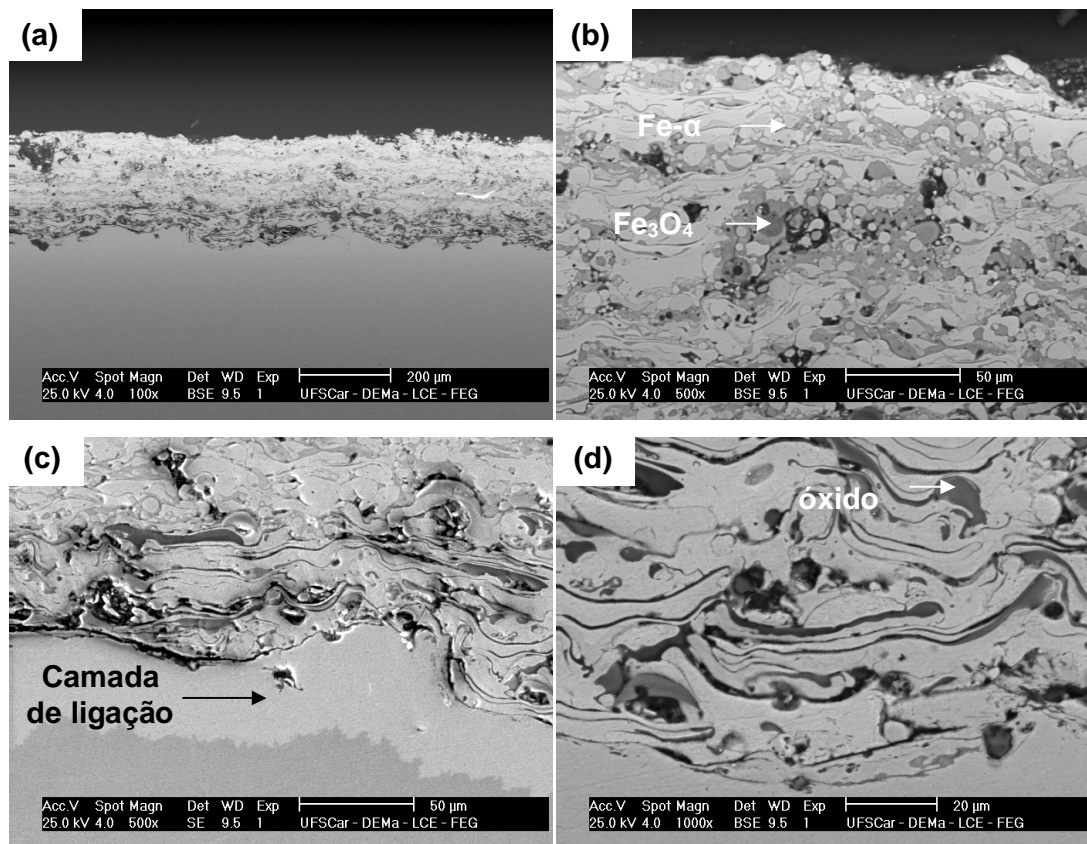


**Figura 5.52** Micrografias, através de MEV, do recobrimento obtido por LVOF, empregando pó produzido por atomização, destacando (a) visão geral (b) recobrimento, em que a matriz, sem contraste químico, corresponde à fase amorfa, a fase primária mais clara refere-se à fase FeNbB e a fase mais escura à Fe- $\alpha$  (c) interface recobrimento-substrato (d) interface recobrimento-substrato.

Na **Figura 5.53** são apresentadas as secções transversais do recobrimento fabricado com pó advindo de MAE. Analisando, especificamente a **Figura 5.53 (a)** e comparando-a com a **Figura 5.52 (a)**, verifica-se que nesse procedimento foi produzido um recobrimento mais uniforme e com menor espessura de, aproximadamente, 220  $\mu\text{m}$ . Ainda assim essa espessura é concordante com os valores reportados na literatura, que indicam, tipicamente, 200-300  $\mu\text{m}$  [53,60]. Quanto aos aspectos microestruturais, verifica-se um refinamento, além da menor quantidade de poros grandes, decorrentes de falhas no empacotamento das partículas. Esse resultado corrobora com a justificativa apresentada para os resultados de DRX e DSC, isto é, a maior área superficial facilitou a fusão das partículas e favoreceu o empacotamento. Outra inferência é que, como para esse recobrimento foram empregados pós com granulometrias mais finas, a velocidade atingida pelas gotas foi mais elevada. Sendo assim, para esse recobrimento, o impacto entre partículas e substrato foi mais acentuado, promovendo uma maior deformação das gotas e a obtenção de um recobrimento mais compacto.

As **Figuras 5.53 (c) (d)**, que exibem a interface entre recobrimento e substrato, expressam que, para esse procedimento, essa região mostrou-se mais uniforme, sendo, também, visualizada a presença de óxidos. Na **Figura 5.53 (c)** verifica-se, claramente, a camada de ligação empregada e constituída por liga a base de Ni-Al.

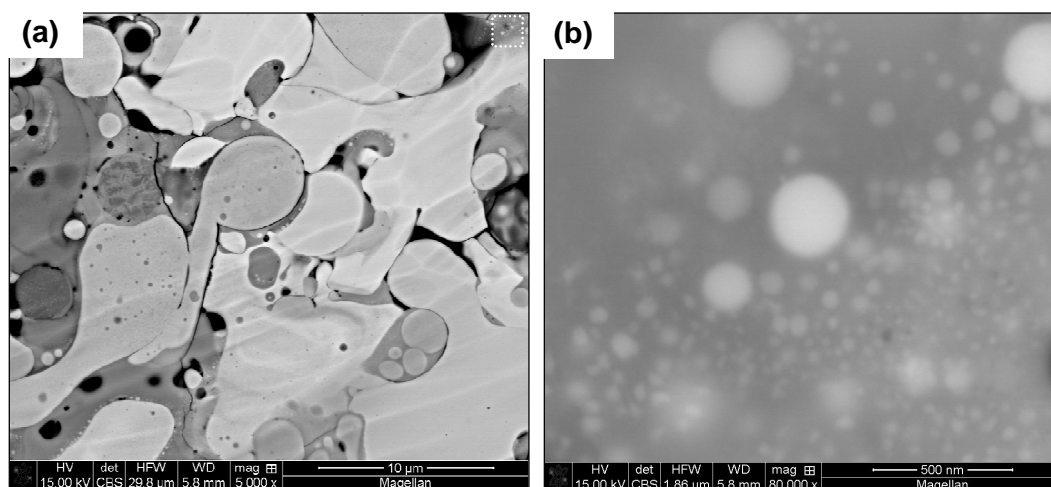
Referente à composição, análises por EDS, juntamente com os resultados de DRX, indicaram a presença de uma fase mais clara, correspondente à fase Fe- $\alpha$ , além de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Assim, todas as camadas do recobrimento mostraram-se permeadas por óxido. Esse resultado é, consideravelmente, diferente do apresentado pelo Recobrimento 1. A maior reatividade dos pós processados por MAE pode justificar a acentuada oxidação verificada.



**Figura 5.53** Micrografias, através de MEV, do recobrimento obtido por LVOF, empregando pó produzido por moagem de alta energia, destacando **(a)** visão geral **(b)** recobrimento, sendo a fase mais clara Fe- $\alpha$  e a mais escura correspondente ao óxido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> **(c)** interface recobrimento-substrato **(d)** interface recobrimento-substrato.

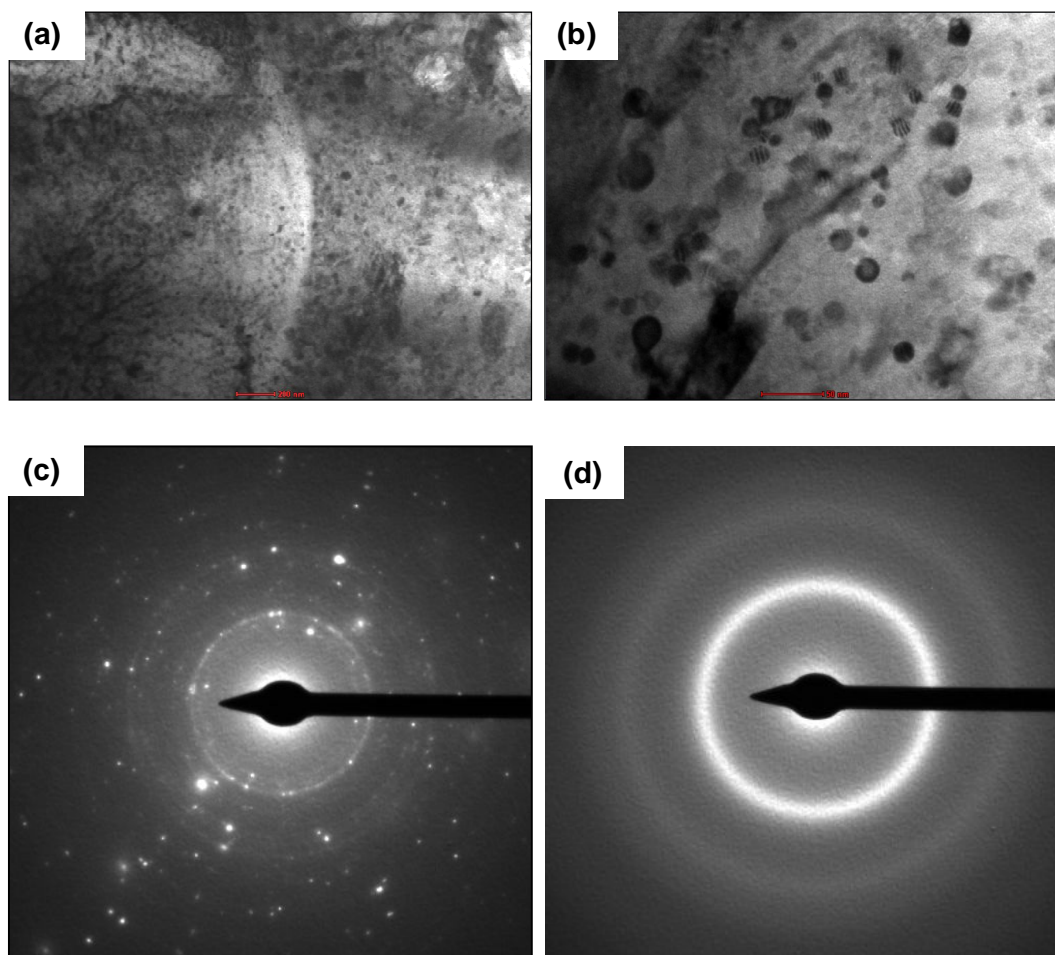
Na **Figura 5.54** são apresentadas em maior detalhe e com maior magnificação as secções transversais do recobrimento, fabricado com pó advindo de MAE. A **Figura 5.54 (a)** mostra a microestrutura geral do recobrimento e a **Figura 5.54 (b)** apresenta, de forma mais detalhada, a microestrutura presente na região pontilhada (branco) na **Figura 5.54(a)**. Essa caracterização objetivou confirmar os resultados de DRX e DSC, que indicaram a presença de uma fração amorfa remanescente. Analisando as micrografias podem ser visualizadas regiões completamente homogêneas (sem contraste

de fase) indicando, de fato, a formação de uma fração de fase amorfa. Esse resultado é corroborado pelas micrografias de MET, em sinal de campo claro, (BF) (**Figura 5.55**), que indicaram uma microestrutura geral constituída por nanopartículas (**Figura 5.55 (a)**), além de ser possível a identificação de regiões compostas por nanopartículas dispersas em uma matriz amorfa (**Figuras 5.55 (b)**). As respectivas difrações de área selecionada (SAD) mostram anéis da região nanocristalina (**Figuras 5.55 (c)**) e da matriz amorfa (**Figuras 5.55(d)**). Portanto, as análises de MET confirmaram a existência de uma fração de fase amorfa, em concordância com as análises de MEV em maior magnificação e as caracterizações por DRX e DSC.



**Figura 5.54** Micrografias de MEV em BSE, do recobrimento obtido por LVOF, empregando pó produzido por moagem de alta energia, **(a)** microestrutura geral **(b)** detalhamento de uma região composta por nanopartículas em matriz amorfa.





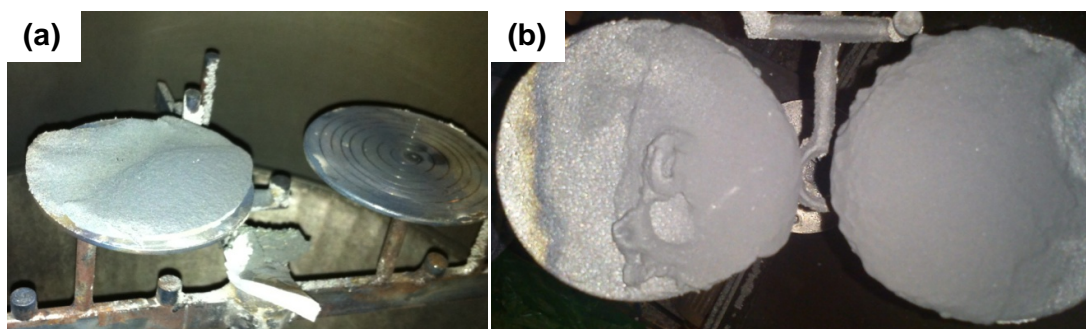
**Figura 5.55** Micrografias de MET em sinal de campo claro (BF) do recobrimento obtidos por LVOF, empregando pó produzido por moagem de alta energia, **(a)** microestrutura geral mostrando nanopartículas (NP) e **(b)** em detalhe NPs dispersas em uma matriz amorfa **(c)** difração de área selecionada mostrando anéis da região nanocristalina e **(d)** da matriz amorfa.

### 5.5.2 Conformação por spray

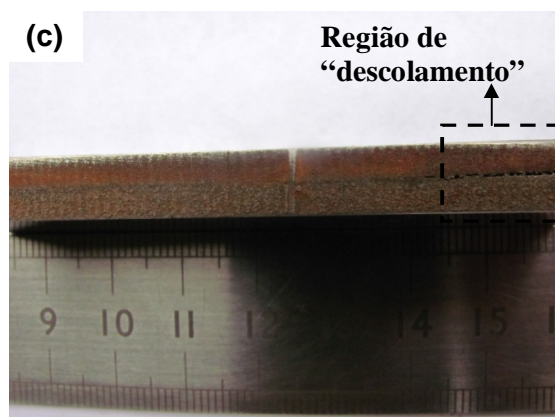
A **Figura 5.56** exibe as amostras produzidas pela técnica de CS. Para o procedimento que envolveu a utilização de substrato submetido à usinagem grosseira e jateamento abrasivo com sílica (Recobrimento 3), apresentado na **Figura 5.56 (a)**, não houve aderência entre camadas depositadas e substrato. Assim, não ocorreu a produção de recobrimento, mas sim de um depósito, com

espessuras variando de 1,6 a 9 mm. Esse resultado relaciona-se, diretamente, com a caracterização topográfica do substrato (**Figura 5.47**), sendo que a falta de pontos de ancoragem justifica a ausência de adesão. A utilização de substrato similar ao empregado em LVOF é uma alternativa para produção de recobrimentos por meio dessa rota. Outra possibilidade seria a utilização de substrato pré-aquecido, que facilitaria a aderência das partículas em deposição.

Já para o Recobrimento 4 (**Figura 5.56 (b)**), fabricado utilizando liga de “brasagem” a base de níquel, verificou-se a efetiva adesão entre partículas e substrato, como destacado na **Figura 5.56 (c)**. Assim, apesar da reduzida rugosidade do substrato, a presença de uma camada de ligação possibilitou que o recobrimento se formasse adequadamente, sendo que em regiões em que houve falhas na deposição da liga de “brasagem” foi verificado um descolamento entre recobrimento e substrato. Constatou-se, também, para essa amostra, que a camada gerada não foi uniforme (0,8 a 5 mm), além de ter apresentado espessura bastante superior à desejada, tradicionalmente, para recobrimentos (200  $\mu\text{m}$ ).



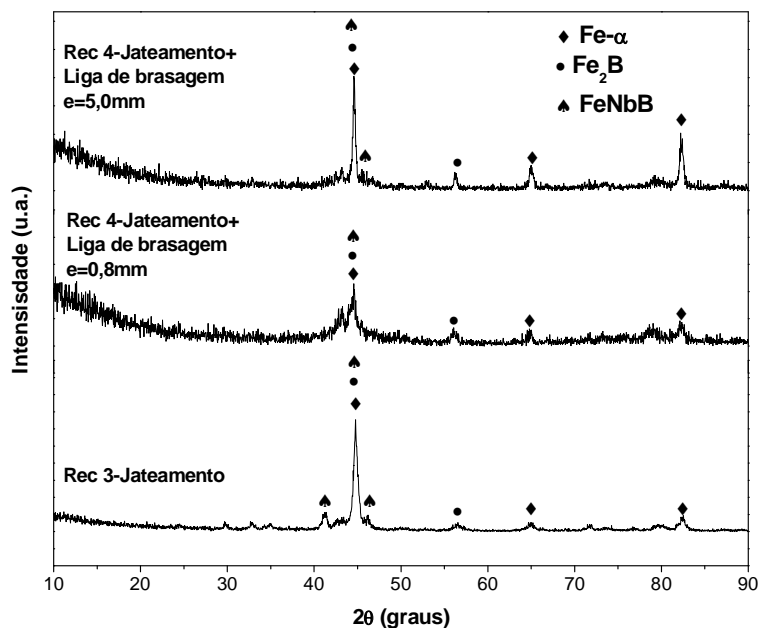
**Figura 5.56** Recobrimentos obtidos através de conformação por spray, empregando substrato **(a)** jateado **(b)** jateado e com liga de “brasagem”**(c)** destaque para as interfaces entre substrato, liga de “brasagem” e recobrimento.



**Figura 5.56 (continuação)** Recobrimentos obtidos através de conformação por spray, empregando substrato **(a)** jateado **(b)** jateado e com liga de “brasagem”**(c)** destaque para as interfaces entre substrato, liga de “brasagem” e recobrimento.

A caracterização por DRX dos recobrimentos produzidos por CS é apresentada na **Figura 5.57**. Para o Recobrimento 4 são apresentadas análises para duas diferentes espessuras de recobrimento, que apresentaram diferentes propriedades. Já para o Recobrimento 3 não houve variações nas caracterizações, por DRX e DSC, sendo, portanto, exibido apenas um resultado.

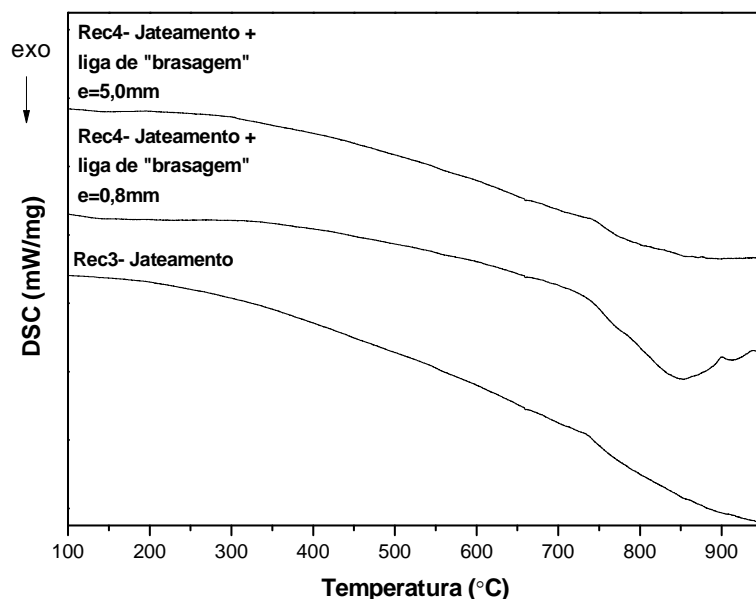
O difratograma da amostra obtida sem a utilização de liga de “brasagem” (Recobrimento 3) indicou apenas a presença de picos das fases cristalinas Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB. Já para o Recobrimento 4, verificam-se picos das fases Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B e FeNbB, aliado a um halo. Esse resultado indica a possibilidade de presença de fase amorfa remanescente.



**Figura 5.57** Difratoogramas de raios-X dos recobrimentos obtidos através de conformação por spray, empregando substrato apenas jateado (Rec3-Jateamento) e jateado e com liga de “brasagem” (Rec4-jateamento+ liga de “brasagem”). Para este são analisadas duas espessuras (0,8 e 5,0 mm).

Os termogramas dos Recobrimentos 3 e 4 são exibidos na **Figura 5.58**, sendo que as análises por DRX foram, por essa técnica, confirmadas. Para o recobrimento fabricado em substrato apenas jateado não é identificada nenhuma reação exotérmica, reiterando, para essa amostra, a presença integral de fases cristalinas. Já para o Recobrimento 4, verifica-se, para a amostra de menor espessura (0,8 mm) a ocorrência de reação de cristalização. Enquanto para o recobrimento com 5 mm apenas fases cristalinas foram observadas. Considerando que a espessura de camada ideal de um recobrimento é de, aproximadamente, 200  $\mu\text{m}$  esse resultado é bastante interessante. Assim, através de um controle mais apurado das variáveis do processo de CS, como carga atomizada, distância de atomização e distância radial, é possível a realização de um ajuste da espessura de deposição e a

obtenção de um recobrimento, por CS, constituído, predominantemente, por fase amorfa.



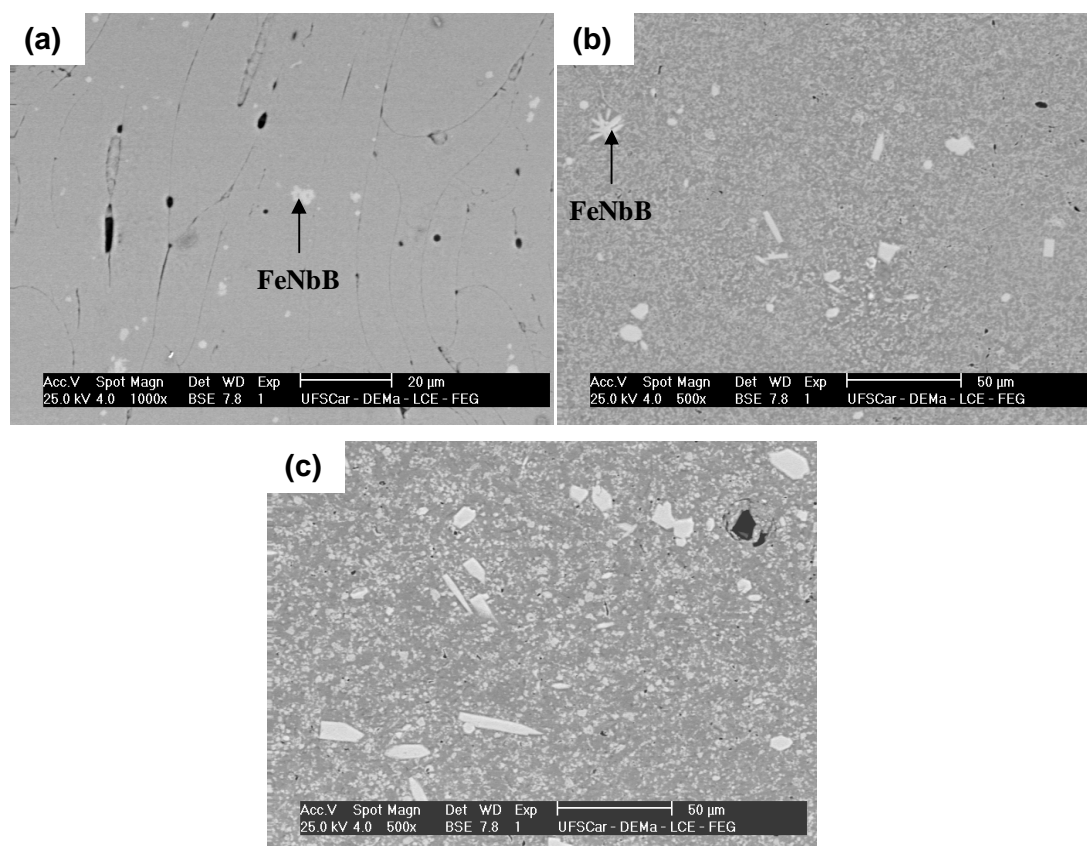
**Figura 5.58** Termogramas dos recobrimentos obtidos através de conformação por spray, empregando substrato apenas jateado (Rec3- Jateamento) e jateado e com liga de “brasagem” (Rec4-jateamento+ liga de “brasagem”). Para este são analisadas duas espessuras (0,8 e 5,0 mm).

A **Figura 5.59** exhibe a evolução microestrutural do Recobrimento 3, sendo apresentada na **Figura 5.59 (a)** a microestrutura da região em contato com o substrato e na **Figura 5.59 (c)** a região em contato com o ar.

A **Figura 5.59 (a)** indica claramente a presença de uma microestrutura extremamente refinada que, apesar de não exibir fase amorfa remanescente, como verificado por DRX e DSC, deve resultar em propriedades de dureza bastante elevadas. Aumentando a espessura de deposição, verifica-se que a microestrutura se torna mais grosseira, ocorrendo, também, a elevação da fração da fase FeNbB. Quanto à porosidade, constata-se a presença de

poucos poros e com tamanho pequeno, sendo muitos deles advindos do aprisionamento de gases, já que o seu formato é essencialmente esférico. Esse resultado expressa que a maioria das gotas atingiu o substrato ainda no estado líquido, dificultando a amorfização, mas reduzindo a porosidade.

Para tentativa de manutenção de fase amorfa no depósito seria conveniente a realização do processamento de CS com a adoção de maiores distâncias de atomização e menores superaquecimentos.



**Figura 5.59** Micrografias dos depósitos obtidos por CS, empregando substrato apenas jateado nas regiões **(a)** em contato com o substrato **(b)** intermediária **(c)** em contato com a superfície, sendo FeNbB a fase primária mais clara. Quanto à matriz destacam-se a fase mais clara Fe- $\alpha$  e a mais escura Fe<sub>2</sub>B.

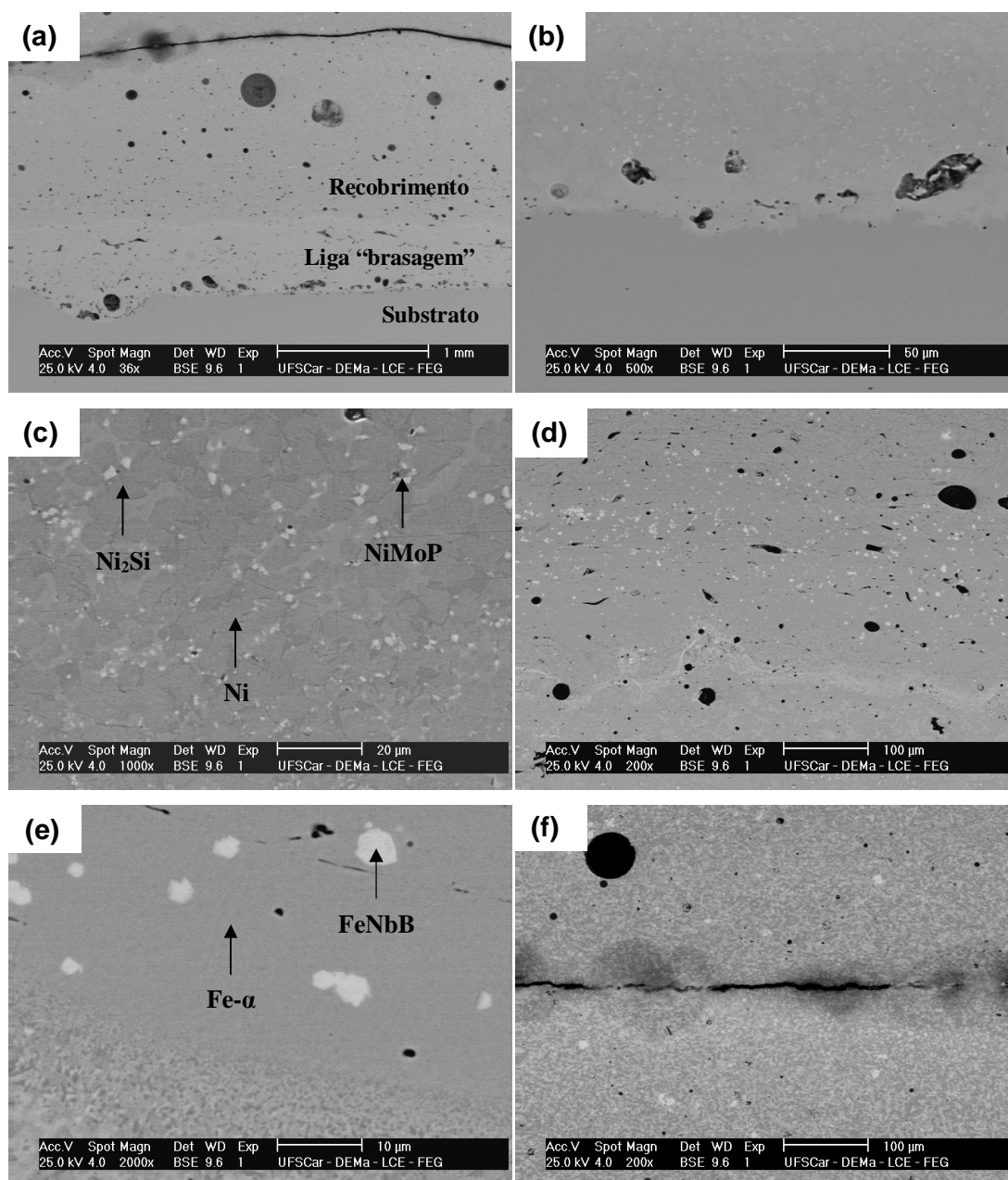
A **Figura 5.60** apresenta as micrografias relativas às diferentes regiões que compõem o Recobrimento 4. Analisando especificamente a imagem geral exibida na **Figura 5.60 (a)**, são identificadas as três regiões, que correspondem ao substrato, à liga de “brasagem”, com espessura de, aproximadamente, 490  $\mu\text{m}$ , e ao recobrimento, com 5 mm de espessura.

A **Figura 5.60 (b)** destaca a interface entre substrato e liga de “brasagem”, sendo possível a identificação de uma interface extremamente contínua, sem trincas ou óxidos, mas com alguns poros. Já a região referente à camada de ligação (**Figura 5.60 (c)**) apresentou uma microestrutura constituída por três diferentes fases, sendo elas Ni, Ni<sub>2</sub>Si e NiMoP. Não foram identificadas fases que contivessem os elementos Cr, B e C, indicando que estes permaneceram em solução sólida.

A interface entre liga de “brasagem” e recobrimento (**Figuras 5.60 (d) (e)**) mostrou-se uniforme, sem a ocorrência de óxidos, poros ou trincas. Portanto, a aderência entre partículas em deposição e liga de “brasagem” foi bastante eficiente.

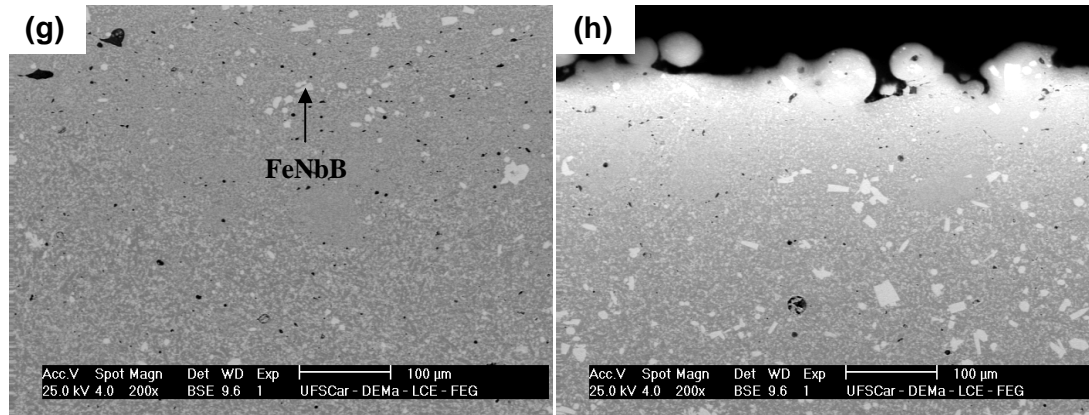
As **Figuras 5.60 (f) (g) (h)** expressam a evolução microestrutural do recobrimento, sendo verificado um padrão similar ao descrito para o Recobrimento 3, destacando-se, entretanto, a presença de uma camada contínua de óxido, que se formou para uma espessura de recobrimento de, aproximadamente, 1,2 mm.

Quanto à porosidade, o recobrimento mostrou uma pequena quantidade de poros, sendo estes, predominantemente, de reduzido tamanho e formato esférico. Maior porosidade, porém, foi verificada na camada de ligação.



**Figura 5.60** Micrografias, através de MEV, dos recobrimentos obtidos por CS, empregando liga de brasagem a base de níquel, destacando (a) visão geral (b) interface recobrimento-liga de brasagem (c) liga de brasagem (d) interface liga de brasagem-recobrimento (e) interface liga de brasagem-recobrimento e (f) (g) (h) evolução microestrutural do recobrimento, sendo FeNbB a fase primária clara. Quanto à matriz, destacam-se a fase clara Fe-α e a mais escura Fe<sub>2</sub>B.





**Figura 5.60 (continuação)** Micrografias, através de MEV, dos recobrimentos obtidos por CS, empregando liga de brasagem a base de níquel, destacando **(a)** visão geral **(b)** interface recobrimento-liga de brasagem **(c)** liga de brasagem **(d)** interface liga de brasagem-recobrimento **(e)** interface liga de brasagem-recobrimento e **(f) (g) (h)** evolução microestrutural do recobrimento, sendo FeNbB a fase primária clara. Quanto à matriz, destacam-se a fase clara Fe- $\alpha$  e a mais escura Fe<sub>2</sub>B.

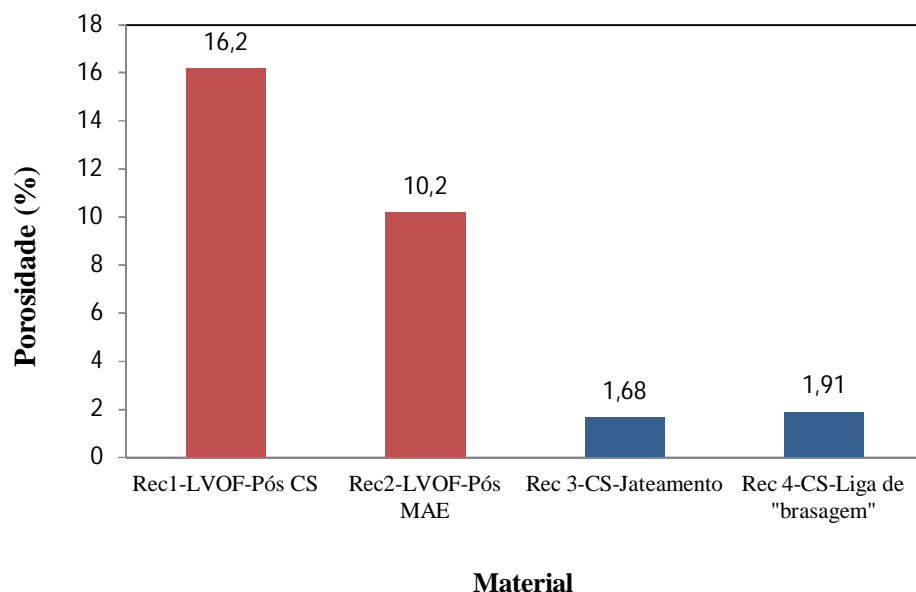
### 5.5.3 Porosidade

A **Figura 5.61** apresenta as porosidades medidas para todos os recobrimentos produzidos. Comparando as rotas por LVOF e CS, verifica-se que esta resultou em valores de porosidade consideravelmente menores. Associando esses resultados para os Rec 3 e 4 com as micrografias apresentadas (**Figuras 5.59 e 5.60**), pode-se inferir que a porosidade constatada se deve, principalmente, ao aprisionamento de gases, decorrente das altas temperaturas de vazamento empregadas. Poros irregulares, formados devido a falhas no empacotamento de partículas que atingiram o substrato já no estado sólido, foram pouco constatados. Assim, os processos de CS envolveram a presença de alta fração de gotas líquidas que atingiram o substrato e atuaram preenchendo os vazios e, conseqüentemente, diminuindo a porosidade.

Para os recobrimentos advindos de aspersão térmica, foi identificada, pela caracterização por MEV, grande quantidade de partículas não fundidas, justificando a elevada porosidade medida. Vale destacar que os valores obtidos são concordantes com os tradicionalmente reportados para a técnica de LVOF (10-20%) [49].

Comparando, especificamente, os dois recobrimentos produzidos por LVOF, a porosidade para a amostra que empregou pó advindo de MAE foi 5% menor. Sabendo que neste caso, devido à morfologia irregular, as partículas apresentavam uma maior área específica, as trocas térmicas foram favorecidas e a fusão facilitada, reduzindo, assim, a fração de gotas não fundidas a serem aspergidas e diminuindo, conseqüentemente, a porosidade. O impacto mais acentuado a que as partículas foram submetidas também justifica os resultados obtidos.

A elevada porosidade, apresentada pelos recobrimentos produzidos por LVOF, configura-se como uma característica bastante deletéria, já que atua, por exemplo, diminuindo a resistência à corrosão do recobrimento. Isso ocorre, pois o processo de corrosão envolve a penetração de eletrólitos através de irregularidades presentes, como os poros [66], além de estes poderem formar pilhas galvânicas. O trabalho em questão não envolve a avaliação de propriedades de corrosão, entretanto, sendo a proposta a aplicação no setor petroquímico é imprescindível a constatação de elevada resistência à corrosão. Portanto, uma alternativa para aprimorar a habilidade dos recobrimentos produzidos frente a processos corrosivos é a aplicação de selantes, como epóxi ou silicone, para promover o preenchimento desses defeitos. Essa alternativa foi avaliada, por exemplo, por Lu *et al* [66] e mostrou-se bastante eficiente. Outra possibilidade é a utilização desses recobrimentos em aplicações que envolvam proteção catódica e não anódica, como a princípio sugerida. Portanto, essa propriedade de elevada porosidade não inviabiliza as perspectivas de aplicação dos recobrimentos produzidos em equipamentos relacionados à indústria petroquímica.



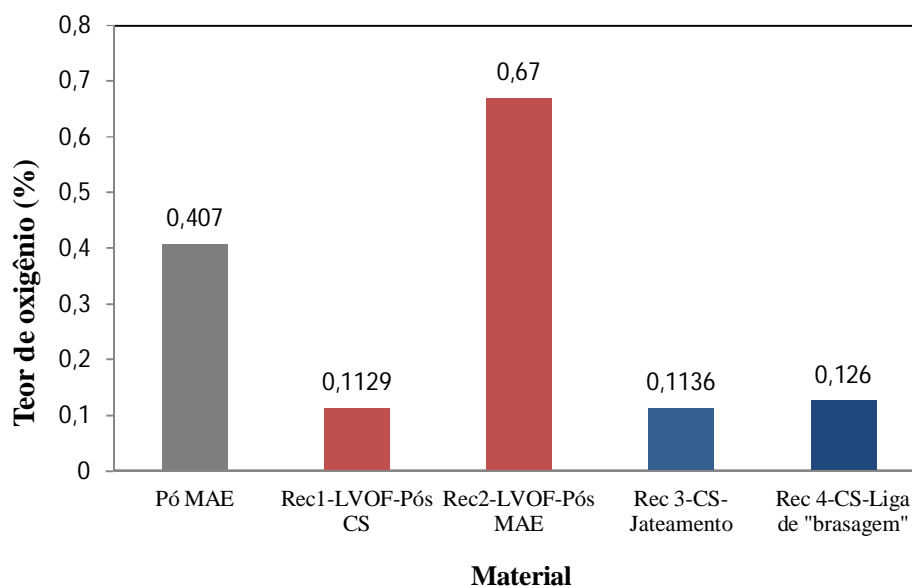
**Figura 5.61** Porosidade (%) para os recobrimentos da liga  $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ , produzidos por CS e LVOF.

#### 5.5.4 Teor de oxigênio

A **Figura 5.62** apresenta os teores de oxigênio medidos para todos os recobrimentos produzidos. Essa caracterização é importante porque a presença de camadas de óxidos pode depreciar, por exemplo, a resistência à corrosão, já que estes atuam como sítios favoráveis às corrosões microgalvânica e por microfrestas [57]. A resistência ao desgaste também é bastante influenciada pela presença de óxidos.

Analisando os resultados, constata-se, para os recobrimentos 3 e 4, que o teor de oxigênio remanescente foi bastante reduzido, sendo, para ambos, inferior a 0,15%. Esse valor é menor que o reportado para recobrimentos fabricados por HVOF, quando se atinge, por exemplo, 0,68% de teor de oxigênio final [57]. Assim, os processos de conformação por spray não promoveram elevada oxidação dos produtos gerados, sejam eles pós ou recobrimentos.

Referente aos recobrimentos produzidos por LVOF, verifica-se que, quando é utilizado pó atomizado, o teor de oxigênio é comparável ao resultante do processo de CS, ou seja, não há expressiva oxidação. Entretanto, para o Recobrimento 2 foi medido um teor, aproximadamente, seis vezes superior. O resultado relativo ao pó de MAE sugere que, em grande parte, essa oxidação constatada se deve à matéria-prima utilizada, isto é, o processo de moagem foi responsável pela significativa introdução de oxigênio no sistema. Vale destacar, também, que a elevada reatividade desses pós facilitou a oxidação durante a exposição à chama no procedimento de aspersão térmica.

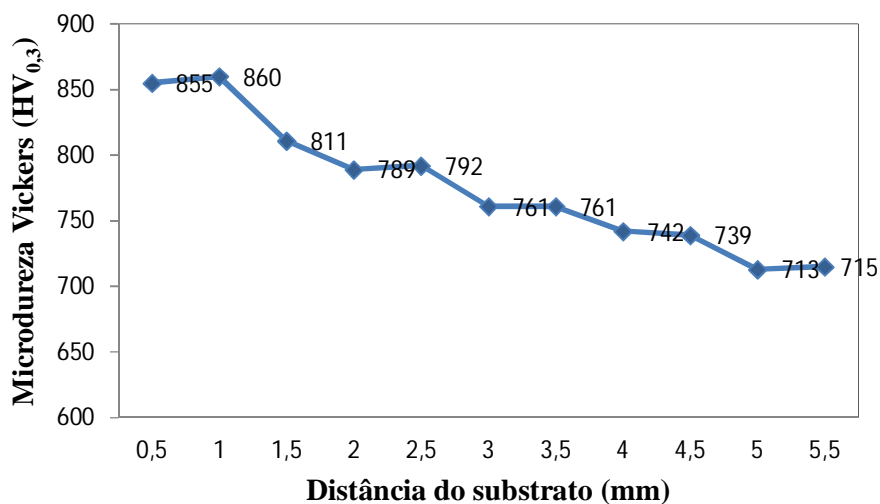


**Figura 5.62** Teor de oxigênio (%) para os recobrimentos da liga  $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ , produzidos por CS e LVOF e para o pó submetido à etapa de MAE.

### 5.5.5 Ensaio de microdureza Vickers

Para a amostra produzida por CS, empregando substrato apenas submetido à usinagem grosseira e jateamento, foram realizadas medidas de microdureza Vickers em perfil, isto é, ao longo da espessura da amostra, a partir da região em contato com o substrato. Essa análise é apresentada na

**Figura 5.63** e, para a sua interpretação, é necessária a correlação com a evolução microestrutural exibida na **Figura 5.59**. Para a primeira região, cuja solidificação foi auxiliada pelas trocas térmicas com o substrato, sendo gerada uma microestrutura extremamente refinada, foram constatados os maiores valores de dureza, atingindo até 860 HV<sub>0,3</sub>. À medida que a espessura aumenta e a microestrutura se torna mais grosseira, a dureza cai, sendo medida, para região em contato com o ar, um valor de 715 HV<sub>0,3</sub>. Esse resultado indica que, para espessuras de, aproximadamente, 200 μm, que é o, tradicionalmente, reportado para recobrimentos comerciais, a liga adotada gera valores de dureza bastante elevados, superiores, por exemplo, ao exibido pelo cromo duro (780 HV<sub>0,3</sub>).



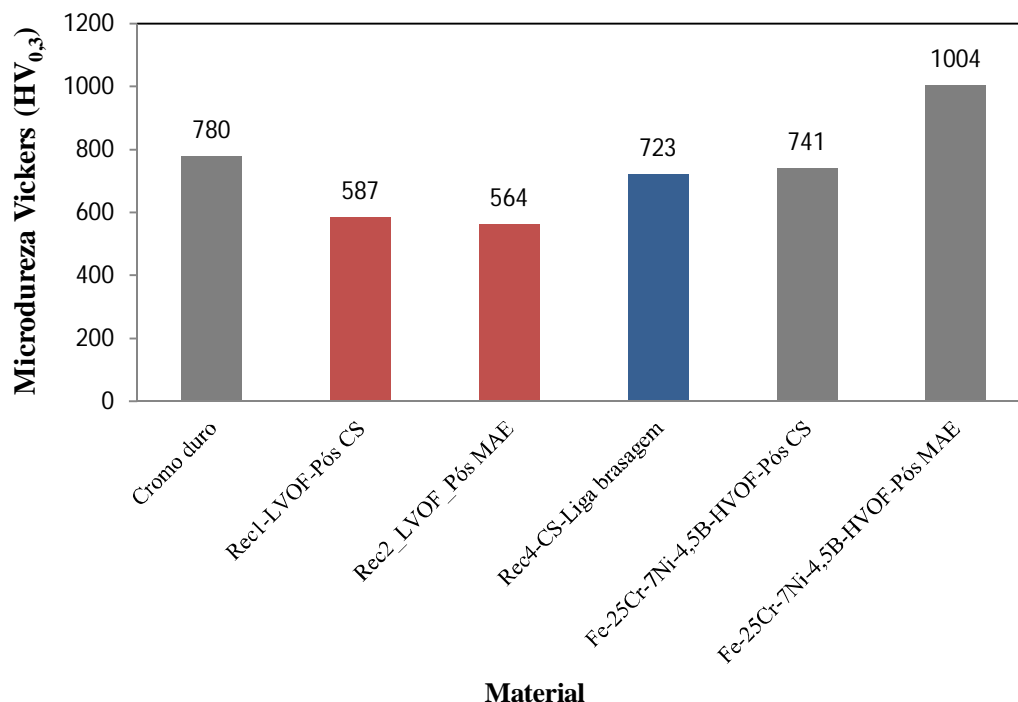
**Figura 5.63** Microdureza Vickers (HV<sub>0,3</sub>) ao longo da espessura do Rec 3, da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, produzido por CS.

As medidas de microdureza para os Recobrimentos 1, 2 e 4 são mostradas na **Figura 5.64**. Analisando esses resultados, verifica-se que os recobrimentos produzidos por LVOF apresentaram valores de dureza bastante inferiores ao exibido pela amostra processada por CS. Essa discrepância se deve, principalmente, à maior porosidade constatada nessas amostras, que

atingiu valores tão elevados quanto 16%, enquanto, para o Recobrimento 4 essa medida não ultrapassou 2 %.

Comparando os dois recobrimentos fabricados por LVOF, nota-se um valor ligeiramente superior para o que empregou apenas pó atomizado, sendo esse resultado justificado pelo fato de, para essa amostra, ter sido constatada a ocorrência de uma matriz amorfa. Assim, apesar de a porosidade ter sido superior e os pós precursores serem mais grosseiros (predominantemente entre 32-45  $\mu\text{m}$ ), a presença de fase amorfa garantiu propriedade de dureza mais acentuada. Entretanto, para o aprimoramento dessa propriedade, resultando em valores comparáveis ao do cromo duro e/ou a de recobrimentos processados por HVOF (**Figura 5.64**), sugere-se a alteração de parâmetros de processo, como a distância de aspersão. Esta influencia, diretamente, na velocidade atingida pelas partículas durante o impacto com o substrato, sendo que, menores distâncias resultam em maiores velocidades. Sabendo que o objetivo é a geração de recobrimentos com estrutura amorfa, é interessante a adoção de pequenas distâncias de aspersão, para que elevadas taxas de resfriamento sejam alcançadas. Entretanto, a diminuição desse parâmetro reduz o tempo de permanência do material na chama, dificultando a ocorrência de fusão homogênea e aumentando a quantidade de partículas não fundidas que atinge o substrato [65]. Portanto, para a produção de um recobrimento de qualidade superior, pela técnica de LVOF, é necessária a adequação desse parâmetro, selecionando um valor ótimo de distância de aspersão.

Com relação ao recobrimento produzido por CS, pode-se inferir que a propriedade de dureza por ele apresentada pode ser ainda mais aprimorada. Considerando os resultados exibidos para o Recobrimento 3, verificou-se que, para espessura de camada de até 1 mm, foram medidos valores de dureza de 860  $\text{HV}_{0,3}$ . Portanto, a realização de um controle efetivo da espessura, por meio, por exemplo, da adequação da distância radial e da carga atomizada, geraria uma camada com microestrutura mais refinada e com propriedades superiores. Essa alteração facilitaria, também, a obtenção de camadas com a presença de fase amorfa.



**Figura 5.64** Microdureza Vickers (HV<sub>0,3</sub>) para os recobrimentos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, produzidos por CS e LVOF. Comparativamente, são apresentados valores de HV<sub>0,3</sub> para cromo duro e para recobrimentos da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%wt), fabricados por HVOF.

### 5.5.6 Ensaio de desgaste

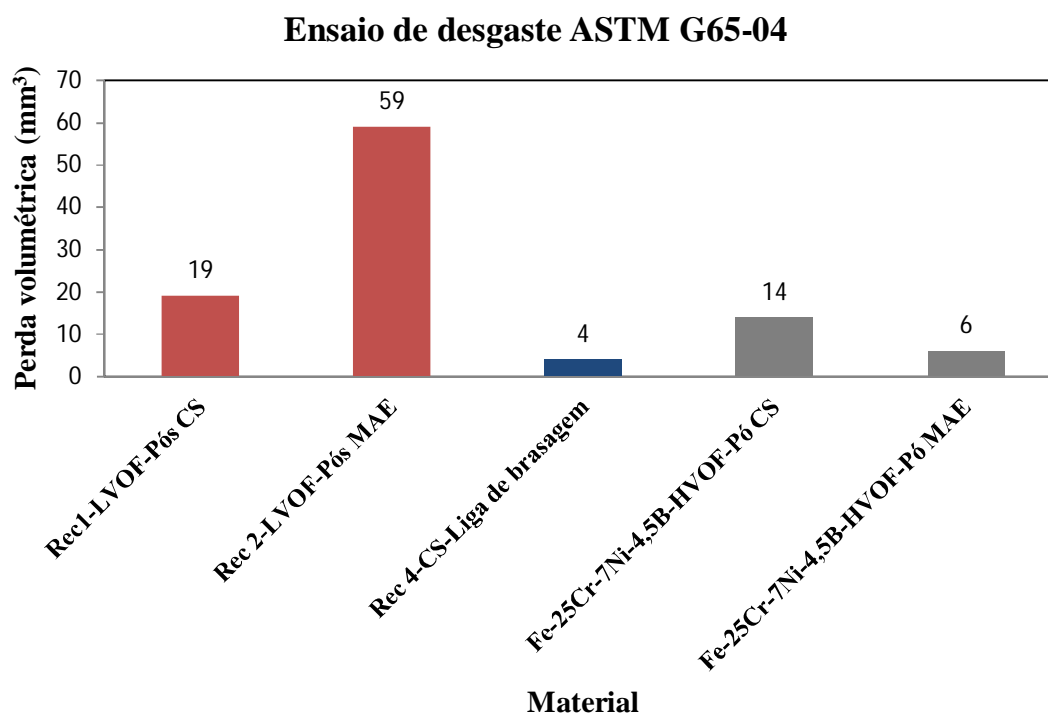
A **Figura 5.65** mostra as perdas volumétricas dos recobrimentos, produzidos por CS e LVOF, quando submetidos a ensaio de desgaste com roda de borracha e areia seca. São apresentados, comparativamente, valores reportados por [75] para recobrimentos produzidos pela técnica de HVOF. Como esta envolve deposição de partículas em velocidades mais elevadas e resulta em recobrimentos com menor porosidade e maior resistência adesiva [49] é esperado que as propriedades de desgaste apresentadas por esses recobrimentos sejam superiores.

Para os recobrimentos 1 e 2, elaborados empregando LVOF, verificou-se, para àquele que utilizou pó atomizado, uma perda em desgaste muito menos acentuada, sendo o valor medido comparável ao exibido para o recobrimento fabricado por HVOF. Esse resultado pode ser atribuído à ocorrência de fase amorfa no Recobrimento 1. Vale destacar, portanto, que, apesar da reduzida dureza medida, foi possível desempenho em desgaste satisfatório. Entretanto, para o recobrimento 2, que utilizou pó de MAE, a perda em desgaste foi bastante elevada, atingindo  $59 \text{ mm}^3$ . A interpretação desse resultado relaciona-se com as características microestruturais (**Figura 5.53**) e o teor de oxigênio medido (**Figura 5.62**). Como foi verificado, esse recobrimento apresentou elevada oxidação, sendo, completamente, permeado por camadas de óxidos, que diminuíram a resistência adesiva e facilitaram a perda de material. Vale destacar que a literatura reporta que a presença de uma camada superficial de óxido, devido à elevada dureza e à capacidade protetiva, atua aumentando a resistência ao desgaste [64]. Porém, para o recobrimento produzido, os óxidos se mostraram entre as camadas depositadas, não apresentando nenhum efeito benéfico.

Para o recobrimento 4, fabricado por CS, foi verificada a maior resistência ao desgaste dentre todos os recobrimentos analisados. Com uma perda volumétrica de  $4 \text{ mm}^3$ , foi superado, por exemplo, o melhor resultado reportado por [75], para recobrimentos da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B, pela técnica de HVOF. Esse resultado indica que, mesmo não havendo fração amorfa remanescente significativa, devido à grande espessura do recobrimento gerado, o processo de CS resultou em um recobrimento com microestrutura, extremamente, refinada e com a presença de boretos do tipo  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{FeNbB}$  que ocasionaram elevadas dureza e resistência ao desgaste.

Portanto, os resultados apresentados indicaram que as duas rotas de processamento empregadas, LVOF e CS, possibilitaram a geração de recobrimentos com propriedades de desgaste bastante aprimoradas e promissoras.





**Figura 5.65** Perda volumétrica (mm<sup>3</sup>) para os recobrimentos da liga Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub>, produzidos por CS e LVOF. Comparativamente, são apresentados os resultados referentes aos recobrimentos da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (%wt), fabricados por HVOF.

## 6 CONCLUSÕES

- Os estudos preliminares indicaram que o uso de liga comercial para elaboração da composição escolhida não inviabilizou a sua amorfização. Esse resultado mostrou-se extremamente interessante uma vez que aproximou os requerimentos para formação de estrutura amorfa às condições observadas em ambiente industrial.
- As caracterizações dos produtos advindos dos processamentos por CS (A1, A2, A3 e A4) expressaram que esses procedimentos são de difícil reprodução, uma vez que, mesmo com a procura de utilização de parâmetros de processo exatamente iguais, os produtos gerados apresentaram características microestruturais diferentes. Isso se deve a certos parâmetros não controláveis, como tempo para fusão, pequenas variações na taxa de vazão do gás e também às alterações composicionais da liga empregada.
- Em todas as atomizações foi possível a obtenção de pós *overspray* e depósitos constituídos por elevada fração amorfa. Foi confirmada, portanto, a alta TFA da liga  $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$  (%at) adotada para este estudo, mesmo em condições de fusão por indução ao ar na conformação por spray.
- Os procedimentos de moagem resultaram em alterações no comportamento térmico dos pós, sendo verificado o surgimento de um novo pico de cristalização e o desaparecimento de  $T_g$ . Constatou-se, também, reduzida contaminação, além da manutenção da fase amorfa presente.
- Os dois recobrimentos produzidos pela técnica de LVOF apresentaram fração amorfa remanescente, destacando-se o Rec1, para o qual foi possível o cálculo de, aproximadamente, 40 % de fase amorfa. Esse

resultado indica que, mesmo através da utilização de um processo barato e no qual a velocidade das partículas é reduzida, foi possível a amorfização da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  (%at). Entretanto, a elevada porosidade medida atuou depreciando a propriedade de dureza apresentada por essas amostras. Quanto ao comportamento em desgaste, destaca-se o Rec1, que apresentou perdas volumétricas, no ensaio de desgaste em roda de borracha e areia seca, comparáveis a de recobrimentos produzidos por HVOF.

- O recobrimento fabricado por CS, empregando apenas substrato usinado grosseiramente e jateado, não apresentou adesão entre camada depositada e substrato. Esse resultado pode ser justificado pela reduzida rugosidade, como constatado pela análise topográfica por AFM, ou baixa temperatura do substrato ( $T_{\text{amb}} = 25^{\circ}\text{C}$ ).
- O recobrimento fabricado por CS, adotando camada de ligação, exibiu interfaces extremamente uniformes, sem trincas ou, quantidade, significativa, de poros, sugerindo elevada resistência adesiva. As propriedades apresentadas por essa amostra mostraram-se, consideravelmente, aprimoradas destacando-se as reduzidas porosidade e perda volumétrica em desgaste, que foi inferior a reportada para recobrimentos produzidos pela técnica de aspersão térmica por HVOF.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaios de corrosão e de dobramento para os recobrimentos produzidos por LVOF e CS.
- Aplicação de selante nos recobrimentos produzidos por LVOF, para preenchimento de poros, e avaliação da influência desse tratamento nas propriedades de desgaste e de corrosão.
- Realização de aspensão térmica por LVOF, variando a distância de aspensão, para a obtenção de recobrimento com menor porosidade e com maior fração de fase amorfa.
- Realização do processamento por CS, alterando a distância radial e a carga atomizada, com o objetivo de produção de um recobrimento menos espesso e mais uniforme.
- Realização do processamento por CS empregando substrato submetido ao mesmo tratamento que os utilizados em LVOF (jateamento abrasivo com alumina).
- Produção de recobrimentos da liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  (%at), através da rota de aspensão térmica por HVOF (*high velocity oxygen fuel*) e avaliação de suas propriedades de corrosão e desgaste. Comparação dos resultados obtidos por essa rota com os advindos de LVOF.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MENEZES, D. D. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional, em meio cloreto. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2007.
2. KAWAZOE, Y.; MASUMOTO T.; SUZUKI K.; INOUE A.; TSAI A.-P.; YU J.-Z.; AIHARA JR. T.; NAKANOMYOU T. Phase diagrams and physical properties of nonequilibrium alloys, 1997.
3. SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk Metallic Glasses**. Florida: Taylor & Francis (Publishers), 2010.
4. AFONSO, C. R. M. Conformação por spray de ligas amorfizáveis a base de ferro com característica de magnetos moles. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2004.
5. GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2a Edição. ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994.
6. KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. Processing of glass former alloys by spray forming. **Mat.-wiss.u.Werkstofftech**, 41, 2010.
7. CACERES, J. A. S. Modelagem matemática da etapa de deposição do processo de conformação por spray para a liga Fe-6%Si. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 1998.
8. METCO, S. High Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) solutions. **Sulzer**. Disponível em: <[http://www.sulzermetco.com/en/portaldata/13/Resources/documents2/Brochures/HVOFSolutions\\_EN4.pdf](http://www.sulzermetco.com/en/portaldata/13/Resources/documents2/Brochures/HVOFSolutions_EN4.pdf)>. Acesso em: 10 nov. 2011.
9. METCO, S. An introduction to thermal spray. Disponível em: <<http://www.sulzermetco.com/en/portaldata/13/Resources/documents2/brochures/>>

ThermalSpray\_Brochure\_EN4.pdf>. Acesso em: 14 dez. 2011.

10. ABRACO. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide9.htm#MARCA>>. Acesso em: 02 Dezembro 2011.
11. TAKAYAMA, S. Review amorphous structures and their formation and stability. **Journal of Materials Science**, 11, 1976. 164-185.
12. KLEMENT, K.; WILLENS, R. W.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**, 187, 1960. 869-870.
13. JOHNSON, W. L. Bulk Amorphous Metal- An emerging Engineering Material. **Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, 54, 2002. 40-43.
14. INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recente development and applications of bulk glassy alloys. **International Journal of Applied Glass Science**, 1, 2010. 273-295.
15. INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, 48, 2000. 279-306.
16. CHENEY, J.; VECCHIO, K. Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, 492, 2008. 230-235.
17. TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed? **Contemporary Physics**, 10, 1969. 473-478.
18. INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. Glass-forming ability of alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 156-158, 193. 473-480.
19. LU, Z. P.; LIU, C. T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. **Acta Materialia**, 50, 2002. 3501-3512.
20. WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering R**, 44, 2004. 45-89.
21. KIMINAMI, C. S.; SOUZA, C.A.C.; BONAVINA, L.F.; ANDRADE LIMA, L.R.P.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M.D.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J. Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M=Mo, Nb)

- alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 356, 2010. 2651-2657.
22. LU, Z. P.; LIU, C.T.; THOMPSON, J.R.; PORTER, W.D. Structural amorphous steels. **Physical Review Letters**, 92, 2004. 245503.
  23. SHEN, J.; CHEN, Q.; SUN, J.; FAN, H.; WANG, G. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy. **Applied Physics Letters**, 86, 2005. 151907.
  24. INOUE, A.; SHINOHARA, Y.; GOOK, J. S. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting. **Materials Transactions JIM**, 36, 1995. 1427-1733.
  25. INOUE, A.; SHEN, B. L.; CHANG, C. T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>0.75</sub>B<sub>0.2</sub>Si<sub>0.05</sub>]<sub>96</sub>Nb<sub>4</sub> system. **Acta Materialia**, 52, 2004. 4093-4099.
  26. PANG, S.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; INOUE, A. Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance. **Acta Materialia**, 50, 2002. 489-497.
  27. ZHAO, Y. H.; LUO, C.Y.; XI, X.K.; ZHAO, D.Q.; PAN, M.X.; WANG, W.H. Synthesis and elastic properties of amorphous steels with high Fe content. **Intermetallics**, 14, 2006. 1107-1111.
  28. INOUE, A.; WANG, X. M. Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties. **Acta Materialia**, 48, 2000. 1383-1395.
  29. JUNG, H. Y.; YI, S. Enhanced glass forming ability and soft magnetic properties through an optimum Nb addition to a Fe-C-Si-B-P bulk metallic glass, 18, 2010. 1936-1940.
  30. FU, Y.; SHEN, B.; KIMURA, H.; MAKINO, A.; INOUE, A. Enhanced glass-forming ability of FeCoBSiNb bulk glassy alloys prepared using commercial raw materials through the optimization of Nb content. **Journal of Applied Physics**, 107, 2010. 09A315.
  31. LI, H. X.; WANG, S.L.; YI, S.; JIAO, Z.B.; WU, Y.; LU, Z.P. Glass formation



- and magnetic properties of Fe-C-Si-B-P-(Cr-Al-Co) bulk metallic glasses fabricated using industrial raw materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 321, 2009. 2833-2837.
32. PAN, J.; CHEN, Q.; LI, N.; LIU, L. Formation of centimeter Fe-based bulk metallic glasses in low vacuum environment. **Journal of Alloys and Compounds**, 463, 2008. 246-249.
33. LI, H. X.; JUNG, S.; YI, S. Glass forming ability and magnetic properties of bulk metallic glasses  $Fe_{68,7-x}C_{7,0}Si_{3,3}B_{5,5}P_{8,7}Cr_{2,3}Mo_{2,5}Al_{2,0}Co_x$  ( $x=0-10$ ). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, 2008. 241-245.
34. LIU, D. Y.; SUN, W.S.; ZHANG, H.F.; HU, Z.Q. Preparation, thermal stability, and magnetic properties of Fe-Co-Zr-Mo-W-B bulk metallic glass. **Journal of Alloys and Compounds**, 370, 2004. 249-253.
35. GUO, S. F.; SUN, Y.Y.; PAN, J.; LIU, L. The effect of Hf substitution for Zr on glass forming ability and magnetic property of FeCoZrMoBAlY bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 458, 2008. 214-217.
36. GRANT, P. S. Spray forming. **Progress in Materials Science**, 39, 1995. 497-545.
37. LEAL, V. S. Conformação por spray da liga Fe-6%Si: Estudo do processo e da microestrutura. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 1999.
38. BONAVINA, L. F. Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe<sub>66</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub>. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2008.
39. AFONSO, C. R. M. et al. Amorphous phase formation in spray deposited AlYNiCo and AlYNiCoZr alloys. **Scripta materialia**, 44, 2001. 1625-1628.
40. RIOS, C.T.; AFONSO, C.R.M.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J.; KIMINAMI, C.S. Characterization of glass forming alloy Fe<sub>43.2</sub>Co<sub>28.8</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Nb<sub>4</sub> processed by spray forming and wedge mold casting techniques. **Materials Science Forum**, 691, 2011. 23-26.

41. AFONSO, C. R. M. et al. 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 A**, 449-451, 2007. 884-889.
42. AFONSO, C. R. M. et al. Microstructure of spray formed Fe<sub>83</sub>Nb<sub>4</sub>Zr<sub>1</sub>Ti<sub>1</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>2</sub> alloy. **Materials Science Forum**, 416-4, 2003. 388-394.
43. FOGAGNOLO, J. B. Estudo do processo de fabricação de materiais compósitos de matriz de alumínio por metalurgia do pó, via moagem de alta energia e extrusão. **Tese (Doutorado Engenharia de Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 2000.
44. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, 46, 2001. 1-184.
45. TAKIMI, A. S. Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspensão térmica hipersônica (HVOF). **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2004.
46. CALKA, A.; RADLINSKI, A. P. Formation of amorphous FeB alloys by mechanical alloying. **Applied Physics Letters**, 58, 1991. 119-121.
47. OMIRO, K.; MIURA, H. Chemical effect of ternary additions on amorphization in FeC systems by mechanical alloying. **Applied Physics Letters**, 64, 1994. 2961-2963.
48. ZHANG, J.; WU, B.; WU, X.; WANG, G.; ZHAO, J. Crystallization behavior of a mechanically alloyed amorphous Fe<sub>80</sub>Zr<sub>8</sub>B<sub>11</sub>Cu alloy. **Journal of Applied Physics**, 79, 1996. 5473-5475.
49. LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspensão térmica- Fundamentos e Aplicações**. 2a Edição. ed. [S.I.]: Artliber Editora, 2007.
50. LIMA, C. R. P. Caracterização de coberturas depositadas por aspensão térmica a plasma. **Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)- Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 2001.

51. JAY, L. G. **Flame spraying process and apparatus**, 2008.
52. METCO, S. Disponível em: <[http://www.sulzermetco.com/en/desktopdefault.aspx/tabid-4021/7681\\_read-17365](http://www.sulzermetco.com/en/desktopdefault.aspx/tabid-4021/7681_read-17365)>. Acesso em: 14 dez. 2011.
53. VOYER, J. Wear-resistance amorphous iron-based flame-sprayed coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, 19, 2010. 1013-1023.
54. DENT, A. H.; HORLOCK, A.J.; MCCARTNEY, D.G.; HARRIS, S.J. Microstructure formation in high velocity oxy-fuel thermally sprayed Ni-Cr-Mo-B alloys. **Materials Science and Engineering**, A283, 2000. 242-250.
55. CHERIGUI, M.; FERAOUN, H.I.; FENINEHE, N.E.; AOURAG, H.; CODDET, C. Structure of amorphous iron-based coatings processed by HVOF and APS thermally spraying. **Materials Chemistry and Physics**, 85, 2004. 113-119.
56. ZHOU, Z.; WANG, L.; WANG, F.C.; ZHANG, H.F.; LIU, Y.B.; XU, S.H. Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings by HVOF thermal spraying. **Surface & Coatings Technology**, 204, n. 5, 2009. 563-570.
57. GUO, R. Q. ; ZHANG, C.; CHEN, Q.; YANG, Y.; LI, N.; LIU, L. Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVOF and HVOF. **Corrosion Science**, 53, 2011. 2351-2356.
58. DENT, A. H.; HORLOCK, A.J.; MCCARTNEY, D.G.; HARRIS, S.J. Microstructural characterisation of a Ni-Cr-B-C based alloy coating produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying. **Surface and Coatings Technology**, 139, 2001. 244-250.
59. CHERIGUI, M.; FENINECHE, N. E.; CODDET, C. Structural study of iron-based microstructured and nanostructured powders sprayed by HVOF thermal spraying. **Surface & Coatings Technology**, 192, 2005. 19-26.
60. MOVAHEDI, B.; ENAYATI, M. H.; WONG, C. C. Structural and Thermal Behavior of Fe-Cr-Mo-P-B-C-Si Amorphous and Nanocrystalline HVOF Coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, 2010.

61. NI, H. S.; LIU, X.H.; CHANG, X.C.; HOU, W.L.; LIU, W.; WANG, J.Q. High performance amorphous steel coating prepared by HVOF thermal spraying. **Journal of Alloys and Compounds**, 467, 2009. 163-167.
62. ZOIS, D.; LEKATOU, A.; VERDAVOULIAS, M. Preparation and characterization of highly amorphous HVOF stainless steel coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, 504S, 2010. S283-S287.
63. WU, Y.; LIN, P.; XIE, G.; HU, J.; CAO, M. Formation of amorphous and nanocrystalline phases in high velocity oxy-fuel thermally sprayed a Fe-Cr-Si-B-Mn alloys. **Materials Science and Engineering**, 430, 2006. 34-39.
64. KIM, H. J.; GROSSI, S.; KWEON, Y. G. Wear performance of metamorphic coatings. **Wear**, 232, 1999. 51-60.
65. LIU, X.Q.; ZHENG, Y.G.; CHANG, X.C.; HOU, W.L.; WANG, J.Q.; TANG, Z.; BURGESS, A. Microstructure and properties of Fe-based amorphous metallic coating produced by high velocity axial plasma spraying. **Journal of Alloys and Compounds**, 484, 2009. 300-307.
66. LU, W. et al. Microstructure and corrosion resistance of plasma sprayed Fe-based alloy coating as an alternative to hard chromium. **Journal of Thermal Spray Technology**, 20, 2011. 1063-1070.
67. ZHOU, Z.; WANG, L.; HE, D.Y.; WANG, F.C.; LIU, Y.B. Microstructure and electrochemical behavior of Fe-based amorphous metallic coating fabricated by atmospheric plasma spraying. **Journal of Thermal Spray Technology**, 20, 2011. 344-350.
68. CHERIGUI, M.; FENINECHE, N.E.; JI, G.; GROSDIDIER, T.; CODDET, C. Microstructure and magnetic properties of Fe-Si-based coatings produced by HVOF thermal spraying process. **Journal of Alloys and Compounds**, 427, 2007. 281-290.
69. MORAES, J. O. Avaliação da resistência ao desgaste abrasivo de risers flexíveis- proposição de uma nova metodologia de teste. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de**

Uberlândia, 2005.

70. SCRIVANI, A.; IANELLI, S.; ROSSI, A.; GROPPETTI, R.; CASADEI, F.; RIZZI, G. A contribution to the surface analysis and characterisation of HVOF coatings for petrochemical application. **Wear**, 250, 2001. 107-113.
71. SILVA, C. C.; RAMOS, J.M.B.; MACHADO, J.P.S.E.; SANTÁNA, H.B.; FARIAS, J.P. Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis utilizados como revestimentos de torres de destilação de petróleo. **3 Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0215\\_05.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0215_05.pdf)>. Acesso em: 02 Dezembro 2012.
72. TAKIMI, A.; POSSAMAI, L.; BERGNMAN, C. P. Revestimentos depositados por aspensão térmica hipersônica (HVOF) como alternativa ao cromo duro. Disponível em: <<http://www.rijeza.com.br/pesquisas/artigos-tecnicos/revestimentos-depositados-por-aspensao-termica-hipersonica-hvof-como-alte>>. Acesso em: 02 Dezembro 2011.
73. ZHOU, Z.; WANG, L.; HE, D.Y.; WANG, F.C.; LIU, Y.B. Microstructure and wear resistance of Fe-based amorphous metallic coatings prepared by HVOF thermal spraying. **Journal of Thermal Spray Technology**, 19, 2010. 1287-1293.
74. IM, B.; AKIYAMA, E.; HABAZAKI, H.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. Electrochemical and XPS studies of the effects of alloying elements on the corrosion behavior of amorphous Fe-Cr-Metalloid alloys in 9 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Corrosion Science**, 34, 1993. 1829-1839.
75. SILVA, A. M. B. Produção de recobrimentos metálicos a partir de ligas de ferro amorfizáveis. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de São Carlos**, 2011.
76. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.E92. **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**, 2003.
77. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G65-04. **Standard**

**test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus, 2010.**