

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

PRODUÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA DE REVESTIMENTOS AMORFOS
RESISTENTES À CORROSÃO E AO DESGASTE UTILIZANDO A LIGA
 $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$

Guilherme Yuuki Koga

São Carlos
2014

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

**PRODUÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA DE REVESTIMENTOS AMORFOS
RESISTENTES À CORROSÃO E AO DESGASTE UTILIZANDO A LIGA**

Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄

Guilherme Yuuki Koga

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

Orientador: Prof. Dr. Walter José Botta Filho

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

São Carlos

2014

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

K78pa

Koga, Guilherme Yuuki.

Produção por aspensão térmica de revestimentos amorfos resistentes à corrosão e ao desgaste utilizando a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ / Guilherme Yuuki Koga. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
110 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Ligas (Metalurgia). 2. Resistência ao desgaste. 3. Corrosão. I. Título.

CDD: 620.16 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Dirce e Roberto, e irmãs, Marina e Mariana, com imenso carinho e admiração.

À minha esposa Camila com todo amor.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2013)



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Guilherme Yuuki Koga, realizada em 18/12/2014:

Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar

Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami
UFSCar

Prof. Dr. Alexander Hiroshi Kasama
Petrobras

AGRADECIMENTOS

Ao professor Walter José Botta Filho pela orientação durante mais de 5 anos, à qual foi essencial para minha formação acadêmica, profissional e pessoal.

Aos professores Conrado Ramos Moreira Afonso e José Eduardo Spinelli pela imensa compreensão e ajuda na viabilização deste mestrado.

Ao Dr. Alexander Hiroshi Kasama e ao professor Claudio Shyinti Kiminami por aceitarem participar da banca avaliadora do presente mestrado e pelas preciosas críticas construtivas para a versão final do trabalho.

Ao professor Claudemiro Bolfarini pelo acesso aos equipamentos e outras facilidades para a realização dos experimentos.

Aos professores Tomaz Ishikawa, Walter Libardi e Daniel Leiva pela amizade, apoio e conselhos.

Ao Dr. Robert Schulz e à Hydro-Quebec pela confecção dos revestimentos, ensaios de pino-sobre-disco e pelos valiosos conselhos e sugestões.

Ao professor Juno Gallelo pelo auxílio em microscopia.

Aos professores Ricardo Nogueira, Virginie Roche e à doutoranda Carole Loabe pelos auxílios em ensaios eletroquímicos. Aos professores Alain Reza Yavari e Konstantinos Georgarakis pela ajuda na produção de ligas.

Ao LCE e seus integrantes Vitor, Helena, Diego, Manoel, Vinícius, Renato e Ana pelos ensinamentos em microscopia e preparação de amostras.

Aos técnicos da metais Beto, Candido, Alemão e Rover pelo suporte.

Ao PPG-CEM pela oportunidade e confiança de poder iniciar e defender a presente dissertação.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro durante grande parte do mestrado.

Aos meus queridos amigos Alexandre Romão, Alexandre Cannataro, Celso Goulart, José Eduardo Berger, Jonadabe Martins, César Aliaga, Witor Wolf, Gabriel Asato, Francisco Coury, Eric Mazzer, Guilherme Zepon, Ricardo Floriano, Maria Regina e Telma pela alegria e divertimento.

RESUMO

Revestimentos metálicos são geralmente engendrados para serem aplicados em superfícies de componentes estruturais a fim de conferir elevada resistência ao desgaste e/ou à corrosão. Neste contexto, os revestimentos amorfos à base de ferro com pequenas adições de elementos de liga resistentes à corrosão são promissores, pois apresentam elevada resistência mecânica, baixo coeficiente de atrito, rápida formação de filmes passivos estáveis e resistentes aos ataques eletroquímicos, além de elevada temperatura de cristalização. Essas ligas, além das interessantes combinações entre propriedades químicas e físicas, configuram-se como sistemas de relativo baixo custo que, portanto, são viáveis economicamente. A presente dissertação de mestrado investigou a microestrutura de revestimentos da liga amorfizável $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ produzidos por aspensão térmica por oxicombustível de alta velocidade (HVOF) através do emprego de elementos de pureza comercial. As resistências ao desgaste e à corrosão dos mesmos também foram analisadas. Inicialmente, foram desenvolvidos estudos para avaliar a tendência de formação de estrutura amorfa (TFA) para a composição selecionada. Estudos de cristalização também foram conduzidos com a finalidade de correlacionar as fases formadas com as propriedades físicas e químicas apresentadas pelas amostras. Em seguida, a viabilidade em se produzir revestimentos amorfos por HVOF foi investigada. Os revestimentos produzidos foram caracterizados por microscopia ótica (MO), microscopia confocal (MC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difratometria de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ensaios de desgaste, ensaios de corrosão e medidas de dureza, de porosidade e de teor de oxigênio. Os resultados obtidos indicaram a viabilidade de produção de revestimentos amorfos de elevada qualidade (baixa porosidade e teor de óxidos juntamente com elevada dureza e fração de fase amorfa). Entretanto, a baixa resistência à corrosão apresentada pelos revestimentos deve-se à presença de nanocristais de fases Fe- α e Fe_xB (x=1,2 e 3).

ABSTRACT

HIGH CORROSION AND WEAR RESISTENT $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ AMORPHOUS COATING PRODUCED BY THERMAL SPRAYING

Metallic coatings are generally designed to confer high wear and corrosion resistance to the substrate to be coated. These properties are essential to make structures suitable to resist to aggressive environment and operating conditions. In this context, Fe-based alloys have drawn great attention due to their unique physical and chemical properties and relatively low cost of iron. Compared with traditional crystalline metallic materials, Fe-based amorphous alloys exhibit high strength, hardness and superior corrosion resistance, attributed to their disorder structures as well as chemical homogeneity. Powder alloys can then be used to produce amorphous coatings on steel substrate, improving corrosion and wear properties in aggressive environments. This work reports on the production of high corrosion and wear resistant coatings produced by HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) using only commercial precursors. Initially, preliminary studies were made for the evaluation of glass forming ability (GFA) for the selected $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ %at. composition. Further analyses of the crystallization of fully amorphous samples were conducted to correlate the crystalline phases with the physical and chemical properties. Then, the production of amorphous coatings was studied. The microstructure of the samples was characterized by optical microscopy (OM), confocal microscopy (CM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimeter (DSC). Corrosion, wear and hardness tests were performed as well as porosity and oxygen content measurements. The results have shown the feasibility of production of high quality coatings by HVOF (low porosity and oxygen content together with high hardness and large amount of amorphous fraction). However, the corrosion properties of the coatings were found to be impaired by the presence of α -Fe and Fe_xB ($x=1,2$ and 3) crystalline phases.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos Publicados:

G.Y. KOGA, R.P. NOGUEIRA, V. ROCHE, A.R. YAVARI, A.K. MELLE, J. GALLEGÓ, C. BOLFARINI, C.S. KIMINAMI, W.J. BOTTA; Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings, Surf. Coat. Tech., 254 (2014) 238-248.

Congresso Nacional:

G.Y. KOGA, R.P. NOGUEIRA, V; ROCHE, A.K. MELLE, A.M. BRANQUINHO, C. BOLFARINI, C.S. KIMINAMI, W.J. BOTTA; Comportamento corrosivo de ligas amorfas e revestimentos Fe-Cr-M-B (M = Nb, Ni) em meios ricos em íons Cl⁻, Submetido ao 1º ECEM (1º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos), 27 – 29 de Novembro de 2013.

SUMÁRIO

| | |
|---|--------------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO..... | i |
| AGRADECIMENTOS..... | iii |
| RESUMO | v |
| ABSTRACT | vii |
| PUBLICAÇÕES | ix |
| SUMÁRIO | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xv |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | xxiii |
| 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 Ligas Vítreas à base de Fe | 5 |
| 3.2 Produção de Ligas Vítreas Através de Precursores Comerciais .. | 11 |
| 3.3 Resistência à Corrosão de Ligas Vítreas à base de Fe | 12 |
| 3.4 Resistência ao Desgaste de Ligas Vítreas à base de Fe | 17 |
| 3.5 Revestimentos Amorfos à base de Fe Produzidos por HVOF | 22 |
| 3.5.1 Principais Parâmetros de Processo..... | 26 |
| 3.5.2 Rotas de Produção de Pós Metálicos | 28 |
| 3.5.3 Corrosão de Revestimentos Amorfos à base de Fe | 31 |
| 3.5.4 Desgaste de Revestimentos Amorfos à base de Fe | 34 |
| 4. MATERIAS E MÉTODOS..... | 39 |
| 4.1 Materiais | 39 |
| 4.1.1 Matérias-Primas | 39 |
| 4.1.2 Substrato | 41 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2 Métodos | 41 |
| 4.2.1 Avaliação da TFA | 41 |
| 4.2.2 Processo de Obtenção de Pós | 43 |
| 4.2.3 Produção de Revestimentos Metálicos por HVOF | 45 |
| 4.2.4 Caracterização Estrutural | 48 |
| 4.2.5 Caracterização Topográfica e Medidas de Rugosidade | 48 |
| 4.2.6 Caracterização Térmica | 48 |
| 4.2.7 Caracterização Composicional | 49 |
| 4.2.8 Separação Granulométrica dos Pós | 49 |
| 4.2.9 Determinação da Porosidade dos Revestimentos | 49 |
| 4.2.10 Medidas de Dureza | 49 |
| 4.2.11 Ensaio de Desgaste | 50 |
| 4.2.12 Ensaio de Corrosão | 52 |
| 5. RESULTADOS | 55 |
| 5.1 Avaliação da TFA e Estudos sobre a Cristalização | 55 |
| 5.2 Pós Obtidos por Deposição por Spray e por Moagem de Alta Energia 59 | |
| 5.3 Produção de Revestimentos por HVOF | 63 |
| 5.4 Resistência à Corrosão de Revestimentos Obtidos por HVOF | 74 |
| 5.5 Resistência ao Desgaste de Revestimentos Obtidos por HVOF | 80 |
| 5.5.1 Dureza | 80 |
| 5.5.2 Ensaio de Areia Seca Contra Roda de Borracha | 82 |
| 5.5.3 Ensaio de Pino-sobre-Disco | 86 |
| 6. RESUMO DA DISCUSSÃO | 91 |
| 7. CONCLUSÕES | 95 |
| 8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 97 |
| 9. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 99 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1 Campos de aplicações de vidros metálicos de grande volume e as respectivas características de interesse [23]. | 5 |
| Tabela 3.2 Exemplos de critérios usados para avaliar a TFA de ligas amorfas. 7 | 7 |
| Tabela 3.3 Exemplos de ligas à base de Fe de grande volume [6]. | 9 |
| Tabela 3.4 Valores da transição passiva-ativa ($i_{P/A}$), obtidas em solução H_2SO_4 [56]. | 16 |
| Tabela 4.1 Composição química (%p.) do aço inoxidável AISI 430 e dos ferros ligas utilizados como matérias-primas. | 40 |
| Tabela 4.2 Elementos e soluções de decapagem utilizados para a confecção de fitas por <i>melt-spinning</i> | 42 |
| Tabela 4.3 Matérias-primas e soluções de decapagem empregadas na elaboração de pós de composição téorica $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}\%$ at. | 43 |
| Tabela 4.4 Parâmetros utilizados nos processos de deposição por spray para a obtenção de pós. | 44 |
| Tabela 4.5 Parâmetros empregados no processo de moagem de alta energia. | 45 |
| Tabela 4.6 Parâmetros empregados nos processos de aspersão térmica por HVOF. | 47 |
| Tabela 4.7 Composição química (em %p.) do aço inoxidável 316L. | 53 |
| Tabela 5.1 Tabela 5.1 Composição química, por WDS, dos pós obtidos por deposição por spray e dos pós obtidos por moagem de alta energia (provenientes do trabalho de dissertação de Melle [21]). | 61 |

Tabela 5.2 Resultados eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica para fitas (amorfas e recozidas) e depósitos e revestimentos obtidos, respectivamente, por deposição por spray e LVOF-A. Os valores para os aços inoxidáveis AISI 430 e 316L foram inclusos por razões comparativas. 76

Tabela 5.3 Resumo dos valores de E_{corr} e I_{corr} para todas as amostras analisadas em pH=5.5, enfatizando os valores apresentador por revestimentos obtidos por HVOF. 79

Tabela 5.4 Valores comparativos entre o substrato (API 5L X80) e revestimento (HVOF-A) obtidos por ensaio de pino-sobre-disco.86

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1 Mecanismos para a estabilização do líquido super-resfriado e elevação da TFA para ligas multicomponentes [2]..... | 8 |
| Figura 3.2 Taxas críticas necessárias em função da estabilidade do líquido super-resfriado [40]. | 10 |
| Figura 3.3 Corrosão de fitas de composição $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ completamente amorfas, completamente cristalinas (recozidas à 800°C durante 20 min.) e parcialmente cristalizadas (620°C durante 20 min.) em solução 0.1M de HCl. A imagem de MEV revela os pites (pontos escuros) observados para as fitas completamente cristalizadas [59]. | 15 |
| Figura 3.4 Curvas de polarização potenciodinâmica para ligas amorfas em solução H_2SO_4 obtidas em velocidades de varredura de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A, B, C e D representam $\text{Fe}_{68}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}$, $\text{Fe}_{67.7}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{0.3}$, $\text{Fe}_{67.7}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Nb}_{0.3}$ e $\text{Fe}_{67.7}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Nb}_{0.15}\text{Mo}_{0.15}$, respectivamente. (a) em solução 0.1 M H_2SO_4 e (b) em solução 0.5 M H_2SO_4 [56]. | 16 |
| Figura 3.5 Relação entre resistência ao desgaste e dureza para diferentes ligas [65]. | 19 |
| Figura 3.6 Correlação entre resistência à abrasão (R_w) e dureza (HV) para ligas amorfas à base de Fe, Ni e Co [66]. | 19 |
| Figura 3.7 Correlação entre resistência à abrasão e dureza, à temperatura ambiente, para aços tradicionais e para vários sistemas de vidros metálicos. Adaptado de [67]. | 20 |
| Figura 3.8 Fração cristalizada (%vol.), dureza (HV) e resistência à abrasão ($1/K$) para a liga $\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$ em função do tempo de recozimento à 420°C [60]. | 21 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.9 Resistência à abrasão ($1/Q$) e dureza para a liga $Fe_{68}Cr_{18}Mo_2B_{12}$ em função da temperatura de recozimento para períodos constantes de 30 min. [68]. | 22 |
| Figura 3.10 Tubos revestidos por liga amorfa à base de Al [40]. | 23 |
| Figura 3.11 Representação esquemática do processo de aspersão térmica por oxcombustível de alta velocidade (HVOF) [72]. | 24 |
| Figura 3.12 Representação esquemática dos constituintes típicos que formam os revestimentos produzidos por HVOF [75]. | 25 |
| Figura 3.13 (a) Representação esquemática do processo de deposição por spray. (b) Estágios da formação das partículas durante a etapa de deposição por spray [21]. | 28 |
| Figura 3.14 Evolução da fração sólida das partículas atomizadas em função da distância axial: (a) tamanho inicial de partícula e (b) temperatura de vazamento [88]. | 29 |
| Figura 3.15 Cálculo do efeito do aumento da RGM na distribuição de tamanho de partículas obtidas após deposição por spray [88]. | 30 |
| Figura 3.16 Formação de pites na região <i>intersplat</i> [92]. | 32 |
| Figura 3.17 1 Ilustração esquemática do processo de início de corrosão por pite em revestimentos amorfos à base de ferro. Etapa 1: Célula galvânica de escala nanométrica pode ser formada automaticamente entre regiões <i>intersplat</i> rica em Cr e região pobre em Cr, porém o filme passivo impede o contato elétrico. Etapa 2: A corrosão por pite é iniciada de maneira estocástica na região empobrecida em Cr. A liberação de íons e elétrons pelo processo pode modificar a química da região ao redor, proporcionando maiores sítios prováveis de ataque por pite. Etapa 3: A reação em cadeia se propaga, gerando mais pites [92]. | 33 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.18 Microdureza e perda de massa por abrasão em função da temperatura de recozimento [13]. | 35 |
| Figura 3.19 Perda volumétrica para revestimentos e depósitos de ligas no sistema Fe-Cr-Nb-B e Fe-Cr-Ni-B [21, 72].. | 36 |
| Figura 4.1 Diagrama ternário para do sistema Fe/Cr-Nb-B, revelando a região onde encontra-se a composição selecionada ($\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at.)..... | 40 |
| Figura 4.2 Desenho das placas de API 5L X80 utilizadas como substratos a serem revestidos por HVOF (dimensões em mm). | 46 |
| Figura 4.3 Desenho dos discos de API 5L X80 a serem revestidos por HVOF para ensaios de pino-sobre-disco (dimensões em mm)..... | 46 |
| Figura 4.4 Equipamento de HVOF da companhia Hydro-Quebec utilizado na produção de revestimentos da presente dissertação..... | 47 |
| Figura 4.5 Ilustração para ensaios de desgaste por: (a) ensaio de desgaste pino-sobre-disco e (b) ensaio de areia seca contra roda de borracha. | 50 |
| Figura 4.6 Representação esquemática de para a realização dos ensaios de pino-sobre-disco (R = raio do disco; V = Velocidade). | 51 |
| Figura 4.7 Esquema de uma célula com montagem de três eletrodos..... | 52 |
| Figura 5.1 DRX para as fitas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. obtidas por <i>melt-spinning</i> | 55 |
| Figura 5.2 DSC para as fitas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. obtidas por <i>melt-spinning</i> | 55 |
| Figura 5.3 Curvas de DRX de fitas amorfas e de fitas recozidas durante 1min. nas temperaturas indicadas. | 57 |
| Figura 5.4 DSC de fitas amorfas e de fitas recozidas durante 1min. nas temperaturas indicadas..... | 57 |

- Figura 5.5** Imagens de MET em sinal de campo claro (BF) e a correspondente difração de elétrons para as áreas selecionadas para **(a)** fitas recozidas à 450°C, **(b)** fitas recozidas à 550°C e **(c)** fitas recozidas à 640°C. 58
- Figura 5.6** Micrografias de MEV em SE mostrando a morfologia superficial para **(a)** pós com tamanho de partículas entre 20-53 µm obtidos por deposição por spray (pós A) e **(b)** pós de tamanho de partículas entre 20-45 µm produzidos por moagem de alta energia (pós M). 59
- Figura 5.7** DRX de pós entre 20-53 µm obtidos por deposição por spray (pós A) e de pós entre 20-45 µm obtidos por moagem de alta energia (pós M). 60
- Figura 5.8** DSC de pós entre 20-53 µm obtidos por deposição por spray (pós A) e de pós entre 20-45 µm obtidos por moagem de alta energia (pós M). 60
- Figura 5.9** Teores de oxigênio de pós obtidos por deposição por spray (pós A) e de pós obtidos por moagem de alta energia (pós M). 62
- Figura 5.10** DRX para amostras de ligas $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. obtidas por diferentes rotas de processamento. 63
- Figura 5.11** DSC para amostras de ligas $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. obtidas por diferentes rotas de processamento. 65
- Figura 5.12** Imagens em BSE da seção transversal de revestimentos $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. produzidos por HVOF utilizando pós atomizados (HVOF-A), revelando: **(a)** a espessura e porosidade do revestimento; **(b)** partículas não fundidas, *splats* e fases cristalinas (lamelas e partículas ricas em Fe,Cr, região B, e partículas ricas em Nb, região A) e **(c)** partícula não fundida contendo cristais FeNbB. 67
- Figura 5.13** Imagens em BSE da seção transversal de revestimentos $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. produzidos por HVOF utilizando pós moídos (HVOF-M),

revelando: **(a)** a espessura e porosidade do revestimento; **(b)** *splats* e fases cristalinas FeNbB..... 69

Figura 5.14 Valores de porosidade para os recobrimentos da liga Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at. produzidos por LVOF-A, LVOF-M, HVOF-A, HVOF-M e deposição por spray (DS). 70

Figura 5.15 (a) Micrografia em *scanning transmission electron microscopy* (STEM) em campo escuro (DF) para o revestimento HVOF-M e **(b) Selected area electron diffraction patterns** (SAEDP). 71

Figura 5.16 Teores de óxido de pós obtidos por deposição por spray (pós A), de revestimentos HVOF-A, de pós obtidos por moagem de alta energia (M) e de revestimentos HVOF-M..... 72

Figura 5.17 Micrografias, através de MEV em BSE, de revestimentos obtidos por HVOF, destacando **(a)** interface revestimento-substrato para o revestimento HVOF-A e **(b)** interface revestimento-substrato para o revestimento HVOF-M. 73

Figura 5.18 Topografias dos revestimentos obtidas por MC em diferentes ampliações para: **(a)** e **(b)** HVOF-A e **(c)** e **(d)** HVOF-M..... 73

Figura 5.19 Curvas de polarização potenciodinâmica em pH=5.5 e T=25°C para amostras de composição Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at. obtidas através das seguintes rotas: *melt-spinning* (A), fitas recozidas a 450°C (B), fitas recozidas a 550°C (C), fitas recozidas a 640°C (D), revestimentos obtidos por LVOF-A (E) e depósitos obtidos por deposição por spray (F). As curvas para os aços inoxidáveis AISI 430 (G) e 316L (H) foram incluídas por razões comparativas. 75

Figura 5.20 Curvas de polarização à pH=5.5 e T=25°C de revestimentos HVOF de composição Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at. obtidos utilizando pós atomizados (HVOF-A) e moídos (HVOF-M)..... 78

- Figura 5.21** Microdureza Vickers ($HV_{0.3}$) para os recobrimentos da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}\%$ at. produzidos por LVOF-A, LVOF-M, HVOF-A, HVOF-M e deposição por spray (DS). O valor para o substrato revestido no presente trabalho também é indicado. 81
- Figura 5.22** Imagem de MO mostrando a microestrutura do aço API 5L X80 (ataque: Nital 2%). 81
- Figura 5.23** Perda volumétrica no ensaio de desgaste de areia seca contra roda de borracha normalizado pela ASTM G65-04, procedimento B, para os recobrimentos da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}\%$ at. produzidos por LVOF-A, LVOF-M, HVOF-A, HVOF-M e deposição por spray. O valor para o substrato revestido no presente trabalho também está indicado. 82
- Figura 5.24** Diferença entre área de contato aparente e área de contato real [65]. 83
- Figura 5.25** Microestruturas obtidas por MEV em BSE da superfície polida das seguintes amostras: **(a)** aço API 5L X80, **(c)** revestimento HVOF-A e **(e)** revestimento HVOF-M. Micromorfologias obtidas por MEV em SE das superfícies desgastadas ao final dos ensaios de areia seca contra roda de borracha para: **(b)** aço API 5L X80, **(d)** revestimento HVOF-A e **(f)** revestimento HVOF-M. 84
- Figura 5.26** Micromorfologias obtidas por MEV em BSE da superfície desgastada ao final do ensaio de areia seca contra roda de borracha para revestimentos HVOF-A: **(a)** destacando o boreto FeNbB e **(b)** buraco deixado por um boreto removido durante o ensaio. 85
- Figura 5.27** Taxa de desgaste em função da velocidade de deslizamento para o substrato (API 5L X80) e para revestimento (HVOF-A). 87
- Figura 5.28** Topografia das regiões desgastadas após os ensaios de pino-sobre-disco para: **(a)** revestimentos HVOF-A e **(b)** substrato. 87

| | |
|--|----|
| Figura 5.29 Análise de EDS dos debrís resultantes ao final de ensaios de pino-sobre-disco sobre o aço API 5L X80..... | 88 |
| Figura 8.1 Nova composição à ser estudada no sistema Fe-Cr-Nb-B. | 97 |

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|-------------------|---|
| A | Pós obtidos por deposição por spray |
| AISI | <i>American Iron and Steel Institute</i> |
| API | <i>American Petroleum Institute</i> |
| ASTM | <i>American Standard for Testing of Materials</i> |
| bal. | <i>Balance</i> (equilíbrio) |
| B/P | Razão entre as massas de bolas e de material |
| BF | <i>Bright Field</i> (campo claro) |
| BSE | <i>Backscattered Electrons</i> (elétrons retroespalhados) |
| DF | <i>Dark Field</i> (campo escuro) |
| DRX | Difratometria (ou Difração) de Raios X |
| DSC | <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura) |
| E_{corr} | Potencial de corrosão |
| EDS | <i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometria por Dispersão de Energia) |
| FRX | <i>X-ray Fluorescence</i> (Fluorescência de raios X) |
| G/M | Razão entre as taxas de fluxo mássico do gás e do metal |
| HVOF | <i>High Velocity Oxygen Fuel</i> (Aspersão Térmica por Oxidocombustível de Alta Velocidade) |
| HVOF-A | Revestimentos obtidos por aspersão térmica por oxidocombustível de alta velocidade utilizando pós atomizados |
| HVOF-M | Revestimentos obtidos por aspersão térmica por oxidocombustível de alta velocidade utilizando pós moídos |
| I_{corr} | Intensidade de corrente de corrosão |
| ICP-OES | <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente) |
| LVOF | <i>Low Velocity Oxygen Fuel</i> (Aspersão por Chamas) |
| LVOF-A | Revestimentos obtidos por aspersão por chamas utilizando pós atomizados |

| | |
|--------------|--|
| LVOF-M | Revestimentos obtidos por aspersão por chamas utilizando pós moídos |
| M | Moagem de Alta Energia |
| MC | Microscopia Confocal |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MO | Microscopia Ótica |
| Q | Taxa de desgaste total (Q) |
| RGM | Razão Gás Metal |
| R_w | Resistência ao desgaste |
| SAEDP | <i>Selected Area Electron Diffraction Patterns</i> |
| SCE | <i>Saturated Calomel Electrode</i> (Eletrodo Saturado de Calomelano) |
| SE | <i>Secondary electrons</i> (Elétrons Secundários) |
| STEM | <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> |
| TFA | Tendência de formação de estrutura amorfa |
| T_l | Temperatura <i>líquidus</i> |
| T_g | Temperatura de transição vítrea |
| T_x | Temperatura de cristalização |
| T_{rg} | Temperatura de transição vítrea reduzida |
| vs. | <i>versus</i> |
| V_w | Volume de material removido (V_w) |
| WDS | Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy |
| ΔT_x | Intervalo de estabilidade do estado líquido super-resfriado |
| % at. | Porcentagem atômica |
| % p. | Porcentagem em peso |
| Ø | Diâmetro |
| $\Delta D/D$ | Fração do pino desgastado |

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A produção da primeira liga amorfa por solidificação rápida a partir do estado fundido em 1960 [1] desencadeou um período de progresso intenso na compreensão da termodinâmica e cinética de formação da estrutura amorfa e vítrea. Em seguida, diversos estudos foram conduzidos a fim de avaliar o impacto da estrutura amorfa nas propriedades físicas e químicas do material metálico formado. Dentre os vidros metálicos desenvolvidos até então em diversos sistemas, os à base de ferro tem atraído grande atenção devido ao seu relativo baixo custo. Adicionalmente, comparado aos metais cristalinos convencionais no mesmo sistema, os metais vítreos à base de ferro podem apresentar combinações interessantes envolvendo elevada resistência mecânica, baixo coeficiente de atrito e superior resistência à corrosão atribuída à estrutura desordenada assim como homogeneidade química e estrutural [2–5]. Grandes esforços tem sido feitos no desenvolvimento de composições na região rica em ferro para que a composição final apresente elevada TFA, com custo final reduzido [6]. Assim, são reportadas ligas vítreas à base de ferro em diversos sistemas como, por exemplo, Fe-C-Si-B-P-Cr-Mo-Al [7], Fe-Cr-Co-Mo-C-B-Y [8] e Fe-Co-Zr-Mo-W [9].

Apesar dos grandes avanços científicos e tecnológicos, vidros metálicos possuem geralmente composição complexa constituída de cinco ou mais componentes e, normalmente, necessitam de adição de elementos de liga de alta pureza ou processos especiais que assegurem elevadas taxas de resfriamento em ambiente inerte [10]. Existem, portanto, diversas barreiras tecnológicas e econômicas a serem superadas.

O processo de aspensão térmica apresenta-se como interessante técnica de amorfização devido às elevadas taxas de resfriamento possíveis [10^4 - 10^7 K.s⁻¹]. Tais processos são bem estabelecidos industrialmente, o que implica em redução de custos de processo em relação às técnicas convencionais de amorfização e, adicionalmente, o revestimento metálico pode ser aplicado em grandes extensões e sobre superfícies de geometrias complexas [11–13]. Dentre as diversas técnicas de aspensão térmica existentes, o HVOF tem sido largamente estudado na produção de revestimentos protetivos amorfos à base

Fe devido às elevadas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, fruto da estrutura amorfa, da baixa porosidade, do baixo teor de óxido e da elevada adesão entre os seus microconstituintes [14–19]. Entretanto, há poucos trabalhos sobre o emprego de somente precursores comerciais na obtenção de revestimentos amorfos à base de ferro por HVOF.

Ligas amorfas no sistema Fe-Cr-Nb-B com elevado teor de ferro ($\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{22}$ e $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_4\text{Nb}_7\text{B}_{26}$) foram produzidas com sucesso por *splat casting* através do emprego de aço inoxidável 430, Fe-B comercial e somente Nb como elemento de elevada pureza [20]. Adicionalmente, são reportados revestimentos de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. com elevada fração de fase amorfa (~40%) e resistentes à abrasão obtidos por LVOF através do emprego de somente matérias-primas de pureza comercial [21].

O presente trabalho visou analisar a possibilidade de obter revestimentos amorfos resistentes à corrosão e ao desgaste por HVOF, processo bem estabelecido industrialmente, utilizando somente matérias-primas de pureza comercial, tais como aço inoxidável AISI 430 e ferro-ligas (Fe-B e Fe-Nb).

2. OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação consistiu na avaliação da produção, por aspersão térmica, de revestimentos amorfos resistentes à corrosão e ao desgaste utilizando a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. O impacto da cristalização sobre a resistência à corrosão também foi foco dos estudos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas Vítreas à base de Fe

A primeira liga vítrea de grande volume à base de ferro ($\text{Fe}_{75}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4$) foi reportada em 1995 [22], possuindo $\Delta T_x = 61$ K. O vasto potencial aplicativo de vidros metálicos de grande volume sumarizado na Tabela 3.1 é fruto do sucesso desses em superar às reduzidas dimensões observadas em ligas amorfas convencionais à base de Fe, que inviabilizavam seu emprego em aplicações estruturais [6].

Tabela 3.1 Campos de aplicações de vidros metálicos de grande volume e as respectivas características de interesse [23].

| Campos de Aplicações | Características |
|------------------------|---|
| Materiais Estruturais | Elevada resistência mecânica, dureza e tensão de fratura |
| Sensores | Elevada magnetostricção e magnetoimpedância |
| Molas | Elevada resistência à fadiga |
| Materiais Esportivos | Elevada resistência e elasticidade |
| Revestimentos | Elevada resistência à abrasão |
| Materiais Magnéticos | Excelêntes magnetos moles; Elevada resistividade elétrica |
| Micro e nanotecnologia | Microconformação e nanoimprimabilidade |

Grandes esforços foram feitos nas últimas décadas para selecionar ligas à base de Fe com elevada estabilidade do líquido super-resfriado em relação à cristalização, ou seja, selecionar ligas com elevada TFA. Neste sentido, diversos critérios empíricos de amorfização foram desenvolvidos, com destaque para o critério estabelecido por Inoue [24], o qual estipula:

- Sistemas multicomponentes, constituídos por três ou mais elementos;
- Diferenças de raios atômicos acima de 12% entre os três principais constituintes;
- Entalpia de mistura negativa entre os três principais constituintes.

O critério mencionado acima foi, direta ou indiretamente, largamente utilizado na seleção de grande parte das ligas amorfas de grande volume à base de Fe que foram desenvolvidas com sucesso. Adicionalmente, parâmetros baseados em propriedades térmicas auxiliam na avaliação da TFA de uma dada liga como, por exemplo, os parâmetros $\alpha, \beta, \gamma, \gamma_m, \delta$ e etc [25–33], sumarizados na Tabela 3.2. Observa-se que somente as informações sobre os valores das temperaturas *líquidus* (T_l), de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_x) são suficientes para calcular os parâmetros listados. Baseando-se puramente na cinética de cristalização e na viscosidade do fundido, constata-se que elevados valores de T_{rg} é um indicador de elevada TFA [34]. Outro indicador estabelece que ligas em torno de eutéticos profundos (onde a temperatura eutética é muito inferior à temperatura de fusão dos metais individuais) possuem elevada TFA; nesse caso T_{rg} também apresenta elevados valores. Apesar de serem úteis, parâmetros térmicos pouco contribuíram para prever exatamente quais ligas serão capazes de formar ligas amorfas de grande volume, sendo que abordagens estatísticas e numéricas vem crescendo continuamente pra que seja possível saber com maior exatidão a composição com maior TFA para um dado sistema [35–37].

Tabela 3.2 Exemplos de critérios usados para avaliar a TFA de ligas amorfas.

| Critério/Parâmetro | Equação | Referência |
|--|--|------------|
| Temperatura de Transição Vítrea Reduzida | $T_{rg} = \frac{T_g}{T_l}$ | [34] |
| ΔT_x | $\Delta T_x = T_g - T_x$ | [38] |
| α | $\alpha = \frac{T_x}{T_l}$ | [25] |
| β | $\beta = 1 + \frac{T_x}{T_l} = 1 + \alpha$ | [25] |
| β Modificado | $\beta = \frac{T_x + T_g}{(T_l - T_x)^2}$ | [29] |
| γ | $\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l}$ | [27], [28] |
| γ_m | $\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_l}$ | [39] |
| K_{gl} | $K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x}$ | [29] |
| \emptyset | $\emptyset = T_{rg} \left(\frac{\Delta T_x}{T_g} \right)^{0.143}$ | [30] |
| T_{rx} | $T_{rx} = \frac{T_x}{T_s}$ | [31] |
| ω | $\omega = \frac{T_g}{T_x} - \frac{2T_g}{T_g + T_l}$ | [32], [33] |

A composição da liga não afeta fortemente a temperatura de transição vítrea. Porém, a temperatura *líquidus* é fortemente dependente desta. Portanto, espera-se que a formação vítrea seja facilitada nas proximidades de composições de eutéticos profundos, pois o super-resfriamento entre o líquido e a T_g é reduzido. A formação vítrea para ligas à base de ferro é possível para eutéticos profundos de ligas binárias como, por exemplo, $Fe_{83}B_{17}$. Entretanto, mesmo nesse caso, as taxas de resfriamentos necessárias são da ordem de $10^5 - 10^6 \text{ K.s}^{-1}$, asseguradas normalmente por processos especiais tais como *melting-spinning*. Tais taxas de resfriamentos somente são possíveis para reduzidas seções, tipicamente inferiores a $100 \mu\text{m}$, impedindo o uso como componentes estruturais [3]. Portanto, para a seleção apropriada de uma liga com elevado potencial de amorfização, deve-se considerar as causas e efeitos apresentados na Figura 3.1 abaixo.

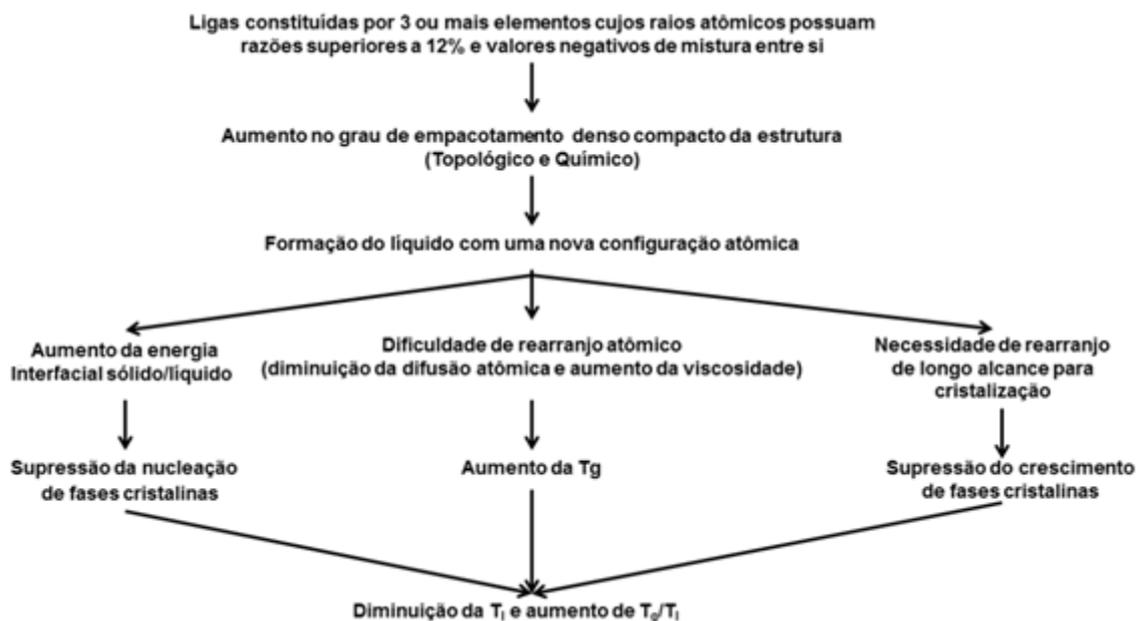


Figura 3.1 Mecanismos para a estabilização do líquido super-resfriado e elevação da TFA para ligas multicomponentes [2].

Ligas vítreas de grande volume à base de Fe foram desenvolvidas com sucesso até então em diversos sistemas, tais como: Fe-(Al, Ga)-metalóide (P,

C, B, Si), Fe-(Cr, Mo)-metalóide, Fe-(Zr, Hf, Nb)-metalóide, Fe-Metal de Transição-metalóide-(Y, Ln) (Ln = lantanídeo), Fe-(Cr, Mo)-(C, B), (Fe, Ni)-(Cr, Mo)-(B, Si) e Fe-(Cr, Mo)-(B, C)-(Y, Ln) [6]. Pode-se observar que todas as ligas possuem: i) três ou mais constituintes; ii) significativa diferença entre os tamanhos atômicos entre os principais constituintes e iii) principais pares com elevada entalpia negativa de mistura. É interessante notar também que são majoritariamente do tipo metal-metalóide, sendo que normalmente os componentes metálicos compõem cerca de 80% at. enquanto que os metalóides representam aproximadamente 20% at., como os exemplos apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Exemplos de ligas à base de Fe de grande volume [6].

| Liga |
|---|
| $\text{Fe}_{61}\text{Co}_6\text{Zr}_8\text{Al}_1\text{Mo}_7\text{B}_{15}\text{Y}_2$ |
| $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ |
| $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_2$ |
| $\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Y}_4\text{Nb}_2$ |
| $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ |
| $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{10}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_4\text{C}_{16}\text{B}_6$ |
| $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ |

A partir da seleção apropriada, utilizando todos os conhecimentos e ferramentas anteriormente mencionados, as ligas à base de Fe apresentam atualmente estruturas líquidas e vítreas caracterizadas por: i) elevado grau de empacotamento compacto, ii) configuração atômica completamente diferente em relação à cristalina e iii) homogeneidade de longo alcance com interações atrativas [40]. Deste modo, taxas de resfriamento críticas cada vez menores que evitam a cristalização e peças completamente vítreas cada vez maiores

são observadas para diferentes ligas. A Figura 3.2 revela a importância da seleção apropriada da liga na estabilização do líquido super-resfriado.

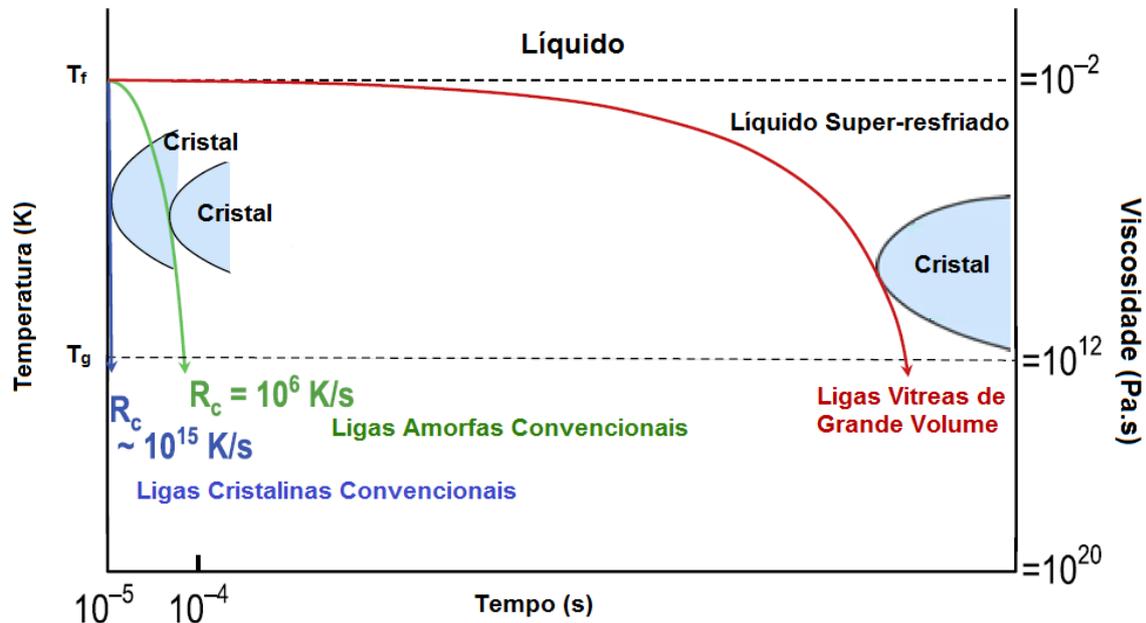


Figura 3.2 Taxas críticas necessárias em função da estabilidade do líquido super-resfriado [40].

Analisando as ligas vítreas de grande volume à base de Fe desenvolvidas, constata-se que a adição de certos elementos de liga, mesmo em pequenas quantidades, contribuem na elevação da TFA. A adição de B é interessante para elevar a TFA em ligas à base de Fe, pois apresenta grande diferença de tamanho atômico e considerável interação com metais de transição, o que gera diminuição da temperatura de fusão e difusividade atômica. Adições de Y e Nb são também reportadas como eficazes na elevação da TFA, sendo que o efeito da adição do Y está relacionada com a grande diferença de raio atômico em relação ao Fe e B, além de minimizar o efeito deletério da presença de oxigênio [41, 42].

Grandes avanços foram alcançados no desenvolvimento de ligas vítreas de grande volume em diversos sistemas. Entretanto, constata-se que o sucesso de tais ligas está relacionada em partes à adição otimizada de elementos nobres tais como Er e Y assim como o emprego de matérias-primas

de elevada pureza e atmosfera inerte. Comercialmente, vislumbra-se a utilização da composição que possa ser obtida através do emprego de elementos abundantes, de baixo custo e com grande disponibilidade no mercado. Além disso, fatores externos tais como taxa de resfriamento e atmosfera empregada são fundamentais para assegurar a formação de estrutura vítrea. Novamente, o interesse industrial prioriza processos já bem estabelecidos que possuam o menor custo de operação. Desta forma, busca-se o equilíbrio para seja viável a produção de estruturas vítreas através de precursores e técnicas industriais.

3.2 Produção de Ligas Vítreas Através de Precursores Comerciais

A produção de ligas vítreas a partir de matérias-primas comerciais com pequenas adições de certos elementos representou um marco em direção à industrialização das mesmas. Algumas ligas à base de Fe industriais contendo teores de C e Si consideravelmente altos podem exibir elevada TFA através da adequada adição de B ou P [43, 44]. Adicionalmente, pequenos ajustes através da utilização de Y ou lantanídeos proporcionam incremento da TFA, possibilitando produção de ligas vítreas de grande volume mesmo em condições industriais como, por exemplo, através do emprego de precursores comerciais e sem atmosfera controlada [45].

Em 2000, Inoue *et al.* reportaram a formação de liga vítrea por fundição em coquilha de cobre a partir da liga comercial FC20 ($\text{Fe}_{80.75}\text{C}_{13.8}\text{Si}_{5.1}\text{Mn}_{0.18}\text{P}_{0.15}\text{S}_{0.02}$) modificada com 1.5% at. de B [44], possuindo limite de resistência à fratura de 3480 MPa e, mesmo após cristalização de fases α -Fe e $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$, observou-se tensão de escoamento de 1250 MPa e elevado alongamento à ruptura (~10%). Um procedimento semelhante foi empregado em ligas $\text{Fe}_{75.5-x}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Nb}_x$ ($x = 0-4$ %at.), onde foram utilizados ferro fundido, ferros ligas e elementos de pureza comercial, viabilizando a produção de um cilindro de 3 mm de diâmetro com estrutura completamente amorfa por fundição por sucção em molde de cobre [46]. Diversas outras ligas foram produzidas posteriormente através do mesmo conceito: utilização de

precursores comerciais juntamente com elementos de elevada pureza em atmosfera inerte.

Inúmeros trabalhos reportam a utilização de terras-raras como, por exemplo, o Y e Er como adições eficientes para garantir a formação de vidros metálicos em atmosfera não controlada. Esses apresentam elevada afinidade com o oxigênio, formando óxidos que migram para a superfície diminuindo pontos de nucleação heterogênea e protegendo o banho contra as contaminações atmosféricas [47, 48]. Deste modo, ligas vítreas tais como $\text{Fe}_{43.7}\text{Co}_{7.3}\text{Cr}_{14.7}\text{Mo}_{12.6}\text{C}_{15.5}\text{B}_{4.3}\text{Y}_{1.9}$ obtidas por fundição em molde de cobre ao ar e em baixo vácuo foram possíveis [49]. Entretanto, elementos nobres tais como Y, Er e etc possuem custo elevado e, portanto, seu emprego deve ser evitado ou diminuído ao máximo através da seleção correta do sistema ou composição.

A obtenção de estruturas vítreas em sistemas à base de ferro é possível através de precursores comerciais, porém atmosfera inerte e processos pouco convencionais em indústrias, tais como *splat-casting*, *melting-spinning* e etc, são empregados. Ligas contendo elementos de elevada pureza e adições de elementos custosos são utilizadas quando deseja-se assegurar a amorfização em atmosfera não controlada. Assim, procura-se uma combinação entre processamento e composição capaz de garantir a produção de componentes amorfos utilizando somente matérias-primas de pureza comercial e processos cuja atmosfera não necessite ser controlada com rigor.

3.3 Resistência à Corrosão de Ligas Vítreas à base de Fe

A elevada resistência à corrosão de certas ligas amorfas pode ser explicada como consequência da formação rápida do filme passivo de maneira uniforme, sem pontos vulneráveis e com elevada concentração de elementos de liga resistentes a corrosão. Idealmente, as ligas amorfas monofásicas possuem estrutura e composição homogênea que não apresentam heterogeneidades metalúrgicas tais como contornos de grãos, segunda fase, inclusões e segregações. Portanto, a natureza composicional uniforme de ligas

amorfas é considerada a chave para o recobrimento superficial por um filme fino e estável [5].

Além disto, o enriquecimento do filme passivo em cromo é possível em ligas amorfas mesmo quando a presença deste é de algumas porcentagens atômicas. Tais ligas são metaestáveis e, portanto, a reatividade de sua superfície é elevada, permitindo a dissolução veloz dos elementos pouco necessários ao combate contra a corrosão como, por exemplo, o Fe, facilitando a formação do filme passivo estável rico em elementos protetores tais como Cr, Mo e Nb. A título de comparação, um aço é somente dito inoxidável se possuir teor de Cr superior à 12% p., enquanto que para ligas vítreas valores tão baixos quanto 4% podem assegurar a formação de um filme protetor estável [50]. Assim, é importante salientar a necessidade da adição de elementos de liga resistentes à corrosão para assegurar a efetiva formação do filme passivo protetor sobre o metal pois, na verdade, a amorfização aumenta a reatividade superficial do metal, o que provoca a intensificação da corrosão na ausência de elementos de liga resistentes à corrosão [5].

A possibilidade em se produzir ligas resistentes à corrosão com emprego de baixos teores de elementos de liga de custo elevados tais como o Cr é um grande atrativo. Adicionalmente, grandes teores de Cr em ligas $\text{Fe}_{69.9-x}\text{Cr}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_x\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_{2.0}\text{Co}_{1.0}$ ($x = 0.0, 2.3-12.3$) tendem a diminuir a TFA uma vez que a temperatura *liquidus* aumenta significativamente [51]. Ligas amorfas de baixo teor em Cr como, por exemplo, $\text{Fe}_{(65-x)}\text{Cr}_x\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ % at.), foram estudadas por Madinehei *et al.* a fim de se determinar o teor ótimo de Cr capaz de conferir a passivação, mantendo-se elevada a TFA [50]. O estudo mostra que a substituição de 4% at. de Fe por Cr confere os valores mais elevados de ΔT_x e, portanto, maior estabilidade térmica do líquido super-resfriado. Os resultados de medidas eletroquímicas, de perda de massa e de polarização potenciodinâmica revelaram que a substituição de Fe por 4-6% at. em Cr é efetiva para o aumento da resistência à corrosão, sendo que elevações nos teores de Cr superiores à esses valores resultam em pouco incremento na resistência à corrosão.

As ligas vítreas à base de Fe resistentes à corrosão normalmente contém Cr, Mo, C e B em diversas proporções. Todas as ligas vítreas contendo Cr apresentam baixas taxas de corrosão, $1-10 \mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$, em soluções concentradas de HCl [6]. A adição de B nas ligas $\text{Fe}_{50-x}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{18}\text{B}_x$ se mostraram benéficas em relação à resistência à corrosão [52, 53]. A adição de Mo também é reportada como vantajosa na elevação da resistência à corrosão em solução de HCl, pois previne a dissolução do Cr [54]. A presença de Mo^{6+} , segundo Pardo *et al.* [55], permite a formação de uma camada protetora de óxido rico em Mo (provavelmente MoO_3). O efeito da adição de Nb em ligas amorfas no sistema Fe-Cr-M-B (M=Mo, Nb) é atribuída à presença do filme passivo Nb_2O_5 [56], o qual aumenta a susceptibilidade à passivação e a capacidade protetiva do filme formado. No sistema FeCuNbSiB, para ligas com composições $\text{Fe}_{77.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{2.5}\text{B}_{16}$, $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_{8.5}$, $\text{Fe}_{73}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_{7.5}$ e $\text{Fe}_{73}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16.5}\text{B}_{6.5}$, o aumento do teor de Si melhora a resistência à corrosão tanto para o estado nanocristalino quanto para o estado vítreo [57]. Para esse e muitos outros sistemas, por exemplo, $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$, $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{B}_9$, e $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$ [58], a presença de fases cristalinas sempre se mostraram deletérias à resistência à corrosão. Por exemplo, para a composição $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ (Figura 3.3), fitas completamente amorfas apresentam elevada resistência à corrosão em solução 0.1 M de HCl, possuindo elevado potencial de pite. Entretanto, a medida que a cristalização avança, ocorre a diminuição dos potenciais de transpassivação, ou seja, menor resistência do filme passivo ao ataque localizado. Neste caso, acredita-se que a elevação da sensibilidade ao pite durante a cristalização está ligada à separação, mesmo que nanométrica, de fases ocasionado dissolução preferencial [59], pois a cristalização polimórfica, cujos cristais formados possuem a mesma composição que a liga amorfa precursora, normalmente não é comum.

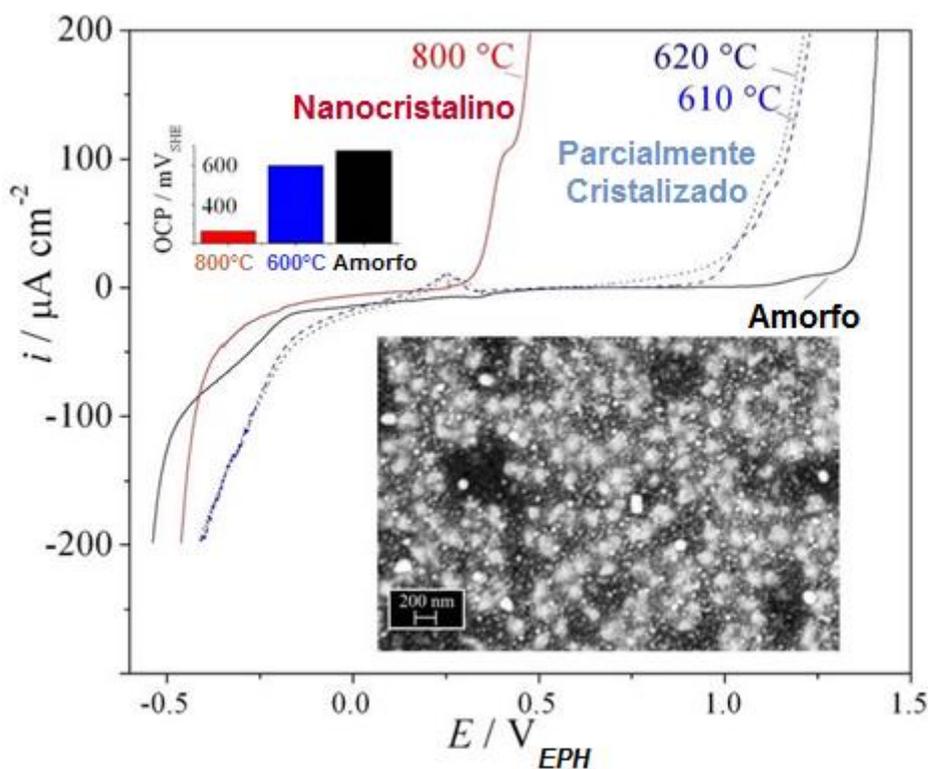


Figura 3.3 Corrosão de fitas de composição $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ completamente amorfas, completamente cristalinas (recozidas à 800°C durante 20 min.) e parcialmente cristalizadas (620°C durante 20 min.) em solução 0.1M de HCl. A imagem de MEV revela os pites (pontos escuros) observados para as fitas completamente cristalizadas [59].

Composições contendo Cr, Nb e Mo geralmente formam filmes passivos estáveis e protetivos. Comparações entre as propriedades eletroquímicas das ligas $\text{Fe}_{68}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}$, $\text{Fe}_{67.7}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{0.3}$, $\text{Fe}_{67.7}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Nb}_{0.3}$ e $\text{Fe}_{67.7}\text{B}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Nb}_{0.15}\text{Mo}_{0.15}$ indicam que a presença de Mo e/ou Nb aumenta a resistência à corrosão tanto generalizada quanto localizada (pite). Observa-se também que resistência ao pite é consideravelmente aumentada pelo efeito sinérgico entre Cr, Nb e Mo [56], cujo efeito é o abaixamento da intensidade de corrente de transição passiva/ativa ($I_{P/A}$), como observado na Tabela 3.4 e Figura 3.4.

Tabela 3.4 Valores da transição passiva-ativa ($i_{P/A}$), obtidas em solução H_2SO_4 [56].

| Liga | $i_{A/P}$ (mA/cm ²) | |
|--|---------------------------------|--------------------|
| | 0.1 M de H_2SO_4 | 0.5 M de H_2SO_4 |
| $Fe_{68}B_{20}Cr_{12}$ | 2.76 | 10.5 |
| $Fe_{67.7}B_{20}Cr_{12}Mo_{0.3}$ | 1.41 | 6.4 |
| $Fe_{67.7}B_{20}Cr_{12}Nb_{0.3}$ | 1.0 | 3.6 |
| $Fe_{67.7}B_{20}Cr_{12}Nb_{0.15}Mo_{0.15}$ | 0.45 | 1.82 |

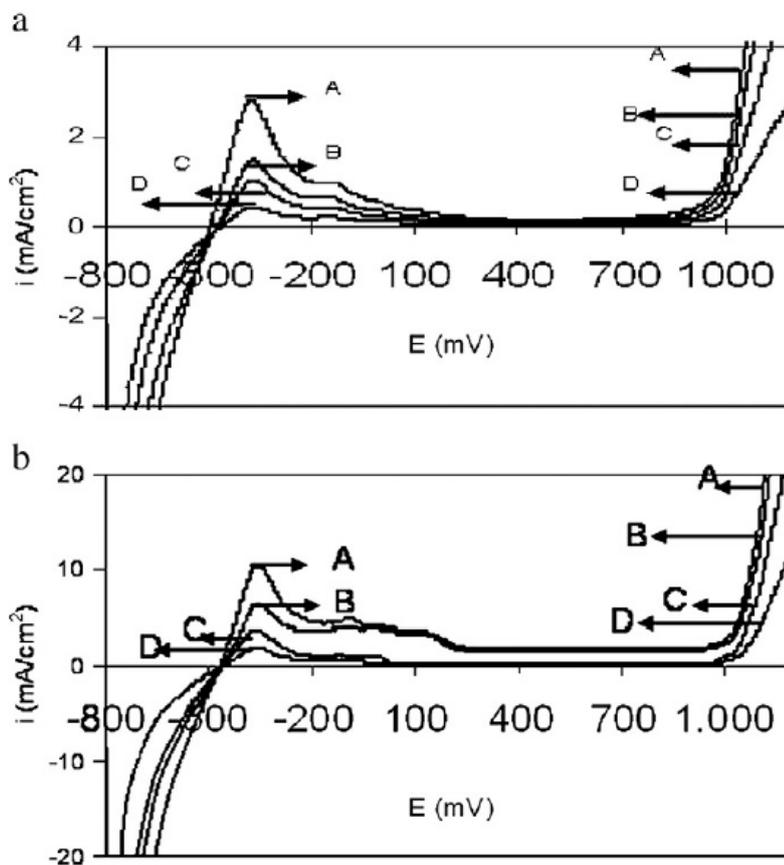


Figura 3.4 Curvas de polarização potenciodinâmica para ligas amorfas em solução H_2SO_4 obtidas em velocidades de varredura de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A, B, C e D representam $Fe_{68}B_{20}Cr_{12}$, $Fe_{67.7}B_{20}Cr_{12}Mo_{0.3}$, $Fe_{67.7}B_{20}Cr_{12}Nb_{0.3}$ e $Fe_{67.7}B_{20}Cr_{12}Nb_{0.15}Mo_{0.15}$, respectivamente. **(a)** em solução 0.1 M H_2SO_4 e **(b)** em solução 0.5 M H_2SO_4 [56].

3.4 Resistência ao Desgaste de Ligas Vítreas à base de Fe

Ligas amorfas não apresentam encruamento típico de ligas convencionais cristalinas e nem a fragilidade observada em materiais cerâmicos. As propriedades de metais amorfos são, portanto, distintas em relação às apresentadas por equivalentes cristalinas. As mudanças estruturais induzidas por aquecimento ou deformação também são distintas em relação às esperadas para materiais metálicos cristalinos, o que provoca comportamentos diferenciados quando submetidos à abrasão. Em relação às ligas convencionais, é reportado que a resistência à abrasão de ligas amorfas é superior em desgaste adesivo, porém inferior em desgaste abrasivo [60]. Entretanto, as condições empregadas durante os testes são importantes e determinísticas na comparação entre materiais.

O desgaste adesivo ocorre quando duas superfícies são colocadas em contato em alta pressão, levando à formação localizada de junções ou soldas a frio entre as superfícies. A quebra destas junções e a subsequente transferência de material de uma superfície à outra é a principal característica do desgaste adesivo. Ao se colocar dois corpos em contato, surge uma componente química de adesão por conta do abaixamento da energia de interface. Esta força de interação pode ou não ser forte dependendo da afinidade entre as superfícies. A tendência à adesão depende, portanto, das propriedades dos materiais em contato e das características interfaciais como, por exemplo, rugosidade, a presença de óxidos ou lubrificantes e até umidade relativa do ambiente. Já o desgaste por abrasão é definido como a progressiva perda de material da superfície devido aos mecanismos de interação com outra superfície sólida contendo ou não partículas abrasivas, podendo estar presente um outro meio entre tais superfícies [61].

Holm [62] e Archard [63] analisaram a abrasão à seco de metais considerando o contato entre as asperezas entre duas superfícies. Durante a abrasão, os contatos entre as asperezas são estabelecidos e então quebrados, ocorrendo abrasão devido à perda de fragmentos dessas. A equação de Archard é extremamente simples e mostra que o volume de material removido

(V_w) é diretamente proporcional à carga normal (N), distância percorrida (S) e inversamente proporcional à dureza (H). A constante de proporcionalidade (K) é chamada coeficiente de desgaste e é adimensional.

$$V_w = K \frac{SN}{H} \quad (3.1)$$

Enquanto o coeficiente de atrito adimensional (K) é de fundamental interesse, a comparação de materiais para aplicações de engenharia é mais facilmente estabelecida a partir do coeficiente de atrito dimensional (k), definido por:

$$k = \frac{K}{H} = \frac{V_w}{SN} \quad (3.2)$$

cuja unidade é Pa^{-1} ou $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Portanto, a resistência ao desgaste (R_w) e a taxa de desgaste total (Q) podem ser definidas pelas seguintes equações:

$$R_w = \frac{1}{k} = \frac{SN}{V_w} \quad (3.3)$$

$$Q = \frac{V_w}{S} = \frac{N}{R_w} \quad (3.4)$$

Observando as equações acima, uma abordagem extremamente simplificada, mas bastante útil, é a associação entre valores de dureza e de resistência ao desgaste [64], sendo que maiores durezas sugerem uma menor perda em desgaste. Contudo, mesmo sendo válida para diversas ligas cristalinas, acreditar que o aumento da dureza de um material sempre melhora a resistência ao desgaste é um equívoco. A realização de um ensaio de pino-sobre-disco contendo carbeto de silício em aços austeníticos, *maraging* e metais vítreos gerou os resultados ilustrados na Figura 3.5. Além disso, mostra-se que as três classes de materiais podem ter resistência ao desgaste equivalente, a despeito de suas durezas e estruturas serem completamente distintas.

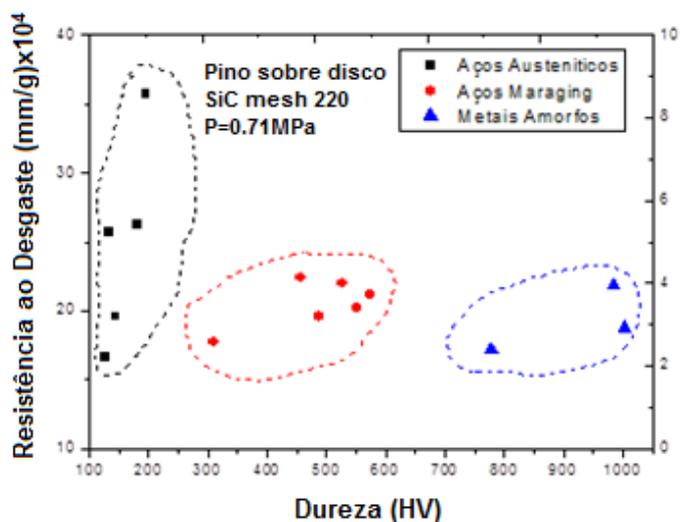


Figura 3.5 Relação entre resistência ao desgaste e dureza para diferentes ligas [65].

Entretanto, para ligas amorfas à base de Fe, Moreton e Lancaster [66] observaram uma íntima correlação entre dureza e resistência à abrasão, como mostrado na Figura 3.6. Porém, a resistência observada para as ligas amorfas é consideravelmente inferior às equivalentes cristalinas para valores de dureza similares. Tal comportamento se deve à ausência de encruamento.

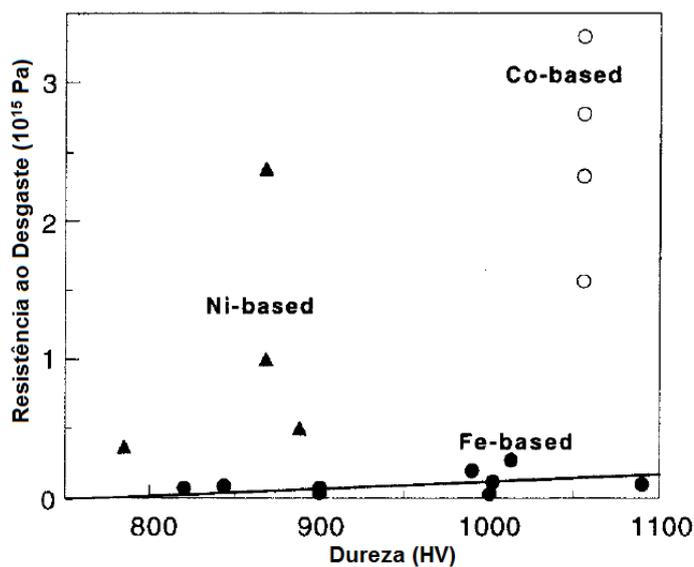


Figura 3.6 Correlação entre resistência à abrasão (R_w) e dureza (HV) para ligas amorfas à base de Fe, Ni e Co [66].

Apesar da Figura 3.6 revelar que ligas amorfas à base de Ni ou Co apresentam superior resistência à abrasão para valores similares de dureza em relação à ligas amorfas à base de Fe, a Figura 3.7 mostra que determinadas ligas amorfas à base de Fe apresentam interessante resistência à abrasão.

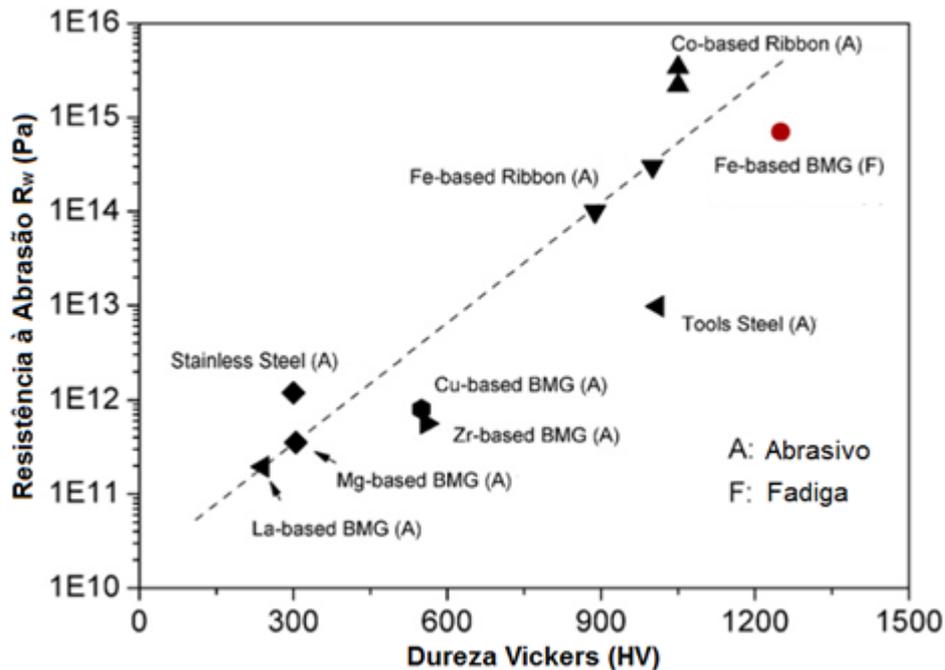


Figura 3.7 Correlação entre resistência à abrasão e dureza, à temperatura ambiente, para aços tradicionais e para vários sistemas de vidros metálicos. Adaptado de [67].

Contrariamente à resistência à corrosão, a cristalização é uma efetiva maneira de otimizar as propriedades mecânicas de ligas amorfas. A Figura 3.8 apresenta resultados para a liga $Fe_{78}Mo_2B_{20}$. Para esta liga, ocorre a cristalização de fases $(Fe,Mo)-\alpha$ e $(Fe,Ni)_3B$, sendo os boretos efetivos no aumento da dureza. Anis *et al.* [68] avaliaram a evolução da resistência à abrasão de ligas amorfas $Fe_{68}Cr_{18}Mo_2B_{12}$ em função da cristalização. O recozimento de tais ligas produziram boretos dispersos em matriz de $Fe-\alpha$, sendo a dureza e a resistência à abrasão fortemente dependente da natureza e dispersão dos boretos formados.

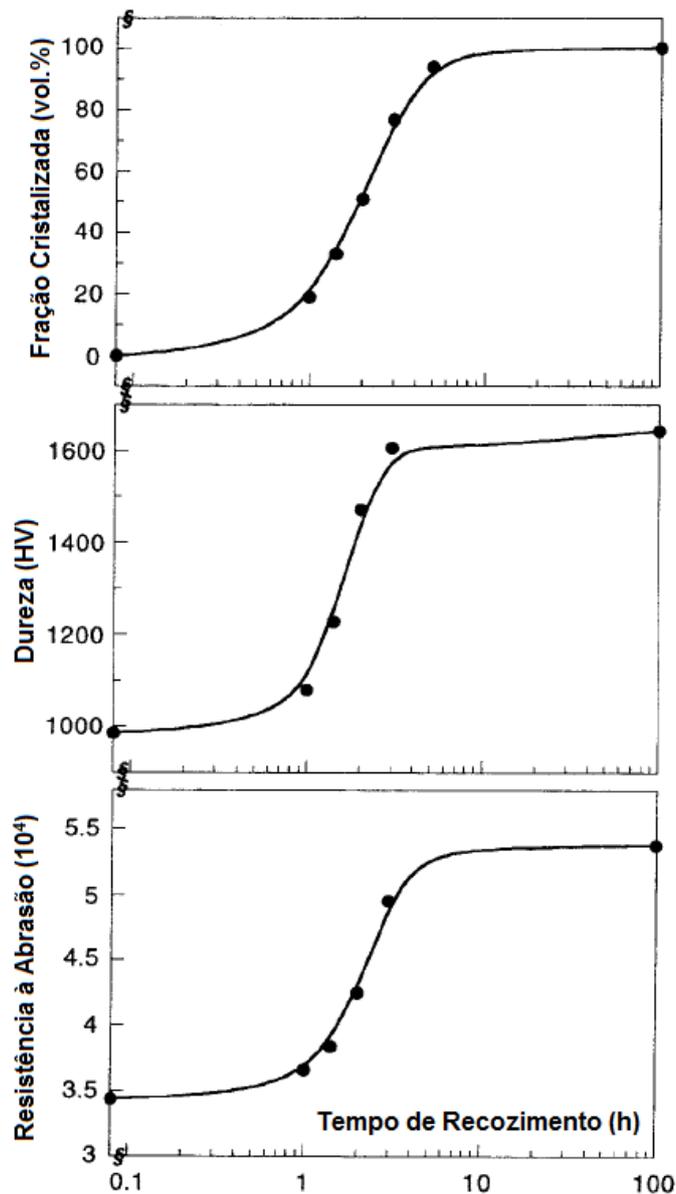


Figura 3.8 Fração cristalizada (vol.%), dureza (HV) e resistência à abrasão ($1/K$) para a liga $Fe_{78}Mo_2B_{20}$ em função do tempo de recozimento à $420^\circ C$ [60].

Observa-se na Figura 3.9 que a liga amorfa apresenta a pior resistência à abrasão com progressiva melhora em função do aumento da temperatura de recozimento para tempos constantes de 30 minutos. Temperaturas de recozimento de $550^\circ C$ produziram finas partículas de Fe_3B (~ 100 nm) em matriz de $Fe-\alpha$, resultando na maior dureza. A maior resistência ao desgaste observado no estudo foi atingida para temperaturas de recozimento de $800^\circ C$,

sendo a microestrutura resultante constituída de mistura de M_2B (~300 nm) e boretos de molibdênio (~100 nm) em Fe- α .

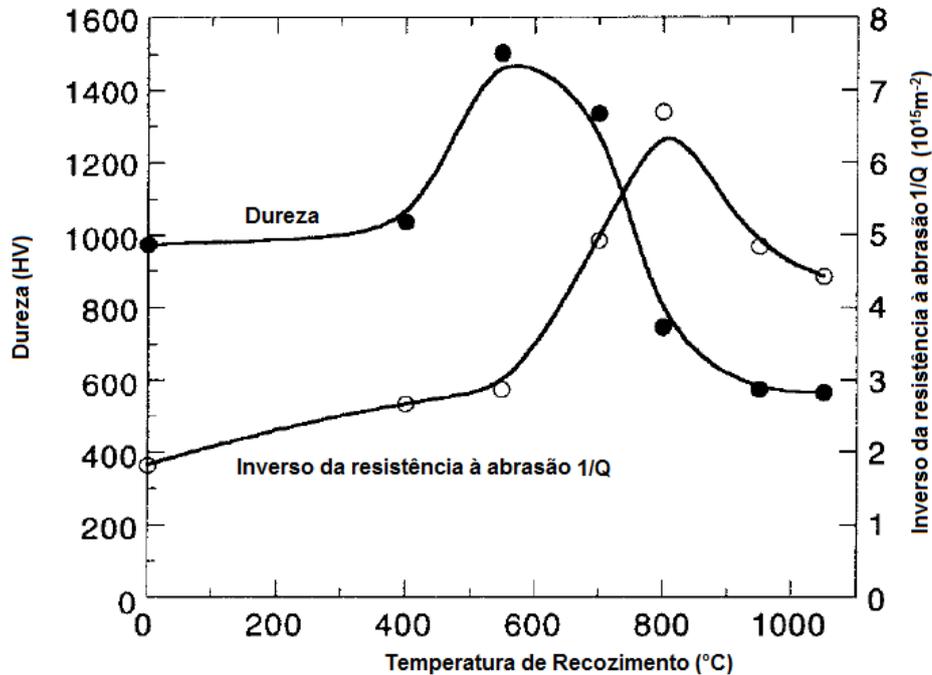


Figura 3.9 Resistência à abrasão ($1/Q$) e dureza para a liga $Fe_{68}Cr_{18}Mo_2B_{12}$ em função da temperatura de recozimento para períodos constantes de 30 min. [68].

Anais *et al.* sugerem que o aumento de resistência à abrasão é proporcionado por partícula duras que são suficientemente grandes para contribuir de maneira efetiva na resistência à carga aplicada durante os ensaios. Recozimentos em temperaturas superiores à $800^{\circ}C$ provocam microestruturas grosseiras, o que induz diminuição de dureza e, portanto, diminuição da resistência à abrasão.

3.5 Revestimentos Amorfos à base de Fe Produzidos por HVOF

As fraturas de materiais de engenharia oriundas da corrosão, oxidação, fricção, fadiga e abrasão são comumente iniciadas a partir da superfície, sendo a composição e microestrutura cruciais na obtenção das propriedades finais desejadas [69]. Revestimentos amorfos metálicos à base de ferro fabricados

através da técnica HVOF são promissores por serem resistentes à corrosão e por apresentarem elevada resistência mecânica, além de partir de matérias-primas de relativo baixo custo. Portanto, tais revestimentos podem ser empregados em condições severas que apresentem meios abrasivos e corrosivos [18].

O sucesso no desenvolvimento de ligas de elevada TFA à base de Fe representou um grande avanço em direção ao emprego dessas em componentes estruturais. Revestimentos amorfos obtidos por técnicas de aspersão térmica tais como HVOF são interessantes por superar a fragilidade intrínseca de tais ligas além de conferir atraente combinação entre elevadas propriedades corrosivas e abrasivas, despertando interesse comercial. As restrições de volume e de conformação também são minimizadas ao utilizar técnicas de aspersão térmica, pois a espessura dos revestimentos produzidos pode ser facilmente controlada mesmo quando o substrato a ser revestido possui geometria complexa como, por exemplo, no caso de revestimentos externo de tubos (Figura 3.10).

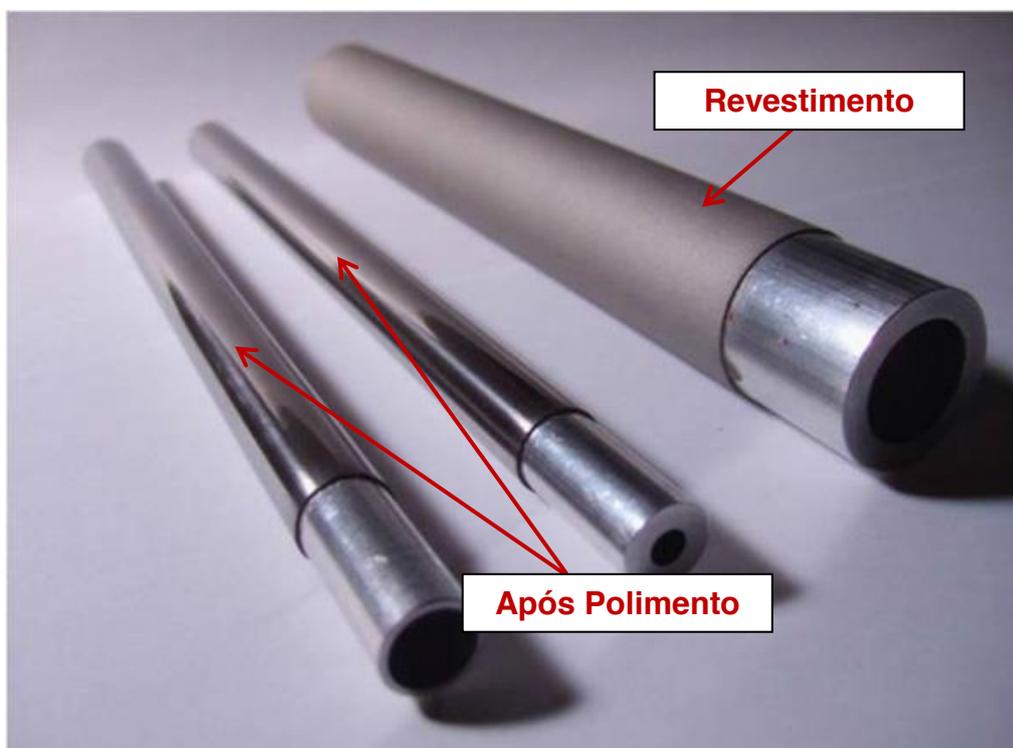


Figura 3.10 Tubos revestidos por liga amorfa à base de Al [40].

O HVOF (Figura 3.11) é um processo de aspersão térmica no qual pós constituídos por partículas finas, geralmente de tamanhos entre 5 a 65 μm , são aquecidas e aceleradas, em direção ao substrato, no estado sólido, semi-sólido e fundido devido a um fluxo de gás produzido através de uma reação de combustão [70]. A chama é gerada pela reação entre o oxigênio e o combustível dentro da câmara de combustão, enquanto os pós metálicos, produzidos por processos de deposição por spray ou moagem, são fornecidos ao equipamento por um fluxo gasoso de gás inerte. Como consequência das elevadas velocidades das partículas, em torno de 700 m.s^{-1} , e das temperaturas atingidas, aproximadamente 2800°C , os revestimentos produzidos por HVOF podem ser densos (porosidades entre 0.1 e 10.0%), com baixo teor de óxidos e com elevada adesão entre os seus constituintes. Adicionalmente, e talvez o mais importante, as taxas de resfriamentos impostas durante a deposição, normalmente 10^4 K.s^{-1} , podem chegar a 10^7 K.s^{-1} , ou seja, suficientemente superior à taxa crítica de resfriamento necessária para a amorfização de vídros metálicos de grande volume à base de Fe [71].

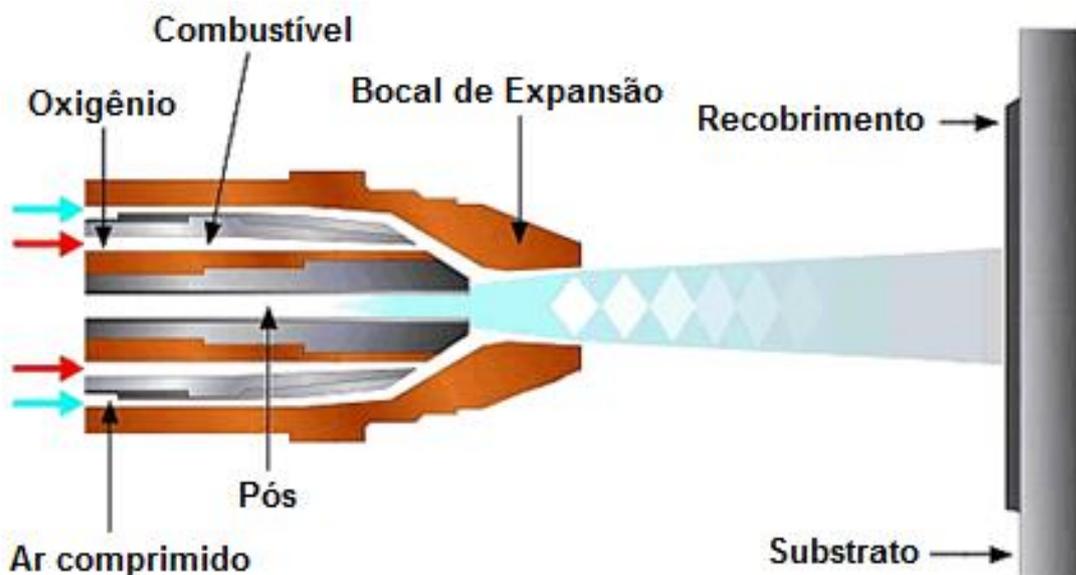


Figura 3.11 Representação esquemática do processo de aspersão térmica por oxidocombustível de alta velocidade (HVOF) [72].

O revestimento final é constituído por: i) gotículas no estado líquido que atingem o substrato solidificando-se sob elevadas taxas de resfriamentos, caracterizadas por uma morfologia lamelar no revestimento final produzido; ii) gotículas que se solidificaram durante o vôo ou que jamais foram fundidas, as quais se chocam contra o substrato no formato esférico e que pouco se deformam contribuindo, assim, para a porosidade final cujo valor varia entre 0.1-10% e iii) partículas no estado semi-sólido cujo comportamento será uma mistura dos dois casos anteriormente discutidos. Dificilmente o revestimento estará livre de óxidos, pois as partículas em elevadas temperaturas normalmente estão em contato com o ar durante o vôo [73].

A técnica de HVOF é reconhecida por apresentar elevada velocidade de ejeção de gás e de partículas, sendo as características físicas e mecânicas dos revestimentos produzidos fortemente influenciadas pela estrutura das mesmas. A microestrutura dos revestimentos depende do estado físico e químico das partículas no momento de impacto contra o substrato, os quais são determinados pelas velocidades, temperaturas, fração fundida e teor de óxido [74] das mesmas. A Figura 3.12 revela, de forma esquemática, os principais constituintes de revestimentos metálicos produzidos por HVOF.

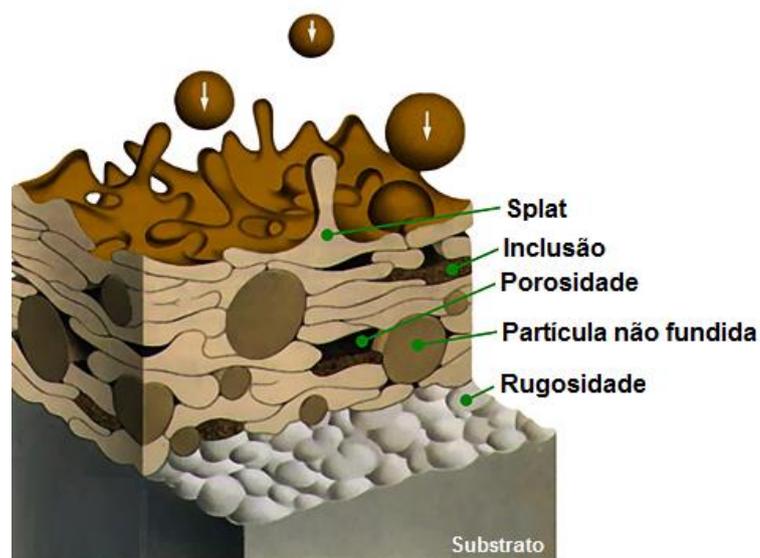


Figura 3.12 Representação esquemática dos constituintes típicos que formam os revestimentos produzidos por HVOF [75].

Diversos revestimentos amorfos à base de Fe foram obtidos, com sucesso, por HVOF em diversos sistemas. Porém, dois sistemas se destacam: Fe-Mo-Cr-Y-C-B e Fe-Cr-Mn-Mo-W-B-C-Si [71], [76]–[84]. A presença de Cr, Mo e W garante a resistência a corrosão enquanto as adições de B aumenta a TFA, assim como o Y. Entretanto, os elementos utilizados são de elevada pureza e metais raros tais como o Y aumentam o custo final do produto. A qualidade do revestimento assim como suas propriedades são extremamente sensíveis aos parâmetros de processo, tais como velocidade e energia de deposição, substrato, pós e etc. Adicionalmente, o efeito da microestrutura sobre as propriedades não foi totalmente desvendado [85], representando um grande desafio para a otimização da estrutura final que irá produzir a melhor combinação entre resistência à abrasão e corrosão.

3.5.1 Principais Parâmetros de Processo

As propriedades dos revestimentos obtidos por HVOF são função de sua estrutura que, por sua vez, depende largamente do estado físico e químico com que as partículas atingem o substrato. Assim, os principais parâmetros de processo assim como seu impacto na microestrutura final são [71, 74, 87]:

- **Taxa de alimentação:** Para baixas taxas de alimentação, as partículas são injetadas lentamente e, portanto, as mesmas absorverão maior calor e atingirão o substrato com maiores temperaturas. O resultado é a diminuição de porosidade, porém com a possibilidade considerável de oxidação devido aos superaquecimentos. Para taxas elevadas de alimentação, o revestimento final será constituído por maior fração de partículas não fundidas, o que resulta em elevada porosidade e menor oxidação durante o voo. Portanto, a taxa apropriada de alimentação é aquela que permite a maior fração possível de partículas fundidas porém sem que haja elevado superaquecimento que acarrete oxidação pronunciada.

- **Razão Oxigênio/Combustível:** Com intuito de evitar a oxidação, é aconselhável utilizar razão oxigênio/combustível inferior à razão estequiométrica estabelecida pela reação de combustão. A reação completa de combustão pode gerar elevação da temperatura e da velocidade de deposição, o que provoca fragmentação e respingos durante o impacto contra o substrato. Tal efeito aumenta a área exposta do revestimento no estado fundido ou semi-sólido elevando o teor de oxidação. Entretanto, se a razão empregada for muito baixa, o calor fornecido às partículas será insuficiente para permitir as condições ideais de fusão.
- **Distância de deposição:** A escolha da distância adequada de deposição é extremamente importante para permitir as apropriadas transformações e aceleração das partículas. Distâncias muito curtas produzem revestimentos com elevada fração de partículas não fundidas e, conseqüentemente, elevada porosidade. Para pequenas distâncias, a transferência de calor da chama para as partículas é reduzida, acarretando condições inapropriadas para a fusão e, além do mais, os gases produtos da reação de combustão podem superaquecer o substrato ou o revestimento. Entretanto, distâncias muito elevadas de deposição podem gerar elevada dispersão das partículas durante o vôo e elevada oxidação.
- **Tamanho e distribuição de partículas:** Partículas muito pequenas (<20 μm) não são adequadas devido à sua baixa inércia aliada à elevada variabilidade em relação à temperatura e velocidade durante a deposição.

3.5.2 Rotas de Produção de Pós Metálicos

3.5.2.1 Produção de Pós por Deposição por Spray

A deposição por spray é um processamento onde o fluxo de metal líquido é atomizado por um gás inerte sob alta pressão produzindo um spray cônico constituído por gotículas de diversos tamanhos, gerando elevadas taxas de resfriamentos (10^2 - 10^6 K.s⁻¹). A formação destas gotículas ocorre em várias etapas como observado na Figura 3.13 abaixo. Inicialmente, as gotículas possuem formato de placas e, posteriormente, se transformam em esferas. Sua trajetória pode ser interrompida por um substrato a ser revestido, o que permite a formação de um depósito coerente cuja propriedade dependerá do estado físico na qual as gotículas atingem o substrato.

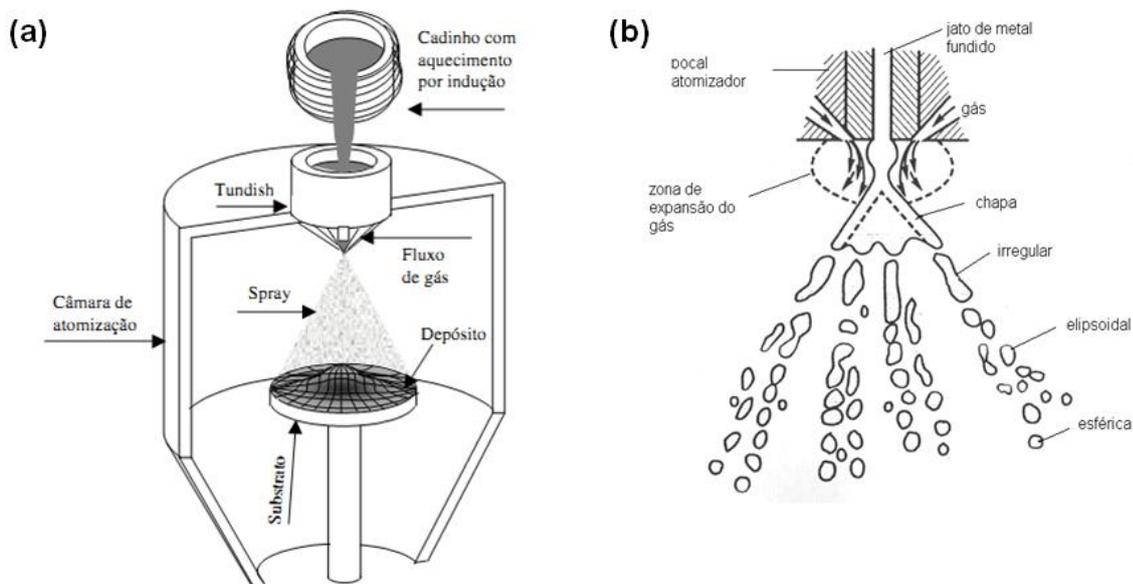


Figura 3.13 (a) Representação esquemática do processo de deposição por spray. (b) Estágios da formação das partículas durante a etapa de deposição por spray [21].

Alguns dos principais parâmetros usados na deposição por spray incluem a temperatura de vazamento, distância axial ou de vôo das partículas e a razão gás-metal (G/M). A temperatura de vazamento e a distância de vôo dizem respeito à fração de partículas que se solidificam antes de atingir o substrato. Quanto maiores as distâncias de vôo e menores as temperatura de vazamento, maior será a fração de partículas solidificadas que chegam ao substrato. A Figura 3.14 adaptada do trabalho de Cáceres [87], ilustra os efeitos da temperatura de vazamento e da distância de vôo na fração solidificada das partículas.

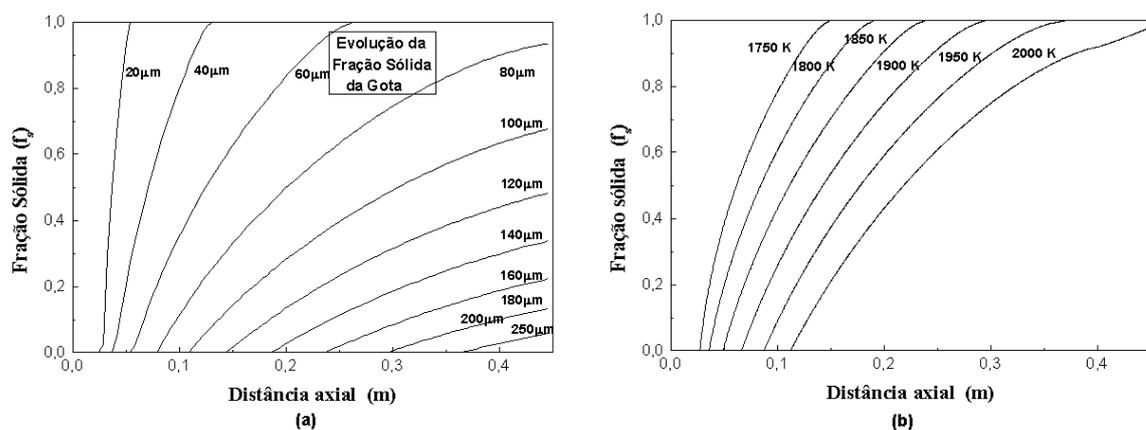


Figura 3.14 Evolução da fração sólida das partículas atomizadas em função da distância axial: **(a)** tamanho inicial de partícula e **(b)** temperatura de vazamento [87].

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. Assim, o emprego de alta razão G/M resulta em gotas de menores diâmetros e com elevadas velocidades [21]. Como consequência, tem-se acentuada perda de calor por convecção e a ocorrência de maiores taxas de resfriamento. Essa relação é reforçada pela Figura 3.15, na qual se verifica que aumentando o parâmetro razão G/M tem-se uma elevação da fração volumétrica de partículas com menores granulometrias [87].

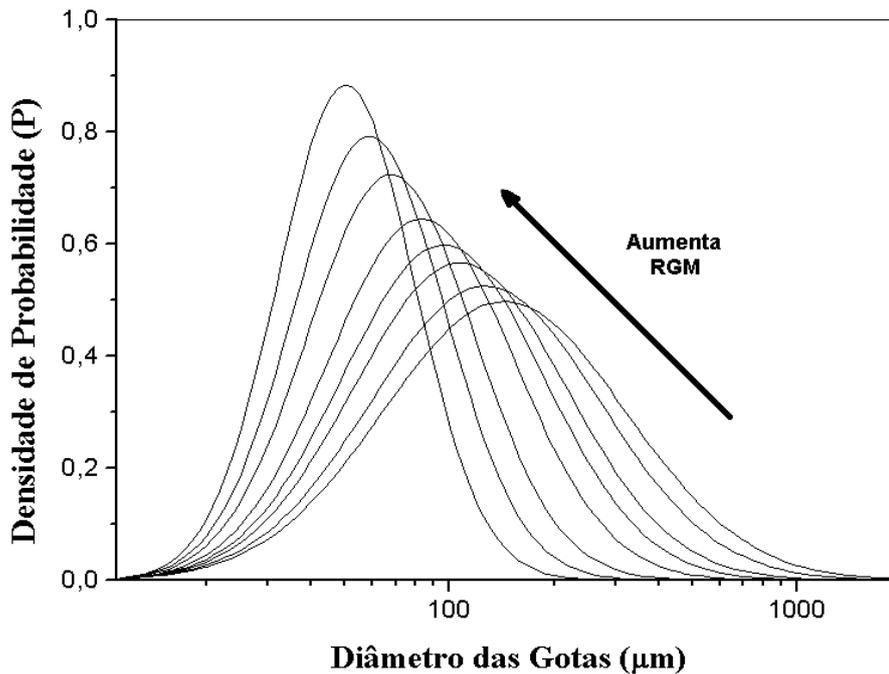


Figura 3.15 Cálculo do efeito do aumento da RGM na distribuição de tamanho de partículas obtidas após deposição por spray [87].

Assim, controlando-se os parâmetros de processo pode-se otimizar a distribuição do tamanho de partículas assim como sua morfologia e taxas de resfriamentos.

3.5.2.2 Produção de pós por moagem de alta energia

O processo de moagem de alta energia é o tratamento do pó baseado nos choques consecutivos, deformação, soldagem e fratura que as partículas são submetidas quando as mesmas se encontram entre dois corpos moedores, como bolas, durante uma colisão. A técnica permite moer corpos sólidos transformando-os em finos pós, aumentando sua superfície específica e, conseqüentemente, sua reatividade. Estes pós podem ser utilizados como matéria-prima em outras técnicas como, por exemplo, o HVOF e o LVOF, pois ambos demandam a utilização de pós com granulometria fina e controlada para assegurar sua eficácia.

3.5.3 Corrosão de Revestimentos Amorfos à base de Fe

A elevada resistência à corrosão é um dos principais atrativos de revestimentos amorfos à base de Fe, como discutido na seção 3.3. Esses revestimentos, quando contendo elementos resistentes à corrosão tais como o Cr, apresentam passivação espontânea caracterizada por um largo domínio de estabilidade mesmo em eletrólitos ricos em íons cloretos. A resistência à corrosão de revestimentos amorfos à base de ferro é fortemente dependente de fatores intrínsecos e extrínsecos como, por exemplo, pós utilizados, cristalização, natureza do eletrólito, coesão entre seus constituintes e etc [88].

Liu *et al.* [85] avaliaram a influência da faixa granulométrica na morfologia e resistência à corrosão de revestimentos amorfos da liga $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ obtidos por HVOF. Observou-se que pós mais finos (20-30 μm) geram revestimentos densos enquanto que pós mais grosseiros (45-55 μm) geram revestimentos menos densos e mais resistentes à corrosão em soluções 3.5% p. de NaCl. O resultado aparentemente paradoxal deve-se às diferenças de molhabilidade e teor de oxigênio resultantes do emprego de faixas granulométricas diferentes. A maior porosidade em certas condições juntamente com o baixo teor de óxido para os revestimentos obtidos através do emprego de pós com granulometria entre 45-55 μm aumenta o ângulo de contato (diminuição da molhabilidade), resultando em superior resistência à corrosão em relação ao emprego de pós de granulometria entre 20-30 μm , cujo elevado teor de óxido forma fases que afeta a formação do filme passivo. A camada de óxido formada encontra-se nos *intersplats*, induzindo pontos preferenciais de corrosão por pite, como representado na Figura 3.16.

Farmer *et al.* [84] também avaliaram o impacto do tamanho das partículas empregadas na produção de revestimentos amorfos $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{17.7}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$. Constatou-se que partículas mais grosseiras produzem filmes passivos mais estáveis em comparação com partículas mais finas.

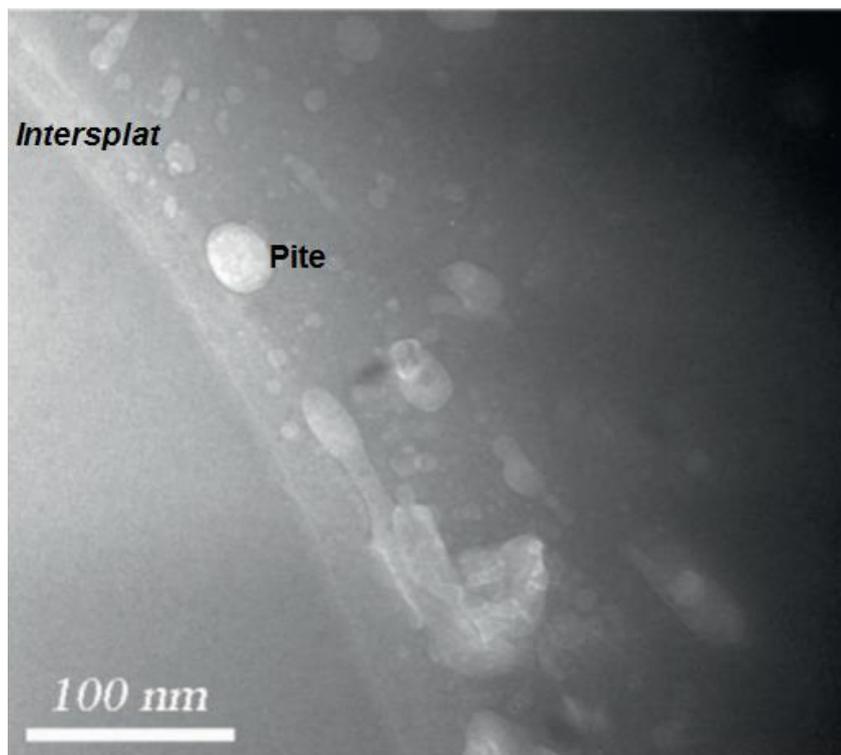
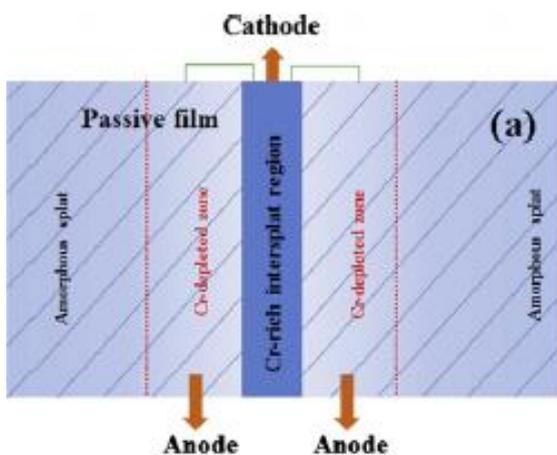


Figura 3.16 Formação de pites na região *intersplat* [89].

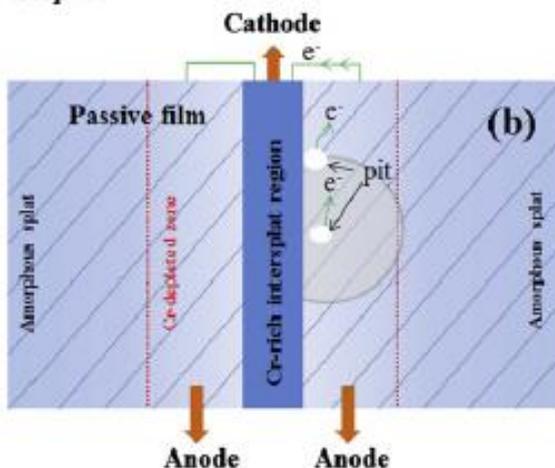
Devido à natureza metaestável dos revestimentos amorfos, a cristalização amorfa durante o uso é possível. Adicionalmente, a escolha apropriada da liga e dos parâmetros de processos adequados objetivando a produção de revestimentos amorfos pode não ser suficiente para assegurar a completa amorfização devido ao reaquecimento local de certas regiões durante o processo. Assim, o impacto da cristalização na resistência à corrosão é de grande interesse.

Liu e Zhang [85] observaram que a cristalização de revestimentos amorfos $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ produz elevação da intensidade de corrente de corrosão e diminuição do domínio passivo. Tal deteriorização deve-se a formação de filmes cada vez mais ricos em óxidos de ferro e mais pobres em óxidos de molibdênio e cromo, uma vez que esses são consumidos pelas fases cristalinas que são formadas. Outra consequência da cristalização é a formação de células galvânicas desencadeando uma reação em cadeia representada pela Figura 3.17.

Step 1:



Step 2:



Step 3:

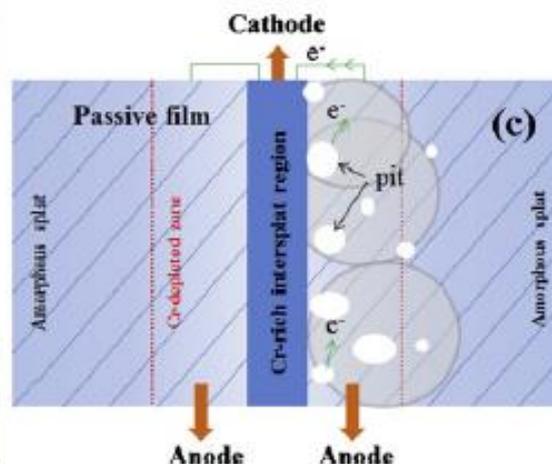


Figura 3.17 Ilustração esquemática do processo de início de corrosão por pite em revestimentos amorfos à base de ferro. Etapa 1: Célula galvânica de escala nanométrica pode ser formada automaticamente entre regiões *intersplat* rica em Cr e região pobre em Cr, porém o filme passivo impede o contato elétrico. Etapa 2: A corrosão por pite é iniciada de maneira estocástica na região empobrecida em Cr. A liberação de íons e elétrons pelo processo pode modificar a química da região ao redor, proporcionando maiores sítios prováveis de ataque por pite. Etapa 3: A reação em cadeia se propaga, gerando mais pites [15].

Gostin *et al.* [90] observaram que revestimentos amorfos ($\text{Fe}_{44.3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12.8}\text{Mn}_{11.2}\text{C}_{15.8}\text{B}_{5.9}\text{Y}_{1.5}$) são mais resistentes que os

respectivos cristalinos para soluções ácidas ricas em íons cloreto. A mesma tendência para revestimentos amorfos $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ foi constatada por Bakare *et al.* [91]. Portanto, o efeito da cristalização ou de fases cristalinas em revestimentos amorfos segue às mesmas tendências que as ligas amorfas em relação à resistência à corrosão, ou seja, é prejudicial e, portanto, deve ser evitada.

3.5.4 Desgaste de Revestimentos Amorfos à base de Fe

As propriedades dos metais vítreos de grande volume são interessantes para aplicações tribológicas por possuírem elevada dureza e baixa ductilidade, o que dificulta processos de adesão. Entretanto, por não apresentarem encruamento, a resistência à abrasão é inferior à esperada para os valores de dureza observados para tais ligas. A resistência ao desgaste de recobrimentos da liga $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ produzidos por HVOF é reportada como elevada devido à reduzida perda de massa em desgaste e elevada dureza (próxima a 1000 HV) decorrentes da microestrutura obtida [92]. Análises MEV indicaram que os recobrimentos apresentam uma estrutura densa em camadas, com porosidade inferior a 1.5%. Já as análises por MET indicaram a presença de uma matriz amorfa com precipitados nanocristalinos. Os ensaios abrasivos foram realizados sob uma carga de 40N, em um anel de aço alto carbono em um bloco, no qual o recobrimento foi depositado, sendo a duração do ensaio de 15000 ciclos com velocidade rotacional de 200 rpm. Análises por MEV da superfície das amostras revelaram a geração de trincas, permitindo a conclusão de que o desgaste ocorreu por fadiga juntamente com desgaste oxidativo, sendo que o oxigênio se difundiu para os defeitos superficiais, como as trincas por fadiga, acelerando a falha. A resistência a abrasão de revestimentos produzidos por LVOF, técnica semelhante ao HVOF, para a composição $\text{Fe}_{51}\text{Cr}_{20}\text{W}_{10}\text{B}_5\text{Mn}_5\text{Mo}_5\text{C}_2\text{Si}_2$ também indica uma reduzida taxa de desgaste, sendo a taxa decrescida com a elevação da fração amorfa e da dureza [80].

Entretanto, Fu *et al.* [13] estudaram a influência de tratamentos térmicos em atmosfera ambiente durante 1h na resistência à abrasão de revestimentos inicialmente amorfos. Tratamento térmicos à 500°C provocou aumento de microdureza de 960 HV_{300g} para 1100 HV_{300g}. Para tratamentos térmicos à 600°C, ocorreu aumento de microdureza de 1100 HV_{300g} para 1275 HV_{300g}. O incremento da dureza para ambos os casos deve-se à cristalização de nanocristais (Fe,Cr), Fe₂B, Cr₂B, M₂₃(C,B)₆ em matriz amorfa. Observou-se que tratamentos térmicos em temperaturas superiores (700 e 800°C) proporcionou diminuição de dureza devido ao coalescimento dos cristais. Entretanto, as diferenças de durezas devido os tratamentos térmicos não geraram modificação nos valores de resistência à abrasão, como ilustrado na Figura 3.18. Vale-se ressaltar que a resistência à abrasão dos revestimentos antes e após os tratamentos térmicos são muito superior em relação ao revestimento 3Cr13.

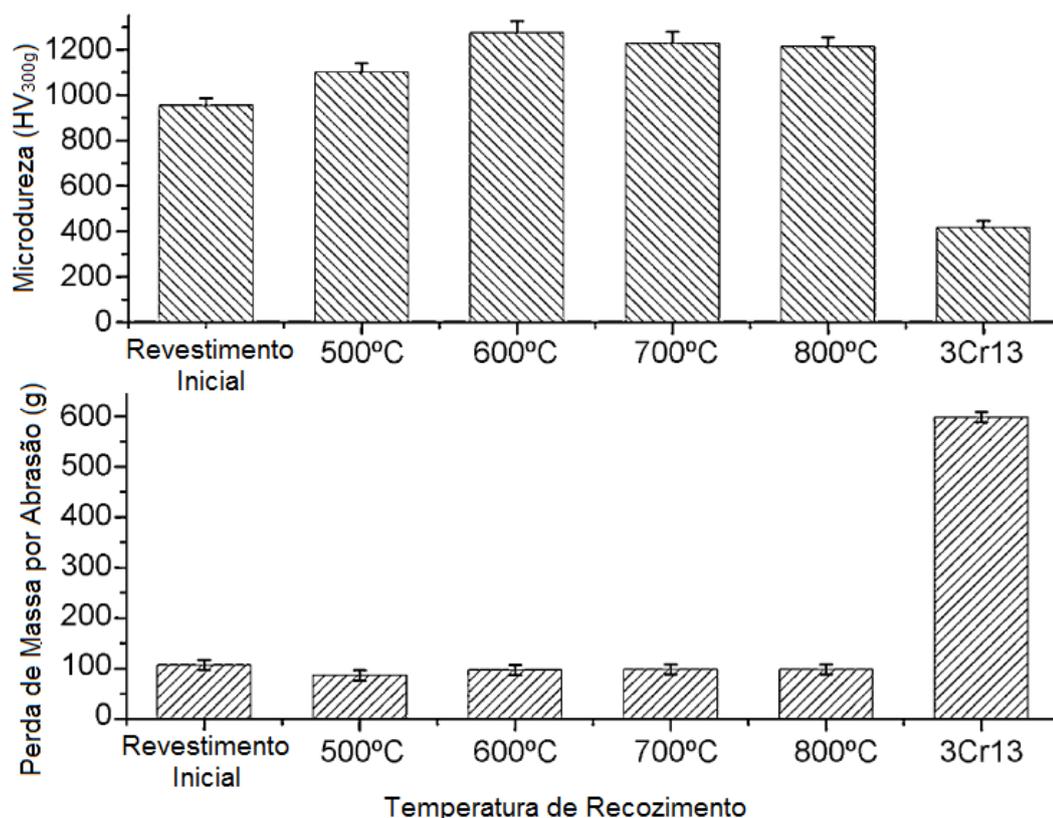


Figura 3.18 Microdureza e perda de massa por abrasão em função da temperatura de recozimento [13].

Melle [21] e Branquinho [72] avaliaram a resistência ao desgaste de revestimentos no sistema Fe-Cr-Nb-B e Fe-Cr-Ni-B, respectivamente. Os ensaios de abrasão foram realizados segundo a norma ASTM G65 utilizando o procedimento B. As perdas volumétricas para recobrimentos desses sistemas produzidos por deposição por spray (DS) e aspensão térmica (LVOF e HVOF) são mostradas na Figura 3.19.

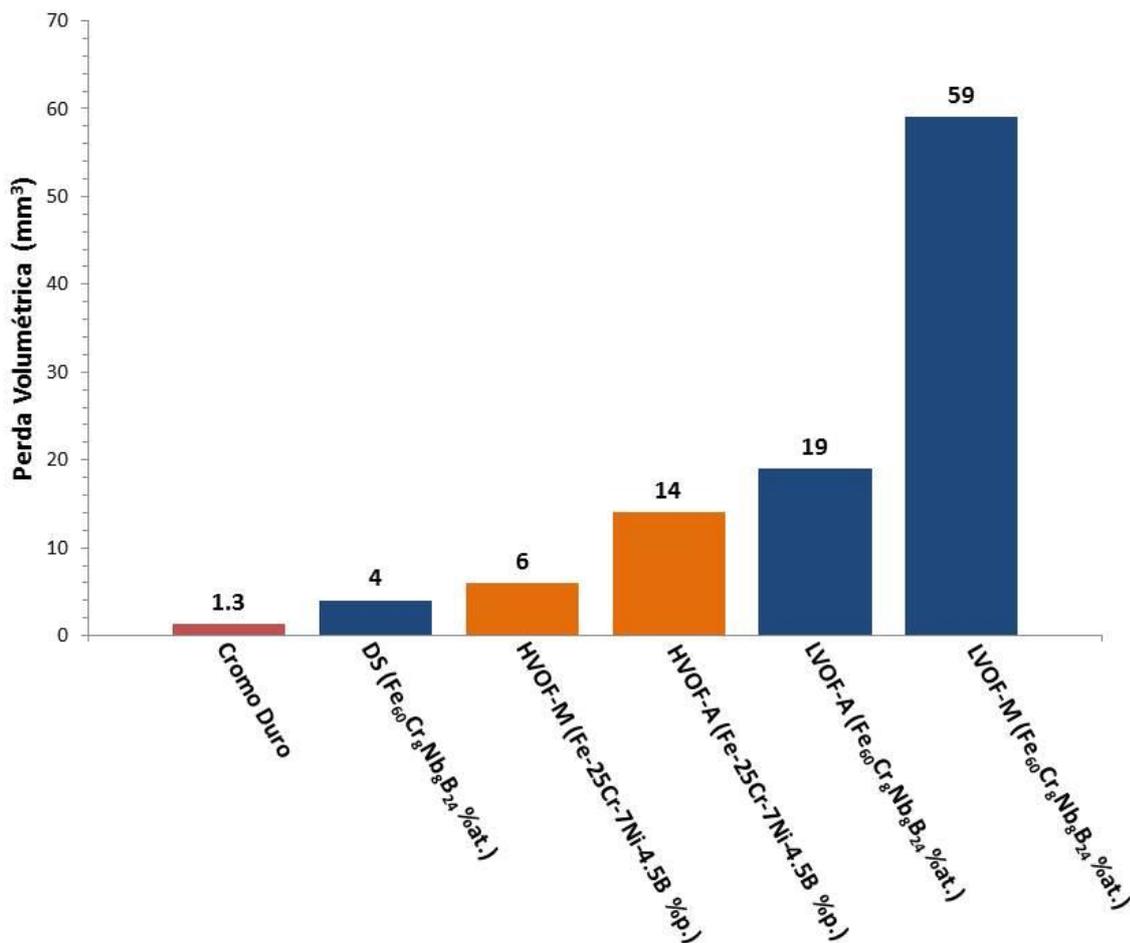


Figura 3.19 Perda volumétrica para revestimentos e depósitos de ligas no sistema Fe-Cr-Nb-B e Fe-Cr-Ni-B [21, 72].

Revestimentos de composição Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at. produzidos por LVOF utilizando-se pós obtidos por deposição por spray (LVOF-A) apresentaram fração amorfa de aproximadamente 40% e resistência à abrasão comparável à

exibida por recobrimentos (Fe-25Cr-7Ni-4.5B) fabricados por HVOF utilizando-se pós obtidos por deposição por spray (HVOF-A). Os depósitos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. produzidos por deposição por spray apresentaram reduzida perda volumétrica (4 mm^3) devido sua microestrutura refinada, cuja presença de boretos do tipo Fe_2B e principalmente FeNbB em fração, tamanho e distribuição permitiu a obtenção de elevadas dureza e resistência ao desgaste. Os revestimentos obtidos por LVOF empregando-se pós moídos (LVOF) exibiram baixa resistência devido ao teor de óxido elevado. Os revestimentos produzidos por HVOF utilizando-se pós moídos se mostraram resistentes à abrasão devido a estrutura cristalina refinada com presença de boretos duros bem distribuídos ao longo da microestrutura.

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Matérias-Primas

Para a seleção apropriada da liga a ser empregada na presente dissertação, foram considerados os seguintes quesitos:

- Elevada TFA;
- Possibilidade de utilização de matérias-primas de pureza comercial e de grande abundância;
- Adequação ao processo HVOF;
- Possibilidade em se obter elevada resistência ao desgaste e à corrosão.

Nesse contexto, a composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. elaborada utilizando-se o aço inoxidável AISI 430 possui destaque por apresentar elevada dureza, sugerindo alta resistência ao desgaste. Adicionalmente, a mesma possui elevados ΔT_x , T_{rg} e γ , que indicam elevada TFA [20], favorecendo a formação de revestimentos amorfos.

Outro fator de interesse para a seleção da liga adotada é a elevada resistência à corrosão. Trabalhos relatam um teor mínimo de 4%at. em Cr para possibilitar a formação de um filme passivo uniforme, estável e protetor [50]. Assim, associando os resultados de estimativa de TFA com a imposição de %Cr > 4%at., a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. se mostra como excelente candidata para a produção de revestimentos amorfos por HVOF resistentes à corrosão.

A Figura 4.1 abaixo mostra um corte para o diagrama ternário Fe+Cr, Nb e B. Observa-se que a liga escolhida se encontra na região rica em Fe (elemento de baixo custo), entre os intermetálicos FeNbB e Fe_2B . A adição de Nb eleva a TFA e aumenta a estabilidade do filme passivo.

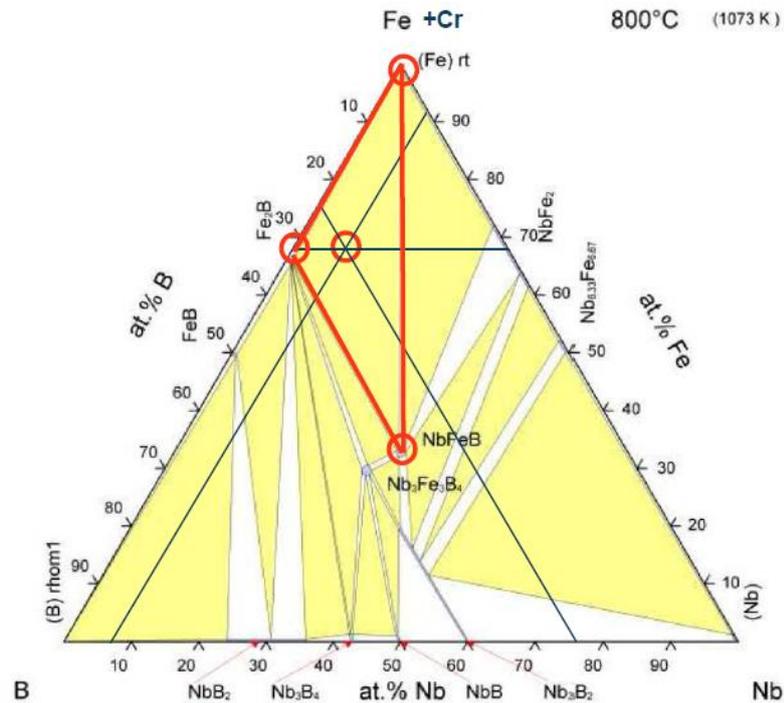


Figura 4.1 Diagrama ternário para do sistema Fe/Cr-Nb-B, revelando a região onde encontra-se a composição seleccionada (Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at.).

A Tabela 4.1 apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas: aço inoxidável (AISI 430) e ferros ligas (Fe-B e Fe-Nb).

Tabela 4.1 Composição química (%p.) do aço inoxidável AISI 430 e dos ferros ligas utilizados como matérias-primas.

| | C | Si | Mn | Ni | S | P | Mo | Co | N | Cr | Nb | B | Fe |
|------------------------------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| AISI 430 | 0.057 | 0.2 | 0.74 | 0.37 | 0.17 | 0.025 | 0.06 | 0.03 | 0.031 | 17.62 | 0.03 | - | bal. |
| Fe-B | 0.3 | 0.57 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 16.5 | bal. |
| Fe-Nb | 0.2 | 3.0 | - | - | 0.1 | 0.2 | - | - | - | - | 63 | - | bal. |
| FeCrNbB (Real) | 0.157 | 0.91 | 0.29 | 0.14 | 0.09 | 0.054 | 0.02 | 0.01 | 0.012 | 8.03 | 14.51 | 5.45 | bal. |
| FeCrNbB (Teórica) | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 8.74 | 15.58 | 5.25 | 70.25 |

4.1.2 Substrato

Segundo maior produtor petrolífero da América do Sul, o Brasil apresenta atualmente elevado crescimento no setor e com expectativas de ratificar sua posição entre as maiores reservas e principais produtores mundiais. Assim, o desenvolvimento de tecnologias e equipamentos que resistam ao ambiente agressivo presente durante as diversas etapas de extração, transporte e beneficiamento se faz necessária. Dentre os materiais utilizados na fabricação de *risers*, *casings* e de outros componentes utilizados no setor de exploração e produção de petróleo, destacam-se os aços que seguem a norma API (*American Petroleum Institute*) em função da sua aplicação, composição química e resistência mecânica. Os aços utilizados na fabricação de tubos seguem a classificação API 5L (*Specification for Line Pipe Steel*), que são da classe ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga). Por exemplo, para o aço API 5L X80, os dois últimos dígitos após a letra X especificam o limite de escoamento mínimo do material igual a 80 ksi (550 MPa). A elevada resistência dessa classe de aços advém do refino de grão atingido através de processamento termomecânico. Entretanto, busca-se elevar as resistências ao desgaste e à corrosão de tais aços. Portanto, os substratos revestidos foram aços API 5L X80, fornecidos pela Petrobrás.

4.2 Métodos

4.2.1 Avaliação da TFA

4.2.1.1 Preparação das Pré-Ligas no Forno a Arco Elétrico

A liga foi produzida usando o ferro-liga comercial Fe-B com adições de ferro (99.97%), cromo (99.997%) e nióbio (99.8%) de elevada pureza. Os elementos foram decapados e posteriormente limpos em ultrassom com solução de acetona com o objetivo de retirar possíveis gorduras e impurezas restantes. As massas dos elementos foram calculadas para obter um lingote de 12 gramas. A Tabela 4.2 abaixo apresenta os elementos e as soluções de

decapagem utilizados para a confecção da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ utilizada nos estudos preliminares de TFA e de cristalização.

Tabela 4.2 Elementos e soluções de decapagem utilizados para a confecção de fitas por *melt-spinning*.

| Elementos/Produtor | Decapagem |
|--------------------------|---|
| Fe-B / (ACL METALS LTDA) | Não empregada |
| Fe 99.97% / Alfa Aesar | $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ |
| Cr 99.997% / Alfa Aesar | Não empregada |
| Nb 99.8% / Alfa Aesar | $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF} + 1\text{H}_2\text{O}$ |

A fusão para a obtenção da pré-liga foi realizada após três lavagens de argônio após vácuo de 1.5×10^{-4} mbar, sendo que para a última lavagem foram inseridos 800 mbar de argônio. A disposição dos elementos na câmara de fusão foi efetuada de tal forma que os de maior T_f ficassem embaixo daqueles de menor T_f para facilitar a completa fusão de todos os elementos. Para assegurar a homogeneização composicional, o lingote produzido foi virado e refundido pelo menos três vezes, sendo cada fusão precedida da fusão de dois *getters* de titânio para diminuir a concentração de oxigênio na câmara.

4.2.1.2 Preparação de fitas por *Melt-Spinning*

A pré-liga, obtida no forno a arco, foi colocada no interior de um cadinho de quartzo posicionado no interior da bobina de indução. Após a completa fusão, o metal líquido foi ejetado a aproximadamente 1600°C contra a superfície de uma roda massiva de cobre que girava a $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, atingindo taxas de resfriamentos da ordem de $10^5\text{-}10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. A distância entre a ponta de ejeção do cadinho e a roda era de 0.5 mm. As fitas foram utilizadas para a avaliação da TFA e em estudos de cristalização.

4.2.1.3 Cristalização de Fitas Amorfas

As fitas obtidas por *melt-spinning* foram cristalizadas com o auxílio de um forno. Três diferentes temperaturas de cristalização (450, 550 e 640°C) foram utilizadas a fim de estudar a cristalização parcial das fitas amorfas. O procedimento adotado foi inserir as fitas amorfas em um tubo semi-aberto de quartzo e conectar a extremidade aberta à uma bomba para a realização de vácuo. Ainda com a bomba em funcionamento e utilizando-se um maçarico, o tubo foi vedado. Em seguida, os tubos foram posicionados no interior do forno e aquecidos da temperatura ambiente até as respectivas temperaturas de cristalização e mantidos durante 1 minuto, seguida de resfriamento ao ar.

4.2.2 Processo de Obtenção de Pós

As matérias-primas utilizadas para a produção dos pós são mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Matérias-primas e soluções de decapagem empregadas na elaboração de pós de composição teórica Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at.

| Material | Solução de decapagem |
|--------------|---|
| Aço inox 430 | Apenas lixamento |
| Fe-B | HCl concentrado |
| Fe-Nb | 2H ₂ SO ₄ + 2HNO ₃ + 2HF + 1H ₂ O |

4.2.2.1 Processo de Deposição por Spray para Obtenção de Pós Metálicos

A fusão e a homogeneização das matérias-primas foram realizada por indução, em um cadinho com revestimento refratário sílico-aluminoso, sendo o banho protegido por atmosfera de argônio. O gás atomizador empregado foi o nitrogênio (N₂). A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros de processo utilizados na produção de pós por deposição por spray.

Tabela 4.4 Parâmetros utilizados nos processos de deposição por spray para a obtenção de pós.

| Parâmetros | A | M* |
|--|----------|-----------|
| Taxa de Fluxo de Gás – N ₂ (m ³ .min ⁻¹) | 3.84 | 3.84 |
| Taxa de Fluxo de Metal (kg.min ⁻¹) | 5.9 | 6.0 |
| Razão Gás Metal (G/M) | 0.62 | 0.64 |
| Temperatura de Vazamento (°C) | 1700 | 1620 |
| Bocal de atomização (mm) | 6.0 | 6.0 |

* Os pós oriundos da deposição por spray *M* foram obtidos durante a dissertação de mestrado de Melle [21].

Os pós oriundos da deposição por spray *A* (pós *A*) foram peneirados para a seleção da faixa granulométrica 20-53 µm. Já os pós obtidos pela deposição por spray *M* com granulometria superior a 45 µm foram utilizados no moínho de alta energia para seleção da faixa granulométrica 20-45 µm (pós *M*). Ambos os pós serviram como matéria-prima na confecção de revestimentos por HVOF.

4.2.2.2 Processo de Moagem de Alta Energia

Os pós produzidos pela deposição por spray *M* foram moídos no equipamento Zoz (Simoloyer CM08). O objetivo dessa etapa foi promover a quebra das partículas, adequando-as para a seleção da faixa granulométrica de interesse a ser empregada no processo de aspersão térmica, no caso o HVOF.

A faixa granulométrica escolhida foi 20-45 µm. Para isso foram utilizadas peneiras metálicas, limpas em equipamento de ultrassom Thornton modelo T50 e peneirador da marca Produtest.

Os parâmetros adotados são apresentados na Tabela 4.5. Os pós moídos utilizados nesta dissertação foram produzidos por Melle [21] durante sua dissertação de mestrado.

Tabela 4.5 Parâmetros empregados no processo de moagem de alta energia.

| Parâmetros | M |
|------------------------------|----------|
| Massa de bolas (kg) | 12 |
| Razão B/P | 34/1 |
| Diâmetro das bolas (mm) | 5 |
| Velocidade de moagem (rpm) | 650 |
| Tempo de moagem (h) | 4 |
| Velocidade de retirada (rpm) | 250 |
| Tempo de retirada (h) | 16 |

4.2.3 Produção de Revestimentos Metálicos por HVOF

Visando a produção de revestimentos amorfos de elevada resistência ao desgaste e à corrosão, de baixa porosidade, com elevada adesão entre os seus microconstituintes e de baixo teor de óxido, a técnica empregada foi o HVOF.

Foram utilizados, como matéria-prima, pós oriundos de duas rotas diferentes. A nomenclatura utilizada para os revestimentos produzidos em função do pó empregado é apresentada abaixo:

- **Revestimentos HVOF-A:** Produzidos empregando pós de granulometria 20-53 μm advindos diretamente do processo de deposição por spray (pós A);
- **Revestimentos HVOF-M:** Produzidos empregando pós cuja adequação granulométrica foi realizada através da etapa de moagem de alta energia (pós M), cuja faixa granulométrica era 20-45 μm .

Os substratos revestidos possuíam dois formatos: i) placas de dimensões 120x30x5 mm (Figura 4.2) para ensaios de abrasão em areia seca contra roda de borracha, ensaios de corrosão, caracterização estrutural, química e térmica e ii) discos de diâmetro $\varnothing 63.5$ e espessura 6.6 mm (Figura 4.3) para ensaios de pino-sobre-disco.

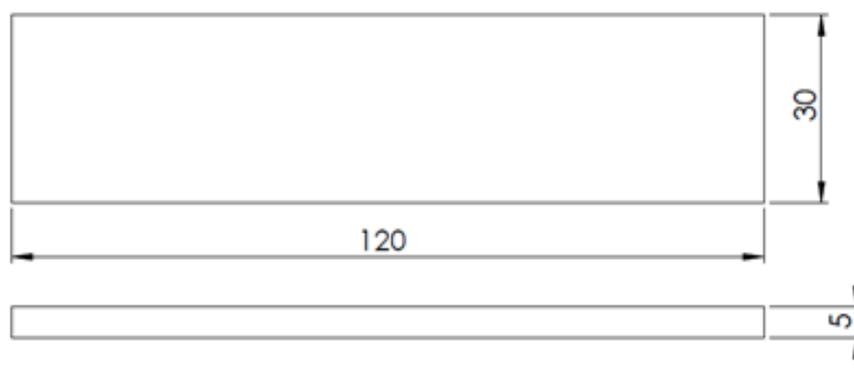


Figura 4.2 Desenho das placas de API 5L X80 utilizadas como substratos a serem revestidos por HVOF (dimensões em mm).

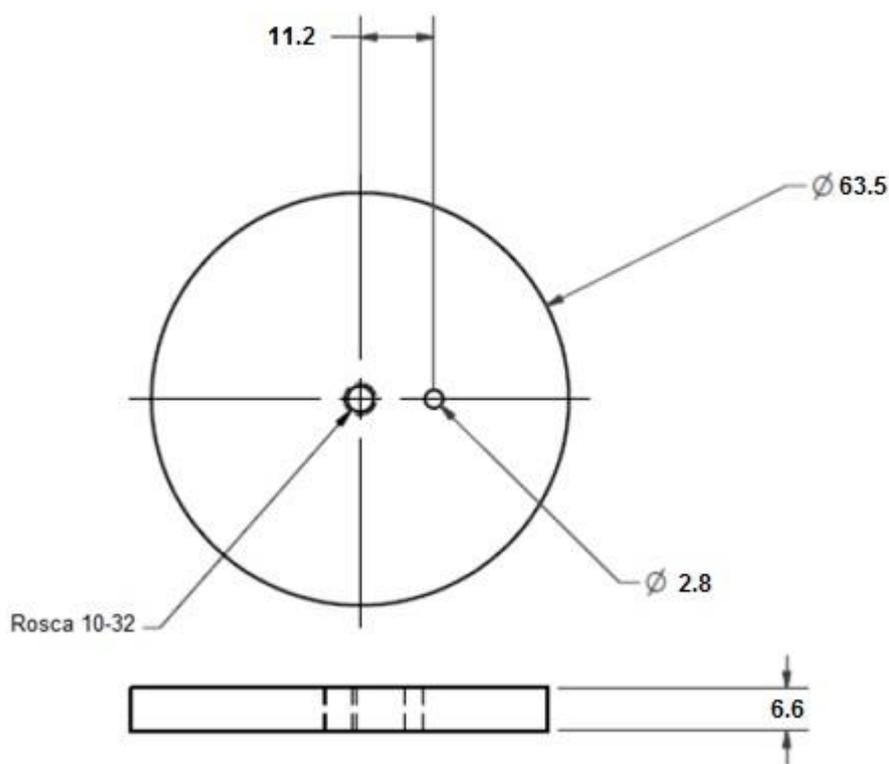


Figura 4.3 Desenho dos discos de API 5L X80 a serem revestidos por HVOF para ensaios de pino-sobre-disco (dimensões em mm).

Os dois tipos de substratos foram revestidos por HVOF empregando-se os mesmos parâmetros de processo, os quais são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Parâmetros empregados nos processos de aspersão térmica por HVOF.

| Parâmetros (HVOF) | |
|---|-------|
| Fluxo de querosene (L.h ⁻¹) | 20 |
| Fluxo de O ₂ (m ³ h ⁻¹) | 52.6 |
| Comprimento da pistola (mm) | 101.6 |
| Distância de deposição (cm) | 33 |
| Rotação de alimentação (rpm) | 6.8 |
| Distância de avanço (mm) | 10 |
| Velocidade alcançada (mm.s ⁻¹) | 500 |
| Número de passes | 5 |

A Figura 4.4 mostra o equipamento de HVOF utilizado na produção dos revestimentos.

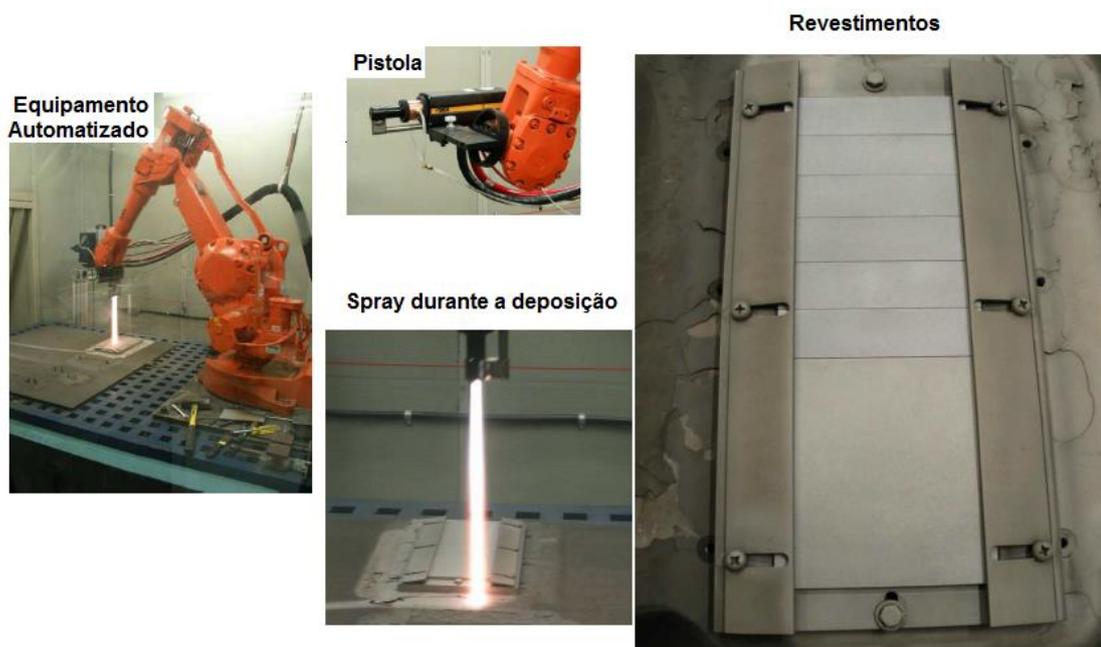


Figura 4.4 Equipamento de HVOF da companhia Hydro-Quebec utilizado na produção de revestimentos da presente dissertação.

4.2.4 Caracterização Estrutural

A microestrutura de todas as fitas (amorfas e cristalizadas), assim como a dos pós obtidos por deposição por spray e moagem de alta energia e dos revestimentos produzidos por HVOF foram analisadas por MEV no equipamento Philips XL30 FEG equipado com microanálise por EDS com detetor *Oxford Link tentafet X-ray*. Todas as amostras também foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) no difratômetro Rigaku Geigerflex ME210GF2, utilizando radiação Cu-K α .

As microestruturas das fitas amorfas e cristalizadas assim como dos revestimentos produzidos por HVOF foram também analisadas por MET, microscópio CM120 Philips, com voltagem de aceleração de 120 kV. O objetivo foi a completa caracterização das fitas e revestimentos que apresentavam fases cristalinas que não puderam ser analisadas e nem identificadas por MEV e nem por DRX.

A microestrutura do substrato foi analisada por MO e por MEV, utilizado Nital 2% para revelar a microestrutura.

4.2.5 Caracterização Topográfica e Medidas de Rugosidade

As medidas de rugosidade média (R_a) foram efetuadas empregando o rugosímetro portátil Mitutoyo SJ-201P e através de MC empregando o microscópio LEXT 3D Measuring LASER microscopy OLS4100 Olympus.

4.2.6 Caracterização Térmica

A caracterização térmica das fitas amorfas e recozidas assim como dos pós e revestimentos foi realizada por DSC, utilizando o equipamento Netzsch 404 e empregando cadinho de alumina, atmosfera de argônio ultrapuro, taxa de aquecimento de 40° C.min⁻¹ e massa da amostra de, aproximadamente, 15 mg.

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, tais como temperatura

de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura de fusão (T_f).

4.2.7 Caracterização Composicional

As composições químicas dos revestimentos e dos pós foram obtidas por medidas espectrais de raios X utilizando espectrômetros por dispersão de energia (EDS) e de comprimento de onda (WDS) acopladas ao MEV.

As medidas de teor de oxigênio dos pós foram realizadas em equipamento LECO TC-436 DR, através da técnica de absorção de radiação no infravermelho.

4.2.8 Separação Granulométrica dos Pós

A separação granulométrica dos pós obtidos por deposição por spray e por moagem de alta energia foi realizada empregando-se peneiras metálicas e peneirador da marca Produtest. Para a seleção final dos pós obtidos por deposição por spray (pós A) e moídos (pós M) à serem empregados no processo de HVOF, foram utilizados pares de peneiras de abertura de 20-53 e 20-45 μm , respectivamente.

4.2.9 Determinação da Porosidade dos Revestimentos

A porosidade dos revestimentos foi medida através de *software* de análise de imagens, sendo as micrografias da seção transversal obtidas por MO da marca Olympus. Para cada amostra, foram analisados, no mínimo, 20 campos em aumentos de 500X, como sugerido pela norma ASTM E 2109 (determinação da porosidade de revestimentos obtidos por aspersão térmica).

4.2.10 Medidas de Dureza

As medidas de dureza Vickers foram efetuadas em diversas regiões dos revestimentos produzidos, empregando durômetro Newage Testing Instrument model Auto-C.A.M.S. Computer-Assisted Microhardness System, com carga de 300 gramas-força. As amostras foram lixadas e polidas e cada procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM E 384, isto é, foram feitas, para cada

amostra, 10 medidas com tempo de penetração de 15 segundos. Para todas as análises foi tomado o devido cuidado para que a indentação fosse suficientemente grande para abranger todas as fases e microestruturas que compunham os revestimentos testados.

4.2.11 Ensaio de Desgaste

Os ensaios de pino-sobre-disco (ASTM G99) e os de desgaste de areia seca contra roda de borracha (ASTM G65) são comumente utilizados a fim de se comparar a resistência ao desgaste de materiais. O primeiro (Figura 4.5a) é interessante por permitir a obtenção do coeficiente de atrito, taxa de desgaste e dos mecanismos envolvidos. A quantidade de material desgastado irá depender da carga aplicada, da velocidade angular do disco, das condições do ambiente, da distância percorrida pela amostra sobre o disco, bem como da rugosidade das superfícies em contato. Já o segundo (Figura 4.5b), é de fácil emprego e utilizado como maneira simples de se comparar a resistência à abrasão de diferentes materiais, sendo largamente utilizada no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

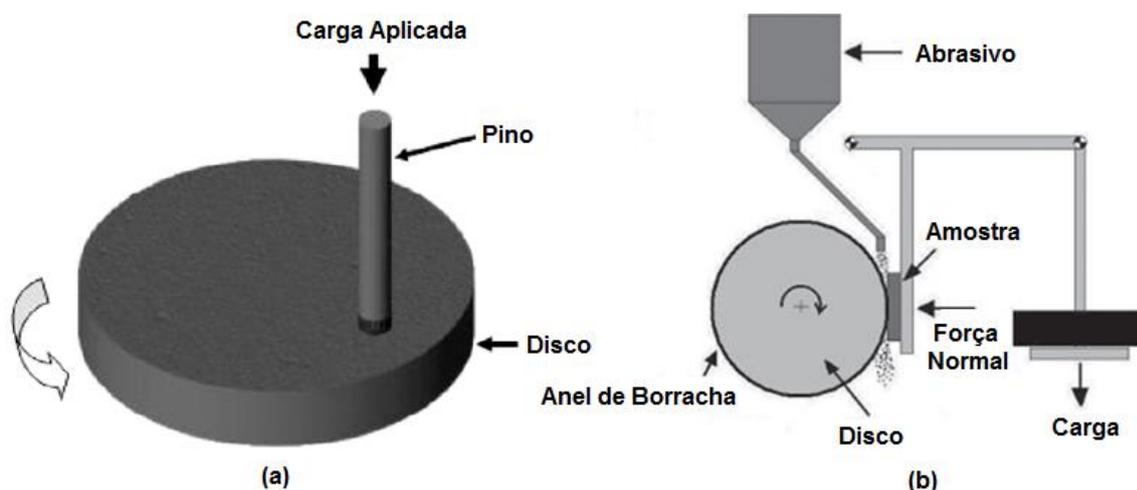


Figura 4.5 Ilustração para ensaios de desgaste por: **(a)** ensaio de desgaste pino-sobre-disco e **(b)** ensaio de areia seca contra roda de borracha.

Os revestimentos produzidos tiveram suas resistências ao desgaste avaliadas através de dois ensaios. O primeiro foi o ensaio normalizado de areia seca contra roda de borracha, o qual permitiu uma classificação da resistência ao desgaste abrasivo dos revestimentos *as-sprayed* produzidos em relação aos outros revestimentos desenvolvidos no DEMa e em relação ao substrato API 5L X80. Foram empregados nesses ensaios corpos-de-provas com dimensões 120x30 mm e espessura de 5 mm, sendo realizados 3 ensaios para garantir a reprodutibilidade. 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. O segundo ensaio realizado foi o pino-sobre-disco (Figura 4.6) para a obtenção de valores mais precisos, utilizando discos de dimensões de $\text{Ø}63.5\text{mm}$ e espessura de 0.66 mm. Para eliminar o efeito da rugosidade, os corpos-de-provas foram polidos antes dos testes. Foram utilizadas velocidades de deslizamento entre $4\text{-}80\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ com cargas constantes de 2 kgf. A distância total percorrida estipulada foi de 10^3 m e o pino utilizado foi uma esfera de alumina de $\text{Ø} 6.27\text{ mm}$.



Figura 4.6 Representação esquemática dos parâmetros utilizados nos ensaios de pino-sobre-disco (R = raio do disco; V = Velocidade).

4.2.12 Ensaio de Corrosão

Os comportamentos em corrosão das fitas, amorfas e recozidas, e dos revestimentos obtidos por HVOF foram avaliados através da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e através do potencial de corrosão (E_{corr}), obtidos a partir da extrapolação das regiões catódicas e anódicas de Tafel de curvas de polarização potenciodinâmica. Foram realizadas, para cada amostra, uma polarização anódica partindo de um potencial de -30 mV em relação ao potencial de livre até +500 mV em relação ao potencial de livre. Em seguida, foram realizadas polarizações catódicas partindo de um potencial de +30 mV até -500 mV em relação ao potencial de livre. Cada análise de polarização foi realizada ao menos duas vezes a fim de verificar a reprodutibilidade tanto dos braços catódicos quanto anódicos.

As curvas de polarização foram obtidas utilizando montagem de três eletrodos (Figura 4.7). Os eletrodos de trabalho utilizados foram as fitas, amorfas e recozidas, assim como os revestimentos obtidos por HVOF. Os revestimentos obtidos por LVOF e depósitos obtidos por deposição por spray (DS) produzidos durante a dissertação de Melle [21] também foram utilizados como eletrodo de trabalho para os ensaios eletroquímicos por razões comparativas. O contra-eletrodo para todas as análises foi uma folha de platina (Pt) e a referência utilizada foi eletrodo de calomelano saturado (SCE).

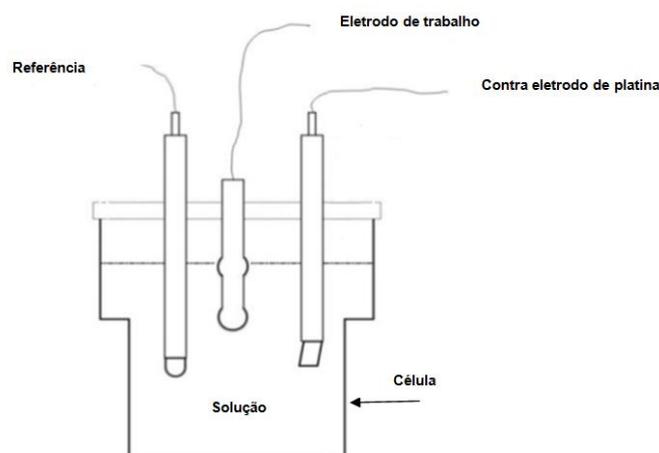


Figura 4.7 Esquema de uma célula com montagem de três eletrodos.

Eletrólitos ricos em Cl^- e com diferentes pH foram utilizados para simular ambientes agressivos, produzidos através: i) água deionizada, 35 g.L^{-1} de NaCl e adição de H_2SO_4 até atingir $\text{pH}=3.0$; ii) água deionizada, 35 g.L^{-1} de NaCl e adição de H_2SO_4 até atingir $\text{pH}=5.5$ e iii) água deionizada, 35 g.L^{-1} de NaCl e adição de NaOH até atingir $\text{pH}=10.0$.

Um detalhe importante em relação à célula utilizada é o fato que ela dispõe de uma parede dupla de vidro que permite a circulação de água para o controle da temperatura da solução no interior da mesma. O fluxo de água é regido por um termostato de maneira que a temperatura seja supervisionada. A temperatura de 25°C foi fixada para todas as análises.

Por razões comparativas, as análises eletroquímicas também foram conduzidas para o aço inoxidável 430 (liga mestre utilizada para a composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at.) e para o aço inoxidável 316L, considerado extremamente resistente à corrosão. A Tabela 4.7 mostra a composição química do aço inoxidável 316L.

Tabela 4.7 Composição química (em %p.) do aço inoxidável 316L.

| | C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo | N | Al | Fe |
|-------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 316L | 0.028 | 0.571 | 1.018 | 11.995 | 18.003 | 2.989 | 0.029 | 0.0036 | bal. |

5. RESULTADOS

5.1 Avaliação da TFA e Estudos sobre a Cristalização

Para avaliar a TFA da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at., foram produzidas fitas por *melt-spinning* empregando elementos de elevada pureza.

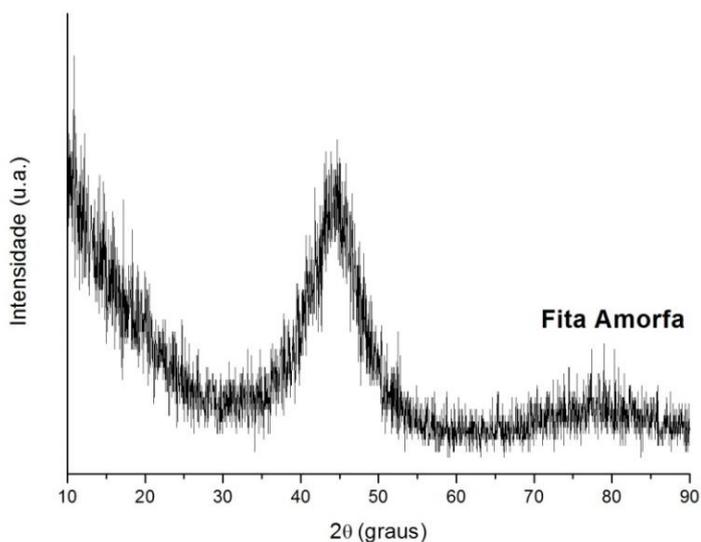


Figura 5.1 DRX para as fitas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. obtidas por *melt-spinning*.

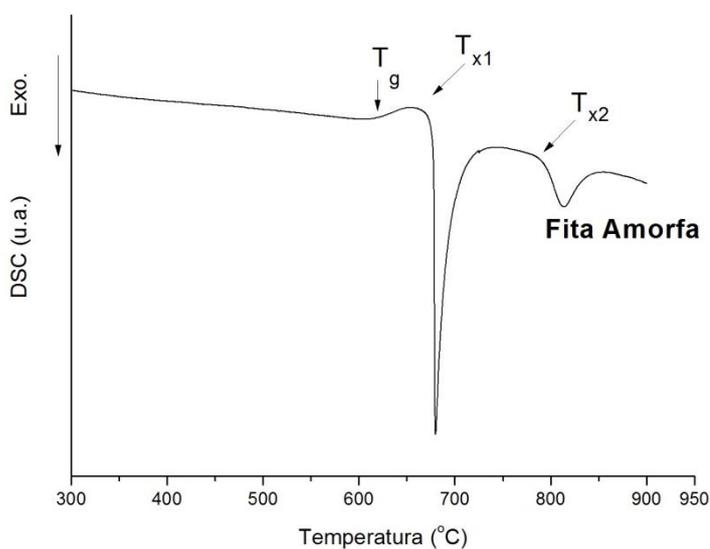


Figura 5.2 DSC para as fitas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. obtidas por *melt-spinning*.

Observa-se a partir da Figura 5.1 que o difratograma não apresenta picos relacionados às fases cristalinas. A Figura 5.2 revela a curva de DSC obtida. É possível identificar a temperatura de transição vítrea seguida de dois picos de cristalização. As fitas apresentam claramente as temperaturas de transição vítrea ($T_g = 615^\circ\text{C}$), e de cristalização ($T_{x1} = 675^\circ\text{C}$ e a $T_{x2} = 790^\circ\text{C}$). O intervalo de temperatura entre a T_g e T_{x1} é chamado de “região do líquido super-resfriado”, ΔT_x , que é utilizado como parâmetro para se analisar a tendência de formação de estrutura amorfa (TFA). Quanto maior for o valor de ΔT_x , maior será a estabilidade do líquido super-resfriado e, conseqüentemente, maior será a facilidade de amorfização. As fitas obtidas por *melt-spinning* apresentam $\Delta T_x = 60^\circ\text{C}$, o que evidencia a elevada TFA da liga em questão.

Como apresentado na revisão bibliográfica, a cristalização geralmente induz redução da resistência à corrosão e o aumento da resistência ao desgaste de ligas inicialmente amorfas. Pretende-se produzir revestimentos em atmosfera não controlada e empregado-se materiais de pureza comercial. Assim, a presença de fases cristalinas, mesmo que em pequena fração, deve ser considerada. Portanto, uma investigação preliminar da cristalização de fitas inicialmente amorfas mostra-se necessária para a identificação das fases formadas e sua possível correlação com propriedades relacionadas à corrosão e ao desgaste dos revestimentos de interesse.

A Figura 5.3 mostra os difratogramas de fitas amorfas e de fitas recozidas durante um intervalo de 1min. nas temperaturas indicadas. Observa-se que as fitas cristalizadas à 450°C e 550°C não apresentam picos relacionados às fases cristalinas, o que indica estrutura amorfa. Entretanto, as fitas cristalizadas à 640°C apresentam, além do halo tipicamente amorfo, picos relacionados às fases cristalinas. A fita recozida à 640°C , portanto, possivelmente possui estrutura formada por matriz amorfa com presença de cristais Fe- α e Fe_xB ($x = 1 \text{ e } 3$), como indicado na Figura 5.3.

A Figura 5.4 mostra as curvas de DSC de fitas amorfas e de fitas recozidas durante um intervalo de 1 min. nas temperaturas indicadas. Observa-se que as curvas das fitas amorfas e daquelas recozidas à 450°C e 550°C são

semelhantes, apresentando claramente a temperatura de transição vítrea T_g , seguida das temperaturas de cristalização T_{x1} e T_{x2} . Entretanto, a fita recozida à 640°C não apresenta T_g e nem o pico de cristalização situado à $T_{x1}=675^\circ\text{C}$, assinalando a ocorrência de cristalização parcial.

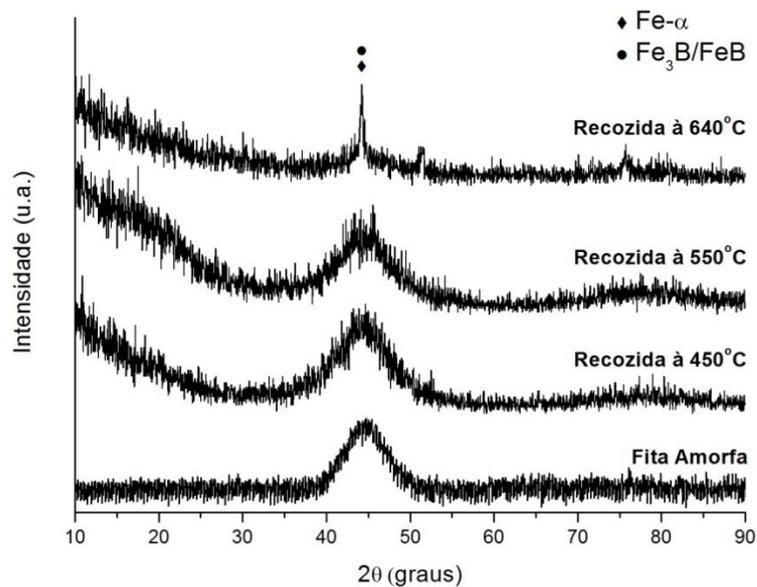


Figura 5.3 Curvas de DRX de fitas amorfas e de fitas recozidas durante 1min. nas temperaturas indicadas.

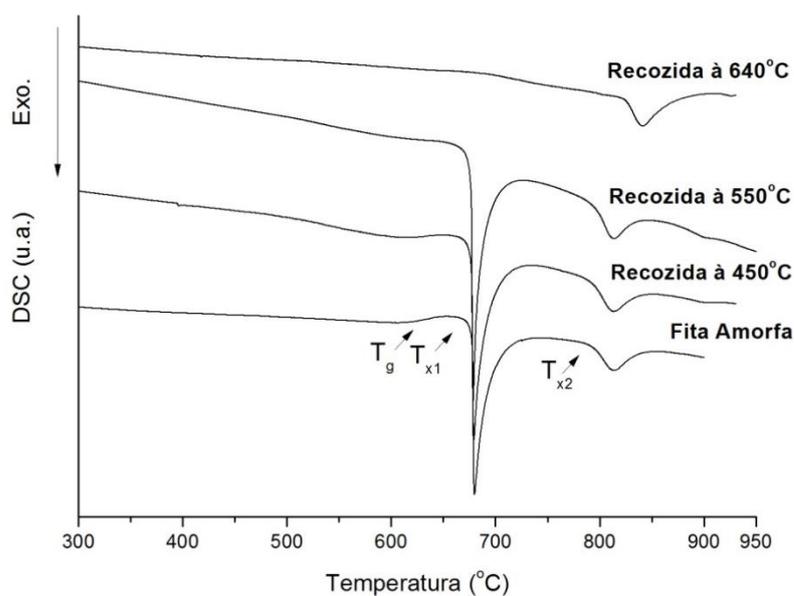


Figura 5.4 DSC de fitas amorfas e de fitas recozidas durante 1min. nas temperaturas indicadas.

Os resultados obtidos através das curvas de DRX e DSC são corroborados e complementados por análises de MET. As imagens em sinal de campo claro, (BF), para as fitas recozidas à 450 e 550°C (Figuras 5.5(a) e (b), respectivamente), não revelam nenhum contraste correspondente à fases cristalinas. Adicionalmente, os respectivos padrões de difração de elétrons formam anéis difusos característicos de estrutura amorfa. A Figura 5.5(c) indica uma microestrutura geral constituída por nanopartículas dispersas em uma matriz amorfa para as fitas recozidas à 640°C. A respectiva difração de elétrons para a área selecionada indica que as fases formadas correspondem às fases Fe- α e Fe_xB (x= 1 e 3), assim como previsto pelo padrão de DRX (Figura 5.3).

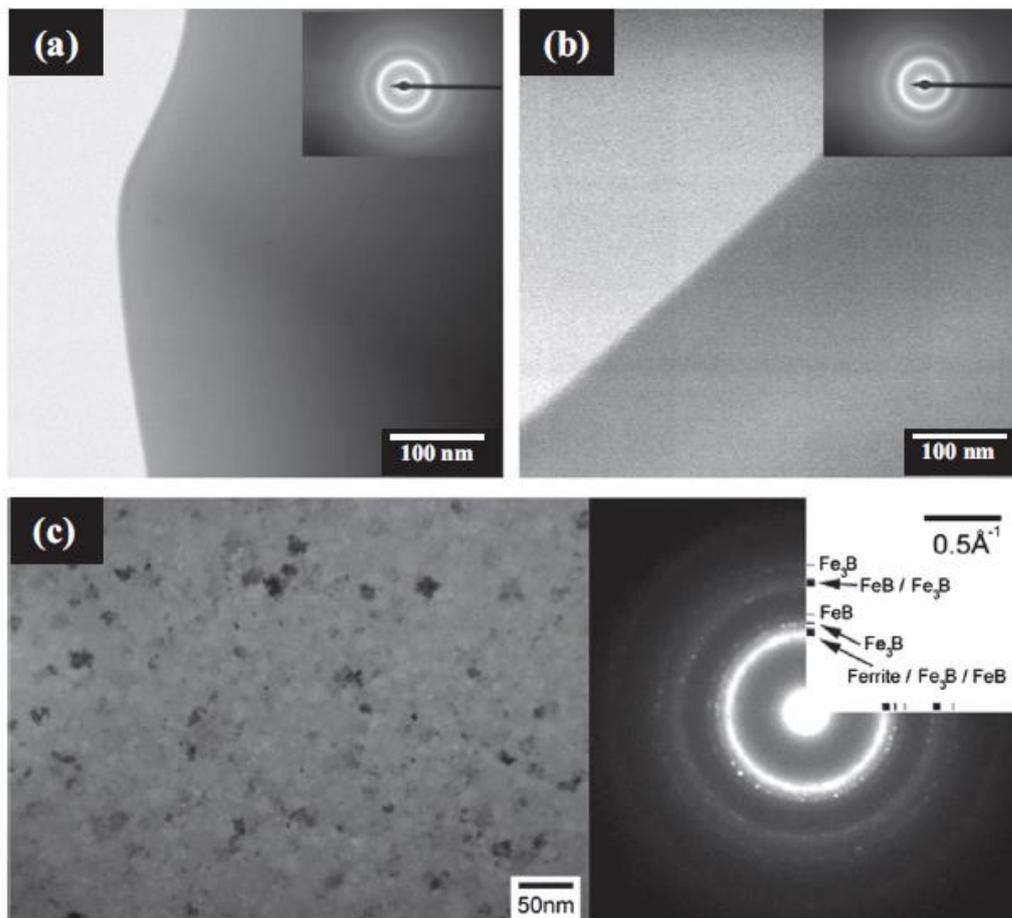


Figura 5.5 Imagens de MET em sinal de campo claro (BF) e a correspondente difração de elétrons para as áreas selecionadas para (a) fitas recozidas à 450°C, (b) fitas recozidas à 550°C e (c) fitas recozidas à 640°C.

5.2 Pós Obtidos por Deposição por Spray e por Moagem de Alta Energia

A Figura 5.6 apresenta as micrografias dos pós obtidos por deposição por spray (Figura 5.6(a)) e por moagem de alta energia (Figura 5.6(b)), destacando a morfologia superficial das partículas de interesse. Para os pós oriundos da deposição por spray (Figura 5.6(a)), verifica-se a presença de partículas essencialmente esféricas e de superfície lisa. Satélites ou partículas heterogêneas, com superfícies rugosas, que são características de fases cristalinas, não foram observadas, pois as partículas entre 20-53 μm são submetidas à elevadas taxas de resfriamento. Os pós oriundos da moagem de alta energia (Figura 5.6(b)) possuem morfologia irregular devidos às severas deformações e fraturas impostas durante o processo.

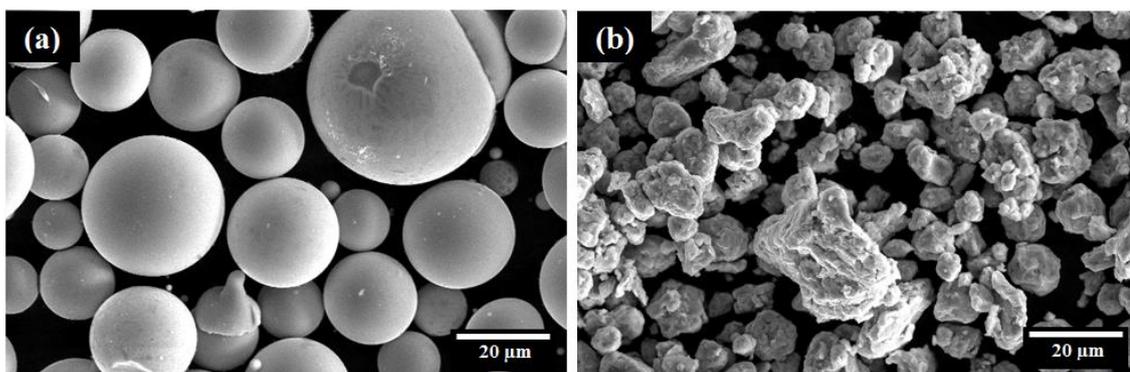


Figura 5.6 Micrografias de MEV em SE mostrando a morfologia superficial para **(a)** pós com tamanho de partículas entre 20-53 μm obtidos por deposição por spray (pós A) e **(b)** pós de tamanho de partículas entre 20-45 μm produzidos por moagem de alta energia (pós M).

A Figura 5.7 mostra as curvas de DRX obtidas para as partículas obtidas por deposição por spray e moagem de alta energia. Os respectivos difratogramas para ambos os pós evidenciam o halo típico de estrutura amorfa. A Figura 5.8 revela que os pós obtidos por moagem de alta energia não apresentam a temperatura de transição vítrea e que os picos de cristalização são deslocados em relação aos pós obtidos por deposição por spray. Tal fato deve-se às severas deformações induzidas que promovem mudanças estruturais.

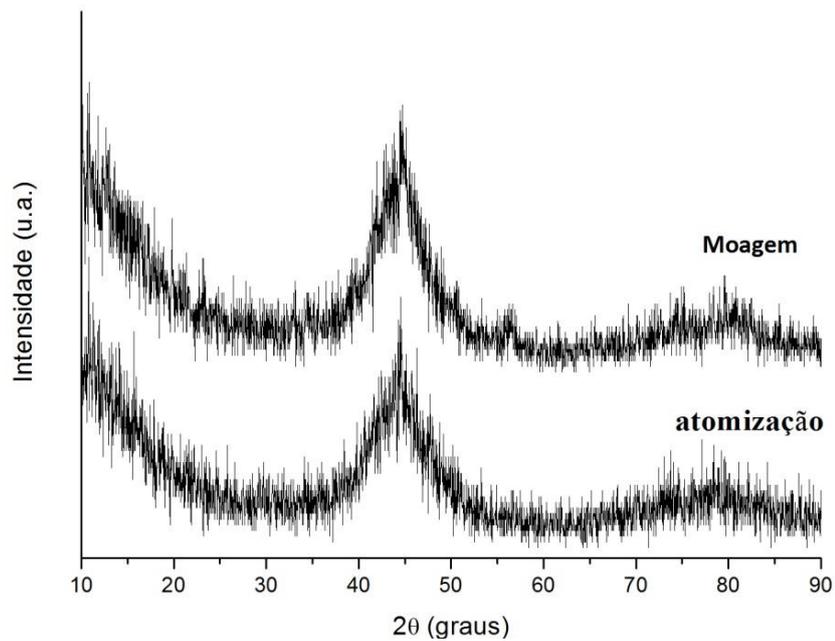


Figura 5.7 DRX de pós entre 20-53 μm obtidos por deposição por spray (pós A) e de pós entre 20-45 μm obtidos por moagem de alta energia (pós M).

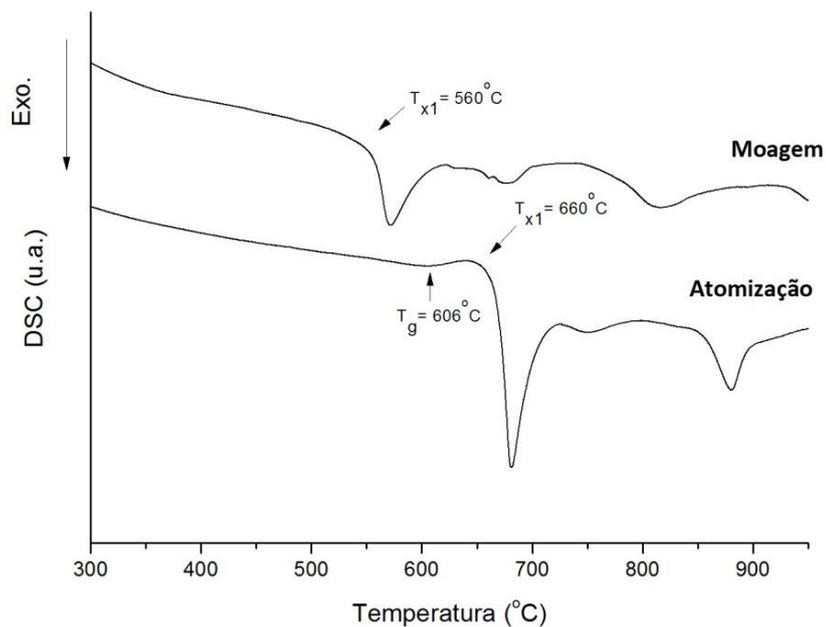


Figura 5.8 DSC de pós entre 20-53 μm obtidos por deposição por spray (pós A) e de pós entre 20-45 μm obtidos por moagem de alta energia (pós M).

Apesar da composição teórica escolhida ser $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at., desvios ocorrem devido à presença de impurezas dos precursores empregados. As composições químicas dos pós obtidos por deposição por spray e por moagem de alta energia foram analisadas por WDS e são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Composição química, por WDS, dos pós obtidos por deposição por spray e dos pós obtidos por moagem de alta energia (provenientes do trabalho de dissertação de Melle [21]).

| Elemento % p. | Fe | Cr | Nb | B | Si | Mn | Outros |
|----------------------------|--------|-----------|------------|-------|-----------|-----------|--------|
| Composição Teórica | 70.25 | 8.74 | 15.58 | 5.25 | - | - | - |
| Composição Inicial | 67.91 | 8.81 | 15.77 | 5.49 | 0.53 | 0.30 | 1.19 |
| Pós-A | 66 ± 3 | 9.5 ± 0.4 | 13.6 ± 0.8 | 5 ± 1 | 1.5 ± 0.2 | 1.2 ± 0.2 | bal. |
| Composição Teórica | 70.25 | 8.74 | 15.58 | 5.25 | - | - | - |
| Composição Inicial* | 70.33 | 8.03 | 14.51 | 5.45 | 0.91 | 0.29 | 0.48 |
| Pós-A^a | 72.37 | 9.00 | 16.39 | - | 0.53 | 0.30 | 1.41 |
| Pós-M* | 76 ± 3 | 8.4 ± 0.4 | 11 ± 2 | 4 ± 2 | 0.6 ± 0.1 | 0.6 ± 0.2 | bal. |

*, ^a Os pós obtidos por moagem de alta energia foram confeccionados durante a dissertação de Melle [21]. Como as matérias-primas iniciais contém impurezas, Melle optou por manter o teor em Fe o mais próximo possível da composição teórica, enquanto na presente dissertação optou-se por manter os teores em Cr, Nb e B próximos aos valores teóricos em detrimento do teor em Fe. Portanto, a diferença composicional entre os pós atomizados e os moídos utilizados para a confecção de revestimentos por HVOF é compreensível.

^a Composição obtida por fluorescência de raios-X dos pós atomizados utilizados na moagem de alta energia para a obtenção dos pós moídos. A detecção do boro por tal técnica não é possível.

Analisando a Tabela 5.1, verifica-se que os processos de produção de pós não promoveu a contaminação pronunciada dos mesmos. Majoritariamente, as impurezas constadas já compunham as matérias-primas empregadas. Como anteriormente mencionado, é de grande importância controlar os teores em B e Cr para assegurar, respectivamente, a elevada TFA e resistência à corrosão. Observa-se que, mesmo com os desvios composicionais, os pós tanto atomizados quanto moídos apresentam teores de B e Cr próximos aos valores inicialmente estipulados.

Teores de oxigênio reduzidos são almejados em pós que serão utilizados como matéria-prima no processo de HVOF para produção de revestimentos amorfos resistentes à corrosão e ao desgaste. Elevados teores de oxigênio podem acarretar na diminuição da TFA por formarem óxidos que atuam como sítios de nucleação heterogênea. Adicionalmente, a presença de óxidos no revestimento final deteriora a resistência à corrosão (formação de pilhas galvânicas) e possivelmente a resistência ao desgaste (diminuição da adesão entre seus microconstituintes). A Figura 5.9 mostra que tanto os pós obtidos por deposição por spray (teor de óxido de $0.07 \pm 0.01\%$) quanto por moagem de alta energia (teor de óxido de $0.41 \pm 0.01\%$) possuem baixo teor de óxido.

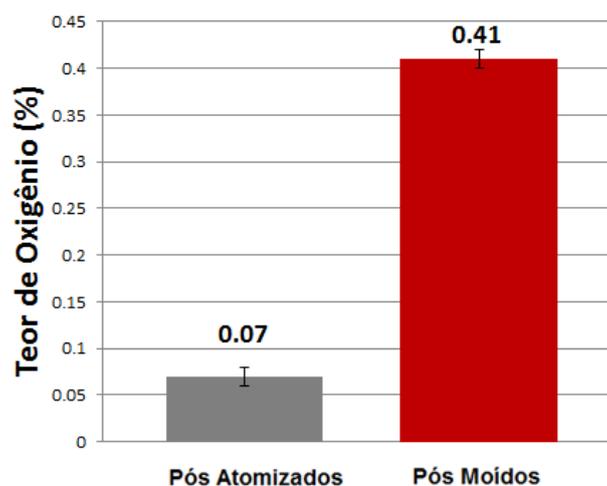


Figura 5.9 Teores de oxigênio de pós obtidos por deposição por spray (pós A) e de pós obtidos por moagem de alta energia (pós M).

Os superiores teores de óxido apresentados por pós moídos provém da oxidação adicional, mesmo que reduzida, induzida pelo calor e pela deformação durante a moagem.

5.3 Produção de Revestimentos por HVOF

A Figura 5.10 e a Figura 5.11 revelam as curvas de DRX e DSC, respectivamente, para as amostras da ligas $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}\%$ at. obtidas por diferentes rotas de fabricação: i) fitas obtidas por *melt-spinning*; ii) pós produzidos por deposição por spray (pós A); iii) pós após moagem de alta energia (pós M); iv) revestimentos obtidos por HVOF a partir de pós obtidos por deposição por spray (HVOF-A) e a partir de pós obtidos por moagem de alta energia (HVOF-M); v) revestimentos produzidos por LVOF a partir de pós atomizados (LVOF-A) e a partir de pós moídos (LVOF-M) e vi) depósitos obtidos por deposição por spray (DS).

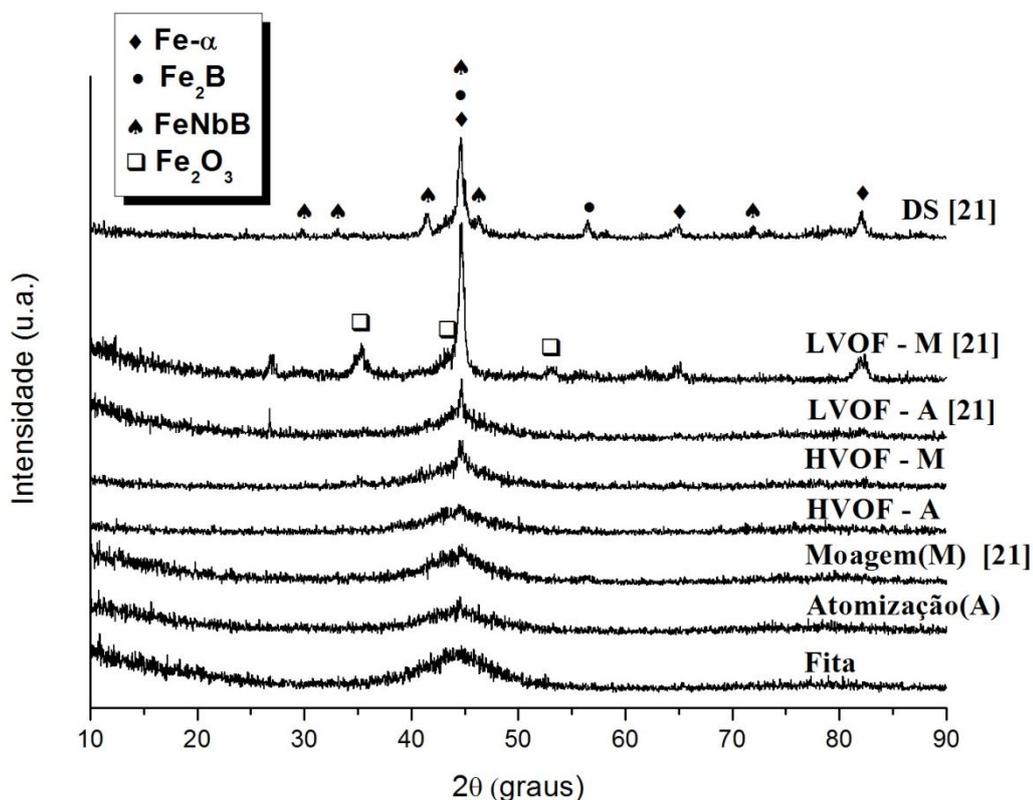


Figura 5.10 DRX para amostras de ligas $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}\%$ at. obtidas por diferentes rotas de processamento.

Na Figura 5.10, observa-se que o halo amorfo é facilmente constatado para as fitas obtidas por *melt-spinning*, pós produzidos por deposição por spray, pós produzidos por moagem de alta energia e para revestimentos obtidos por HVOF-A. Entretanto, picos característicos de fases cristalinas juntamente com um halo tipicamente amorfo são constatados para os revestimentos obtidos por LVOF (LVOF-A e LVOF-M) e HVOF-M. Para os depósitos obtidos por deposição por spray (DS), somente picos bem definidos relacionados com fases cristalinas são observados, sendo estas Fe- α , Fe₂B e FeNbB. A ausência de fases contendo Cr nos difratogramas de raios-X indicam que o mesmo possivelmente se encontra em solução sólida, o que é interessante quando se almeja obtenção de resistência à corrosão.

Em relação à influência dos pós utilizados como matéria-prima na fração de fase amorfa, a mesma tendência é observada tanto para revestimentos fabricados por LVOF quanto por HVOF. Os revestimentos produzidos a partir de pós moídos apresentam picos mais bem definidos em relação aos produzidos utilizando-se pós obtidos por deposição por spray. A morfologia irregular oriunda da moagem propicia maior eficiência nas trocas térmicas em relação à superfície lisa e esférica produzida durante a deposição por spray, devido à superior superfície específica. Adicionalmente, a menor fluidez dos pós moídos acarreta menor taxa de alimentação durante o processo de aspersão térmica. Portanto, aumenta-se a probabilidade de superaquecimento quando se emprega pós moídos, o que diminui a amorfização durante a produção do revestimento tanto por HVOF quanto por LVOF.

A mesma tendência é observada na Figura 5.11, ou seja, constatação do fenômeno de transição vítrea seguido de dois picos de cristalização para as fitas obtidas por *melt-spinning*, pós produzidos por deposição por spray e revestimentos HVOF-A. Os revestimentos obtidos por LVOF-A apresentam um pico de cristalização referente à fração amorfa remanescente enquanto as amostras produzidas por LVOF-M e DS não apresenta nenhum fenômeno relacionado à transição vítrea nem relacionado à cristalização, sinalizando estrutura completamente cristalina. Interessante notar que o comportamento

térmico dos pós obtidos por moagem apresentam alteração da temperatura referente ao fenômeno de cristalização em relação às fitas obtidas por *melt-spinning* e em relação aos pós obtidos por deposição por spray, além do desaparecimento da temperatura de transição vítrea e o surgimento de um novo pico de cristalização. Um comportamento semelhante é observado para os revestimentos obtidos por HVOF-M, pois este é produzido através do emprego de pós moídos. Tais diferenças térmicas podem ser geradas devido às mudanças de fases formadas em consequência das deformações induzidas ou mesmo devido à alteração dos *clusters* durante a moagem de alta energia.

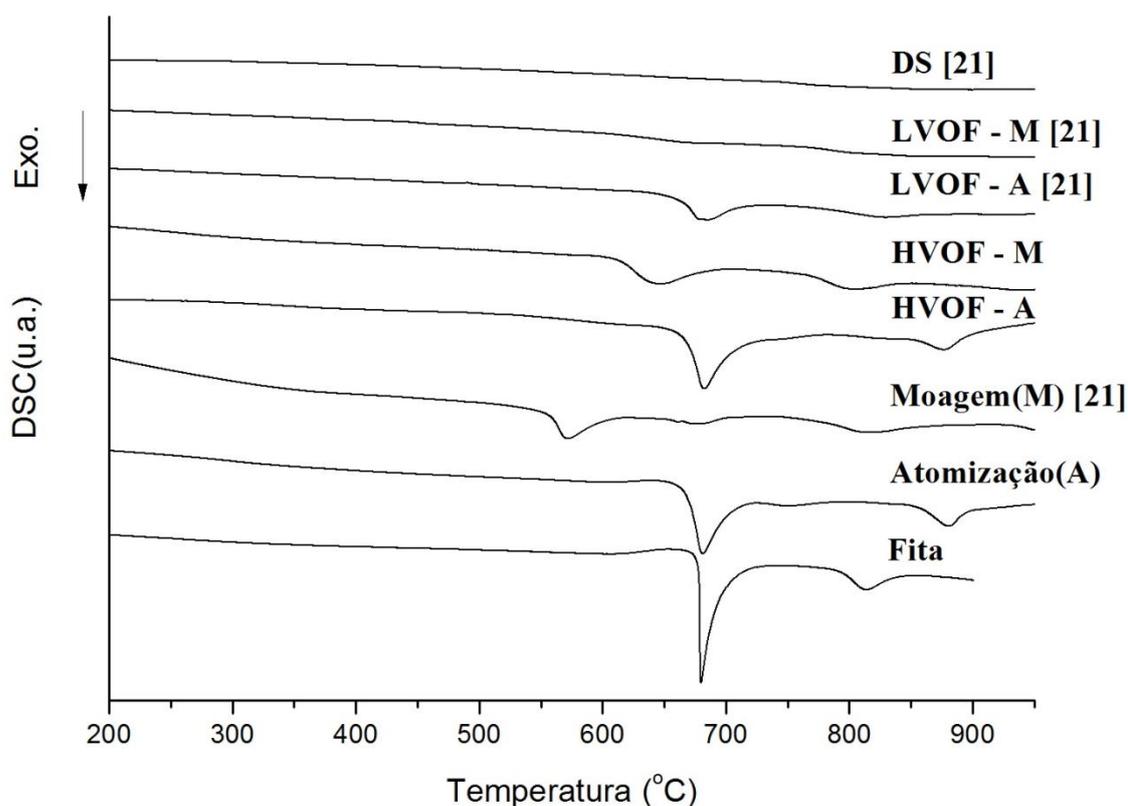


Figura 5.11 DSC para amostras de ligas $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}\%$ at. obtidas por diferentes rotas de processamento.

A diferença observada na fração amorfa entre os dois revestimentos (HVOF-A e HVOF-M), que foram produzidos através dos mesmos parâmetros do processo, pode ser atribuída à morfologia dos pós empregados. Para os pós submetidos à moagem de alta energia, a morfologia esférica, típica de

deposição por spray, foi alterada, acarretando na formação de partículas irregulares cuja área superficial é superior em relação à partículas esféricas. Dessa forma, as trocas de calor durante o aquecimento oriundo da combustão de gases no processo de HVOF foi mais eficiente durante a produção de revestimentos HVOF-M. Consequentemente, os pós moídos atingiram valores de superaquecimentos mais elevados em relação os pós atomizados durante o processo de aspersão térmica.

As taxas de resfriamento para as rotas de processamento anteriormente discutidas se ordenam da seguinte forma: *melting-spinning* > deposição por spray > HVOF > LVOF > deposição por spray. Considerando-se que as fitas obtidas por *melt-spinning* possuem estrutura completamente amorfa, observa-se que os revestimentos obtidos por HVOF apresentam elevada fração amorfa, pois

$$V_f = \frac{\Delta H_{amostra}}{\Delta H_{fitas}} \quad (5.1)$$

onde os valores de entalpia podem ser obtidos a partir da Figura 5.11. Devido às diferentes configurações das amostras obtidas por diferentes rotas de processamento (fitas, pós, revestimentos e depósitos), optou-se por não calcular os valores de V_f . A diferente natureza morfológica entre as amostras pode induzir erros consideráveis que invalidam análises qualitativas precisas. Portanto, é preferível e mais útil nesses casos análises qualitativas e semi-quantitativas a partir da Figura 5.11.

A Figura 5.12(a) mostra o revestimento produzido por HVOF empregando-se pós atomizados. A espessura média é de aproximadamente 280 μm . Partículas não fundidas ou parcialmente fundidas durante o processo são identificadas por sua forma esférica ou *quasi-esférica*. Duas fases podem ser identificadas na Figura 5.12(b): lamelas e partículas ricas em Fe,Cr (região B) e partículas ricas em Nb (região A). Provavelmente tais contrastes estão relacionados à fases $\text{Fe}_2\text{B}/\text{Fe-}\alpha$ e FeNbB , respectivamente.

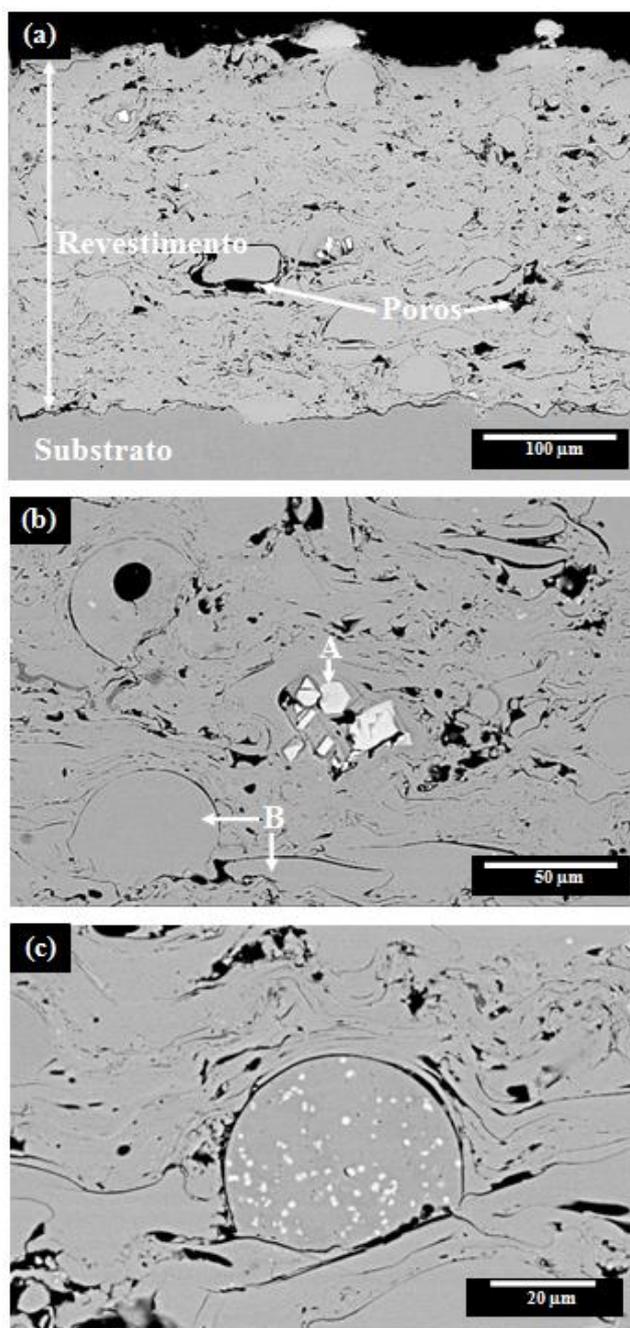


Figura 5.12 Imagens em BSE da seção transversal de revestimentos $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. produzidos por HVOF utilizando pós atomizados (HVOF-A), revelando: **(a)** a espessura e porosidade do revestimento; **(b)** partículas não fundidas, *splats* e fases cristalinas (lamelas e partículas ricas em Fe,Cr, região B, e partículas ricas em Nb, região A) e **(c)** partícula não fundida contendo cristais FeNbB.

A Figura 5.12 também evidencia a existência de porosidade ($5.7 \pm 0.6\%$), que é dividida em diversos tipos, dependendo de sua forma e posição: i) na junção entre lamelas; ii) na matriz e iii) ao redor ou interior de partículas não fundidas ou parcialmente fundidas.

As partículas ricas em Nb, contraste claro nas Figuras 5.12(a, b e c), estão heterogeneamente distribuídas ao longo do revestimento. Apresentam-se de maneira aglomerada como observado na região (A) na Figura 5.12(b) ou em partículas que não foram fundidas completamente no decorrer do processo de deposição, Figura 5.12(c). Durante a produção dos revestimentos, as partículas podem ser aceleradas contra uma região cuja temperatura ainda continua elevada (devido aos passes de deposição anteriores). Consequentemente, a taxa de resfriamento imposta pode ser diminuída de tal forma a permitir a cristalização. Já para partículas não fundidas ou parcialmente fundidas, a temperatura a qual são submetidas devido às trocas térmicas com a chama pode ultrapassar a T_{x1} , ocasionando a cristalização.

Para os revestimentos produzidos por HVOF através de pós oriundos da moagem de alta energia (HVOF-M), as mesmas tendências em relação aos revestimentos HVOF-A são observadas (Figura 5.13). O revestimento HVOF-M obtido possui espessura média de aproximadamente $160 \mu\text{m}$ e porosidade de $5.5 \pm 0.9\%$.

Pós moídos possuem fluidez inferior em relação aos pós obtidos por deposição por spray, devido à sua morfologia irregular. Tal característica acarreta em menor taxa de alimentação, mesmo que a rotação de alimentação empregada seja a mesma durante a produção de revestimentos HVOF-A e HVOF-M. Portanto, a inferior espessura média constatada nos revestimentos HVOF-M em relação aos revestimentos HVOF-A (160 vs. $280 \mu\text{m}$, respectivamente) é compreensível.

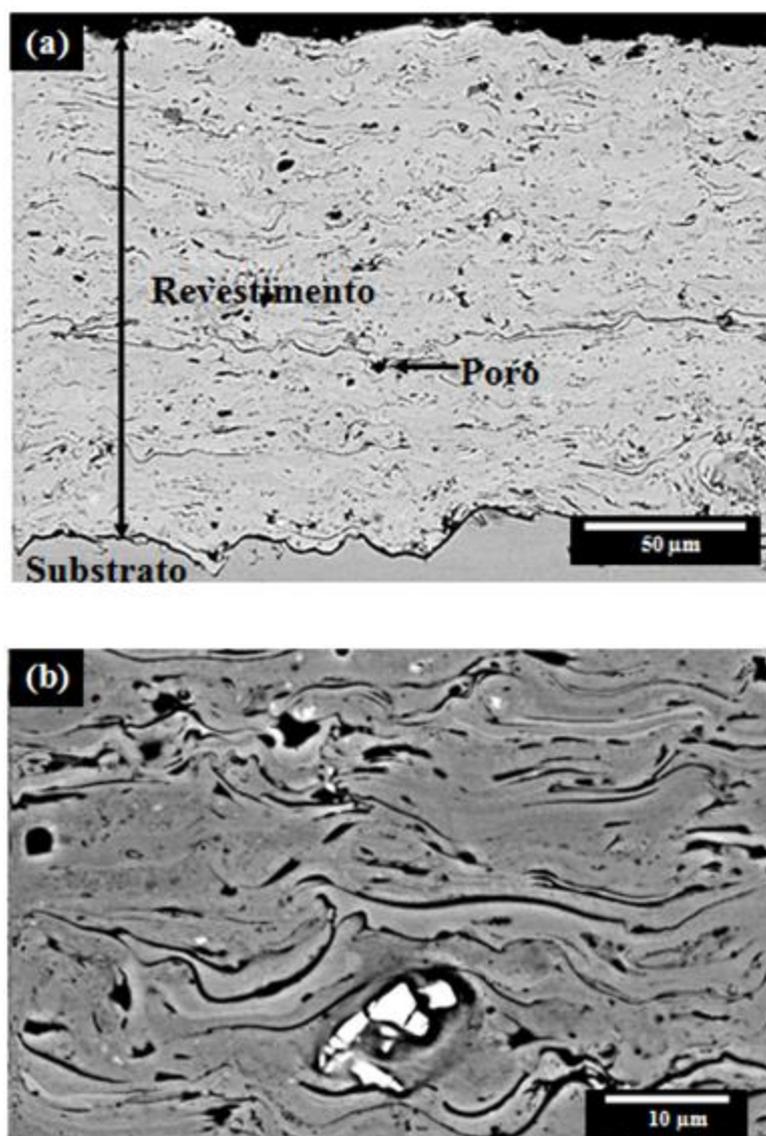


Figura 5.13 Imagens em BSE da seção transversal de revestimentos $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. produzidos por HVOF utilizando pós moídos (HVOF-M), revelando: **(a)** a espessura e porosidade do revestimento; **(b)** *splats* e fases cristalinas FeNbB.

A Figura 5.14 mostra que os revestimentos produzidos por HVOF possuem porosidade inferior em relação aos obtidos por LVOF. A porosidade dos revestimentos fabricados por HVOF pode ser diminuída ainda mais através da modificação dos parâmetros de processo. A densificação do revestimento final e sua microestrutura depende fortemente das partículas de partida assim

como dos parâmetros de processo empregados. O pré-aquecimento dos pós na região super-resfriada anteriormente a deposição juntamente com elevadas energias cinéticas e térmicas podem ser necessárias para melhorar o contato e compactação entre *splats*, partículas não fundidas e partículas parcialmente fundidas. Além do mais, normalmente utiliza-se uma razão não estequiométrica entre combustível (querosene) e comburente (oxigênio), favorecendo excesso de combustível visando: i) diminuição do superaquecimento e ii) atmosfera redutora (presença de querosene). Assim, a elevação da razão querosene/oxigênio pode permitir aumento da velocidade das partículas e maior fração de pós fundidos, o que favorece a elevação de compactação e consequente diminuição de porosidade. Entretanto, elevadas temperaturas durante o processo podem acarretar em superaquecimentos mais pronunciados que provocam diminuição da amorfização e elevação da oxidação.

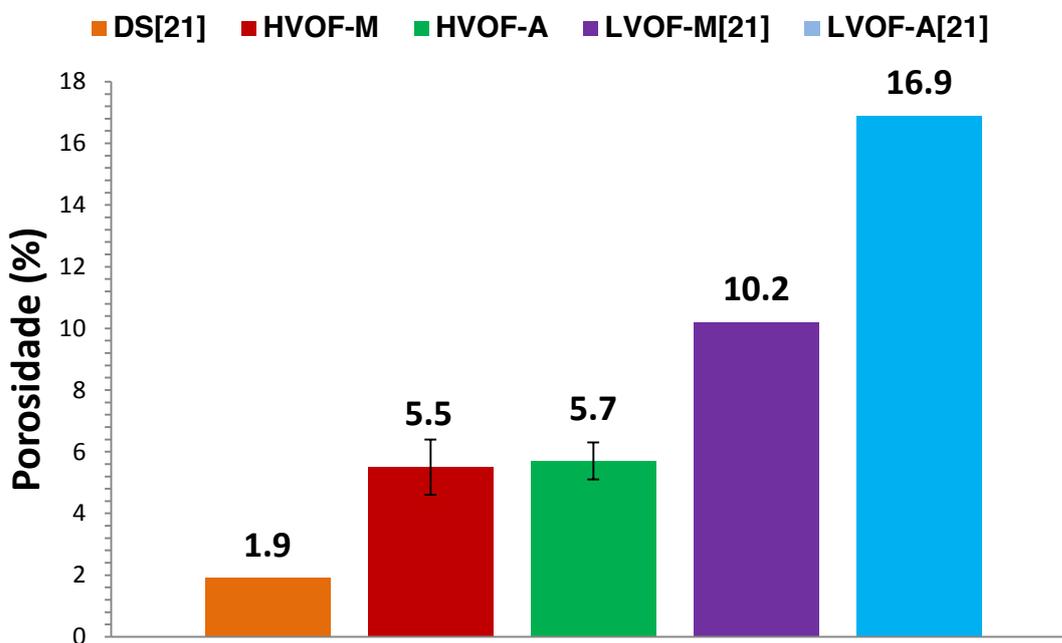


Figura 5.14 Valores de porosidade para os recobrimentos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. produzidos por LVOF-A, LVOF-M, HVOF-A, HVOF-M e deposição por spray (DS).

Imagens de MET (Figura 5.15) foram conduzidas para auxiliar na obtenção de informações adicionais da estrutura dos revestimentos.

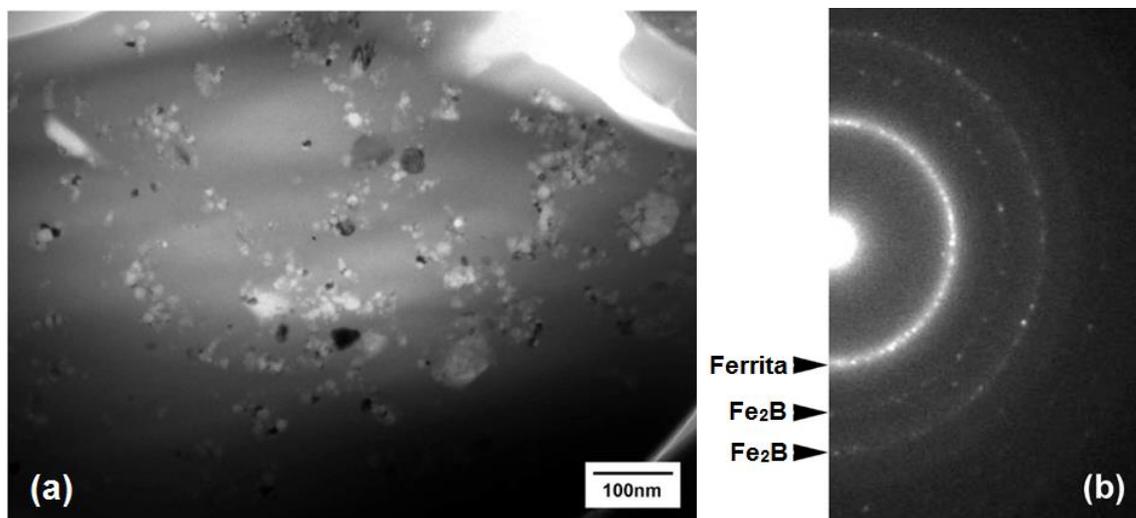


Figura 5.15 (a) Micrografia em *scanning transmission electron microscopy* (STEM) em campo escuro (DF) para o revestimento HVOF-M e (b) *Selected area electron diffraction patterns* (SAEDP).

A Figura 5.15(a) mostra a presença de cristais nanométricos embebidos em uma matriz. A partir da Figura 5.16(b), observa-se que os revestimentos são compostos majoritariamente por uma matriz amorfa juntamente de nanocristais Fe- α e Fe₂B. Importante ressaltar que a fase FeNbB não foi identificada por MET. Entretanto, as análises de DRX (Figura 5.10) e as imagens de MEV Figura 5.13(b) as identificaram. A ausência de cristais FeNbB na Figura 5.15 deve-se ao fato dessas estarem heterogeneamente distribuídas ao longo do revestimento, ressaltando a importância da utilização de diferentes técnicas de caracterização na complementação e corroboração dos resultados.

Os teores de oxigênio para os revestimentos produzidos são indicados na Figura 5.16. Referente aos revestimentos produzidos por HVOF-M, verifica-se que o teor de oxigênio é superior ao apresentado pelo HVOF-A. No caso de revestimentos HVOF-M, o teor de oxigênio oriundo dos pós de partida representa 37% do teor de oxigênio total observado enquanto que para os revestimentos HVOF-A a porcentagem foi de 10%. Tais resultados sugerem

que, em grande parte, o teor de oxigênio total detectado nos revestimentos HVOF-M deve-se aos pós de partida. O teor de oxigênio introduzido durante a aspersão térmica para no revestimentos HVOF-A e HVOF-M foi de, respectivamente, 0.58 e 0.68%. Assim, os pós atomizados e moídos sofreram, aproximadamente, o mesmo grau de oxidação durante a exposição à chama, sendo ligeiramente mais pronunciado para pós moídos devido sua morfologia irregular.

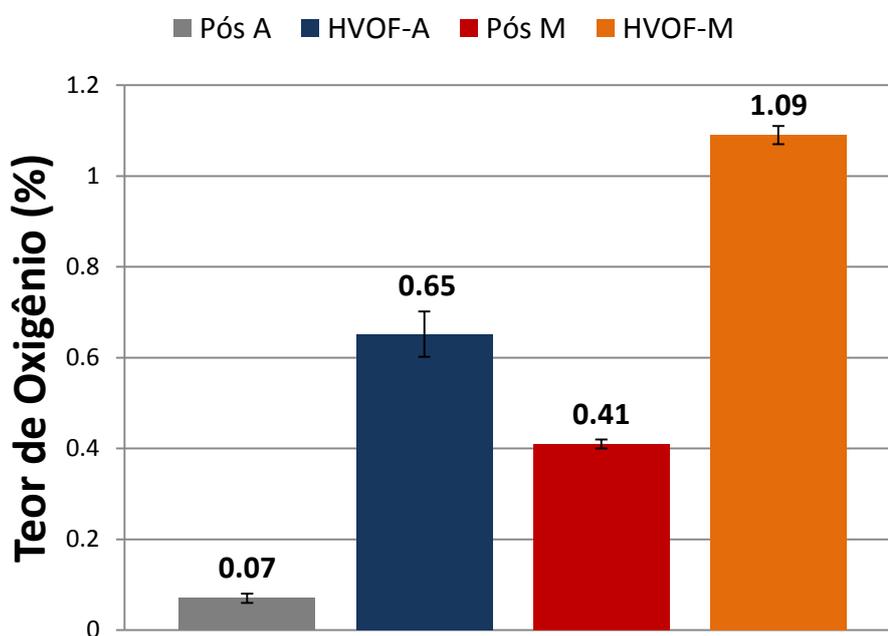


Figura 5.16 Teores de óxido de pós obtidos por deposição por spray (pós A), de revestimentos HVOF-A, de pós obtidos por moagem de alta energia (M) e de revestimentos HVOF-M.

As Figura 5.17(a, b) destacam a interface entre revestimento e substrato. Analisando-as, verifica-se que nesta região, tanto para os revestimentos HVOF-A quanto para os HVOF-M, houve baixa aderência. A presença de óxido ou impureza pode ser a causa do impedimento do ancoramento efetivo entre revestimento e substrato, sendo necessária melhor texturização e limpeza antes da deposição ou até mesmo a necessidade de adição de ligas de ligação.

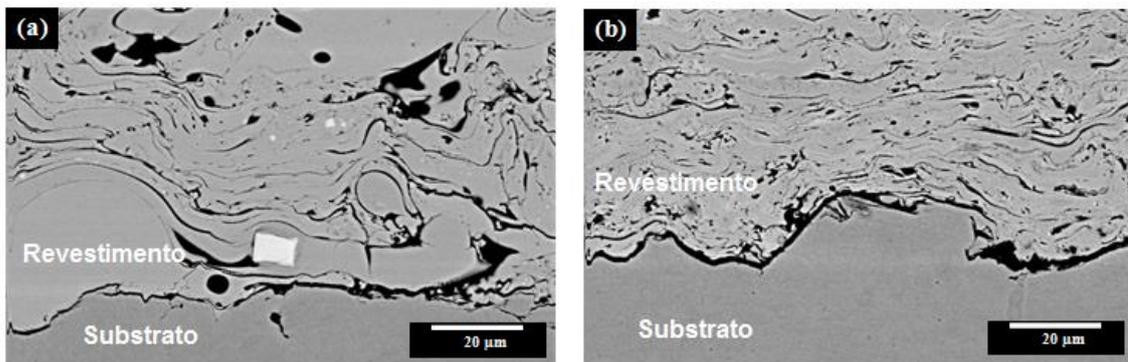


Figura 5.17 Micrografias, através de MEV em BSE, de revestimentos obtidos por HVOF, destacando (a) interface revestimento-substrato para o revestimento HVOF-A e (b) interface revestimento-substrato para o revestimento HVOF-M.

A Figura 5.18 indica a topografia típica dos revestimentos obtidos por HVOF-A e HVOF-M.

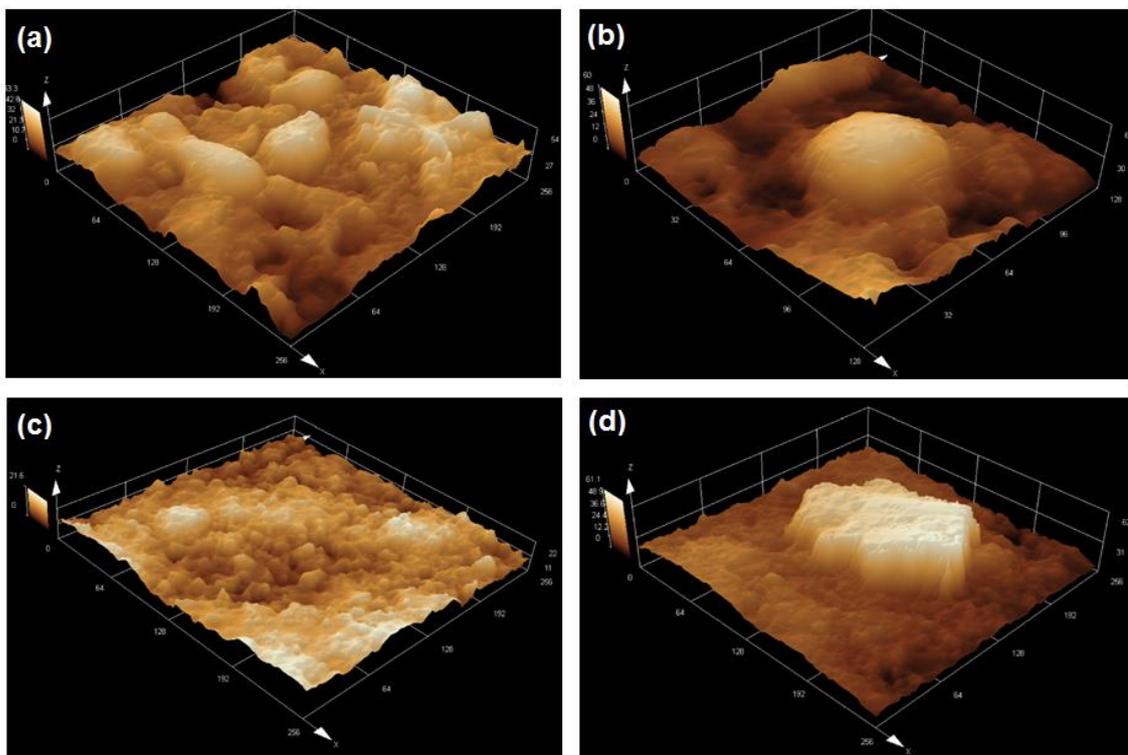


Figura 5.18 Topografias dos revestimentos obtidas por MC em diferentes magnificações para: (a) e (b) HVOF-A e (c) e (d) HVOF-M.

Diversas irregularidades topográficas são observadas ao longo dos revestimentos HVOF-A e HVOF-M, sendo a rugosidade média (R_a) de 8.2 ± 0.2 e 4.4 ± 0.4 μm , respectivamente. Os elevados valores de R_a para ambos os casos são resultado de pós fundidos e principalmente não fundidos que formam o revestimento. Observa-se nas Figura 5.18(b, d) que pós não fundidos contribuem de maneira considerável na rugosidade média, pois as partículas utilizadas, por exemplo, na confecção de revestimentos HVOF-A possuem partículas tão grandes quanto 53 μm (Figura 5.18(b)) que podem não fundir durante o processo, enquanto revestimentos HVOF-M possuem partículas de até 45 μm . Como discutido anteriormente, os pós moídos possuem morfologia irregular que facilita o superaquecimento em relação ao pós atomizados. Portanto, os valores mais elevados de R_a para os revestimentos HVOF-A em relação aos revestimentos HVOF-M deve-se à maior fração de pós não fundidos que contribuem na formação da topografia final do recobrimento e também à faixa granulométrica que abrange pós de até 53 μm .

5.4 Resistência à Corrosão de Revestimentos Obtidos por HVOF

Objetivando-se o entendimento da resistência à corrosão de revestimentos obtidos por HVOF durante o presente trabalho, ensaios de corrosão foram também conduzidos em fitas amorfas e cristalizadas. Para complementar os resultados, análises eletroquímicas de revestimentos (LVOF) e depósitos (DS) obtidos durante a dissolução de Melle [21] também foram efetuadas. Sabendo-se que as amostras, com exceção das fitas, foram obtidas através do emprego do aço inoxidável AISI 430 como liga mestre com adições de Fe-Nb e Fe-B, a resistência à corrosão da mesma também foi analisada. Finalmente, o aço inoxidável 316L foi utilizado como referência para os valores de resistência à corrosão obtidos por ser um aço reconhecido por sua elevada resistência à corrosão em presença de íons cloreto.

A Figura 5.19 revela as curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio rico em íons cloreto ($\text{NaCl } 35\text{g.L}^{-1}$) em $\text{pH}=5.5$ para as fitas amorfas e recozidas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. Os revestimentos e depósitos de

mesma composição obtidos, respectivamente, por LVOF-A e deposição por spray também são apresentados. Por motivos comparativos, a Figura 5.19 mostra também os resultados para os aços inoxidáveis comerciais AISI 430 (liga mestre utilizada na produção de ligas $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at.) e 316L (aço de elevada resistência à corrosão em presença de íons cloreto).

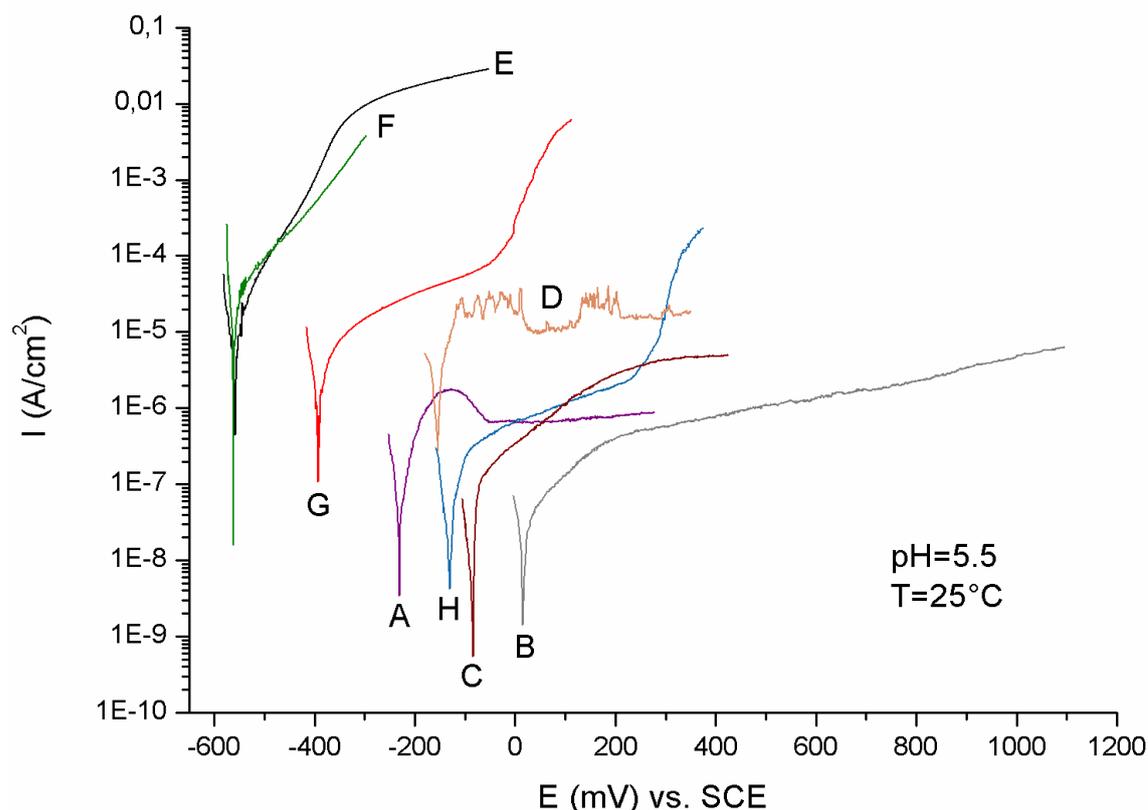


Figura 5.19 Curvas de polarização potenciodinâmica em pH=5.5 e T=25°C para amostras de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. obtidas através das seguintes rotas: *melt-spinning* (A), fitas recozidas a 450°C (B), fitas recozidas a 550°C (C), fitas recozidas a 640°C (D), revestimentos obtidos por LVOF-A (E) e depósitos obtidos por deposição por spray (F). As curvas para os aços inoxidáveis AISI 430 (G) e 316L (H) foram incluídas por razões comparativas.

As curvas de polarização obtidas em meios ácidos e alcalinos apresentam comportamento similar ao apresentado na Figura 5.19 e, portanto, foram resumidas na Tabela 5.2. Inicialmente, o comportamento em corrosão dos revestimentos obtidos por HVOF (estrutura majoritariamente amorfa com

presença de nanocristais) não será mostrado, sendo somente apresentado ao final desta seção após a devida introdução dos comportamentos em corrosão de amostras completamente amorfas (fitas obtidas por *melt-spinning*), parcialmente cristalinas (fitas recozidas à 640°C e revestimentos produzidos por LVOF-A) e amostras completamente cristalinas (depósitos obtidos por deposição por spray).

Tabela 5.2 Resultados eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica para fitas (amorfas e recozidas) e depósitos e revestimentos obtidos, respectivamente, por deposição por spray e LVOF-A. Os valores para os aços inoxidáveis AISI 430 e 316L foram inclusos por razões comparativas.

| Composição (Fe ₆₀ Cr ₈ Nb ₈ B ₂₄ %at.) | pH=10.0 | | pH=5.5 | | pH=3.0 | |
|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| | E _{corr} (mV) vs. SCE | I _{corr} (μA/cm ²) | E _{corr} (mV) vs. SCE | I _{corr} (μA/cm ²) | E _{corr} (mV) vs. SCE | I _{corr} (μA/cm ²) |
| Fitas amorfas | -200 ± 10 | 0.16 ± 0.05 | -230 ± 20 | 0.41 ± 0.01 | -330 ± 30 | 0.16 ± 0.04 |
| Fitas recozidas 450°C | -80 ± 10 | 0.30 ± 0.09 | 10 ± 20 | 0.30 ± 0.02 | -420 ± 16 | 0.79 ± 0.05 |
| Fitas recozidas 550°C | -100 ± 8 | 0.25 ± 0.05 | -90 ± 5 | 0.25 ± 0.05 | -30 ± 10 | 0.36 ± 0.04 |
| Fitas recozidas 640°C | -220 ± 5 | 12 ± 7 | -160 ± 5 | 8 ± 2 | -130 ± 8 | 5.5 ± 0.5 |
| Deposição por Spray | -500 ± 10 | 26 ± 1 | -560 ± 10 | 35 ± 4 | -610 ± 3 | 65 ± 7 |
| LVOF-A | -550 ± 2 | 50 ± 9 | -560 ± 7 | 20 ± 6 | -560 ± 2 | 15 ± 5 |
| AISI 430 | -400 ± 30 | 2.5 ± 0.6 | -390 ± 60 | 9 ± 1 | -640 ± 20 | 70 ± 6 |
| 316L | -240 ± 30 | 0.26 ± 0.01 | -140 ± 7 | 0.40 ± 0.01 | -340 ± 10 | 0.44 ± 0.09 |

Dois comportamentos distintos são observados a partir da Figura 5.19 e Tabela 5.2, independentemente do pH. As fitas completamente amorfas, incluindo as fitas recozidas a 450 e 550°C, apresentam resistência à corrosão (menores valores de intensidade de corrente de corrosão, I_{corr}, e valores mais nobre de potenciais, E_{corr}) em relação ao aço inoxidável AISI 430. Além do mais, as fitas amorfas apresentam resistência à corrosão equivalente à apresentada pelo aço inoxidável 316L, mesmo não possuindo Mo e para teores em Cr significativamente inferiores (8 vs. 18%p., respectivamente).

Os resultados também apontam melhoria na resistência à corrosão de ligas amorfas $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. em relação ao aço inoxidável comercial AISI 430 para todos os eletrólitos analisados. Tal resultado é relevante, pois o aço AISI 430 possui teor em Cr muito superior em relação à liga amorfificável (17.6 vs. 8.0%p., respectivamente). O Cr é o elemento de liga mais importante para garantir a passivação de ligas à base de Fe. Portanto, a forte redução em Cr apresentada para as ligas amorfificáveis $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. em relação ao aço AISI 430 deveria, à princípio, reduzir a resistência à corrosão para todas as amostras dessa composição, mesmo se essas possuem Nb em sua composição (elemento que favorece à resistência à corrosão). Portanto, tal fato evidencia que a superior resistência à corrosão das amostras amorfas é atribuída majoritariamente à sua estrutura e não à sua composição química. De fato, a cristalização, mesmo que parcial, possui efeito deletério à resistência à corrosão como observado na Tabela 5.2: as fitas recozidas à 640°C (parcialmente cristalizadas) apresentam superior densidade de corrente de corrosão comparadas às fitas completamente amorfas para todos os meios estudados, sendo que em meio alcalino (pH=10.0) possui resistência mesmo inferior ao aço AISI 430.

O efeito deletério da cristalização parcial deve-se ao fato de que qualquer fase, segregação ou mesmo heterogeneidade tão simples como diferentes orientações cristalográficas são potenciais fontes de acoplamento galvânico local ou pontos de instabilidade do filme passivo que podem diminuir drasticamente a resistência à corrosão. Adicionalmente, a precipitação de fases ricas em Cr e/ou Nb pode empobrecer a matriz ao redor em tais elementos essenciais ao combate contra a corrosão, tornado-as susceptíveis aos processos corrosivos. Deste modo, a estrutura amorfa garante elevada homogeneidade composicional e estrutura superficial que elimina ou reduz efetivamente a presença de heterogeneidades que disparam os processos corrosivos.

As elevadas resistências à corrosão apresentadas pelas fitas amorfas, entretanto, não foram observadas em revestimentos obtidos por LVOF-A e nem em depósitos obtidos por deposição por spray (Figura 5.19 e Tabela 5.2).

Ambos não apresentam formação de filme passivo, resultando em valores baixos de potencial de corrosão (E_{corr}) e elevados valores de intensidade de corrente de corrosão (I_{corr}) associados ao comportamento ativo durante a polarização anódica, representado pelo aumento acentuado de corrente em função do aumento de potencial sem jamais atingir o patamar passivo.

A Tabela 5.3 e a Figura 5.20 mostram os comportamentos eletroquímicos para os revestimentos obtidos por HVOF-A e HVOF-M. Observa-se que as curvas de polarização potenciodinâmica na região anódica desses (Figura 5.20) revelam valores de potencial de corrosão pouco nobres e intensidades de corrente de corrosão elevadas, próximos aos valores pouco interessantes apresentados por revestimentos e depósitos obtidos, respectivamente, por LVOF-A por deposição por spray (Tabela 5.3). Adicionalmente, os revestimentos HVOF-A e HVOF-M apresentam um patamar de passivação pouco interessante por estarem associados à valores de intensidades de corrente elevadas (ordem de $10^{-5} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

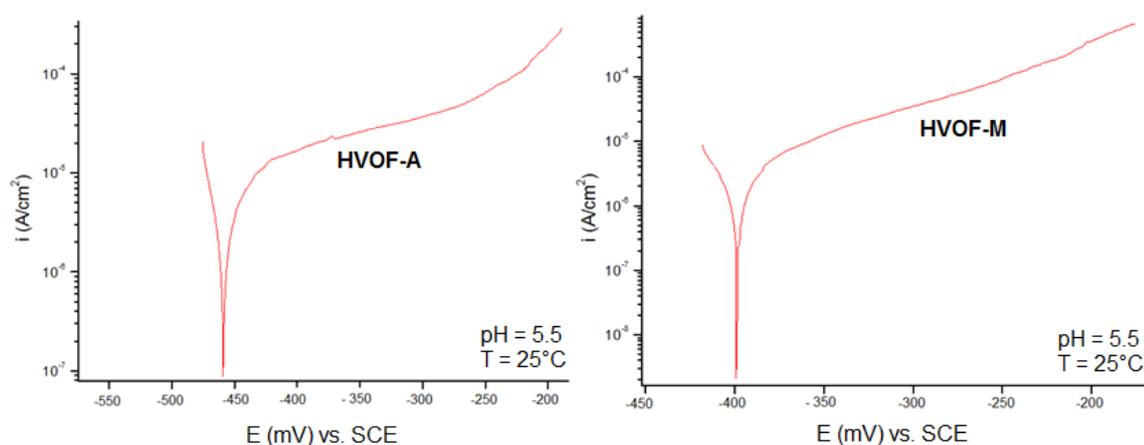


Figura 5.20 Curvas de polarização à pH=5.5 e T=25°C de revestimentos HVOF de composição Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at. obtidos utilizando pós atomizados (HVOF-A) e moídos (HVOF-M)

Tabela 5.3 Resumo dos valores de E_{corr} e I_{corr} para todas as amostras analisadas em pH=5.5, enfatizando os valores apresentador por revestimentos obtidos por HVOF.

| (Fe ₆₀ Cr ₈ Nb ₈ B ₂₄ % at.) | pH=5.5 | |
|--|--------------------------------|---|
| | E_{corr} (mV) vs. SCE | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
| Fitas amorfas | -230 ± 20 | 0.41 ± 0.01 |
| Fitas recozidas a 450°C | 10 ± 20 | 0.30 ± 0.02 |
| Fitas recozidas a 550°C | -90 ± 5 | 0.25 ± 0.05 |
| Fitas recozidas a 640°C | -160 ± 5 | 8 ± 2 |
| Deposição por Spray | -560 ± 10 | 35 ± 4 |
| LVOF-A | -560 ± 7 | 20 ± 6 |
| HVOF-A | -506 ± 67 | 13 ± 3 |
| HVOF-M | -420 ± 73 | 4 ± 2 |
| AISI 430 | -390 ± 60 | 9 ± 1 |
| 316L | -140 ± 7 | 0.40 ± 0.01 |

Os processos de aspeção térmica (LVOF e HVOF) e de deposição por spray (DS) não proporcionaram resistência à corrosão elevada como a apresentada por amostras completamente amorfas. A resistência à corrosão foi inferior ou semelhante à liga mestre utilizada (AISI 430), independentemente da microestrutura ou valores de porosidade (~2% para depósitos obtidos por deposição por spray, ~6% para revestimentos obtidos por HVOF e ~16% para revestimentos produzidos por LVOF-A).

A partir da Figura 5.19, é possível observar os ruídos na curva de polarização anódica para as amostras parcialmente cristalizadas (fitas recozidas a 640°C). A curva para tal amostra é caracterizada por picos transientes de corrente que podem ser associados à pites metaestáveis ou, mais provavelmente, à dissolução preferencial e local de cristais superficiais. Portanto, a baixa resistência à corrosão apresentada por revestimentos obtidos por LVOF e HVOF e para depósitos obtidos por deposição por spray (DS) deve-se à presença de fases cristalinas Fe- α e Fe_xB (x=1, 2 e 3), as quais

possuem grande susceptibilidade corrosiva em comparação à fase amorfa, promovendo, assim, efeitos galvânicos, dissolução seletiva e pites em meios ricos em íons cloreto. A adição de Nb promove incremento na resistência à corrosão devido às propriedades dos filmes de óxido de nióbio. Portanto, assume-se que a participação da fase cristalina FeNbB na deteriorização da resistência à corrosão é desprezível em relação à induzida por fases Fe- α e Fe_xB (x=1, 2 e 3).

Assim, para garantir a resistência à corrosão de revestimentos obtidos por aspersão térmica utilizando ligas no sistema Fe-Cr-Nb-B deve-se: i) assegurar a completa amorfização ou ii) favorecer a cristalização polimórfica ou a cristalização de fases pouco deletérias à corrosão como, por exemplo, fase FeNbB. Como as matérias-primas empregadas são de pureza comercial e a atmosfera não controlada e considerando a cristalização polimórfica rara, a opção mais promissora é o ajuste da composição para favorecer a cristalização de fases pouco deletérias (FeNbB) e de suprimir a formação de cristais Fe- α e Fe_xB (x=1, 2 e 3).

5.5 Resistência ao Desgaste de Revestimentos Obtidos por HVOF

5.5.1 Dureza

A Figura 5.21 mostra os resultados obtidos a partir de ensaios de dureza Vickers para os revestimentos de interesse HVOF-A e HVOF-M. Para fins comparativos, os valores de dureza de revestimentos obtidos por LVOF e de depósitos obtidos por deposição por spray para a mesma composição são indicados, assim como o valor obtido para o substrato API 5L X80.

Para os revestimentos, constata-se que os valores de dureza se ordenam da seguinte forma: LVOF-M < LVOF-A < HVOF-M < HVOF-A. Interessante notar que os valores de dureza aumentam em função do aumento da fração amorfa, sendo que os revestimentos HVOF-A apresentam os maiores valores ($838 \pm 23 \text{ HV}_{0.3}$).

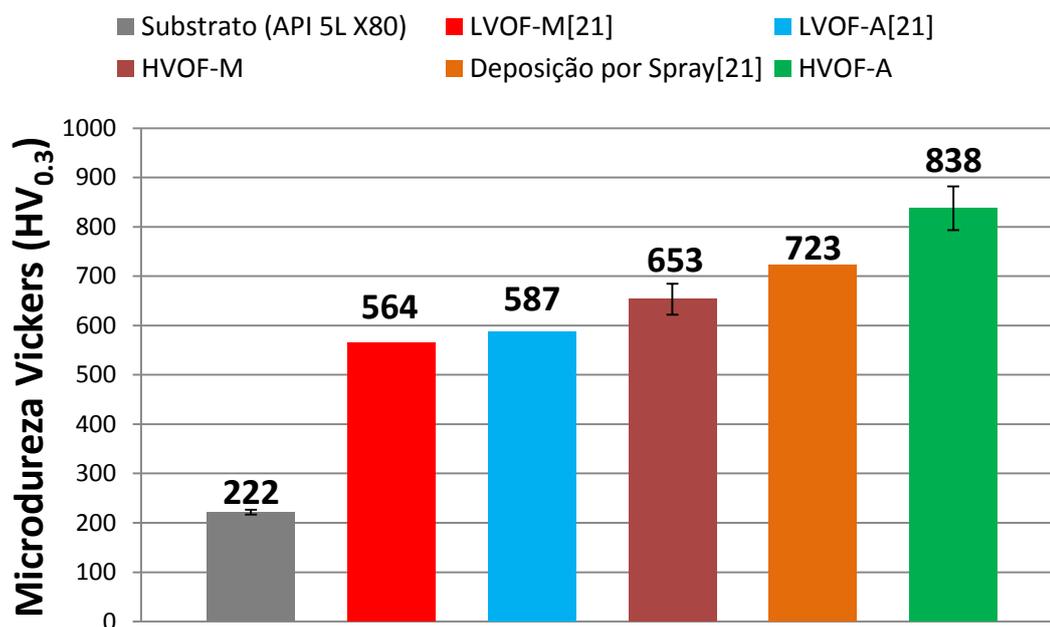


Figura 5.21 Microdureza Vickers (HV_{0.3}) para os recobrimentos da liga Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at. produzidos por LVOF-A, LVOF-M, HVOF-A, HVOF-M e deposição por spray (DS). O valor para o substrato revestido no presente trabalho também é indicado.

A microdureza Vickers do API 5L X80 foi medida e o valor obtido foi 222 ± 5 HV_{0.3}, cujo valor está de acordo com a microestrutura refinada composta por matriz ferrítica e ausência de partículas duras (Figura 5.22).

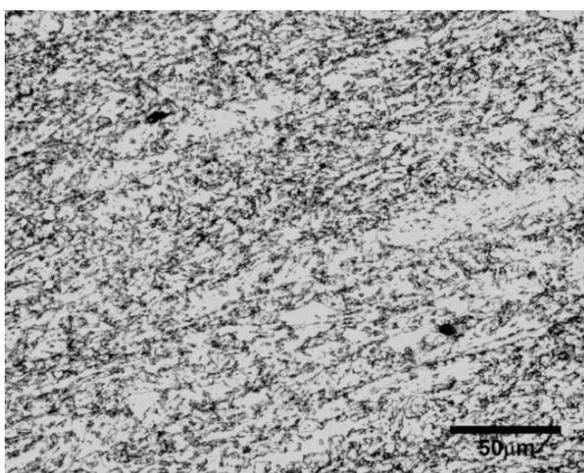


Figura 5.22 Imagem de MO mostrando a microestrutura do aço API 5L X80 (ataque: Nital 2%).

Os depósitos obtidos por deposição por spray apresentam elevada dureza (723 HV_{0.3}), apesar de serem completamente cristalino. Tal fato deve-se à microestrutura refinada contendo boretos extremamente duros, tais como Fe₂B e FeNbB, cuja fração e distribuição asseguram elevada dureza.

5.5.2 Ensaio de Areia Seca Contra Roda de Borracha

A relação inversa entre dureza e perda de volume em ensaios de desgaste é comumente observada quando materiais metálicos cristalinos são comparados. A Figura 5.23 apresenta os resultados de perda volumétrica de revestimentos obtidos por HVOF, LVOF, deposição por spray e do substrato

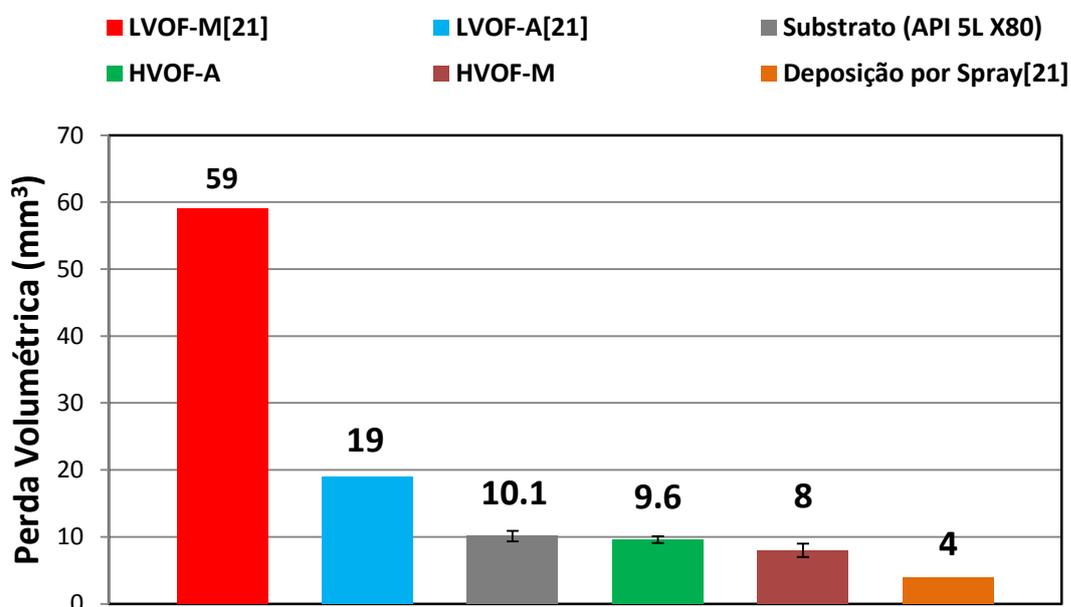


Figura 5.23 Perda volumétrica no ensaio de desgaste de areia seca contra roda de borracha normalizado pela ASTM G65-04, procedimento B, para os recobrimentos da liga Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at. produzidos por LVOF-A, LVOF-M, HVOF-A, HVOF-M e deposição por spray. O valor para o substrato revestido no presente trabalho também está indicado.

Não foi claramente observada uma correlação inversa entre dureza e perda volumétrica na Figura 5.23. Apesar do substrato API 5L X80 não possuir nenhuma fase dura que pudesse proteger a matriz ferrítica, além de possuir

dureza inferior, esse apresenta perda volumétrica semelhante aos revestimentos obtidos por HVOF-A e HVOF-M. Deve-se ressaltar que as amostras de API 5L X80 foram fressadas antes dos ensaios ($R_a = 0.15 \pm 0.03 \mu\text{m}$) enquanto que as amostras de HVOF foram ensaiadas com a superfície característica do processamento de aspersão térmica ($R_{a\text{HVOF-A}} = 8.2 \pm 0.2$ e $R_{a\text{HVOF-M}} = 4.4 \pm 0.4 \mu\text{m}$) devido às suas reduzidas espessuras. As asperezas influenciam na fricção superficial no início dos ensaios até o momento em que são eliminadas. Assim, o fato de revestimentos HVOF-M apresentarem perda volumétrica inferior aos revestimentos HVOF-A e o fato do substrato apresentar perda volumétrica semelhante aos revestimentos HVOF-A, mesmo com as grandes diferenças de valores de dureza, reflete a influência inicial da rugosidade superficial, como ilustrada pela Figura 5.24.

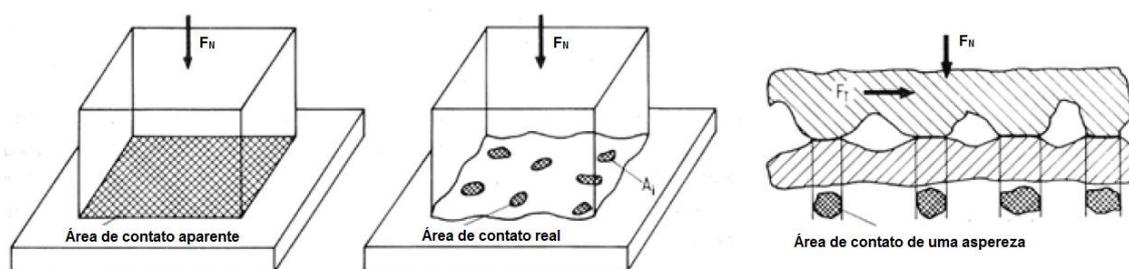


Figura 5.24 Diferença entre área de contato aparente e área de contato real [65].

A reduzida perda volumétrica para os depósitos obtidos por deposição por spray deve-se à proteção efetiva da matriz por boretos Fe_2B e FeNbB que se apresentam dispersos homogeneamente na microestrutura e cujo tamanho e distribuição são suficientemente grandes para proteger à matriz do desgaste imposto pelos abrasivos. Como esperado, o desempenho dos revestimentos obtidos por HVOF é superior ao apresentado por revestimentos obtidos por LVOF, porém inferior ao apresentado por depósitos cristalinos produzidos por deposição por spray.

A Figura 5.25 mostra as micromorfologias das superfícies desgastadas ao final dos ensaios de areia seca contra roda de borracha do substrato (API 5L X80) e dos revestimentos (HVOF-A e HVOF-M).

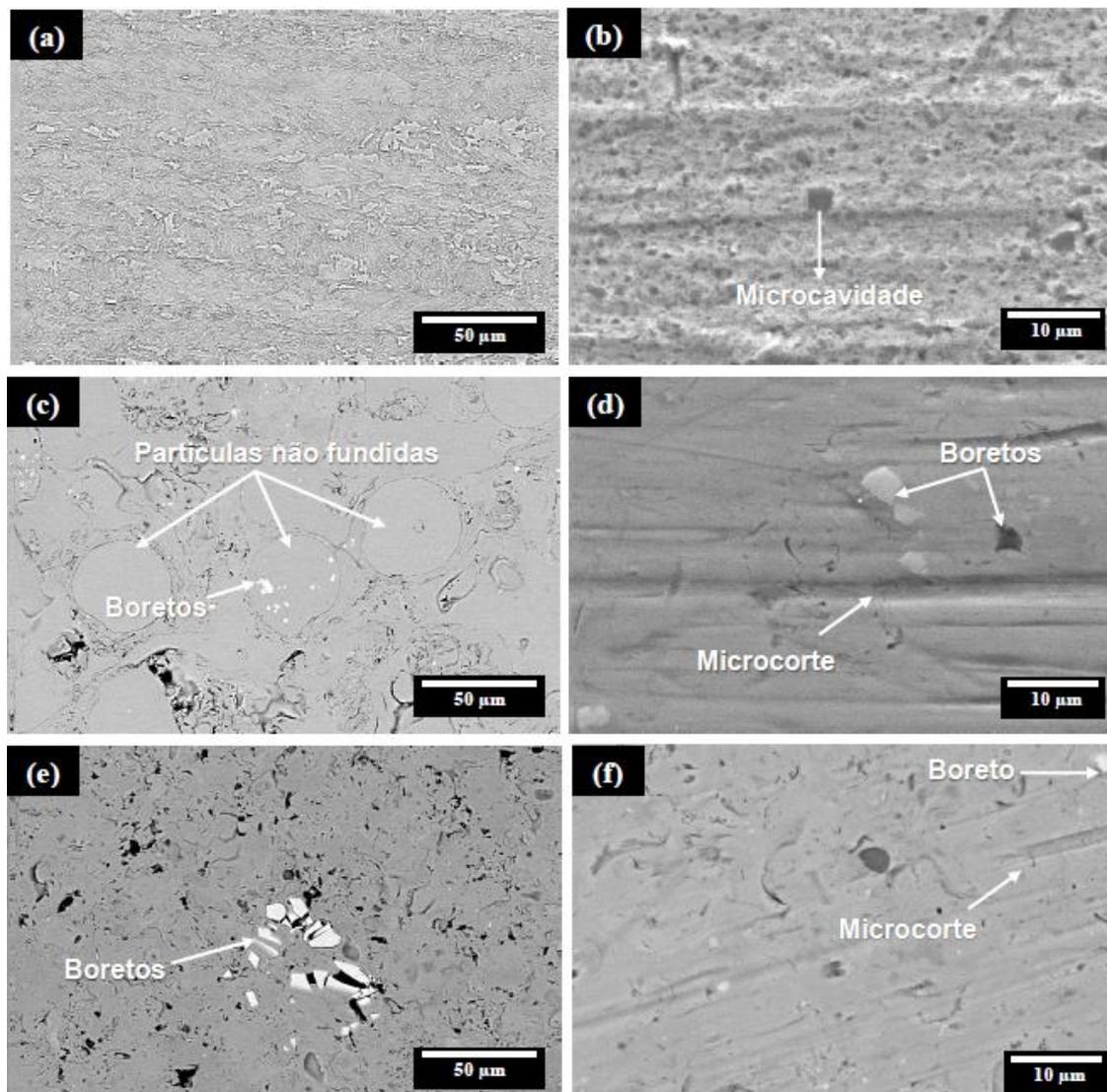


Figura 5.25 Microestruturas obtidas por MEV em BSE da superfície polida das seguintes amostras: **(a)** aço API 5L X80, **(c)** revestimento HVOF-A e **(e)** revestimento HVOF-M. Micromorfologias obtidas por MEV em SE das superfícies desgastadas ao final dos ensaios de areia seca contra roda de borracha para: **(b)** aço API 5L X80, **(d)** revestimento HVOF-A e **(f)** revestimento HVOF-M.

Constata-se que para o aço API 5L X80, Figura 5.25 (b), houve remoção do material por deformação plástica da superfície seguida de fratura dúctil causada pelo deslizamento de partículas de areia. A fratura dúctil fica evidente devido à formação de microcavidades nas superfícies. Ao observar a

micromorfologia para os revestimentos HVOF-A e HVOF-M, Figura 5.25 (c) e (e), respectivamente, verifica-se que as partículas de FeNbB, que poderiam proteger a matriz amorfa, são escassas e de tamanho reduzido. A presença de boretos duros na microestrutura é eficiente na redução da taxa de remoção de material, porém, essas devem possuir fração e tamanho suficientemente grandes para proporcionar resistência considerável durante a abrasão. Na Figura 5.25 (d,f) observa-se claramente a presença de microcortes provocados pelo deslizamento das partículas de areia e que os boretos são facilmente removidos da matriz durante o processo de abrasão.

A menor quantidade e o maior espaçamento entre os precipitados de FeNbB nos revestimentos produzidos por HVOF deixa a matriz mais exposta a ação das partículas abrasivas sendo pouco eficazes em relação à proteção conferida por precipitados FeNbB encontrados em depósitos resistentes à abrasão obtidos por deposição por spray, cuja elevada fração, tamanho e distribuição homogênea favorece a proteção da matriz. A Figura 5.25 evidencia o reduzido tamanho dos boretos observados em revestimentos produzidos por HVOF e sua pouca eficiência em reduzir a taxa de desgaste por ser facilmente retirado da matriz.

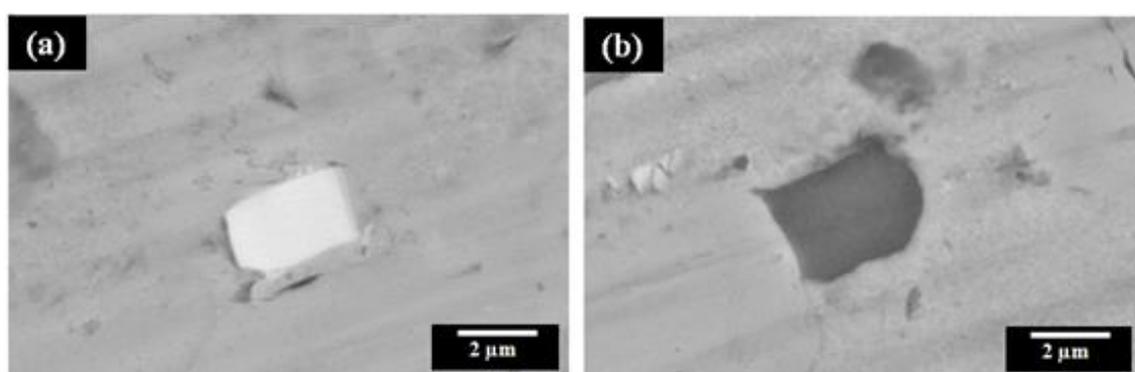


Figura 5.26 Micromorfologias obtidas por MEV em BSE da superfície desgastada ao final do ensaio de areia seca contra roda de borracha para revestimentos HVOF-A: **(a)** destacando o boreto FeNbB e **(b)** buraco deixado por um boreto removido durante o ensaio.

5.5.3 Ensaio de Pino-sobre-Disco

Para eliminar a influência da rugosidade sobre o comportamento em desgaste, tanto o substrato quanto os revestimentos foram ensaiados com condições superficiais iniciais semelhantes. Por possuir maior fração amorfa (superior dureza) em relação ao revestimento HVOF-M, somente amostras HVOF-A foram ensaiadas.

A Tabela 5.4 sumariza as propriedades tribológicas do substrato (API 5L X80) e do revestimento (HVOF-A), empregando-se velocidades de deslizamento entre 4-40 cm.s^{-1} , carga constante de 2 kgf e distância total percorrida de 10^3 m. Constata-se que a taxa de desgaste dos revestimentos HVOF-A é muito inferior em relação à apresentada pelo substrato (~duas ordens de grandeza), demonstrando que a resistência ao desgaste dos revestimentos é muito superior como evidenciado na Figura 5.27.

Tabela 5.4 Valores comparativos entre o substrato (API 5L X80) e revestimento (HVOF-A) obtidos por ensaio de pino-sobre-disco.

| Material | Dureza ($\text{HV}_{0.3}$) | $\Delta D/D(\%)$ pino | Velocidade Deslizamento (cm.s^{-1}) | Volume Desgastado (mm^3) | Taxa de Desgaste ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) |
|------------|---------------------------------|--------------------------|--|---|---|
| API 5L X80 | 222 ± 5 | -0.5 | 4 | 33.3 ± 0.3 | (1.67 ± 0.01) × 10 ⁻³ |
| | | | 10 | 17.0 ± 0.3 | (8.5 ± 0.2) × 10 ⁻⁴ |
| | | | 28 | 10.4 ± 0.1 | (5.20 ± 0.07) × 10 ⁻⁴ |
| | | | 30 | 7.0 ± 0.3 | (3.5 ± 0.2) × 10 ⁻⁴ |
| HVOF-A | 759 ± 5 | -2.4 | 4 | 1.14 ± 0.01 | (6.9 ± 0.7) × 10 ⁻⁶ |
| | | | 10 | Não observado | --- |
| | | | 28 | 0.27 ± 0.07 | (1.4 ± 0.3) × 10 ⁻⁵ |
| | | | 30 | Não observado | --- |

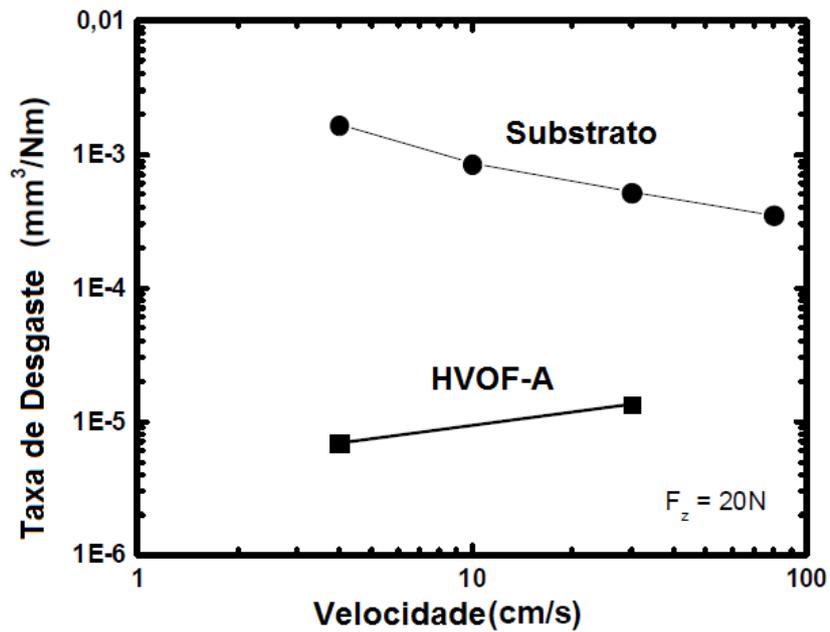


Figura 5.27 Taxa de desgaste em função da velocidade de deslizamento para o substrato (API 5L X80) e para revestimento (HVOF-A).

Outra evidência da maior resistência ao desgaste dos revestimentos HVOF-A em relação ao substrato são as imagens topográficas observadas após os ensaios de pino-sobre-disco (Figura 5.28).

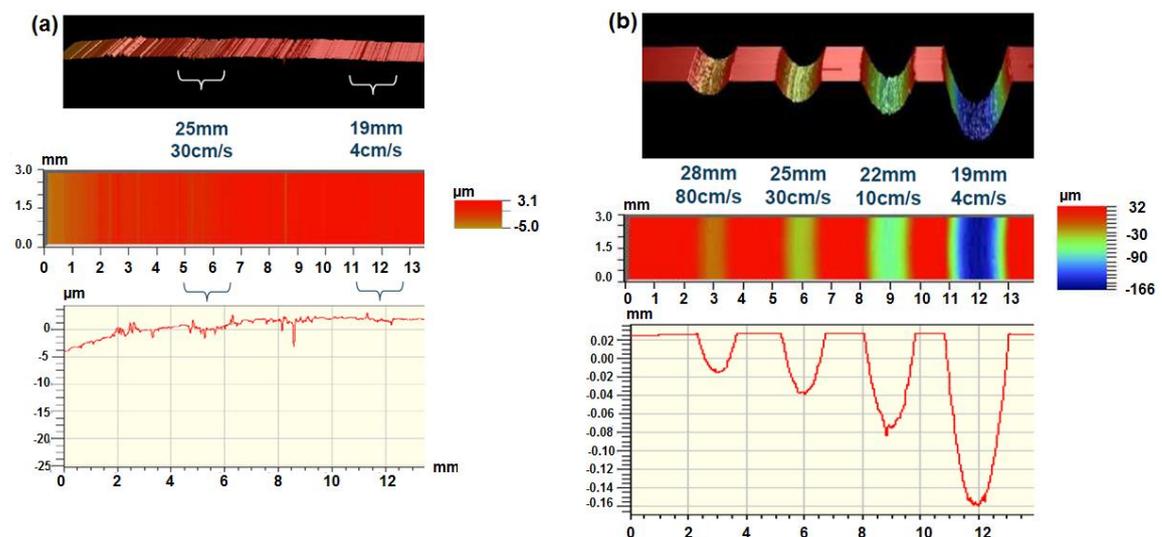


Figura 5.28 Topografia das regiões desgastadas após os ensaios de pino-sobre-disco para: (a) revestimentos HVOF-A e (b) substrato.

Observa-se que as ranhuras induzidas após os ensaios nos substratos são muito mais pronunciadas (Figura 5.28 (b)) em relação às induzidas nos revestimentos HVOF-A (Figura 5.28 (a)). Verifica-se também que o desgaste do pino utilizado nos ensaios dos revestimentos sofreu dano superior em relação àquele observado em ensaios do substrato ($\Delta D/D = -2.4$ e -0.5 , respectivamente), o que indica que o pino foi severamente desgastado pelo revestimento enquanto que o pino desgastou severamente o substrato.

Após os ensaios de pino-sobre-disco, foi possível observar e coletar debris de aproximadamente $2.9 \mu\text{m}$ para o aço API 5L X80. Após os ensaios de revestimento HVOF-A, não foi possível coletar debris em quantidade suficiente para futuras análises devido sua baixa taxa de desgaste. Ao analisar os debris resultantes do desgaste do substrato (API 5L X80), Figura 5.29, observa-se que os mesmos são compostos por Fe- α e magnetita (Fe_2O_3).

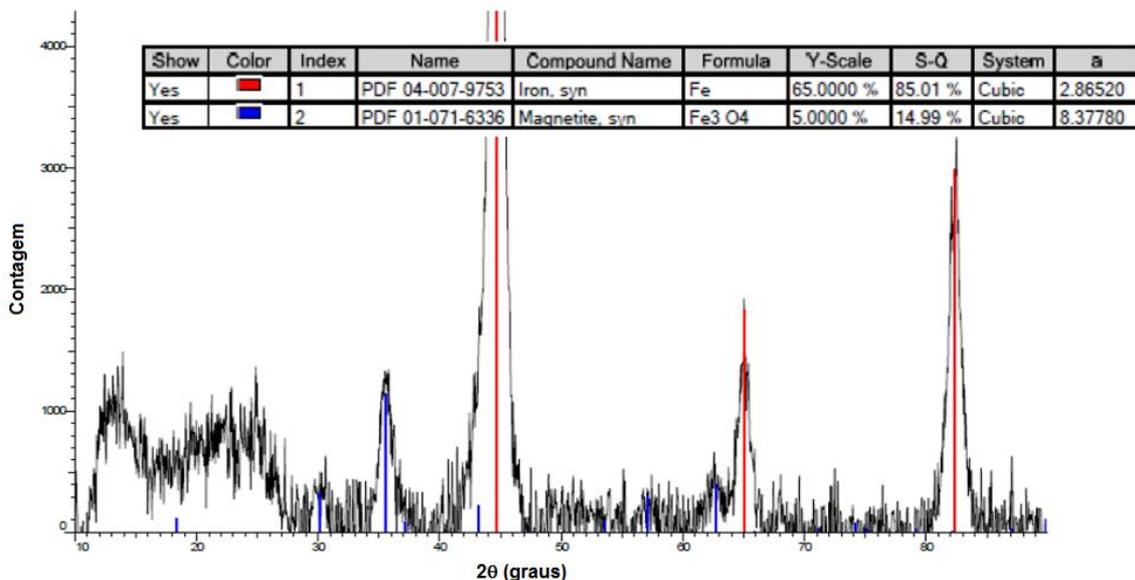


Figura 5.29 Análise de EDS dos debris resultantes ao final de ensaios de pino-sobre-disco sobre o aço API 5L X80.

Assume-se que em velocidades baixas ocorre desgaste adesivo com a formação de debris de Fe- α enquanto que em altas velocidades ocorre desgaste oxidativo com a produção de Fe_2O_3 . Um provável mecanismo de desgaste dos revestimentos é o desgaste oxidativo devido à presença de

elementos de fácil oxidação (Cr e Nb) acompanhado de desgaste por delaminação [19]. Entretanto, análises mais detalhadas são necessárias para o melhor entendimento do mecanismo de desgaste dos revestimentos em questão.

6. RESUMO DA DISCUSSÃO

O valor do intervalo de estabilidade do líquido super-resfriado ($\Delta T_x = 60^\circ\text{C}$) para a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. comprova sua elevada TFA. Estudos de cristalização parcial revelaram que fitas amorfas se cristalizam gerando $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_xB ($x = 1$ e 3). Tais informações são essenciais para a compreensão do impacto dessas na resistência à corrosão e ao desgaste de revestimentos de mesma composição obtidos por HVOF.

A produção de pós amorfos através do emprego de matérias-primas de pureza comercial (AISI 430, Fe-B e Fe-Nb) por deposição por spray foi possível, sendo que a etapa de moagem de alta energia não alterou consideravelmente a fração amorfa. Tanto os pós atomizados (pós A) quanto os pós obtidos por deposição por spray seguido por moagem de alta energia (pós M) mantiveram os teores de Cr (principal responsável pela resistência à corrosão) e B (principal responsável por assegurar elevada TFA) próximos aos valores inicialmente estipulados. Os teores de óxidos para os pós A e pós M foram relativamente baixos, 0.07 e 0.41%, respectivamente.

Os revestimentos obtidos por HVOF tanto utilizando pós atomizados (HVOF-A) quanto moídos (HVOF-M) apresentaram elevada fração de fase amorfa, baixa porosidade ($\sim 6\%$), baixo teor de óxido (0.65 e 1.09%, respectivamente) e elevada dureza ($\text{HV}_{0.3} = 838$ e 653 , respectivamente). Para todos os aspectos anteriormente listados, os revestimentos obtidos na presente dissertação apresentaram melhor qualidade em relação aos obtidos por LVOF para a mesma liga [21], o que era esperado pelo fato do processo de aspersão térmica utilizado ser o HVOF.

A fração cristalina dos revestimentos HVOF analisados é composta por nanocristais $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_2B e por cristais FeNbB micrométricos. Entretanto, a cristalização parcial das fitas inicialmente amorfa formou fases $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_xB ($x = 1$ e 3), como discutido anteriormente. Tais diferenças sugerem sequências de cristalizações diferentes para fitas inicialmente amorfas que são recozidas em relação aos revestimentos obtidos a partir de partículas fundidas e semi-fundidas.

Fitas completamente amorfas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. apresentam elevada resistência à corrosão em meios alcalinos e ácidos (pH= 3.0, 5.5 e 10.0) contendo elevado teor de íons cloreto (35g.L^{-1}). Tal resistência é caracterizada por intensidades de corrente de corrosão muito inferiores em relação à liga mestre utilizada para sua confecção (aço inoxidável AISI 430) e valores semelhantes em relação ao aço inoxidável 316L, o qual apresenta elevados teores em Cr e Mo. Essa elevada resistência à corrosão é fruto da estrutura amorfa que é, idealmente, homogênea e sem presença de defeitos metalúrgicos tais como contornos de grão, segunda fase, segregações e etc que podem atuar como sítios preferenciais para ataques eletroquímicos.

Depósitos completamente cristalinos de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. obtidos por deposição por spray apresentam elevada resistência à abrasão segundo Melle [21]. Tal resistência deve-se à presença de boretos (Fe_2B e FeNbB) em fração e de dimensões suficientemente grandes para proteger a matriz. Entretanto, ensaios eletroquímicos revelaram que tais depósitos são pouco resistentes em meios alcalinos e ácidos contendo íons cloreto devido à presença de fases pouco resistentes à corrosão tais como $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_2B . A baixa resistência à corrosão também foi observada em revestimentos obtidos por LVOF e fitas parcialmente cristalizadas. Novamente, a presença de fases cristalinas do tipo $\text{Fe-}\alpha$ e Fe_xB (1, 2 e 3) foi responsável pela susceptibilidade corrosiva observada. Portanto, como esperado, a presença de uma pequena fração cristalina também resultou deteriorização drástica da resistência à corrosão de revestimentos obtidos por HVOF em relação às fitas completamente amorfas.

A presença de nanocristais pouco influenciou na resistência ao desgaste de revestimentos obtidos por HVOF. A estrutura amorfa foi a responsável por assegurar o elevado desempenho em desgaste observado em revestimentos HVOF-A. Constatou-se que o substrato (API 5L X80) e os revestimentos obtidos por HVOF possuem perda volumétrica em ensaio de areia seca contra roda de borracha semelhantes, sendo tal fato explicado devido à elevada rugosidade média apresentada pelos revestimentos.

Os resultados obtidos através de teste de pino-sobre-disco comprova a elevada resistência ao desgaste dos revestimentos obtidos por HVOF, principalmente quando comparado ao substrato (API 5L X80). Observou-se que a taxa de desgaste dos revestimentos HVOF-A é cerca de duas ordens de grandeza inferior (taxa de desgaste média = $1.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) em relação à apresentada pelo API 5L X80 (taxa de desgaste média = $8.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$).

7. CONCLUSÕES

- Fitas completamente amorfas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at., mesmo apresentando baixo teor em Cr, possuem elevada resistência à corrosão (semelhante ao aço inoxidável 316L) em meios alcalinos e ácidos ricos em íons cloreto. Tal fato pode representar economia de elementos de liga dispendiosos tais como Cr e Mo na produção de ligas altamente resistentes à corrosão, devido à estrutura amorfa.
- O processo de aspensão térmica HVOF viabilizou a obtenção de revestimentos de elevada fração de fase amorfa através do emprego de pós produzidos somente a partir matérias-primas de pureza comercial e de grande disponibilidade no mercado.
- Os revestimentos obtidos por HVOF apresentaram elevada resistência ao desgaste, sendo muito mais resistentes em relação ao aço API 5L X80 e em relação aos revestimentos produzidos por LVOF de mesma composição. Entretanto, as asperezas superficiais dos revestimentos se apresentam como locais preferenciais de desgaste, evidenciando a importância da etapa de acabamento superficial.
- As fases cristalinas Fe- α e Fe_xB (1, 2 e 3) são responsáveis pela enorme deteriorização da resistência à corrosão de depósitos obtidos por deposição por spray e de revestimentos obtidos tanto por LVOF quanto por HVOF, quando comparada com a resistência apresentada por fitas completamente amorfas de mesma composição.
- Visando obter revestimentos amorfos por HVOF resistentes tanto ao desgaste quanto à corrosão, é necessário que a pequena fração cristalina produzida seja resistente à corrosão e, de preferência, que favoreça o aumento da resistência ao desgaste. Analisando o diagrama de fases para o sistema Fe-Cr-Nb-B e baseado-se nos resultados previamente obtidos, objetiva-se evitar a cristalização de fases do tipo

Fe- α e Fe_xB (1, 2 e 3) e favorecer fases do tipo FeNbB. A princípio, essas últimas não representam susceptibilidade corrosiva e possuem interessantes propriedades mecânicas (elevada dureza) e que, portanto, podem ser utilizadas como reforço da matriz, caso possuir fração e dimensões suficientemente grandes.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da TFA, da qualidade dos revestimentos obtidos por HVOF e de sua resistência ao desgaste e à corrosão empregando a seguinte liga:

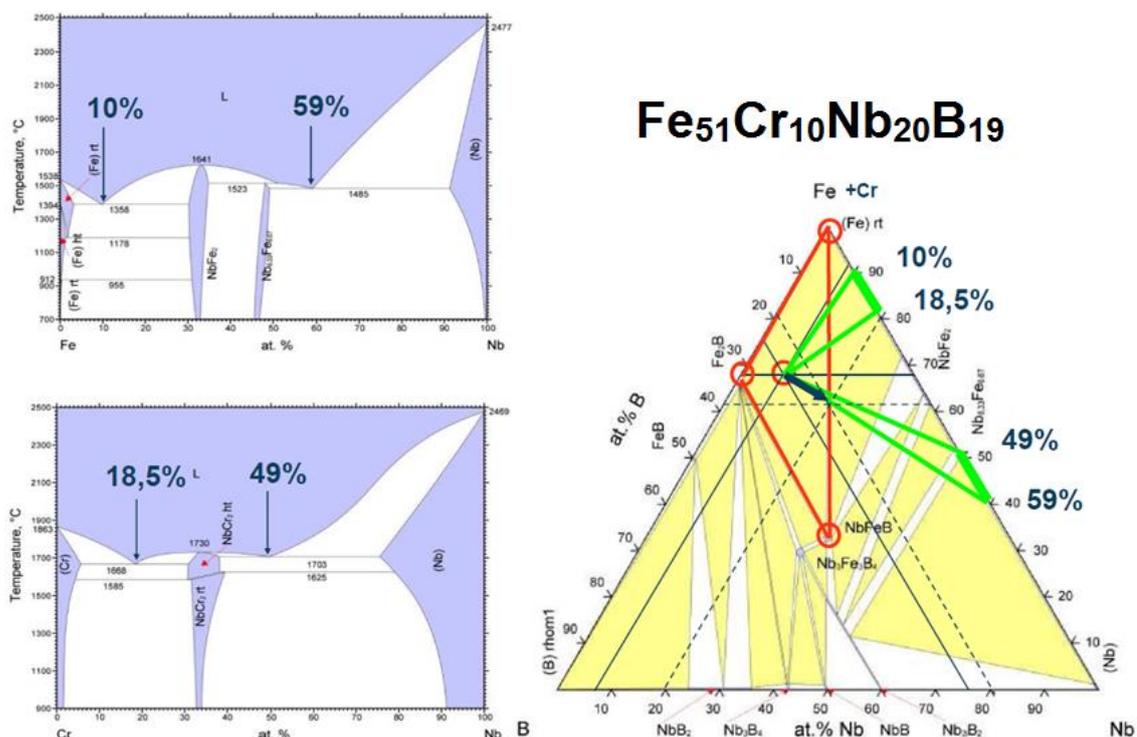


Figura 8.1 Nova composição à ser estudada no sistema Fe-Cr-Nb-B.

A Figura 8.1 revela uma possível composição de elevada TFA que pode evitar ou diminuir a formação de cristais do tipo Fe- α e Fe_xB (1, 2 e 3) e favorecer fases do tipo FeNbB.

- Desenvolver ligas de elevada TFA do tipo Fe-Cr-M-B (M = elemento metálico genérico) cuja cristalização seja polimórfica.

9. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- [1] KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. *Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys*, **Nature**, vol. 187. pp. 869–870, 1960.
- [2] INOUE, A. *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, **Acta Materialia**, vol. 48, pp. 279–306, 2000.
- [3] ASHBY, M.F.; GREER, A.L. *Metallic glasses as structural materials*, **Scripta Materialia**, vol. 54, no. 3, pp. 321–326, 2006.
- [4] SCHUH, C.; HUFNAGEL, T.; RAMAMURTY, U. *Mechanical behavior of amorphous alloys*, **Acta Materialia**, vol. 55. pp. 4067–4109, 2007.
- [5] HABAZAKI, H. *Corrosion of amorphous and nanograined alloys*, **Shreir's Corrosion**, pp. 2192–2204, 2010.
- [6] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. *Iron-based bulk metallic glasses*, **International Materials Reviews**, v. 58, p. 131–166, 2013.
- [7] LI, H.; YI, S. *Fabrication of bulk metallic glasses in the alloy system Fe–C–Si–B–P–Cr–Mo–Al using hot metal and industrial ferro-alloys*, **Materials Science and Engineering: A**, v. 449-451, p. 189–192, 2007.
- [8] TSAI, P. H.; XIAO, A. C.; LI, J.B.; JANG, J. S. C.; CHU, J. P.; JUANG, J.C. *Prominent Fe-based bulk amorphous steel alloy with large supercooled liquid region and superior corrosion resistance*, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 94–98, 2014.
- [9] HU, Y.; PAN, M. X.; LIU, L.; ZHAO, Y. H.; ZHAO, D. Q., WANG, W. H. *Synthesis of Fe-based bulk metallic glasses with low purity materials by multi-metalloids addition*, **Materials Letters**, v. 57, n. 18, p. 2698–2701, 2003.

- [10] SHEN, T. D.; SCHWARZ, R. B. *Bulk ferromagnetic glasses in the Fe–Ni–P–B System*, **Acta Materialia**, v. 49, n. 5, p. 837–847, 2001.
- [11] KOBAYASHI, A.; YANO, S.; KIMURA, H.; INOUE, A. *Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process*, **Materials Science and Engineering:B**, v. 148, n. 1-3, p. 110–113, 2008.
- [12] 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**, v. 139, p. 244–250, 2001.
- [13] FU, B.; HE, D.; ZHAO, L. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Fe-based amorphous coatings, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 2, p. 422–427, 2009.
- [14] 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 and Coating Technology**, vol. 204, no. 5, pp. 563–570, 2009.
- [15] ZHANG, C.; CHAN, K. C.; WU, Y.; LIU, L. *Pitting initiation in Fe-based amorphous coatings*, **Acta Materialia**, v. 60, p. 4152–4159, 2012.
- [16] WANG, Y.; ZHENG, Y. G.; KE, W.; SUN, W. H.; HOU, W. L.; CHANG, X. C.; WANG, J. Q. *Slurry erosion–corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions*, **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3177–3185, 2011.
- [17] 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**, v. 53, n. 7, p. 2351–2356, 2011.
- [18] WANG, Y.; JIANG, S. L.; ZHENG, Y. G.; KE, W.; SUN, W. H.; WANG, J. Q. *Effect of porosity sealing treatments on the corrosion resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings*, **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 6, p. 1307–1318, 2011.
- [19] ZHANG, C.; LIU, L.; CHAN, K. C.; CHEN, Q.; TANG, C. Y. *Wear behavior of HVOF-sprayed Fe-based amorphous coatings*, **Intermetallics**, v. 29, p. 80–85, 2012.
- [20] CHENEY, J.; VECCHIO, K. *Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses*, **Materials Science and Engineering: A**, v. 492, n. 1-2, p. 230–235, 2008.
- [21] MELLE, A.K. *Produção e caracterização de recobrimentos de aço empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B*, **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2012.
- [22] INOUE, A.; GOOK, J. S. *Fe-Based Ferromagnetic Glassy Alloys with Wide Supercooled Liquid Region*, **Materials Transactions**, v. 36, p. 1180–1183, 1995.
- [23] INOUE, A.; KONG, F. L.; MAN, Q. K.; SHEN, B. L.; LI, R. W.; AL-MARZOUKI, F. *Development and applications of Fe- and Co-based bulk glassy alloys and their prospects*, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 20, 2013.
- [24] INOUE, A. *Bulk amorphous alloys: preparation and fundamental characteristics*, **Zurich: Trans Tech Publications**. p. 1–116, 1998.

- [25] MONDAL, K.; MURTY, B. S. *On the parameters to assess the glass forming ability of liquids*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 1366–1371, 2005.
- [26] YUAN, Z. Z.; BAO, S. L.; LU, Y.; ZHANG, D. P.; YAO, L. *A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys*, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, p. 251–260, 2008.
- [27] LU, Z. P.; LIU, C. T. *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses*, **Acta Materialia**, v. 50, p. 3501–3512, 2002.
- [28] LU, Z. P.; LIU, C. T. *Glass formation criterion for various glass-forming systems*, **Physical review letters**, v. 91, p. 115505, 2003.
- [29] CHEN, Q.; SHEN, J.; ZHANG, D.; FAN, H.; SUN, J.; MCCARTNEY, D. *A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses*, **Materials Science and Engineering: A**, v. 433, p. 155–160, 2006.
- [30] FAN, G. J.; CHOO, H.; LIAW, P. K. *A new criterion for the glass-forming ability of liquids*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 102–107, 2007.
- [31] KIM, J-H.; PARK, J. S.; LIM, H. K.; KIM, W. T.; KIM, D. H. *Heating and cooling rate dependence of the parameters representing the glass forming ability in bulk metallic glasses*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 1433–1440, 2005.
- [32] LONG, Z.; WEIN, H.; DING, Y.; ZHANG, P.; XIE, G.; INOUE, A. *A new criterion for predicting the glass-forming ability of bulk metallic glasses*, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, p. 207–219, 2009.

- [33] LONG, Z.; XIE, G.; WEIN, H.; SU, X.; PENG, J.; ZHANG, P.; INOUE, A. *On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys*, **Materials Science and Engineering A**, v. 509, p. 23–30, 2009.
- [34] TURNBULL, D. *Under what conditions can a glass be formed?*, **Contemporary Physics**, vol. 10. pp. 473–488, 1969.
- [35] TAKEUCHI, A.; INOUE, A. *Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys*, **Materials Transactions**, v. 41, p. 1372–1378, 2000.
- [36] TAKEUCHI, A.; INOUE, A. *Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element*, **Materials Transactions**, vol. 46. pp. 2817–2829, 2005.
- [37] TAKEUCHI, A.; INOUE, A. *Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys*, **Intermetallics**, v. 18, p. 1779–1789, 2010.
- [38] INOUE, A. *High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates*, **Materials Transactions**, v. 36, p. 866–875, 1995.
- [39] DU, X. H.; HUANG, J. C.; LIU, C. T.; LU, Z. P. *New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses*, **Journal of Applied Physics**, v. 101, 2007.
- [40] INOUE, A.; TAKEUCHI, A. *Recent development and application products of bulk glassy alloys*, **Acta Materialia**, 2011.
- [41] LU, Z. P.; LIU, C. T. *Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A review*, **Journal of Materials Science**, 2004.

- [42] LIU, C. T.; LU, Z. P. *Effect of minor alloying additions on glass formation in bulk metallic glasses*, **Intermetallics**, vol. 13, pp. 415–418, 2005.
- [43] SHAPAAN, M.; BÁRDOS, A.; VARGA, L.; LENDVAI, J. *Thermal stability and glass forming ability of cast iron–phosphorus amorphous alloys*, **Materials Science and Engineering: A**, v. 366, n. 1, p. 6–9, 2004.
- [44] 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**, v. 48, p. 1383–1395, 2000.
- [45] WANG, W. *Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses*, **Progress in Materials Science**, vol. 52, pp. 540–596, 2007.
- [46] 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*, **Intermetallics**, vol. 18, pp. 1936–1940, 2010.
- [47] LU, Z. P.; LIU, C. T.; THOMPSON, J. R.; PORTER, W. D. *Structural amorphous steels*, **Physical Review Letters**, v. 92, p. 245503–1, 2004.
- [48] PONNAMBALAM, V.; POON, S. J.; SHIFLET, G. J. *Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter*, **Journal of Materials Research**, 2004.
- [49] 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**, v. 463, p. 246–249, 2008.
- [50] MADINEHEI, M.; BRUNA, P.; DUARTE, M. J.; PINEDA, E.; KLEMM, J.; RENNER, F. U. *Glass-formation and corrosion properties of Fe–Cr–Mo–C–B glassy ribbons with low Cr content*, **Journal of Alloys and Compounds**, p. 12–15, 2014.

- [51] WANG, S. L.; LI, H. X.; ZHANG, X. F.; YI, S. *Effects of Cr contents in Fe-based bulk metallic glasses on the glass forming ability and the corrosion resistance*, **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 878–883, 2009.
- [52] PANG, S. J.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; INOUE, A. *Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance*, **Corrosion Science**, v. 44, p. 1847–1856, 2002.
- [53] ASAMI, K.; PANG, S. J.; ZHANG, T.; INOUE, A. *Preparation and Corrosion Resistance of Fe-Cr-Mo-C-B-P Bulk Glassy Alloys*, **Journal of The Electrochemical Society**, 2002.
- [54] TAN, M.-W.; AKIYAMA, E.; HABAZAKI, H.; KAWASHIMA, A.; ASAKI, K.; HASHIMOTO, K. *The effect of molybdenum on the stability of passive films formed on amorphous Fe-Cr-Mo-P-C alloys by potentiostatic polarization in deaerated 1 M HCl*, **Corrosion Science**, vol. 39. pp. 589–603, 1997.
- [55] PARDO A.; MERINO, M. C.; COY, A. E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. *Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄*, **Corrosion Science**, v. 50, p. 780–794, 2008.
- [56] KIMINAMI, C. S.; SOUZA, C. A. C.; BONAVINA, L. F.; DE ANDRADE LIMA, L. R. P.; SURINACH; 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**, vol. 356, pp. 2651–2657, 2010.
- [57] SOUSA, C. A. C.; KIMINAMI, C. S. *Crystallization and corrosion resistance of amorphous FeCuNbSiB*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 219. pp. 155–159, 1997.

- [58] SOUSA, C. A. C.; OLIVEIRA, M.F.; MAY, J. E.; BOTA, W. J., MARIANO, N. A.; KURI, S. E.; KIMINAMI, C. S. *Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline Fe–M–B (M=Zr, Nb) alloys*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 273. pp. 282–288, 2000.
- [59] DUARTE, M. J. et al. *Structure and Corrosion of Iron-based Metallic Glasses during Crystallization*.
- Disponível em: <<http://www.mpie.de/index.php?id=3536>>.
- Acesso em: 12 de agosto de 2014.
- [60] GREER, A. L.; RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. *Wear resistance of amorphous alloys and related materials*, **International Materials Reviews**, v. 47, n. 2, p. 87–112, abr. 2002.
- [61] BASU, A.; SAMANT, A. N.; HARIMKAR, S. P.; MAJUMDAR, J. D., MANNA, I.; DAHOTRE, N. B. *Laser surface coating of Fe-Cr-Mo-Y-B-C bulk metallic glass composition on AISI 4140 steel*, **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2623–2631, 2008.
- [62] HOLM, R.; HOLM, E. *Electric contacts: theory and application*. **Berlin: Springer-Verlag**, 1967.
- [63] ARCHARD, J. F. *Contact and rubbing of flat surfaces*, **Journal of Applied Physics**, v. 24, p. 981–988, 1953.
- [64] YOON, S.; KIM, J.; BAE, G.; KIM, B.; LEE, C. *Formation of coating and tribological behavior of kinetic sprayed Fe-based bulk metallic glass*, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 347–353, 2011.
- [65] GAHR ZUM, K.-H. *Microstructure and Wear of Materials*. North-holland: Elsevier, 1987.

- [66] MORETON, R.; LANCASTER, J. K. *The friction and wear behaviour of various metallic glasses*, **Journal of Materials Science Letters**, v. 4, p. 133–137, 1985.
- [67] HUANG, D.; LI, R.; HUANG, L.; LI, V.; ZHANG, T. *Fretting wear behavior of bulk amorphous steel*, **Intermetallics**, v. 19, p. 1385–1389, 2011.
- [68] ANIS, M.; RAINFORTH, W. M.; DAVIES, H. A. *Wear behaviour of rapidly solidified Fe68Cr18Mo2B12 alloys*, **Wear**, vol. 172. pp. 135–145, 1994.
- [69] ZHANG, P.; YAN, H.; YAO, C.; LI, Z.; YU, Z.; XU, P. *Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and crystalline composite coatings by laser cladding and remelting*, **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 1229–1236, 2011.
- [70] LI, M.; SHI, D.; CHRISTOFIDES, P. D. *Modeling and control of HVOF thermal spray processing of WC-Co coatings*, **Powder Technology** vol. 156, pp. 177–194, 2005.
- [71] LIU, X. Q.; ZHENG, Y. G.; CHANG, X. C.; HOU, W. L.; WANG, J. Q. *Influence of HVOF Thermal Spray Process on the Microstructures and Properties of Fe-Based Amorphous / Nano Metallic Coatings*, **Materials Science Forum**, v. 633-634, p. 685–694, 2009.
- [72] BRANQUINHO, A. M. *Produção de recobrimentos metálicos a partir de ligas de ferro amorfizáveis*. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2011.
- [73] J. Davis, **Handbook of thermal spray technology**, 2004.
- [74] DONGMO, E.; WENZELBURGER, M.; GADOW, R. *Analysis and optimization of the HVOF process by combined experimental and*

numerical approaches, **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 4470–4478, 2008.

[75] *What is thermal spray?*

Disponível em: <<http://www.fst.nl/about-thermal-spray-process/>>.

Acesso em: 12 de maio de 2014

[76] ZHOU, Z.; WANG, L.; HE, D. Y.; WANG, F. C.; LIU, Y. *Microstructure and Electrochemical Behavior of Fe-Based Amorphous Metallic Coatings Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying*, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 20, n. 1-2, p. 344–350, 2010.

[77] WANG, L.; CHAO, Y. *Corrosion behavior of Fe₄₁Co₇Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ bulk metallic glass in NaCl solution*, **Materials Letters**, v. 69, p. 76–78, 2012.

[78] ZHENG, Z. B.; ZHENG, Y. G.; SUN, W. H.; WANG, J. Q. *Erosion–corrosion of HVOF-sprayed Fe-based amorphous metallic coating under impingement by a sand-containing NaCl solution*, **Corrosion Science**, v. 76, p. 337–347, 2013.

[79] 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**, v. 467, n. 1-2, p. 163–167, 2009.

[80] VOYER, J. *Wear-Resistant Amorphous Iron-Based Flame-Sprayed Coatings*, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 19, n. 5, p. 1013–1023, 10 abr. 2010.

- [81] ZOIS, D.; LEKATOU, A.; VARDAVOULIAS, M. *Preparation and characterization of highly amorphous HVOF stainless steel coatings*, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, p. S283–S287, 2010.
- [82] ZHANG, C.; WU, Y.; LIU, L. *Robust hydrophobic Fe-based amorphous coating by thermal spraying*, **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 12, p. 121603, 2012.
- [84] LIU, X. Q.; ZHENG, Y. G.; CHANG, X. C.; HOU, W. L.; WANG, J. Q.; TANG, Z.; BURGUESS, A. *Microstructure and properties of Fe-based amorphous metallic coating produced by high velocity axial plasma spraying*, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1-2, p. 300–307, 2009.
- [85] FARMER, J. C. *et al.* *Corrosion resistance of thermally sprayed high-boron iron-based amorphous-metal coatings: $Fe_{49.7}Cr_{17.7}Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4}$* , **Journal of Materials Research**, pp. 2297–2311, 2007.
- [86] LIU, L.; ZHANG, C. *Fe-based amorphous coatings: Structures and properties*, **Thin Solid Films**, vol. 561, pp. 70–86, 2014.
- [87] LI, M.; CHRISTOFIDES, P. D. *Computational study of particle in-flight behavior in the HVOF thermal spray process*, **Chemical Engineering Science**, vol. 61, no. 19, pp. 6540–6552, 2006.
- [88] 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.
- [89] ZHANG, C.; GUO, R. Q.; YANG, Y.; WU, Y.; LIU, L. *Influence of the size of spraying powders on the microstructure and corrosion resistance of Fe-*

based amorphous coating, **Electrochimica Acta**, vol. 56, no. 18, pp. 6380–6388, 2011.

- [90] GOSTIN, P. F.; GEBERT, A.; SCHULTZ, L. *Comparison of the corrosion of bulk amorphous steel with conventional steel*, **Corrosion Science**, v. 52, p. 273–281, 2010.
- [91] BAKARE, M. S.; VOISEY, K. T.; CHOKETHAWAI, K.; MCCARTNEY, D. *Corrosion behaviour of crystalline and amorphous forms of the glass forming alloy Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀*, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 527. pp. 210–218, 2012.
- [92] 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**, v. 19, n. 6, p. 1287–1293, 2010.