

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

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE
DESGASTE DE REVESTIMENTO DE AÇO INOXIDÁVEL
SUPERMARTENSÍTICO MODIFICADO COM BORO PROCESSADO POR
HVOF**

Lucas da Silva Santos

São Carlos-SP
2019

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

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE
DESGASTE DE REVESTIMENTO DE AÇO INOXIDÁVEL
SUPERMARTENSÍTICO MODIFICADO COM BORO PROCESSADO POR
HVOF

Lucas da Silva Santos

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

Orientador: Dr. Guilherme Zepon

Coorientador: Dr. Walter José Botta Filho

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP
2019

DEDICATÓRIA

À Deus, aos meus pais, Eloísio e Maria, e irmã, Nanaíse, com imenso carinho e admiração.

À minha esposa Vanessa com todo amor.

VITAE

Engenheiro Metalurgista pela UFMG (2011)

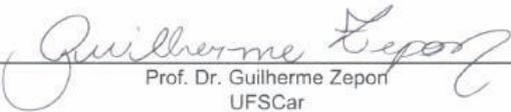


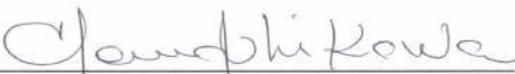
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Lucas da Silva Santos, realizada em 28/05/2019:


Prof. Dr. Guilherme Zepori
UFSCar


Prof. Dr. Tomaz Toşhimi Ishikawa
UFSCar


Prof. Dr. Juliano Soyama
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me ensinar tanto durante esse tempo de mestrado e por me guiar em todos estes momentos.

Agradeço aos meus pais pelas orações, por se sacrificarem por mim durante toda a minha vida e por me formarem o meu caráter.

Agradeço à minha esposa Vanessa por estar sempre junto a mim em todos os momentos, por sempre estar disposta a enfrentar os momentos ruins comigo, por sempre estar com o sorriso no rosto e por sempre acreditar no meu trabalho e estudo.

Agradeço à minha irmã Nanaíse por sempre me apoiar nos momentos de dificuldades e pelos momentos de risadas e de comilanças.

Ao professor Botta pela paciência comigo, por sempre tentar me entender por mais difícil que isso seja, pela preocupação com a minha vida fora do mestrado, sempre me perguntando como estão as coisas comigo. Agradeço também pelos conselhos, pela franqueza e pela orientação.

Ao professor Zepon agradeço também pela paciência, por sempre tentar arrumar uma maneira de me tranquilizar e pela orientação durante todo esse processo.

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

Agradeço ao Guilherme Koga pela ajuda nos experimentos, pelas risadas e pelas caronas.

E um agradecimento especial aos meus amigos Felipe Lucena e Carol Lucena, parceiros de conversa, igreja, viagem, etc. Agradeço a Carol por sempre tratar a minha esposa tão bem e agradeço ao Felipe pelas inúmeras conversas.

Agradeço a OPT Brasil pela disponibilidade e produção dos revestimentos.

À CAPES, pois o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

Aços inoxidáveis são reconhecidos como bons materiais para serem utilizados em ambientes corrosivos, porém, sua resistência ao desgaste não apresenta bons resultados. Por isso, trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando aumentar a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis por meio da adição de boro. Melhorias significativas na resistência ao desgaste foram obtidas pela adição de boro nos aços inoxidáveis supermartensíticos processados por conformação por spray devido a formação de boretos duros do tipo M_2B na microestrutura. Este trabalho tem por objetivo a produção de revestimentos por HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*) do aço supermatensítico modificado com 0,7%p. de boro (SM-14Cr-0,7B), sua caracterização microestrutural e avaliação das propriedades de desgaste. Os revestimentos foram produzidos manualmente utilizando pós em duas faixas granulométricas distintas, 0-20 μm e 20-53 μm . Os pós e os revestimentos foram caracterizados por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX). As duas faixas granulométricas de pós apresentaram microestruturas composta por martensita, austenita retida e boretos do tipo M_2B . O revestimento obtido com pós de granulometria 20-53 μm apresentou em sua microestrutura uma pequena quantidade de óxidos e boretos do tipo M_2B em duas formas: boretos mais grosseiros na forma de uma rede tridimensional interconectada; e na forma de precipitados esféricos da ordem de 100 nm ou menor distribuídos dentro da matriz martensítica. Já o revestimento obtido pelos pós de granulometria 0-20 μm apresentou uma baixa espessura média e uma elevada quantidade de óxidos. A taxa de desgaste obtida por meio do ensaio pino-sobre-disco para o revestimento SM-14Cr-0,7B processado por HVOF utilizando os pós de granulometria 20-53 μm foi aproximadamente uma ordem de grandeza menor que a obtida para o aço AISI 1010 e o aço supermartensítico sem modificação.

Palavras-chave: Caracterização Microestrutural; HVOF; Aço Supermartensítico

ABSTRACT

MICRO-STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL COATING MODIFIED WITH BORO PROCESSED BY HVOF

Stainless steels are recognized as good materials to be used in corrosive environments, but their wear resistance does not exhibit good results. Therefore, researches have been developed to increase the wear resistance of stainless steels by the addition of boron. Significant improvements in wear resistance were obtained by the addition of boron in the supermartensitic stainless steels processed by spray forming due to the formation of hard M_2B borides in the microstructure. This work has the objective the production of HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) coatings of the modified supermatensitic steel with 0.7% wt. of boron (SM-14Cr-0.7B), its microstructural characterization and evaluation of the wear properties. The coatings were produced manually using powders in two distinct particle sizes, 0-20 μm and 20-53 μm . The powders and coatings were characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD). The two particle sizes presented microstructures composed of martensite, retained austenite and M_2B type borides. The coating obtained with powders of 20-53 μm granulometry presented in its microstructure a small amount of oxides and borides of type M_2B in two forms: coarser borides in the form of a three-dimensional network interconnected; and in the form of spherical precipitates of the order of 100 nm or less distributed within the martensitic matrix. The coating obtained by the powders of 0-20 μm granulometry presented a low average thickness and a high amount of oxides. The wear rate obtained by the pin-on-disc test for the SM-14Cr-0.7B coating processed by HVOF using the powders of particle size 20-53 μm was approximately one order of magnitude lower than that obtained for AISI 1010 steel and unmodified supermartensitic steel.

Keywords: Microstructural Characterization; HVOF; Supermartensitic Steel

PUBLICAÇÕES

- L.S. Santos, G.Y. Koga, G. Zepon, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta. Wear resistance of boron-modified supermartensitic stainless steel coatings produced by high-velocity oxygen fuel process. Journal of Thermal Spray Technology. Submetido em Julho de 2019.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
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	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Aços Supermartensíticos.....	5
3.2 Aços Inoxidáveis modificados com boro resistentes ao desgaste.....	8
3.3 Processo de Aspersão Térmica HVOF (High Velocity Oxy-Fuel).....	26
3.4 Evolução microestrutural do aço inoxidável supermartensítico modificado com boro e conformado por spray	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Termodinâmica computacional.....	37
4.2 Matéria-prima.....	37
4.3 Produção dos revestimentos.....	38
4.4. Caracterização dos pós e revestimentos	39
4.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)	39
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	40
4.5 Ensaios de dureza	41
4.6 Ensaios de desgaste pino sobre disco.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Termodinâmica Computacional (CALPHAD)	45
5.2 Caracterização dos pós atomizados	47

5.3 Caracterização estrutural do revestimento produzido com pós na faixa de 20-53 μm	49
5.4 Caracterização estrutural do revestimento produzido com pós de granulometria inferior a 20 μm	61
5.5 Propriedades do Revestimento	64
5.5.1 Dureza	64
5.5.2 Ensaio de Pino-Sobre-Disco.....	65
6 CONCLUSÕES	71
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	73
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3. 1: Composição típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos [6] ...	7
Tabela 3. 2: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos [8]	7
Tabela 3. 3: Microanálises químicas por EDS das matrizes martensíticas e boretos do tipo M ₂ B dos aços inoxidáveis supermartensíticos modificados por boro conformados por spray. [37]	18
Tabela 3. 4: Composição química medida por EDS no revestimento SM-1B, nos pontos indicados na Fig. 3.15 (b). [2]	20
Tabela 3. 5: Composição química medida por EDS no revestimento SM-1B, nos pontos indicados na Fig. 3.17 (b). [2]	22
Tabela 3. 6: Principais diferenças na solidificação apontadas por simulações termodinâmicas do caminho de solidificação dos aços superduplex modificados por 0,8% p. e 2,5% p. de boro. [49].....	25
Tabela 4. 1: Peso por faixa de distribuição granulométrica	37
Tabela 4. 2: Composição química do pó utilizado para fazer o revestimento..	38
Tabela 5.1: Composição química obtida por computação termodinâmica utilizando o software Thermo-Calc das fases em equilíbrio à temperatura de 1250°C	46
Tabela 5. 2: Microanálises químicas por EDS dos pós utilizados como matéria prima, do revestimento (geral) e das regiões indicadas como parícula 1, 2 e 3. Composição em %p.	54

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3. 1: Seção do diagrama ternário Fe-Cr-C em 0,2%C [5].	6
Figura 3. 2: Efeito da temperatura na taxa de corrosão, corrosão localizada e CST do aço supermartensítico em comparação com o convencional inoxidável martensítico AISI 420. Condições experimentais – 0,001 MPa de H ₂ S, 3 MPa de CO ₂ , 5% NaCl, 100% do Limite de escoamento, imerso por 360 h [7].	6
Figura 3. 3: Microestrutura de um ferro fundido com 1,44 %p. de B mostrando uma matriz perlítica envolta por uma rede de boretos. [15]	9
Figura 3. 4: Imagem de MEV em BSE do aço SD modificado por 3% p. de B conformado por spray: (a) visão geral mostrando os principais constituintes microestruturais e (b) detalhe dos boretos [36]	9
Figura 3. 5: Mapeamento dos elementos Fe, Cr, Ni e Mo do aço SD modificado por 3% p. de boro conformado por spray [36]	10
Figura 3. 6: Valores de dureza Rockwell C (eixo Y direito) e resultados de teste de desgaste (eixo Y esquerdo) em função das diferentes ligas. Valores da liga Stellite 1016 foram retirados da norma ASTM G-65 [36]	11
Figura 3. 7: Microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 430 modificado com (a) 1%, (b) 2% e (c) 4% em peso de boro. [13]	12
Figura 3. 8: Simulação do Thermo-Calc na composição do aço SM-0,7B nas Condições de equilíbrio. [37]	12
Figura 3. 9: (a) Padrões de DRX dos aços inoxidáveis supermartensíticos modificados por boro em spray. (b) Zoom dos padrões DRX SM-0,7B e SM 14Cr-0,7B. [37]	13
Figura 3. 10: Microestruturas e morfologia dos boretos de (a) e (b) SM-0.3B, (c) e (d) SM-0.5B, (e) e (f) SM-0.7B e (g) e (h) SM-14Cr-0.7B tiradas por Imagens MEV usando o detector SE (elétrons secundários). [37]	14
Figura 3. 11: Tamanho de grão e dureza do aço inoxidável supermartensítico modificado por boro conformado por spray. [37]	15
Figura 3. 12: Dureza e perda de volume do SM comercial, SM-0.3B, SM-0.5B e SM-0.7B no teste de desgaste abrasivo areia seca contra roda de borracha (ASTM G65-04 procedimento A). [37]	16

Figura 3. 13: Dados experimentais e curvas ajustadas de volume gasto acumulado versus distância de deslizamento no teste de desgaste de chapa no cilindro para: (a) SM-0,3B, SM-0,5B e SM-0,7B e (b) SM-0,3B e AISM comercial. [37]	17
Figura 3. 14: Simulação Thermo-Calc da composição SM-1B mostrando o caminho de solidificação de acordo com o modelo de Scheil-Gulliver. [2]	19
Figura 3. 15: Micrografias por MEV do revestimento SM-1B tiradas no topo do depósito. (a) Visão geral da microestrutura e (b) detalhe dos boretos com a indicação de três pontos onde microanálises químicas por EDS foram medidas [2]	20
Figura 3. 16: Simulação Thermo-Calc da composição SD-3B mostrando o caminho de solidificação de acordo com o modelo de Scheil-Gulliver. [2]	21
Figura 3. 17: Micrografias por MEV do revestimento SD-3B tiradas no topo do depósito. (a) Visão geral da microestrutura e (b) detalhe dos boretos com a indicação de quatro pontos onde microanálises químicas por EDS foram medidas. [2].....	22
Figura 3. 18: Volumes desgastados medidos pelo teste de desgaste abrasivo areia seca contra roda de borracha (ASTM G65-04 procedimento A). [2].....	23
Figura 3. 19: Volumes desgastados medidos pelo teste pino sobre placa. [2]	24
Figura 3. 20: Micrografias por MEV de aços SD modificados por boro conformados por spray: (a) SD-0,8B e (b) SD-2,5B. [49]	25
Figura 3. 21: Valores de dureza Rockwell C (eixo Y direito) e resultados de teste de desgaste (eixo Y esquerdo) em função das diferentes ligas. Valores da liga Stellite 1016 foram retirados da norma ASTM G-65. [49]	26
Figura 3. 22: Representação esquemática do processo de aspersão térmica HVOF [24].....	27
Figura 3. 23: Representação esquemática dos constituintes típicos que formam os revestimentos produzidos por HVOF [26].	28
Figura 3. 24: (a) Representação esquemática do processo de conformação por spray [31]. (b) Estágios de formação de partículas, durante a etapa de atomização [32].	31

Figura 3. 25: Microestrutura do pó “overspray” do aço supermartensítico modificado com 1%p de boro (SM-1B) com (a) 200 μm e (b) 50 μm [33].	32
Figura 3. 26: Diagrama de equilíbrio de uma liga hipoeutética AB sem solubilidade entre os elementos [33].	33
Figura 3. 27: Zona de deposição com o esquema da evolução microestrutural da deposição da liga [33].	34
Figura 3. 28: Imagens em MEV mostrando (a) microestrutura e (b) morfologia dos boretos M2B (ataque profundo) da liga SM-0.7B conformada por spray [33]	35
Figura 3. 29: (a) Temperatura da zona de deposição do lingote do aço D2 monitorado durante a conformação por spray por pirometria ótica; (b) diagrama de fases do aço D2, em função do teor de carbono; [33].	35
Figura 4. 1: Equipamento de aspersão térmica HVOF [51].	39
Figura 4. 2: Equipamento de DRX do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE).	39
Figura 4. 3: Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)	40
Figura 4. 4: Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)	41
Figura 4. 5: Equipamento de Microdureza Vickers.	42
Figura 4. 6: Equipamento de ensaio de resistência ao desgaste do tipo pino-sobre-disco.	43
Figura 5. 1: Fases de equilíbrio em função da temperatura para o aço SM-14Cr-0,7B.	45
Figura 5. 2: DRX dos pós de granulometria inferior a 20 μm e entre 20-53 μm	47
Figura 5. 3: Micrografia por MEV em SE das partículas de granulometria inferior a 20 μm evidenciando (a) morfologia dos pós, (b) a estrutura dendrítica e (c) os boretos revelados depois da amostra ser atacada por água régia.	48
Figura 5. 4: Micrografia por MEV em SE das partículas de granulometria 20-53 μm evidenciando a: (a) morfologia superficial, (b) a estrutura dendrítica e (c) os boretos revelados depois da amostra ser atacada por água régia.	49

Figura 5. 5: Revestimento obtido com os pós de granulometria de 20-53 μm .	50
Figura 5. 6: Imagem em BSE da seção transversal do revestimento obtido com os pós de 20-53 μm	51
Figura 5. 7: DRX do revestimento obtido com os pós de 20-53 μm	52
Figura 5. 8: Imagem de MEV em BSE da seção transversal do revestimento obtido com os pós de granulometria de 20-53 μm depois de atacado por água régia (HNO_3+3HCl).....	53
Figura 5. 9: Partículas onde foram realizadas microanálises químicas por EDS	53
Figura 5. 10: Foto em BSE da microestrutura de uma partícula de impureza .	55
Figura 5. 11: Seção transversal do revestimento obtido com os pós de granulometria de 20-53 μm destacando: (A) partícula que encontrou o substrato no estado parcialmente fundida, (B) região formada por partículas que encontraram o substrato no estado líquido.....	56
Figura 5. 12: Imagens de METV do revestimento produzido com pós entre 20 e 53 μm . (a) e (c) campo claro; (b) e (d) campo escuro.....	58
Figura 5. 13: Mapeamento de EDS realizado no revestimento produzido com pós entre 20 e 53 μm	59
Figura 5. 14: Imagens de MET do com pós entre 20 e 53 μm . (a) Padrão de difração de elétrons sobreposto pelo padrão de difração teórico do Fe cúbico de corpo centrado (Martensita de baixo teor de carbono); (b) Padrão de difração de elétrons sobreposto pelo padrão de difração teórico do boreto Cr_2B (ortorrômbico com grupo espacial $Fddd$); (c) Imagem de campo escuro obtida com a abertura da objetiva posicionada na região 1; (d) Imagem de campo escuro obtida com a abertura da objetiva posicionada na região 2.....	60
Figura 5. 15: Revestimento obtido com os pós da liga SM-14Cr-0,7B com granulometria inferior a 20 μm	61
Figura 5. 16: Imagem de MEV com sinal SE da seção transversal do revestimento da liga SM-14Cr-0,7B obtido com os pós de granulometria inferior a 20 μm	62
Figura 5. 17: Padrão de difração de raios-X para o revestimento obtido com os pós de granulometria inferior a 20 μm	63

- Figura 5. 18:** Dureza Vickers, medida com uma carga de 300 g, do revestimento HVOF de aço inoxidável supermartensítico modificado com boro. Valores do aço AISI 1010 e do aço Supermartensítico sem modificação (SM SS) incluídos como base de comparação. 64
- Figura 5. 19:** (a) aspecto da amostra antes de ser realizado o ensaio pino-sobre-disco e (b) aspecto da amostra depois de ser realizado o ensaio pino-sobre-disco. 65
- Figura 5. 20:** Taxas de desgaste específicas (K) e o coeficiente de atrito (μ) dos revestimentos de HVOF medidas pelo ensaio pino sobre disco a diferentes velocidades lineares: 10 cm/s, 20 cm/s e 40 cm/s. Resultados para substrato de aço AISI 1010 e aço inoxidável supermartensítico sem modificação (SM SS) incluídos como base de comparação. 67
- Figura 5. 21:** Imagem em SE por MEV das superfícies desgastadas do aço inoxidável supermartensítico (a, b, c), substrato de aço AISI 1010 (c, d, e) e revestimentos de HVOF (g, h, i). 69
- Figura 5. 22:** Fig. 8: DRX dos detritos do aço inoxidável supermartensítico (a), substrato de aço AISI 1010 (b) e do revestimento HVOF (c). 69

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AID	Aço Inoxidável Duplex
AIDM	Aço Inoxidável Duplex Modificado com Boro
AIF	Aço Inoxidável Ferrítico
AISD	Aço Inoxidável Superduplex
AISM	Aço Inoxidável Supermartensítico
API	American Petroleum Institute (Instituto Americano de Petróleo)
ASTM	American Standard for Testing of Materials
ASTM	American Standard for Testing of Materials
BSE	Bakscattered Electron (Elétrons Retroespalhados)
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
CS	Conformação por Spray
DRX	Difração de Raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	Energy Dispersive Spectrometry (Espectometria por Dispersão de Energia)
FEG	Field Emission Gun (Canhão de Emissão de Campo)
HV	Hardness Vickers (Dureza Vickers)
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
MPA	Megapascal
PTA	Soldagem a Plasma por Arco Transferido
SD-3B	Superduplex modificado com 3% p. de B
SD-2,5B	Superduplex modificado com 2,5% p. de B
SD-0,8B	Superduplex modificado com 0,8% p. de B
SE	Secondary electron (Elétrons secundários)
SM	Supermartensítico

SM-0,3B	Supermartensítico modificado com 0,3% p. de B
SM-0,5B	Supermartensítico modificado com 0,5% p. de B
SM-0,7B	Supermartensítico modificado com 0,7% p. de B
SM-1B	Supermartensítico modificado com 1% p. de B
SM-14Cr-0,7B	Supermartensítico modificado com 14% p. Cr e 0,7% p. de B
STC	Simulação Termodinâmica Computacional
TT	Tratamento Térmico
ZTA	Zona Termicamente Afetada
%p.	Porcentagem em peso
α	Alfa
β	Beta
δ	Delta
γ	Gama
μ	Micron
σ	Sigma

1 INTRODUÇÃO

Corrosão, desgaste e fratura são considerados grandes problemas no ambiente de engenharia, especialmente para superfície do material. Não só enormes perdas econômicas, mas também grandes danos são causados por essas falhas. Atualmente, esforços estão sendo direcionados para o desenvolvimento de revestimentos de alta performance a fim de contornar tais problemas [1]. A exploração de petróleo brasileiro nas camadas do pré-sal trazem muitos desafios voltados ao desenvolvimento de materiais que suportem as condições severas encontradas nesse meio. Na etapa de perfuração em águas ultra profundas, por exemplo, os materiais precisam ter boa resistência mecânica, à corrosão e ao desgaste.

Os aços inoxidáveis apresentam boa resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, porém sua resistência ao desgaste é baixa. Visando contornar esse cenário, estudos estão sendo desenvolvidos no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) baseados na proposital adição de boro (0,3% - 3,5%p B) aos aços inoxidáveis [3,12-14,33,36-38] visando a formação de boretos para aumentar a resistência ao desgaste destes aços.

Resultados interessantes estão sendo encontrados como, por exemplo, aços inoxidáveis superduplex modificados com 3% em peso de boro foram produzidos por conformação por spray e essa modificação acarretou em uma fração volumétrica de mais de 30% de boretos, fazendo com que a resistência ao desgaste desses aços modificados aumentasse em 3,6 vezes quando comparados com o mesmo aço sem a modificação [36]. Aços inoxidáveis supermatensíticos (AISM) modificados com 0,3%, 0,5% e 0,7% em peso de boro também foram produzidos por conformação por spray e boretos do tipo M_2B precipitaram formando uma rede tridimensional interconectada. Esses boretos foram os responsáveis pela redução em aproximadamente 10 vezes no volume gasto acumulado medido pelo ensaio de chapa sobre cilindro [37].

A adição de boro também causou em algumas situações, devido ao consumo de elementos como Cr, Ni e Mo na formação dos boretos, mudanças na matriz, como por exemplo, a mudança da matriz do aço inoxidável ferrítico

de ferrita para martensita [13], assim como a mudança na matriz do aço superduplex para uma matriz predominantemente austenítica [12,36]. Todavia, em todos estes estudos a resistência ao desgaste aumentou devido à formação dos boretos.

Inicialmente, as composições dos aço inoxidável supermartensíticos modificado com boro, foram desenvolvidos através da produção de depósitos por conformação por spray. Dois trabalhos mostraram que o aço inoxidável supermartensítico com 14%p. Cr, 5%p. Ni, 2%p. Mo e 0,7%p. B (denominado SM-14Cr-0,7B) possuía uma resistência muito superior ao do aço inoxidável supermartensítico convencional, porém, mantendo as propriedades de resistência à corrosão [37,38].

O objetivo do desenvolvimento dessas novas ligas é a sua aplicação como revestimentos. Por isso também foram estudados revestimentos fabricados pelo processo de soldagem a plasma por arco transferido e alimentação de pó (PTA-P). Esse estudo utilizou pós atomizados de AISM modificados por boro e mostrou que embora a microestrutura obtida diferia daquela apresentada pelos depósitos conformados por spray, a resistência ao desgaste da liga ainda era elevada [2].

Neste contexto, este trabalho propõe de maneira inédita avaliar revestimentos produzidos pelo processo de aspersão térmica de HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel*) que é amplamente empregado para produção de revestimentos. Pós atomizados de AISM modificado com boro, em específico a liga SM-14Cr-0,7B, serão utilizados como matéria-prima do processo. Neste trabalho os revestimentos serão produzidos, caracterizados por diversas técnicas e as propriedades de desgaste avaliada pelo ensaio de pino-sobre-disco.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é produzir revestimentos do AISM modificado com boro SM-14Cr-0,7B pelo processo de HVOF, caracterizá-los estruturalmente e avaliar suas propriedades de desgaste.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aços Supermartensíticos

Os aços supermartensíticos foram desenvolvidos na década de 90 e começaram a ser aplicados quase que exclusivamente na produção de tubos para a indústria de petróleo [4]. O desenvolvimento dos aços supermartensíticos advém da baixa soldabilidade dos aços martensíticos, como por exemplo o aço AISI 420. O conceito básico no desenvolvimento dos aços supermartensíticos, também chamados de “Super 13Cr” é aumentar o teor efetivo de cromo pela redução do teor de carbono, juntamente com a adição de níquel para manter a fase martensítica sem a presença de ferrita δ e a adição de molibdênio para aumentar a resistência localizada por corrosão e/ou resistência a SSC (Sulfide Stress Cracking) [5]. A redução do teor de carbono bem como o de nitrogênio, em teores muito baixos – abaixo de 0,015% – limita a dureza máxima da zona termicamente afetada (ZTA) das juntas soldadas, proporcionando uma boa soldabilidade e resistência à corrosão sob tensão [6]

Os aços supermartensíticos devem também apresentar boas propriedades mecânicas mantendo a estrutura martensítica sem a presença de ferrita δ . A figura 3.1 retrata o diagrama ternário Fe-Cr-C com corte na seção 0,2% de C, nela é apresentada a região onde existe somente a fase austenita (γ), chamada de *loop* γ . Essa região é de grande interesse, pois para manter uma estrutura martensítica sem ferrita δ a composição química do aço deve ficar dentro da região *loop* γ à altas temperaturas e depois ser resfriado à temperatura ambiente, assim a microestrutura do aço estará livre de ferrita δ a qual é degradante das propriedades mecânicas dos aços e da resistência à corrosão.

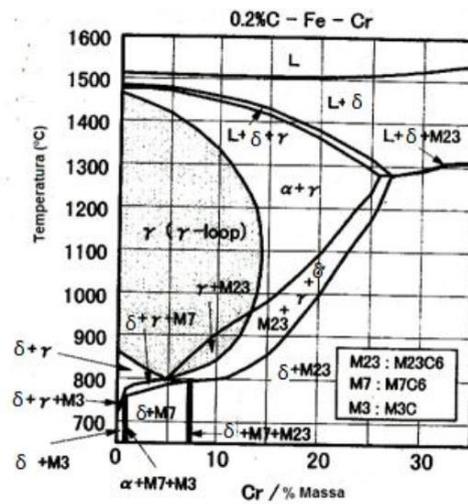


Figura 3. 1: Seção do diagrama ternário Fe-Cr-C em 0,2%C [5].

A figura 3.2 confronta os resultados da taxa de corrosão do aço martensítico AISI 420 contra um aço supermartensítico, imersos por 360h nas seguintes condições experimentais, 0,001 MPa de H₂S, 3 MPa de CO₂, 5% NaCl e 100% do Limite de escoamento. Esse experimento mostrou que as taxas de corrosão do aço supermartensítico são notavelmente inferiores às obtidas pelo aço martensítico AISI 420.

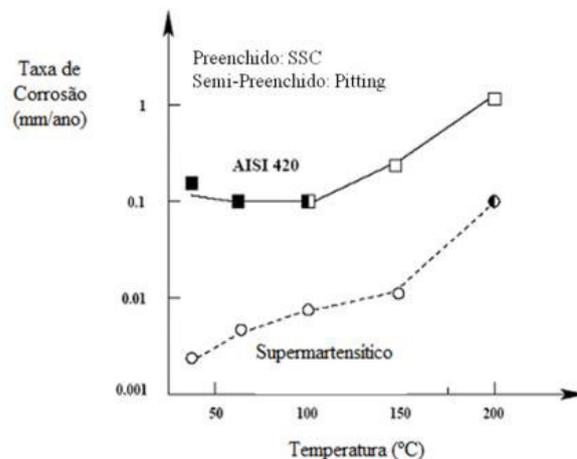


Figura 3. 2: Efeito da temperatura na taxa de corrosão, corrosão localizada e CST do aço supermartensítico em comparação com o convencional inoxidável martensítico AISI 420. Condições experimentais – 0,001 MPa de H₂S, 3 MPa de CO₂, 5% NaCl, 100% do Limite de escoamento, imerso por 360 h [7].

Os aços supermartensíticos podem ser classificados em três categorias: o aço inoxidável supermartensítico baixa liga (11Cr-2Ni), média liga (13Cr-4,5Ni-1,5Mo) e o alta liga (13Cr-6Ni-2,5Mo) [6]. Os elementos de liga promovem nos aços supermartensíticos um acréscimo na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas [5,6,8,9] A tabela 3.1 apresenta as composições químicas típicas dessas classes e a tabela 3.2 exibe as propriedades mecânicas características das mesmas.

Tabela 3. 1: Composição típica dos aços inoxidáveis supermartensíticos [6]

	Baixa liga 11Cr-2Ni	Média liga 12Cr-4,5Ni-1,5Mo	Alta liga 12Cr-6Ni-2,5Mo
C (% max)	0,015	0,015	0,015
Mn (% max)	2,0	2,0	2,0
P (% max)	0,030	0,030	0,030
S (% max)	0,002	0,002	0,002
Si (% max)	0,4	0,4	0,4
Cu (% max)	0,2 – 0,6	0,2 – 0,6	0,2 – 0,6
Ni (%)	1,5 – 2,5	4,0 – 5,0	6,0 – 7,0
Cr (%)	10,5 – 11,5	11,0 – 13,0	11,0 – 13,0
Mo (%)	0,1	1,0 – 2,0	2,0 – 3,0
N (% max)	0,012	0,012	0,012

Tabela 3. 2: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis supermartensíticos [8]

Liga	Limite de escoamento (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao impacto (J) Charpy-V à -20°C	Resistência ao impacto (J) Charpy-V à -40°C
11Cr-2,5Ni	598	753	129	120
12Cr-4,5Ni-1,5Mo	769	918	193	187
12Cr-6,5Ni-2,5Mo	733	931	130	116

Apesar de possuírem boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, os aços supermartensíticos não apresentam boa resistência ao desgaste. O volume desgastado do aço supermartensítico com dureza 284HV medido pelo ensaio de areia seca contra roda de borracha seguindo o procedimento A da norma ASTM G65-04 foi de 45,2 mm³ [37], o que é três vezes maior do que o reportado para um revestimento da liga Co-Cr Stellite referenciado como na norma ASTM G65-04 [50]. Esse fato, impossibilita a

aplicação deste aço em situações que exigem boa resposta ao processo de desgaste.

3.2 Aços Inoxidáveis modificados com boro resistentes ao desgaste

Encontrar materiais que apresentem boa resistência ao desgaste e à corrosão aliada a boas propriedades mecânicas é um grande desafio. Baseado nisso, várias pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de desenvolver revestimentos que exibam estas características conjuntamente. Os aços inoxidáveis apresentam um bom equilíbrio entre as propriedades mecânicas e corrosão, porém a depender das solicitações do ambiente, a resistência ao desgaste pode ser bastante baixa. Estudos voltados para modificação dos aços inoxidáveis através da adição de boro, visando à formação proposital de elevadas frações de boretos para aumentar a resistência ao desgaste destas ligas, foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia Materiais da Universidade Federal de São Carlos [3, 12-14].

A aplicação comercial do elemento de liga boro nos aços iniciou-se antes de 1934, com o objetivo de aumentar a sua temperabilidade, no entanto, o teor máximo de boro permitido era de 0,005%, pois em maiores teores se tornava prejudicial a tenacidade do aço [10]. A solubilidade máxima do boro na ferrita e na austenita são 0,005 %p. e 0,008 %p., respectivamente, e maiores adições proporcionam a formação de boretos, principalmente do tipo M_2B (onde $M = Fe, Cr, Mo, Ni$) que resultam no aumento da resistência ao desgaste [11]

O acréscimo na resistência de ligas ferrosas modificadas pela adição de boro advém da formação de boretos, principalmente do tipo M_2B . A figura 3.3 mostra uma rede tridimensional de boretos envolta de uma matriz perlítica formada em um ferro fundido com alto teor de boro.

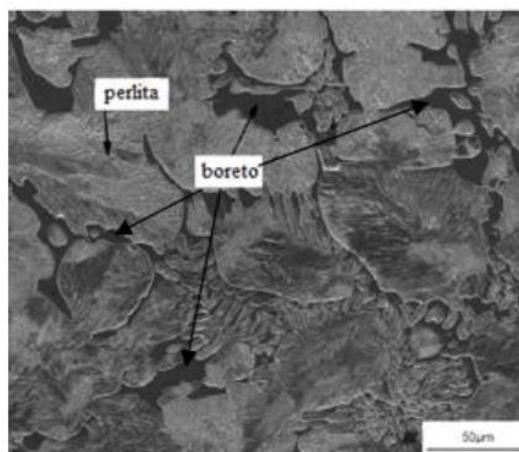


Figura 3. 3: Microestrutura de um ferro fundido com 1,44 %p. de B mostrando uma matriz perlítica envolta por uma rede de boretos. [15]

Soyama, J. et al [36] produziu, por conformação por spray, um aço inoxidável superduplex modificado pela adição de 3% p. de boro (SD-3B), utilizando como matéria prima inicial o aço ASTM A890/A890M-13 grau 6A e para ajustar para composição desejada foi usado como matéria-prima a liga Fe-B, Cr e Fe comercialmente puros. A microestrutura final obtida foi composta por austenita- γ , ferrita- α e boretos do tipo M_2B e M_3B_2 conforme figura 3.4

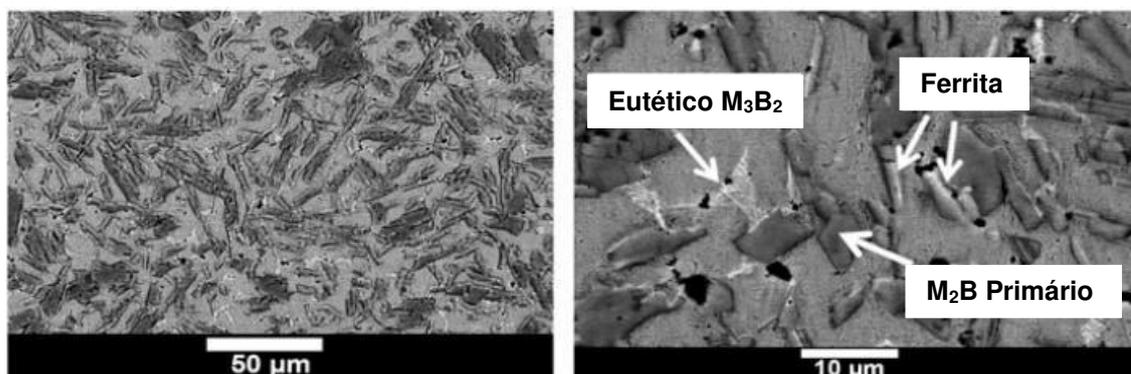


Figura 3. 4: Imagem de MEV em BSE do aço SD modificado por 3% p. de B conformado por spray: (a) visão geral mostrando os principais constituintes microestruturais e (b) detalhe dos boretos [36]

A liga SD-3B é de composição hipereutética que possui como primeira fase formada no processo de solidificação a fase M_2B , a qual é formada até por volta de $1340^{\circ}C$. A imagem acima indica a presença de um componente mais

pesado presente na fase M_3B_2 que é geralmente conhecida como uma fase rica em Mo, como é mostrado na figura 3.5.

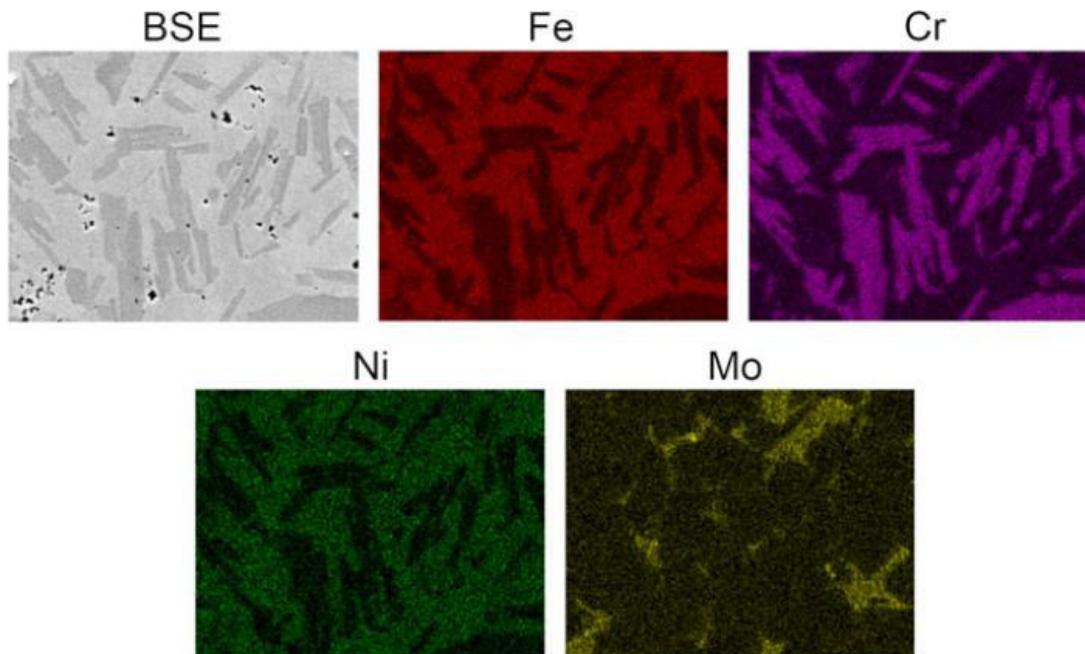


Figura 3. 5: Mapeamento dos elementos Fe, Cr, Ni e Mo do aço SD modificado por 3% p. de boro conformado por spray [36]

Observa-se que a ferrita- α encontra-se próxima aos boretos primários M_2B , possivelmente estes funcionam como locais preferenciais para precipitação da ferrita- α . Outro ponto que vale a pena mostrar é que a microestrutura do aço SD-3B processado por conformação por spray não é composta por grãos equiaxiais, característica da microestrutura das ligas obtidas por conformação por spray. A explicação para tal é o fato de a fase primeira a se formar é uma fase que possui uma interface de crescimento com o líquido do tipo facetada, que possui direções preferenciais de crescimento e portanto, é formada na forma de blocos.

Devido à microestrutura refinada e homogênea, característica do processo de conformação por spray, aliada à formação dos boretos, foram obtidos valores de resistência ao desgaste avaliado pelo teste de roda de borracha contra areia seca superior ao da liga Stellite 1016, uma liga Cr-Co consagrada por sua resistência ao desgaste, como pode ser visto na figura 3.6.

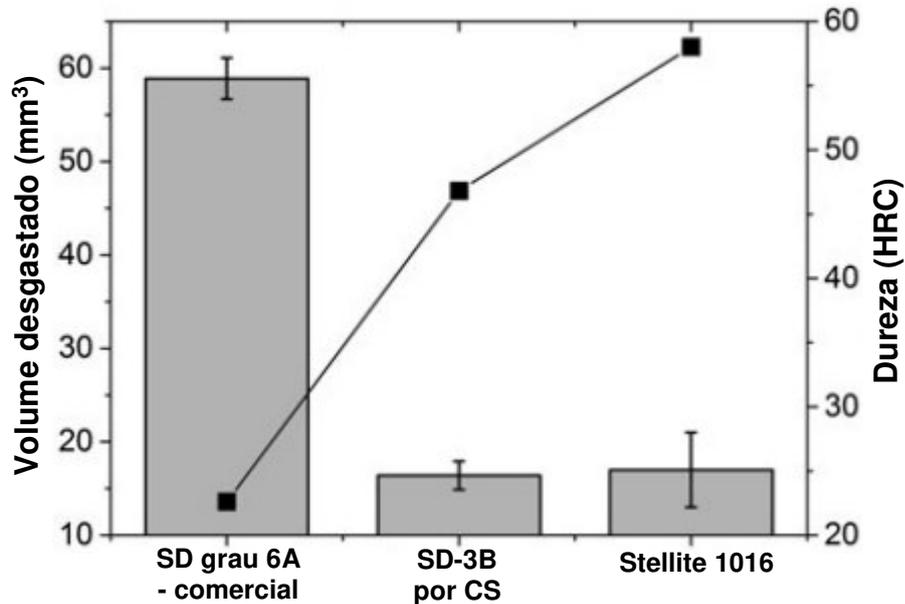


Figura 3. 6: Valores de dureza Rockwell C (eixo Y direito) e resultados de teste de desgaste (eixo Y esquerdo) em função das diferentes ligas. Valores da liga Stellite 1016 foram retirados da norma ASTM G-65 [36]

Nascimento, A.C.R [13] produziu por conformação por spray aços inoxidáveis ferríticos (AISI 430) modificados com vários teores de boro (1%, 2% e 4% p.) e mostrou resultados interessantes como:

- a resistência ao desgaste avaliada pelo ensaio pino sobre disco mostrou que as ligas modificadas com boro apresentaram valores superiores aos aços alta resistência baixa liga como o API X80 e;
- o teor de boro influencia a microestrutura final da liga, sendo que quando 4%p de boro foi adicionado, a liga apresentou matriz martensítica em vez de ferrítica.

A figura 3.7 ilustra a microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 430 modificado com 1%, 2% e 4% em peso de boro.

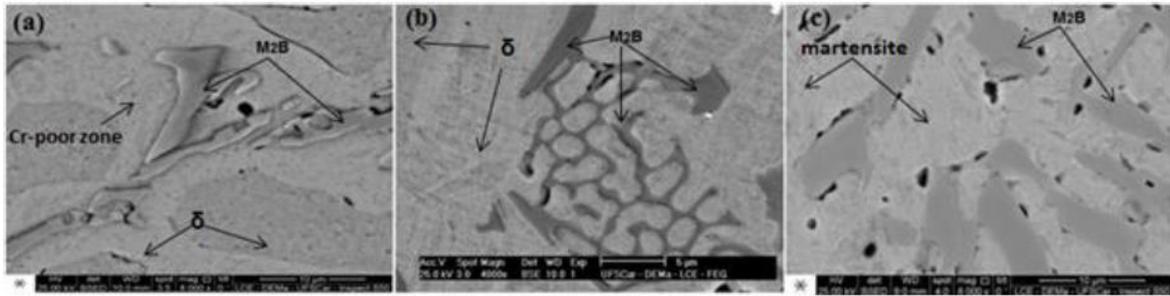


Figura 3. 7: Microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 430 modificado com (a) 1%, (b) 2% e (c) 4% em peso de boro. [13]

Zepon, G. et. al. [37] produziu por conformação por spray quatro ligas de aços inoxidáveis supermartensíticos modificados por boro, denominadas SM-0,3B, SM-0,5B, SM-0,7B e SM-14Cr-0,7B. Os materiais usados como matéria-prima foram barras de aço supermartensítico comercial, Fe-B com 16% p. B, Fe-Mo com 62% p. Mo, Cr e Ni comercialmente puros. Cálculos termodinâmicos pelo método CALPHAD, como apresentado na figura 3.8, mostram que a sequência de solidificação se dá com a formação da austenita- γ como fase primária seguida da reação eutética $L \rightarrow M_2B + \text{austenita-}\gamma$.

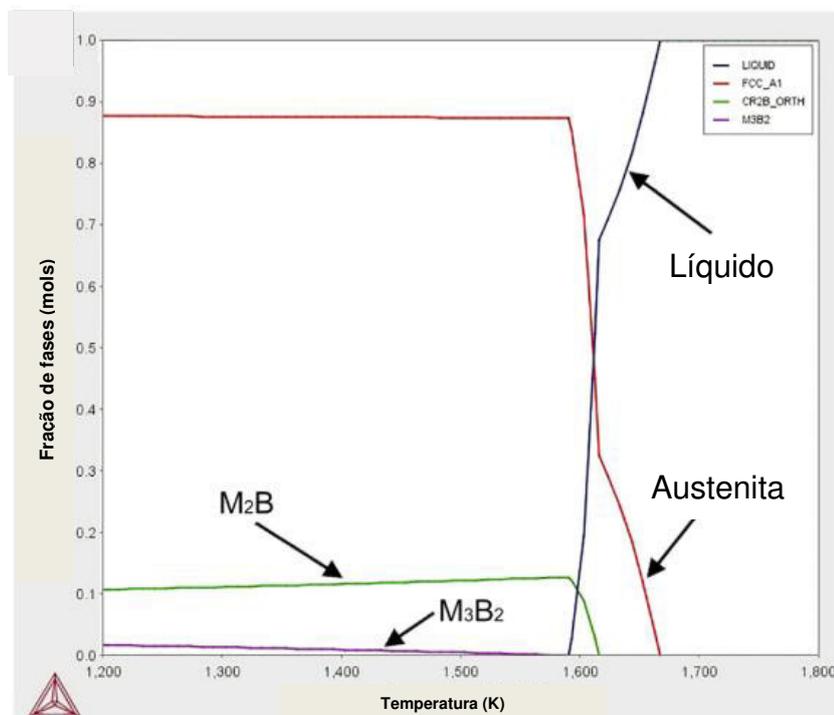


Figura 3. 8: Simulação do Thermo-Calc na composição do aço SM-0,7B nas Condições de equilíbrio. [37]

Pelos cálculos termodinâmicos, a microestrutura final das ligas deveria apresentar a fase M_3B_2 , porém a reação no estado sólido $M_2B \rightarrow M_3B_2$ não ocorre devido à baixa solubilidade do boro nos aços, o que limita sua difusão. Assim a microestrutura final das ligas é constituída das fases martensita e M_2B , como apontado nos difratogramas mostrados na figura 3.9.

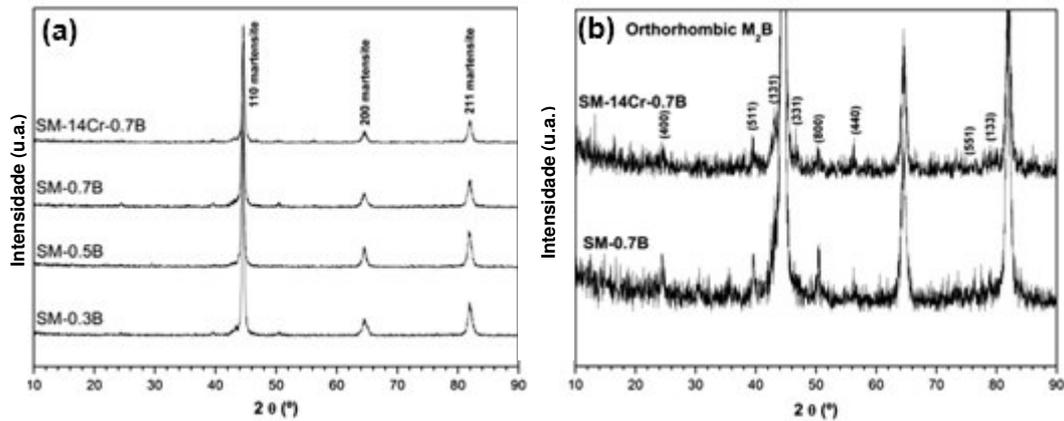
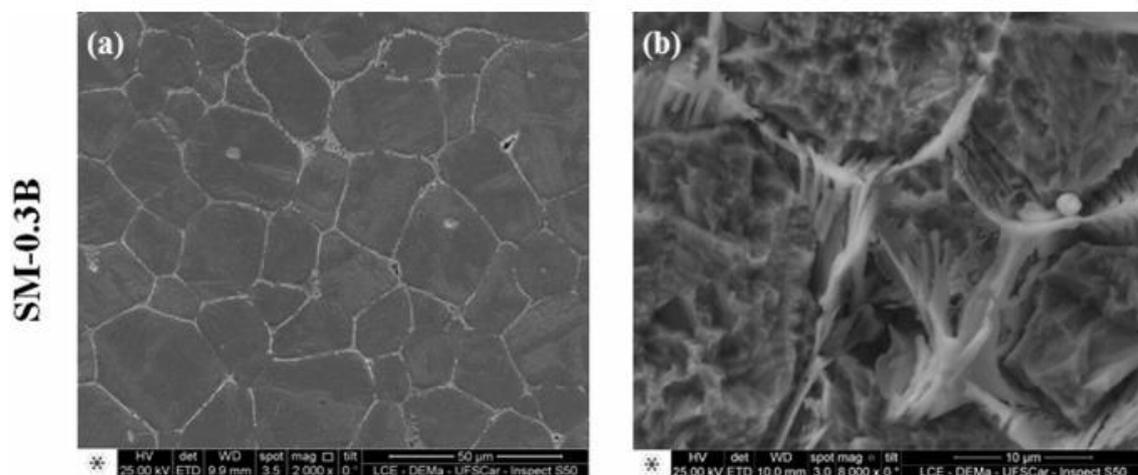


Figura 3. 9: (a) Padrões de DRX dos aços inoxidáveis supermartensíticos modificados por boro em spray. (b) Zoom dos padrões DRX SM-0,7B e SM 14Cr-0,7B. [37]

Os boretos são provenientes da reação eutética $L \rightarrow M_2B + \text{austenita-}\gamma$ e se formam nos contornos de grão formando uma rede tridimensional interconectada contínua de boretos como mostrado na figura 3.10.



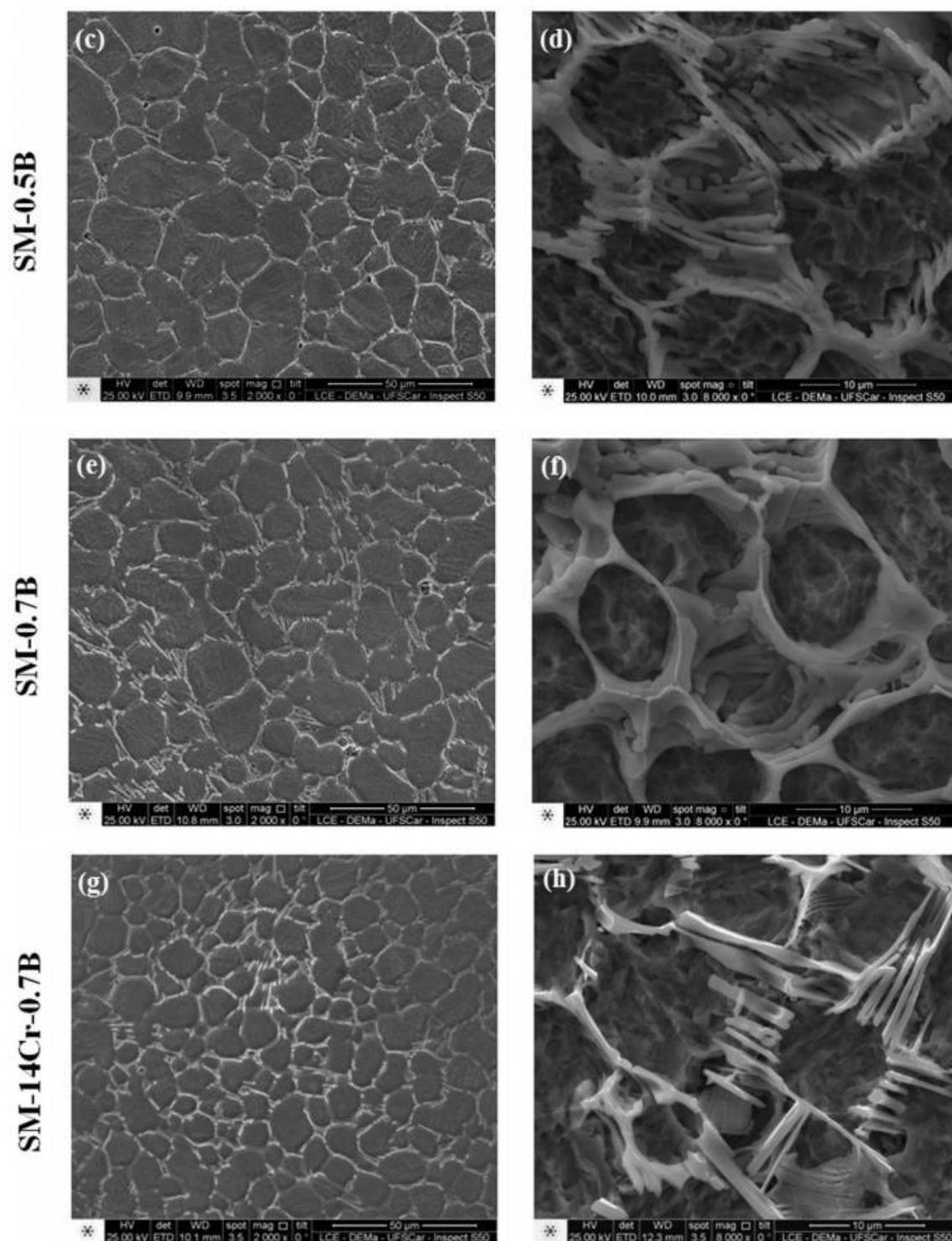


Figura 3. 10: Microestruturas e morfologia dos boretos de (a) e (b) SM-0.3B, (c) e (d) SM-0.5B, (e) e (f) SM-0.7B e (g) e (h) SM-14Cr-0.7B tiradas por Imagens MEV usando o detector SE (elétrons secundários). [37]

Os boretos M_2B (M= Fe, Cr, Ni, Mo) possuem dureza aproximada de 1500HV e isso faz com que a dureza da liga aumente substancialmente. Quanto maior o percentual de boro na liga, maior será a fração de boretos, maior será a dureza e menor será o tamanho de grão. A relação entre o teor de boro no aço supermartensítico, a dureza e o tamanho de grão é exibida na figura 3.11.

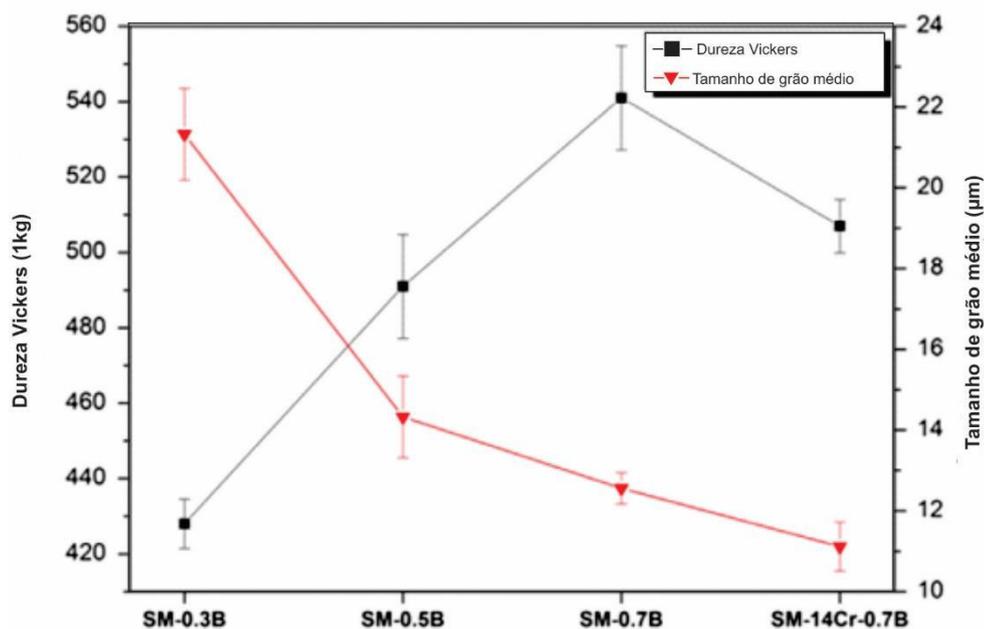


Figura 3. 11: Tamanho de grão e dureza do aço inoxidável supermartensítico modificado por boro conformado por spray. [37]

Dois tipos de ensaios de desgaste foram realizados para avaliar a resistência ao desgaste do aço supermartensítico modificado por boro, quais sejam, areia seca contra roda de borracha (ASTM G65-04 procedimento A) e o teste placa sobre cilindro desenvolvido internamente no DEMA/UFSCar para simular o ambiente encontrado nos risers e casings utilizados nas etapas de perfuração de poços de petróleo.

No ensaio de areia seca contra roda de borracha, o volume desgastado no final do teste para o aço supermartensítico comercial foi de 45,2 mm³, para o SM-0,3B foi 44,9 mm³, para o SM-0,5B foi 36,9 mm³ e para o SM-0,7B foi de 29,3 mm³. A figura 3.12 apresenta tais resultados.

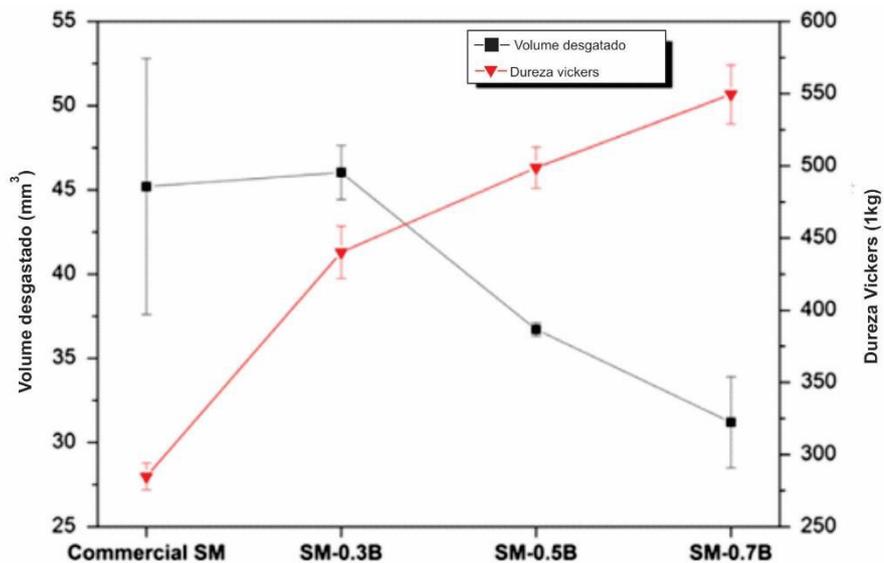
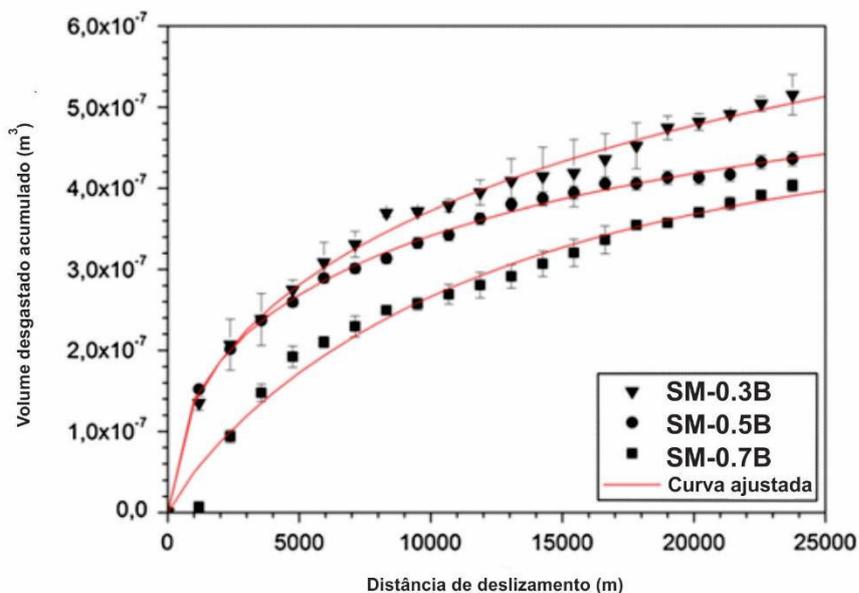


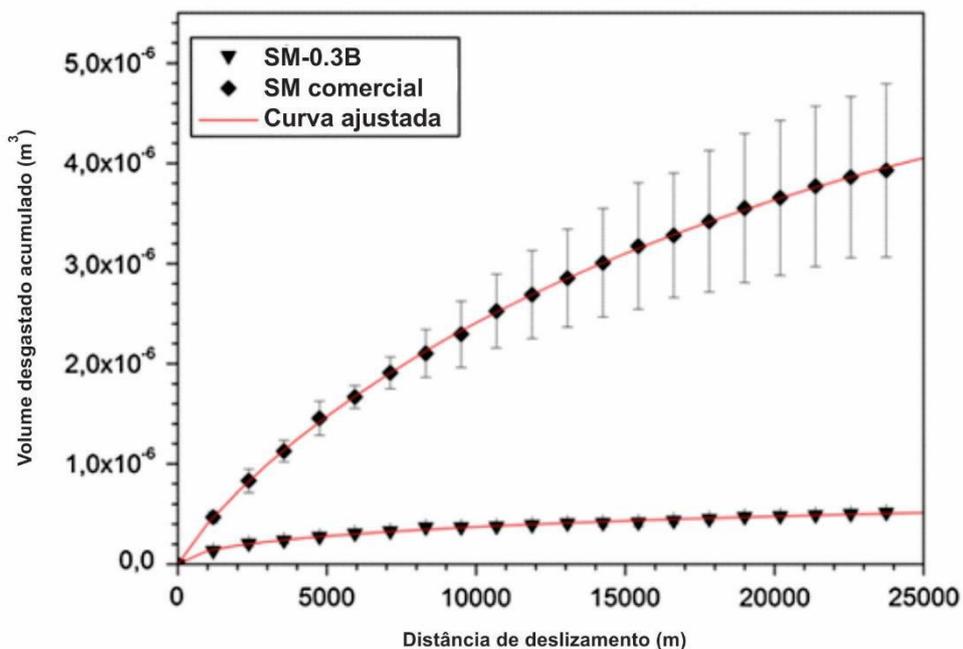
Figura 3. 12: Dureza e perda de volume do SM comercial, SM-0.3B, SM-0.5B e SM-0.7B no teste de desgaste abrasivo areia seca contra roda de borracha (ASTM G65-04 procedimento A). [37]

Observa-se que o volume desgastado do aço SM comercial e o SM-0,3B são similares, mesmo com SM-0,3B apresentando maior dureza. A explicação possível para esse resultado é o que o tamanho de grão do SM-0,3B são maiores e assim não ocorreu a proteção efetiva da matriz martensítica pelos boretos. Já os aços SM-0,5B e SM-0,7B apresentaram maiores frações de boretos e menores tamanhos de grão, acarretando numa proteção efetiva da matriz.

Para o ensaio placa no cilindro, todos os aços supermartensíticos modificados por boro apresentaram maior resistência ao desgaste que o aço supermartensítico comercial. Depois de 25000 m de deslizamento, os resultados obtidos de volume desgastado foram de $3,9 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ para o SM-comercial; $5,2 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ para o SM-0,3B; $4,4 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ para o SM-0,5B e $4,0 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ para o SM-0,7B. Os resultados no ensaio placa sobre cilindro estão expostos em forma de gráfico na figura 3.13.



(a)



(b)

Figura 3. 13: Dados experimentais e curvas ajustadas de volume gasto acumulado versus distância de deslizamento no teste de desgaste de chapa no cilindro para: (a) SM-0.3B, SM-0,5B e SM-0,7B e (b) SM-0,3B e AISM comercial. [37]

Os boretos M_2B são formados principalmente pelos elementos Fe, Cr, Ni e Mo, como mostrado na tabela 3.3, a qual exibe a microanálise química por

EDS das fases presentes na microestrutura final dos aços supermartensíticos modificados por boro. A alta concentração de Cr nos boretos faz com que o teor de cromo na matriz reduza trazendo efeitos deletérios à corrosão. Zepon G. et al [38] demonstrou que o teor de Cr na matriz martensítica é ponto crucial para determinar a resistência à corrosão dessas ligas e também foi demonstrado que aumentando o percentual de Cr na liga para aproximadamente 14% em peso acaba por compensar a perda de Cr da matriz pela formação dos boretos e assim a resistência a corrosão da liga é mantida no mesmo patamar da liga sem adição de boro.

Tabela 3. 3: Microanálises químicas por EDS das matrizes martensíticas e boretos do tipo M_2B dos aços inoxidáveis supermartensíticos modificados por boro conformados por spray. [37]

%p.	Matriz					M_2B			
	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo	%Si	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo
SM-0,3B	80,8	11,6	6,0	1,3	0,3	56,2	30,8	1,7	11,0
SM-0,5B	82,0	11,0	5,7	1,1	0,1	66,0	14,2	4,0	15,4
SM-0,7B	81,7	10,7	6,1	1,0	0,4	67,1	23,8	3,0	5,8
SM-14Cr-0,7B	78,3	13,4	6,1	0,9	0,5	60,6	33,5	2,4	3,0

Sigolo E. et. al. [2] estudou a deposição de revestimento de aços inoxidáveis modificados por boro, sobre substrato AISI 4140 temperado e revenido, pelo processo de soldagem a plasma por arco transferido com adição de pó (PTA-P). Os pós utilizados para a deposição dos revestimentos foram de aço supermartensítico modificado por 1% de boro em peso (SM-1B) e de aço superduplex modificado por 3% de boro em peso (SD-3B), ambos com granulometria de 63-180 μm . O processo de soldagem a plasma por arco transferido é um processo de solidificação rápida, por isso, ao contrário do processo de conformação por spray, não pode ter sua microestrutura prevista pelo Thermo-Calc utilizando cálculos termodinâmicos em equilíbrio. Resultados de CALPHAD através de cálculos fora do estado de equilíbrio utilizando o modelo de Scheil-Gulliver para partição de soluto, que considera mistura completa no líquido e nenhuma difusão no sólido, mostrou que a microestrutura encontrada depois da solidificação para o revestimento SM-1B deveria composta por austenita- γ , M_2B e M_3B_2 , como apresentado na figura 3.14.

Devido sua composição, a austenita se transforma em martensita mesmo com resfriamento ao ar.

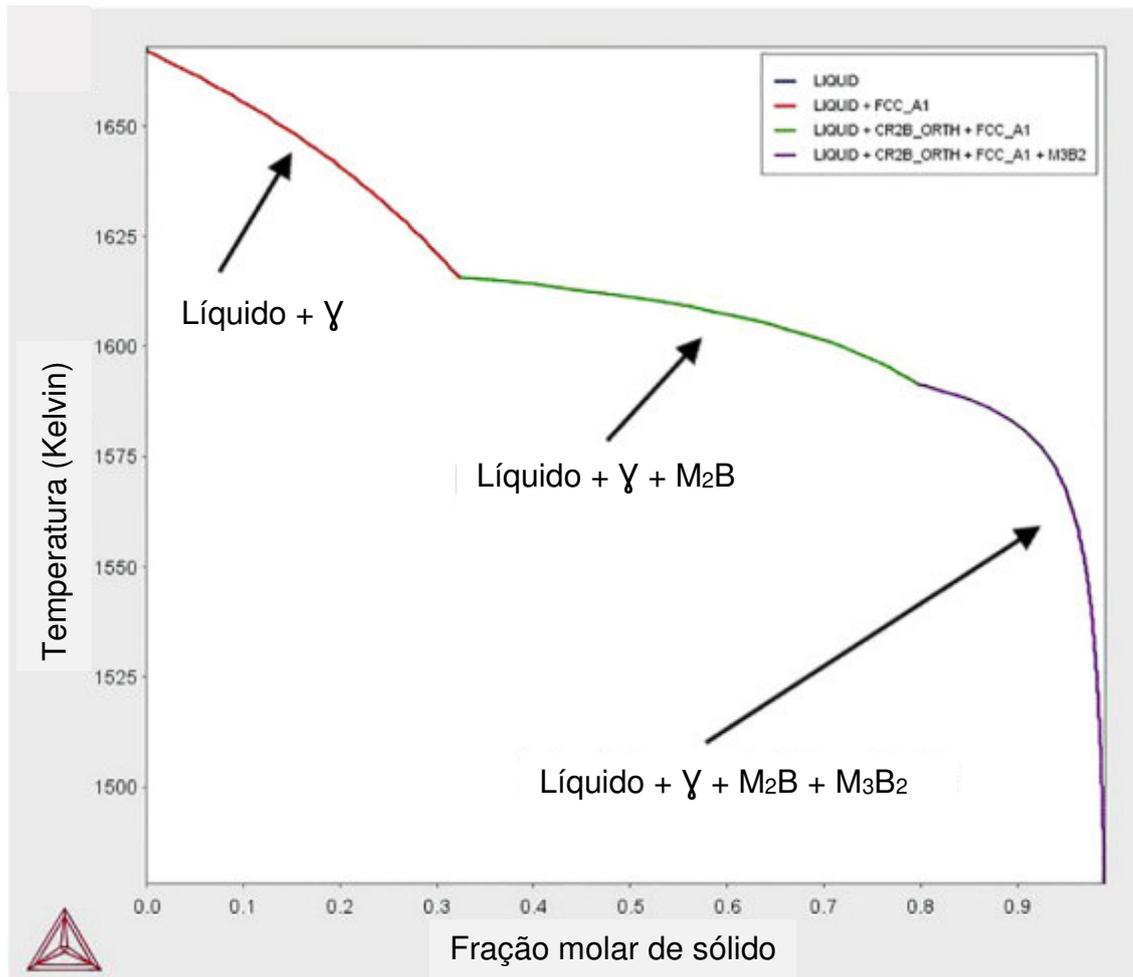


Figura 3. 14: Simulação Thermo-Calc da composição SM-1B mostrando o caminho de solidificação de acordo com o modelo de Scheil-Gulliver. [2]

A figura 3.15 retrata a microestrutura final da liga SM-1B processada por PTA-P, na qual observa-se, na figura 3.15 (a), a estrutura dos boretos que estão presentes nos espaços interdendríticos da matriz martensítica. Já na figura 3.15 (b), é mostrado com mais detalhes os boretos M_2B (mais escuros) e M_3B_2 ricos em Mo (mais claros), indicando que de fato está microestrutura foi formada em condições fora do equilíbrio.

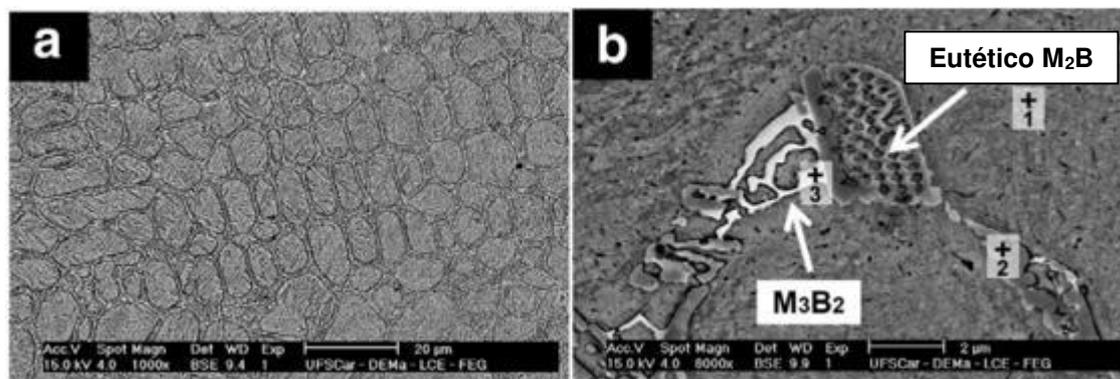


Figura 3. 15: Micrografias por MEV do revestimento SM-1B tiradas no topo do depósito. **(a)** Visão geral da microestrutura e **(b)** detalhe dos boretos com a indicação de três pontos onde microanálises químicas por EDS foram medidas [2]

A microanálise química dos 3 pontos indicados na figura 3.15 (b) estão apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3. 4: Composição química medida por EDS no revestimento SM-1B, nos pontos indicados na Fig. 3.15 (b). [2]

Ponto	Composição química em % p.			
	Fe	Cr	Ni	Mo
1 (Matriz)	82,8	10,3	6,1	0,3
2 (M₂B)	65,8	23,1	2,5	8,0
3 (M₃B₂)	53,0	14,7	2,6	29,2

O modelo de Scheil-Gulliver, mostrado na figura 3.16, indica que a microestrutura do aço SD-3B assim que terminada a solidificação é composta por austenita- γ , M₂B, M₃B₂ e M₇C₃. Posteriormente, por volta de 900K, parte da austenita- γ se transforma em ferrita- α .

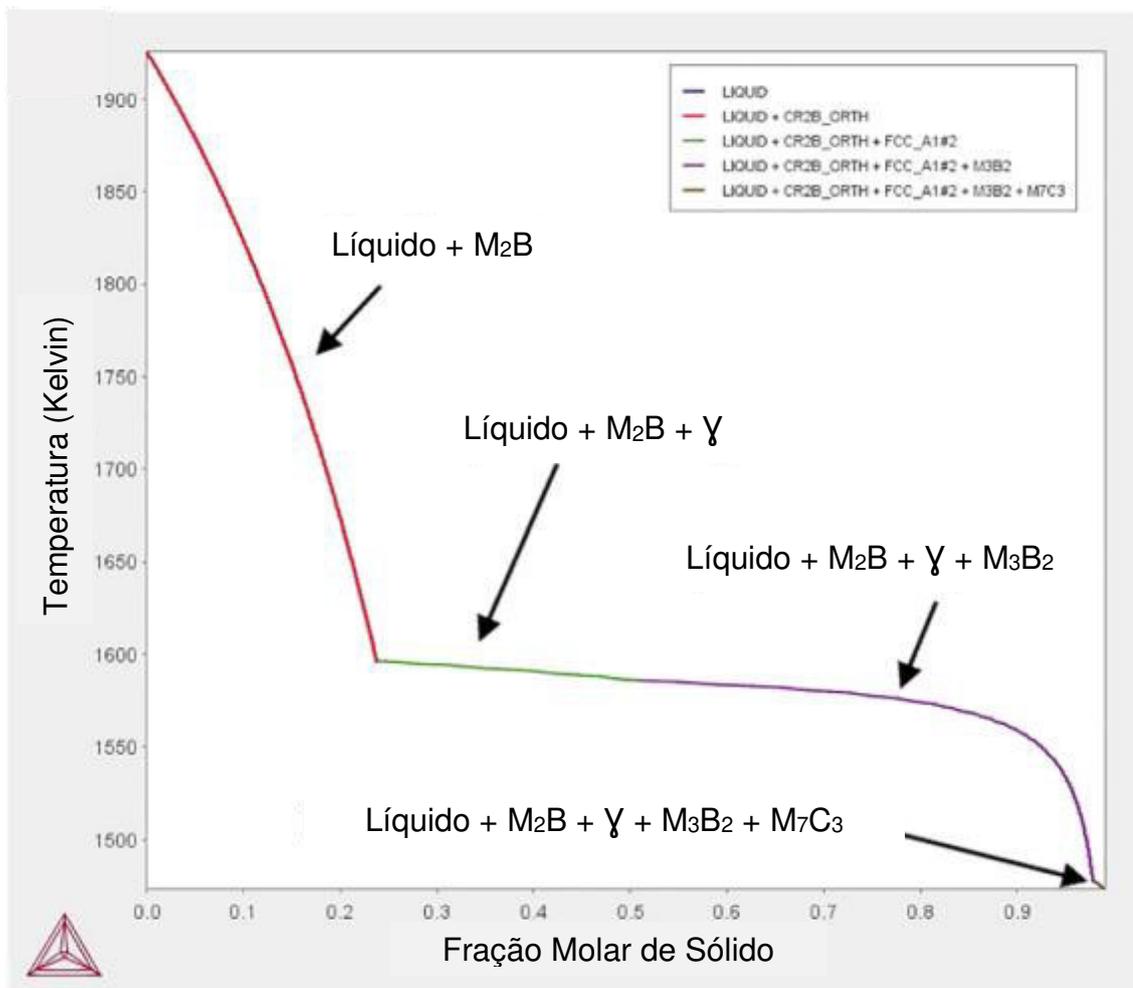


Figura 3. 16: Simulação Thermo-Calc da composição SD-3B mostrando o caminho de solidificação de acordo com o modelo de Scheil-Gulliver. [2]

A figura 3.17 mostra a microestrutura no revestimento SD-3B, a qual é composta por austenita- γ , ferrita- α , M_2B e M_3B_2 . Não foi identificada a fase M_7C_3 devido à baixa fração da fase.

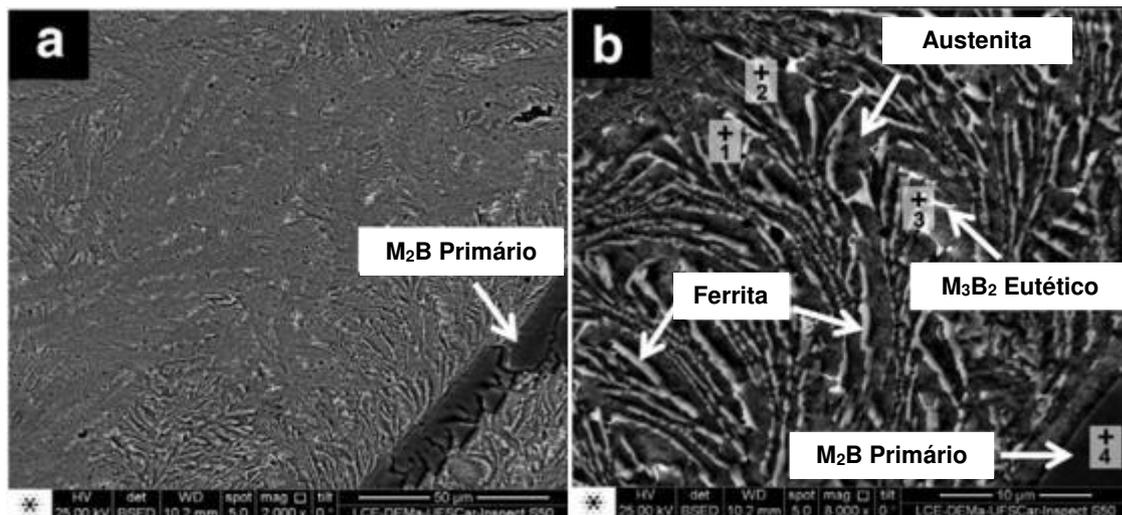


Figura 3. 17: Micrografias por MEV do revestimento SD-3B tiradas no topo do depósito. **(a)** Visão geral da microestrutura e **(b)** detalhe dos boretos com a indicação de quatro pontos onde microanálises químicas por EDS foram medidas. [2]

A microanálise química das diferentes fases deste te 4 pontos indicados na figura 3.17 (b) estão apresentados na tabela 3.5.

Tabela 3. 5: Composição química medida por EDS no revestimento SM-1B, nos pontos indicados na Fig. 3.17 (b). [2]

Ponto	Composição química em % p.			
	Fe	Cr	Ni	Mo
1 (austenita- γ)	73,3	16,3	8,1	2,3
2 (ferrita- α)	70,9	17,8	7,3	4,0
3 (M_3B_2)	64,2	19,3	5,6	10,9
4 (M_2B)	52,0	44,5	1,3	2,2

A dureza média medida para o SD-3B foi 580 ± 19 HV e para o SM-1B foi 520 ± 10 HV. A fração volumétrica de boretos ($M_2B + M_3B_2$) encontrada no revestimento SM-1B foi de $14 \pm 1\%$ e no revestimento SD-3B foi de $32 \pm 4\%$. A resistência ao desgaste destes revestimentos foi avaliada por dois tipos de ensaios, o ensaio areia seca contra roda de borracha e o ensaio pino sobre placa.

No ensaio areia seca contra roda de borracha, o aço AISI 4140 apresentou melhores resultados quando comparado ao revestimento SM-1B e

apresentou resultados similares quando comparados com o SD-3B. Esses resultados podem ser vistos na figura 3.18. A explicação para esse resultado é que o aço AISI 4140 apresenta matriz mais dura devido ao alto teor de carbono e isso favorece a proteção à remoção de material. Apesar da dureza da matriz do revestimento SM-1B ser mais alta que a dureza da matriz do revestimento SD-3B, o revestimento SD-3B apresentou melhores resultados de resistência ao desgaste, a qual foi promovida pela maior fração de boretos. Por fim, os aços inoxidáveis sem modificação por boro apresentaram os piores resultados.

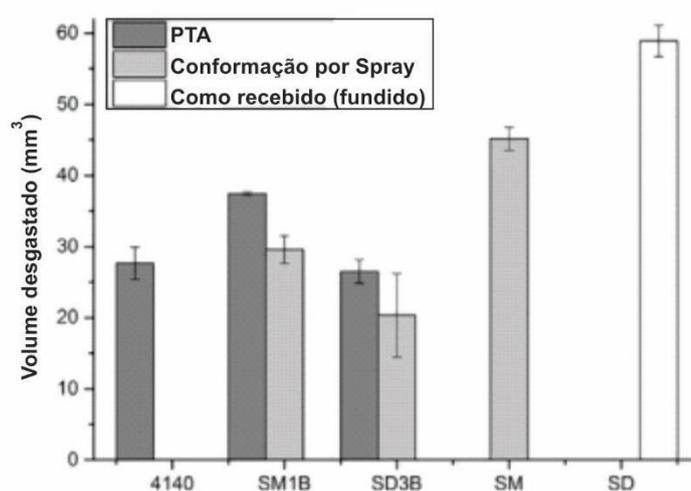


Figura 3. 18: Volumes desgastados medidos pelo teste de desgaste abrasivo areia seca contra roda de borracha (ASTM G65-04 procedimento A). [2]

No ensaio pino sobre placa houve aplicação de duas cargas diferentes, 31,4 N e 70,6 N. O revestimento SD-3B apresentou volume desgastado próximo de zero independentemente da carga aplicada. O revestimento SM-1B apresentou valores intermediários entre o AISI 4140 e o SD-3B. Estes resultados estão em forma de gráfico na figura 3.19.

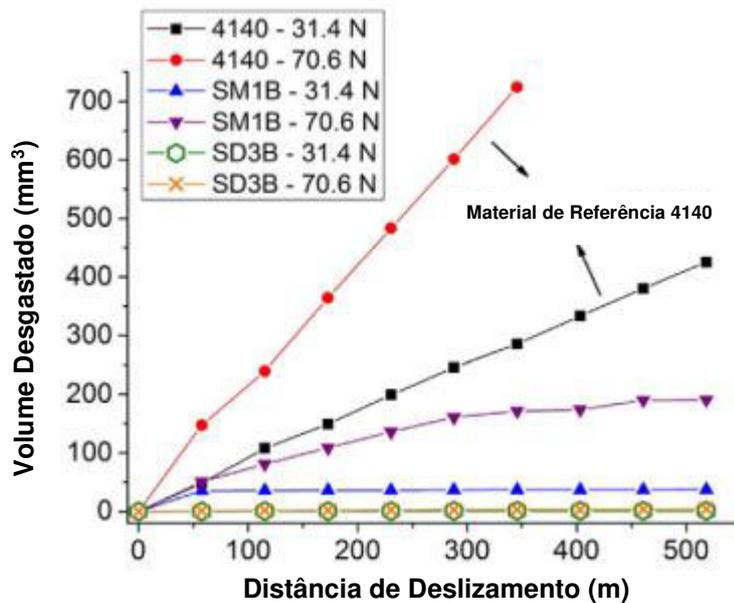


Figura 3. 19: Volumes desgastados medidos pelo teste pino sobre placa. [2]

Soyama J. et al [49] produziu dois depósitos por conformação por spray de aços inoxidáveis superduplex modificados por boro. Um desses depósitos foram de uma liga hipoeutética com 0,8% de boro em peso denominada SD-0,8B e o outro de uma liga hipereutética com 2,5% de boro em peso denominada SD-2,5B.

Simulações termodinâmicas foram realizadas para prever o caminho de solidificação das ligas e as principais diferenças encontradas foram que a liga hipoeutética SD-0,8B apresentou como fase primária a ferrita- δ enquanto que a liga hipereutética SD-2,5B apresentou como fase primária o boreto M_2B . Outra diferença importante é que na liga SD-0,8B o boreto M_2B forma por meio de reação eutética e o boreto M_3B_2 deveria se formar por reação no estado sólido, a qual não ocorre devido à baixa solubilidade de boro na matriz austenita/ferrita. Já na liga SD-2,5B o boreto M_2B é formado primariamente e o boreto M_3B_2 se forma por meio de reação eutética.

Tabela 3. 6: Principais diferenças na solidificação apontadas por simulações termodinâmicas do caminho de solidificação dos aços superduplex modificados por 0,8% p. e 2,5% p. de boro. [49]

	Fase primária	Fase eutética
SD-0,8B	ferrita- δ	M_2B
SD-2,5B	M_2B	M_3B_2

A microestrutura dos boretos estão exibidas na figura 3.20, nela pode ser observado, na liga SD-0,8B (figura 3.20, a), o boreto M_2B formado euteticamente dando origem a uma rede interconectada e na liga SD-2,5B (figura 3.20, b) observa-se a fase primária facetada M_2B e a fase eutética em lamelas M_3B_2 .

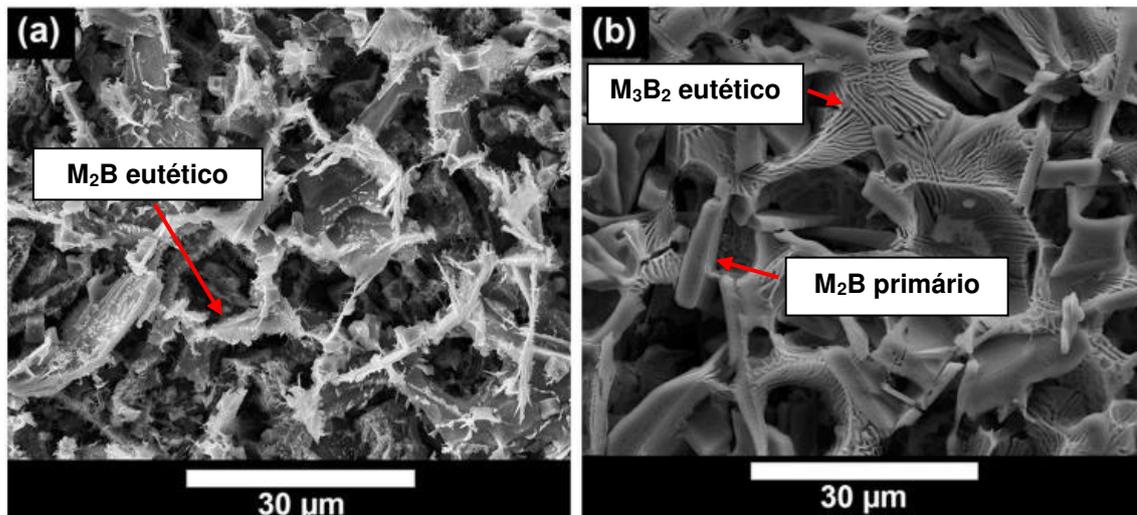


Figura 3. 20: Micrografias por MEV de aços SD modificados por boro conformados por spray: (a) SD-0,8B e (b) SD-2,5B. [49]

Os materiais foram ensaiados pelo teste de areia seca contra roda de borracha e medida da dureza HRC em 5 pontos diferentes. Os resultados estão apresentados na figura 3.21 e mostram que houve um significativo aumento na resistência ao desgaste e dureza promovido pelos boretos.

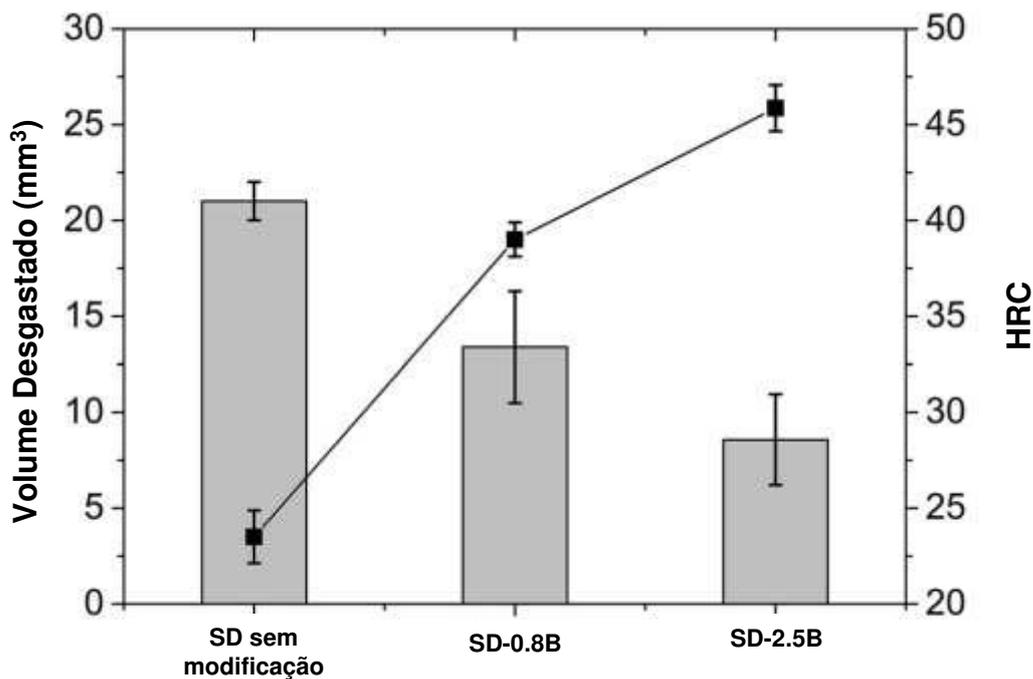


Figura 3. 21: Valores de dureza Rockwell C (eixo Y direito) e resultados de teste de desgaste (eixo Y esquerdo) em função das diferentes ligas. Valores da liga Stellite 1016 foram retirados da norma ASTM G-65. [49]

O presente trabalho visa obter dessa vez, recobrimentos por aspersão térmica HVOF de aços supermartensíticos modificados com boro. Os trabalhos até então foram focados no processo de conformação por spray e PTA-P. Este trabalho é o primeiro focado na produção de revestimento por HVOF de aço supermartensítico modificado por boro e assim trará novos conhecimentos sobre o aço supermartensítico modificado por boro.

3.3 Processo de Aspersão Térmica HVOF (High Velocity Oxy-Fuel)

Atualmente os processos de aspersão térmica disponíveis para uso na indústria podem ser divididos em dois grupos principais, os processos de aspersão térmica a plasma, e processos de aspersão térmica a combustão, dentro do qual se situa o processo de aspersão térmica HVOF. As principais características do processo HVOF quando comparado com os métodos de aspersão térmica a plasma, são as maiores velocidades e menores

temperaturas das partículas em pó. Assim, um campo ótimo de aplicação do processo de pulverização de HVOF inclui materiais em pó com ponto de fusão relativamente baixo [16].

O método de aspersão térmica HVOF foi desenvolvido no início da década de 80 pela empresa Browning Engineering nos EUA e vem sendo amplamente utilizado em aplicações industriais onde boas resistências à corrosão e ao desgaste são necessárias, como, por exemplo, na indústria automotiva, aeroespacial e energia. Os pós utilizados na técnica HVOF podem ser provenientes do processo atomização ou pelo processo de moagem e, normalmente, a faixa granulométrica utilizada se encontra entre 5 e 65 μm [17-23]. O pó é aquecido e acelerado pela rápida expansão do gás até uma velocidade por volta de 800 m/s, durante a aspersão térmica HVOF são geradas velocidades do gás em torno de 1800 m/s e temperaturas de combustão de aproximadamente 2800 °C. A combustão é gerada pela reação entre o oxigênio e o combustível que entram separadamente na tocha, enquanto os pós são adicionados na câmara de combustão. A figura 3.22 apresenta uma representação esquemática do processo de HVOF.

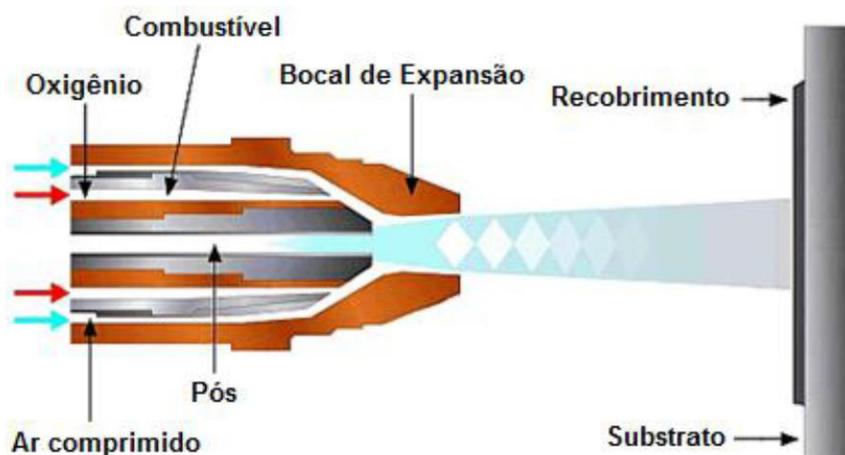


Figura 3. 22: Representação esquemática do processo de aspersão térmica HVOF [24]

Uma característica importante no processo HVOF são as taxas de resfriamento impostas no processo, que são comumente de 10^4 K/s e podendo chegar a 10^7 K/s em determinados sistemas, esses valores são suficientes

para, em alguns casos, suprimir a nucleação da fase cristalina, assim abrindo um novo ramo de aplicação dessa técnica, que é a produção de revestimentos amorfos. Diversos revestimentos amorfos já foram produzidos por essa técnica se destacando os recobrimentos à base de Fe dos sistemas Fe-Mo-Cr-Y-C-B e Fe-Cr-Mn-Mo-W-B-C-Si [25, 39-47].

As partículas que atingem o substrato durante a deposição são constituídas por: gotículas que se solidificaram durante o caminho entre a tocha e o substrato ou que nunca foram fundidas colaborando para porosidade final do recobrimento, gotículas no estado líquido que se solidificam no substrato a altas taxas de resfriamentos e gotículas no estado semi-sólido que se comporta como uma mistura dos dois casos discutidos anteriormente. A figura 3.23 mostra um esquema dos principais constituintes de um revestimento metálico produzido por HVOF.

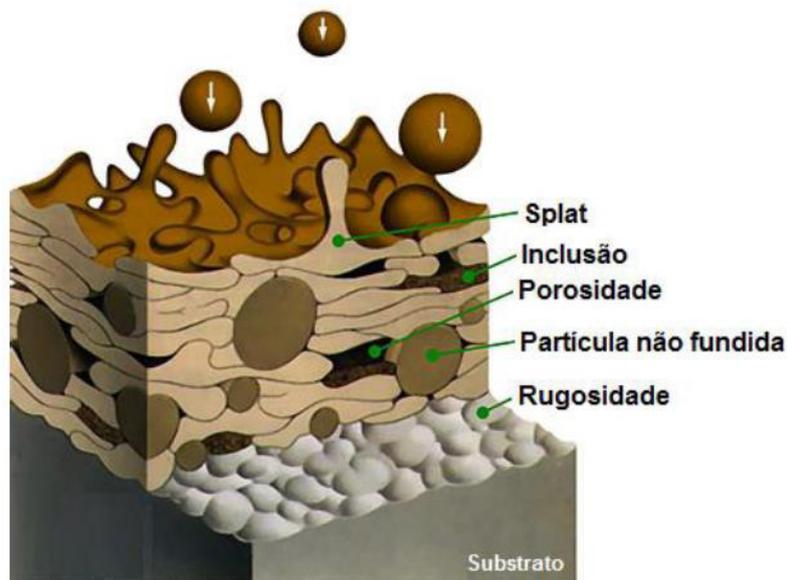


Figura 3. 23: Representação esquemática dos constituintes típicos que formam os revestimentos produzidos por HVOF [26].

As propriedades físicas e químicas dos recobrimentos obtidos por HVOF são fortemente influenciadas pela estrutura do depósito, que por sua vez depende do estado físico e químico das partículas quando atingem o substrato, tais como velocidade, temperatura, grau de fusão e teor de óxido [27,28]. Os

principais parâmetros de processo, bem como sua influência na microestrutura final são:

- Distância de deposição: Pequenas distâncias produzem revestimentos com elevada porosidade, devida à alta fração de partículas não fundidas em consequência da baixa transferência de calor da chama para as partículas. Outro fator importante é que em pequenas distâncias, os gases produzidos durante a combustão podem superaquecer o substrato ou o revestimento. Já para maiores distâncias de deposição os principais pontos desfavoráveis são a elevada dispersão das partículas durante o voo e a elevada taxa de oxidação. [29]
- Razão Oxigênio/Combustível: Razões superiores à razão estequiométrica acarretam em maiores temperaturas e velocidades de deposição, o que pode provocar fragmentação e respingos durante a colisão com o substrato, assim a área exposta do revestimento no estado fundido ou semi-fundido aumenta, elevando o teor de oxidação final do recobrimento. Já para razões muito inferiores à estequiométrica, a energia térmica fornecida pela combustão será insuficiente para proporcionar condições ideais de fusão. [29]
- Tamanho e distribuição das partículas: partículas menores que aproximadamente 20 μm não são apropriadas pela sua baixa inércia juntamente à variabilidade em relação à temperatura e velocidade durante a deposição. [29]
- Taxa de alimentação: Altas taxas de alimentação resultam em menores tempos de exposição das partículas para troca de calor, portanto, uma maior fração de partículas no estado sólido atingirá o substrato, aumentando assim a porosidade do recobrimento, outro efeito é uma menor oxidação durante o voo. Entretanto, para baixas taxas de alimentação, as partículas têm mais tempo para absorver o calor fornecido pela reação de combustão, atingindo o substrato com maiores temperaturas e fração de partículas no estado líquido, isso resulta em

uma porosidade do recobrimento menor e em uma maior possibilidade de oxidação devido aos superaquecimentos. [29]

3.4 Evolução microestrutural do aço inoxidável supermartensítico modificado com boro e conformado por spray

O processo de conformação por spray revela características metalúrgicas interessantes como a obtenção de uma microestrutura refinada que normalmente apresenta grãos equiaxiais com diâmetros entre 10-100 μm , baixa segregação e refinamento de precipitados, fases eutéticas e intermetálicos [30]. Em especial, a microestrutura do aço inoxidável supermartensítico modificado com boro é composta de grãos equiaxiais com uma rede tridimensional de boretos interconectada.

No processo de conformação por spray, o metal ou liga é pulverizado em gotas por um gás inerte, geralmente Ar ou N_2 em altas pressões dentro de uma câmara atomizadora, como esquematizado na figura 2.10 (a). A trajetória das gotas é interrompida por um substrato que as coletam e as solidificam em uma forma pré-definida. Pode-se considerar que o processo de conformação por spray é dividido em duas etapas: a atomização e a deposição. A atomização consiste na formação de um spray cônico composto por gotas de diversos tamanhos, que são formadas através de várias fases como pode ser visto na figura 3.24 (b).

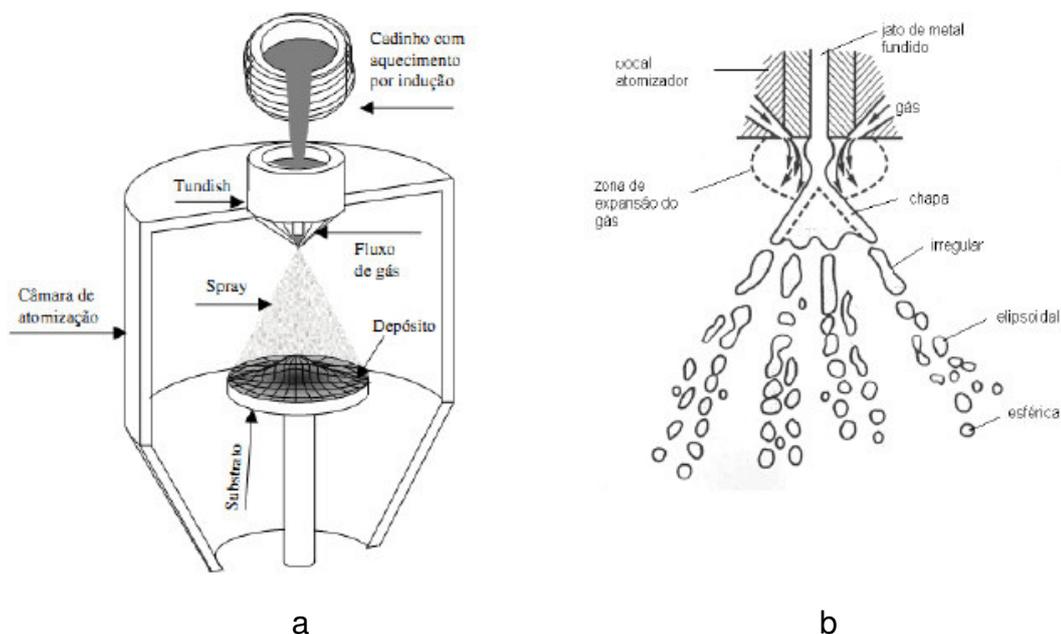


Figura 3. 24: (a) Representação esquemática do processo de conformação por spray [31]. (b) Estágios de formação de partículas, durante a etapa de atomização [32].

No processo de atomização as gotas entram em contato com altas taxas de resfriamentos na ordem de 10^2 - 10^6 K/s, e chegam ao substrato solidificadas, parcialmente solidificadas ou no estado líquido. A parcela das gotas que se encontram no estado sólido não se deforma ao se chocar com o substrato, as gotas parcialmente solidificadas podem ser refundidas ou deformadas durante o processo de deposição, já as no estado líquido ao atingirem o substrato preenchem os vazios (poros) unindo assim as partes já solidificadas. No processo de deposição é completada a solidificação, agora em taxas menores, na ordem de 10^0 - 10^1 K/s [30,31]. Essas altas taxas de resfriamento causam a instabilidade da frente de solidificação das gotas acarretando em uma estrutura dendrítica, como pode ser observado na figura 3.25 que retrata a microestrutura dos pós “overspray” (pós que não atingiram o substrato).

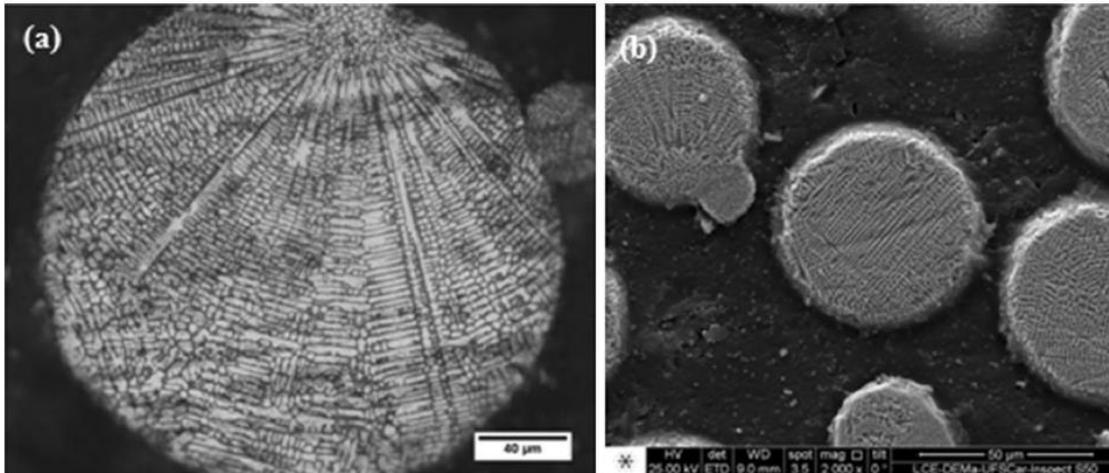


Figura 3. 25: Microestrutura do pó “overspray” do aço supermartensítico modificado com 1%p de boro (SM-1B) com **(a)** 200 μm e **(b)** 50 μm [33].

Todavia, na microestrutura do depósito não é encontrada a presença da morfologia dendrítica e sim a de grãos equiaxiais. Zepon [33] desenvolveu um modelo visando explicar a evolução microestrutural do processo de conformação por spray do aço inox supermartensítico modificado com Boro, ou seja, como a estrutura dendrítica das gotas se transforma nos grãos equiaxiais com uma rede tridimensional de boretos interconectada. Para tal, foi assumido que:

- (i). Quando o processo de deposição se estabiliza, a zona de deposição terá a temperatura de equilíbrio acima da temperatura *solidus* da liga. Tal hipótese é sustentada por vários autores [34,35];
- (ii). As frações líquida e sólida em equilíbrio são obtidas para a temperatura de equilíbrio da zona de deposição.

Este modelo não considera o período de deposição transiente, o momento considerado é a partir do estado estacionário de deposição e para o melhor entendimento das etapas ocorridas nesse processo é apresentado na figura 3.26 um diagrama de fases AB esquemático, no qual não há solubilidade entre as fases.

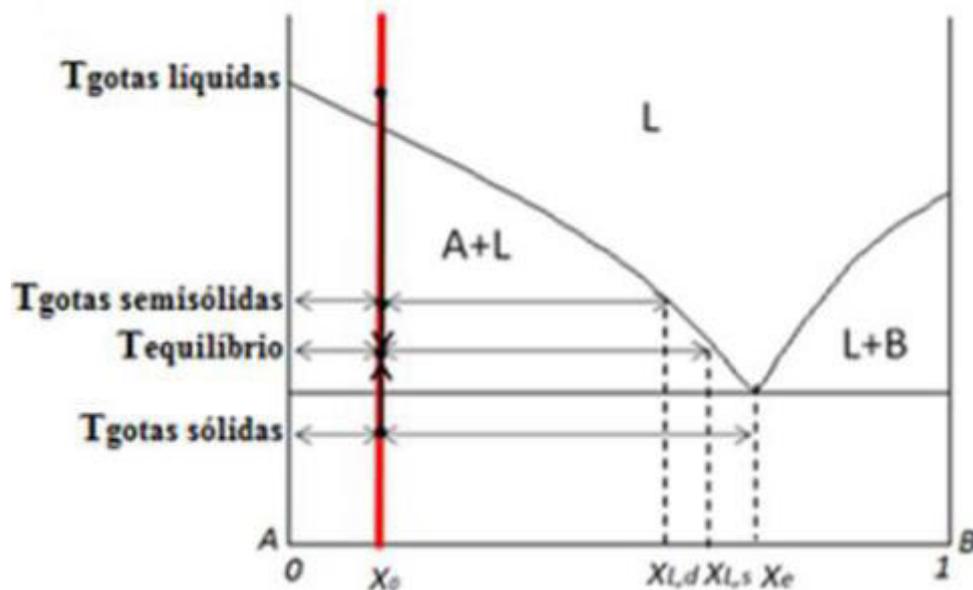


Figura 3. 26: Diagrama de equilíbrio de uma liga hipoeutética AB sem solubilidade entre os elementos [33].

Ocorre a seguinte sequência de eventos quando as gotas colidem com o substrato:

- i. Observa-se que a temperatura de equilíbrio se encontra acima da temperatura *solidus* da liga de composição X_0 , portanto as gotas que atingem o substrato totalmente líquidas fornecem calor ao sistema e se solidificam parcialmente formando “núcleos” de A (o termo núcleo foi usado para se referir a porção de sólido coexistente com a fase líquida, que é diferente do conceito de núcleo empregado em solidificação). As gotas totalmente sólidas que atingem o substrato refundem-se e/ou redissolvem-se parcialmente com o retorno do elemento B para o líquido. Finalmente, as gotas que atingem o substrato parcialmente sólidas sofrem uma adequação nas frações das fases até se obter as frações de fases do equilíbrio.
- ii. O contínuo impacto das gotas com o substrato resulta na homogeneização química e térmica da zona de deposição. A homogeneização térmica ocasiona um gradiente térmico homogêneo ao redor dos “núcleos” de A, assim com o prosseguimento do resfriamento

os “núcleos” de A crescem sem orientação preferencial originando os grãos equiaxiais e enriquecendo o líquido com o elemento B até o líquido alcançar a composição eutética.

- iii. Quando o líquido remanescente atingir a temperatura eutética, todo ele será consumido seguindo a equação eutética $L \rightarrow A + B$ e no final teremos uma microestrutura composta por A e B.

Essa sequência está representada na figura 3.27.

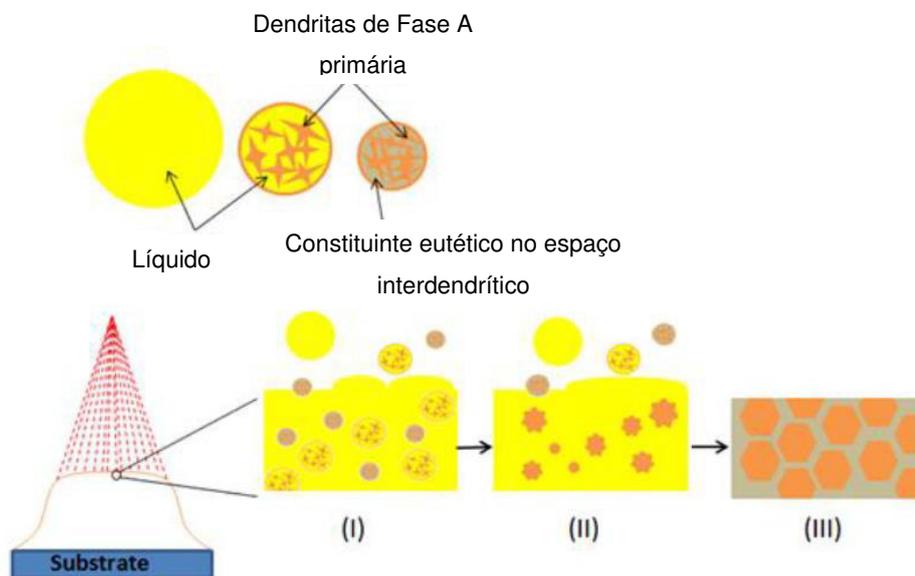


Figura 3. 27: Zona de deposição com o esquema da evolução microestrutural da deposição da liga [33].

Levando essa sequência de eventos para a deposição do aço inoxidável supermartensítico modificado com boro tem-se a fase A representada pela austenita e a fase B pelos boretos M_2B , e no final a microestrutura será composta de austenita que posteriormente será transformada em martensita e dos boretos M_2B formando uma rede tridimensional interconectada, como representado na figura 3.28.

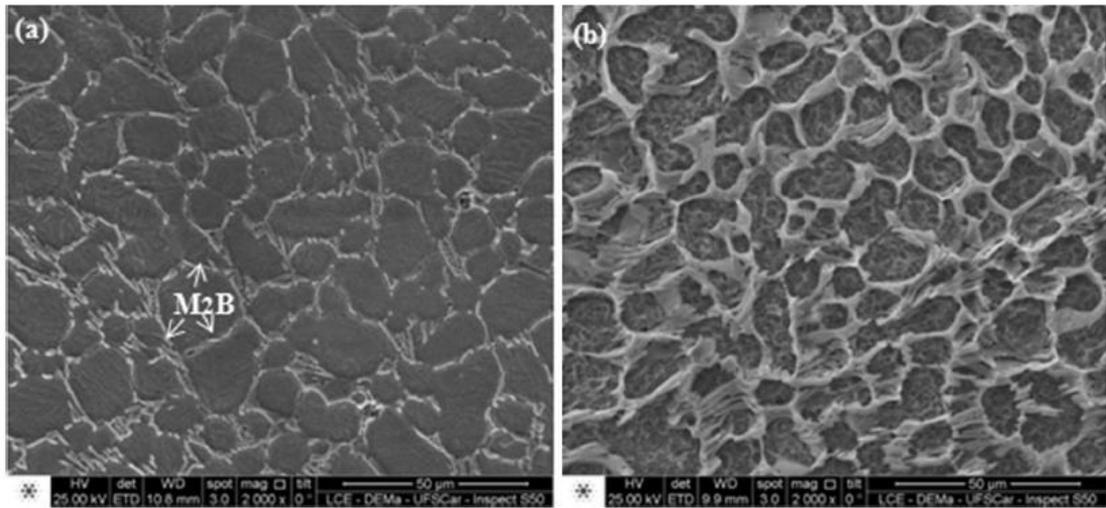


Figura 3. 28: Imagens em MEV mostrando **(a)** microestrutura e **(b)** morfologia dos boretos M2B (ataque profundo) da liga SM-0.7B conformada por spray [33]

A hipótese da temperatura de equilíbrio térmico acima da temperatura *solidus* foi validada através da produção de um lingote de aço ferramenta AISI D2 com o registro dos dados de temperatura na superfície do depósito e foi mostrado que em todo o tempo de deposição a temperatura manteve-se constante e acima da temperatura *solidus* da liga, o que pode ser visto na figura 3.29 (a) e (b), respectivamente.

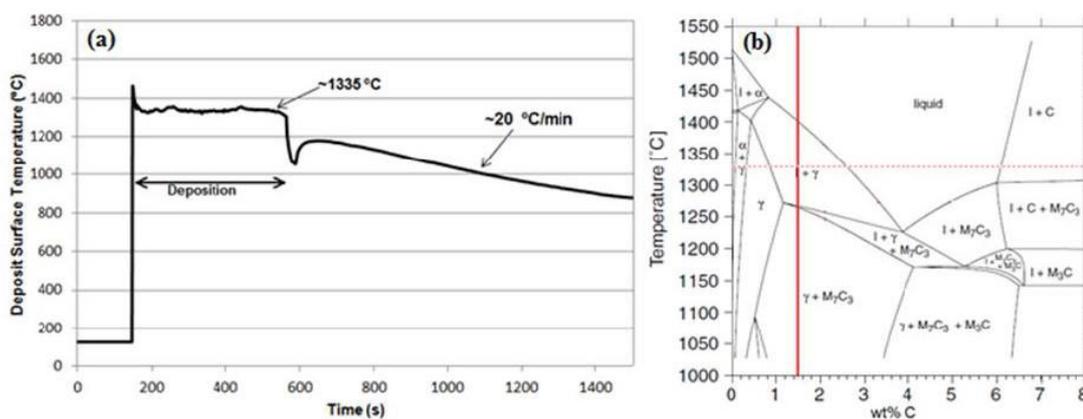


Figura 3. 29: **(a)** Temperatura da zona de deposição do lingote do aço D2 monitorado durante a conformação por spray por pirometria ótica; **(b)** diagrama de fases do aço D2, em função do teor de carbono; [33]

Portanto, o modelo desenvolvido mostrou que a microestrutura refinada obtida pelo processo de conformação por spray tem origem em um processo de solidificação lenta, ao contrário do que diziam outros autores que acreditavam que a microestrutura refinada vinha da solidificação rápida. Neste trabalho, será utilizado o processo de HVOF no qual pós atomizados serão totalmente ou parcialmente refundidos durante a etapa de aspersão e o líquido que chegar na zona de deposição será rapidamente solidificado pelo impacto no substrato. Este trabalho contribuirá para compreender as mudanças microestruturais que ocorrem no aço inoxidável supermartensítico modificado com boro quando revestimentos são produzidos por este processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Termodinâmica computacional

Para melhor compreender as fases que devem ser formadas na liga SM-14Cr-0,7B, foi realizado cálculos termodinâmicos utilizando o método CALPHAD. Foi utilizado o software Thermo-Calc® com o banco de dados TCFE7.

4.2 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada na produção dos revestimentos foram pós oriundos da etapa de atomização do processo de conformação por spray (pós *oversprays*) que foi realizado no Instituto de Engenharia de Materiais da Universidade de Bremen – Alemanha (Institut für Werkstofftechnik – Universität Bremen) em um trabalho anterior do grupo de pesquisa [14]. Os pós foram separados granulometricamente por peneirador da marca Prodest nas seguintes faixas: <20 μ m, 20-53 μ m, 53-106 μ m e 106-180 μ m, como mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1: Peso por faixa de distribuição granulometrica

Faixa	Peso
<20 μ m	725g
20-53 μ m	890g
53-106 μ m	350g
106-180 μ m	121g

A composição química da matéria-prima foi obtida por ICP-AES exceto para os elementos C e S os quais foram obtidos por combustão direta. A tabela 4.2 apresenta a composição química encontrada:

Tabela 4. 2: Composição química do pó utilizado para fazer o revestimento

%p	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%B	%Ti	%Mn	%Fe
	0,039	13,56	5,42	1,82	0,71	0,040	0,52	
SM-14Cr-0,7B	±	±	±	±	±	±	±	Bal.
	0,004	0,26	0,03	0,04	0,08	0,006	0,05	

4.3 Produção dos revestimentos

Os revestimentos foram fabricados pela empresa OPT Brasil situada Município Santo Antônio de Posse. O sistema utilizado para produção do revestimento foi o JP-5000 HP/HVOF com canhão de 6". A deposição do revestimento foi realizada manualmente sob chapas de aço SAE 1020 de dimensões (10x10) cm. O fato da aplicação ser manual impossibilita o controle de alguns parâmetros, como, por exemplo: velocidade de deslocamento da tocha e distância de pulverização.

Antes da aplicação do revestimento, foi realizado o jateamento de areia sobre a superfície das chapas para melhor aderência.

Foram obtidos 2 revestimentos. O primeiro revestimento foi obtido utilizando os pós de granulometria de 20-53 μm e o segundo utilizando os pós de granulometria inferior a 20 μm . Os mesmos parâmetros de processo foram empregados na produção dos dois revestimentos, os quais estão descritos abaixo:

- Taxa de pulverização: 152g/min;
- Pressão de combustão: $0,67 \pm 0,03$ MPa;
- Pressão de oxigênio: $0,89 \pm 0,07$ MPa;
- Pressão do combustível: $0,78 \pm 0,07$ MPa;
- Distância de pulverização: aproximadamente 355 mm.

A figura 4.1 ilustra um processo HVOF de aplicação manual.



Figura 4. 1: Equipamento de aspersão térmica HVOF [51]

4.4. Caracterização dos pós e revestimentos

4.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A análise de raios X foi realizada para determinar quais fases estão presentes nos pós e revestimentos. As mesmas foram feitas utilizando o equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance Eco, com radiação $K\alpha$ -Cu e comprimento de onda $\lambda = 1,518 \text{ \AA}$ (Figura 4.2).



Figura 4. 2: Equipamento de DRX do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens em MEV foram feitas a partir de um microscópio Philips XL 30 FEG, equipado com microanálise por EDS com detector Bruker Nano XFlash Detector 6|60 (Figura 4.3). As imagens obtidas através desta técnica permitiram observar a forma das partículas de pó e as fases presentes no pó e nos revestimentos. Para isso as amostras dos revestimentos foram embutidas com baquelite, lixadas, empregando lixas com granas 240, 320, 400, 600 e 1200, e polidas com alumina com 1 μm de granulometria. As amostras dos pós foram embutidas, com resina polimérica de cura a frio, lixadas, empregando a lixa com grana de 1200 e polidas com alumina com 1 μm de granulometria. Para revelar a microestrutura dos boretos, as amostras foram atacadas com água régia (HNO_3+3HCl).



Figura 4. 3: Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram realizadas análises por microscópio eletrônico de transmissão nas regiões provenientes das partículas que sofreram algum grau de fusão durante o processo de aspensão térmica HVOF. O MET utilizado foi o FEI Tecnai G² F20 o qual é um MET FEG que opera a 200 kV e equipado com detectores de EDS (Figura 4.4).



Figura 4. 4: Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)

4.5 Ensaios de dureza

As medidas de microdureza Vickers foram feitas utilizando uma carga de 0,3kg seguindo a norma ASTM E384 [52]. Para isso as amostras dos revestimentos foram embutidas com baquelite, lixadas, empregando lixas com granas 240, 320, 400, 600 e 1200, e polidas com alumina com 1 μm de granulometria. As medidas foram feitas na seção transversal da amostra da seguinte maneira: 3 medidas ao longo de uma linha horizontal situada à 250 μm da superfície, 3 medidas ao longo de uma linha horizontal situada à 500 μm da superfície e mais 3 medidas ao longo de uma linha horizontal situada à 750 μm da superfície.



Figura 4. 5: Equipamento de Microdureza Vickers

4.6 Ensaio de desgaste pino sobre disco

As análises de pino-sobre-disco foram realizadas de acordo com a ASTM G99 [53] em um equipamento da fabricante Plint and Partners LTDA, modelo TE 67 COMPENDX (Figura 4.6), a temperatura ambiente (~ 25 °C) e umidade relativa de $60 \pm 5\%$. Discos com 50 mm de diâmetro e 8 mm de espessura foram usinados por eletroerosão para a obtenção das amostras. O material utilizado como pino nos ensaios será de alumina (pureza 99%), com formato esférico e 2,7 mm de raio.

Os ensaios consideraram carga de 9,8 N e 1000 m de distância desgastada, em três velocidades de desgaste: 10 m/s, 20 m/s e 40 m/s. A perda volumétrica foi medida através de perdas de massa utilizando a densidade para converter perda de massa em volume. Para fins de comparação, amostras do aço 1010 utilizado como substrato e do aço supermartensítico sem modificação também foram avaliadas utilizando as mesmas configurações de ensaio.



Figura 4. 6: Equipamento de ensaio de resistência ao desgaste do tipo pino-sobre-disco

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Termodinâmica Computacional (CALPHAD)

A figura 5.1 mostra as fases de equilíbrio em função da temperatura e retrata a solidificação e as transformações de fases até 500°C. Os cálculos foram realizados utilizando a composição média medida do pó da liga SM-14Cr-0,7B.

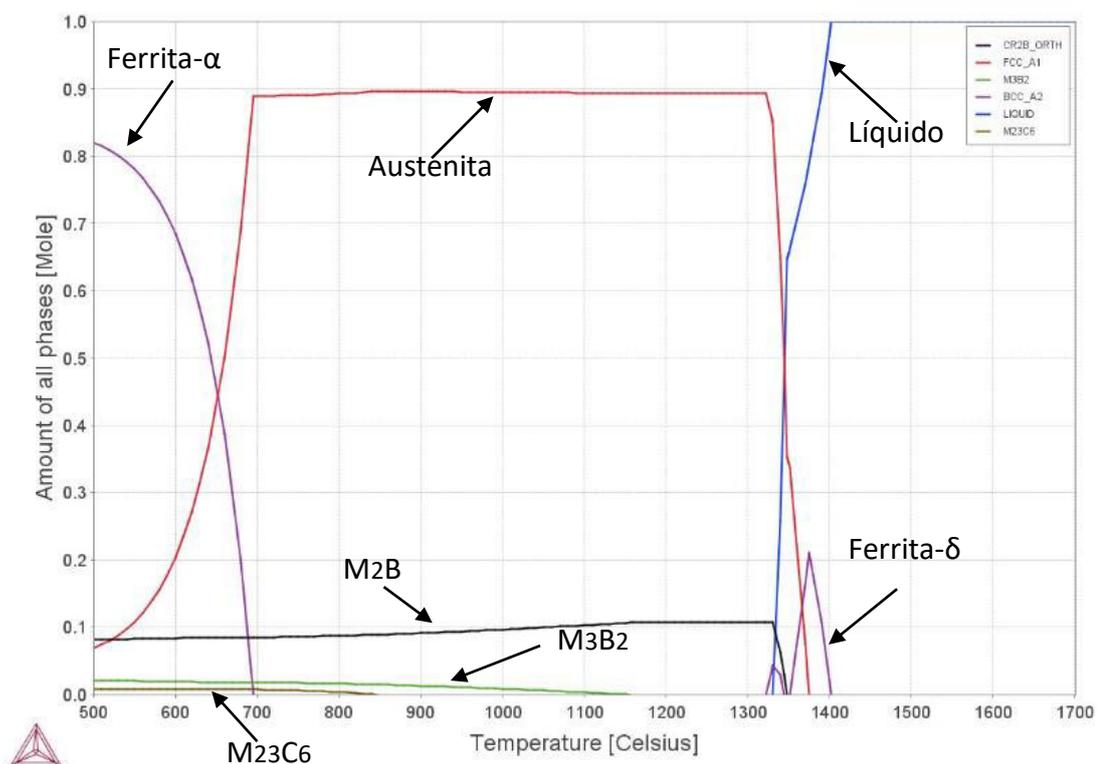


Figura 5. 1: Fases de equilíbrio em função da temperatura para o aço SM-14Cr-0,7B

No diagrama apresentado na Figura 5.1 pode-se tirar informações quanto ao caminho de solidificação no equilíbrio da liga em estudo. Os resultados indicam que o intervalo de solidificação dessa liga é de aproximadamente 75°C. Todavia, esse resultado pode não ser muito preciso devido ao fato do banco de dados TCFE7 obter dados termodinâmicos contendo teores de boro apenas a níveis de traços [48], o que limita a precisão dos cálculos realizados com teores de boro mais elevados.

No equilíbrio, a primeira fase a se solidificar, que ocorre em aproximadamente 1400°C, é a ferrita- δ . Seguindo o caminho de solidificação, a próxima etapa é a solidificação da austenita- γ por meio da reação peritética: ferrita- δ + L \rightarrow austenita- γ + L. Por fim, tem-se reação eutética ternária, L \rightarrow M₂B + austenita- γ + ferrita- δ . Observa-se que a pequena fração de ferrita- δ é rapidamente consumida após o final da solidificação, de modo que pode-se considerar que a microestrutura final da liga logo após solidificação é composta por austenita- γ e o boreto do tipo M₂B que é tipicamente rico em Cr, como mostrado na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição química obtida por computação termodinâmica utilizando o software Thermo-Calc das fases em equilíbrio à temperatura de 1250°C

	M₂B	Austenita-γ
	% em peso	% em peso
Fe	41,60	81,00
Cr	47,30	10,70
B	9,10	0,00
Mn	1,50	0,44
Ni	0,50	5,84
Mo	0,00	1,98
C	0,00	0,04

Após a solidificação se completar e por volta de 1150°C, parte do M₂B é transformado em M₃B₂, que é uma fase rica em Mo. No entanto, devido à solubilidade extremamente baixa do boro no aço, é improvável que essa transformação ocorra na prática.

A estabilidade da fase austenita- γ vai de aproximadamente 1325°C à 700°C e a partir daí a austenita- γ começa a se transformar em ferrita- α . Porém, para essas composições, devido ao alto teor de Cr, Ni e Mo, o resfriamento ao ar já é suficiente para ocorrer a transformação martensítica. Abaixo de 850°C ocorre a precipitação do carboneto M₂₃C₆, também rico em cromo, o qual também pode ser evitado por resfriamento rápido.

5.2 Caracterização dos pós atomizados

A figura 5.2 apresenta os padrões de difração de raios-X dos pós atomizados nas faixas de até 20 μm e 20-53 μm . Os padrões de difração mostram que a fase majoritária dos pós em ambas as faixas granulométricas é a martensita. Observa-se que em ambos os casos há a presença de austenita retida, indicando que durante o resfriamento a liga não ultrapassou a temperatura final de transformação martensítica (M_f). Não foi observado picos de difração referentes ao boretos do tipo M_2B , cuja formação foi prevista por CALPHAD. Isto pode ser causado pela baixa intensidade dos picos de difração da fase M_2B ortorrômbica por causa do baixo fator de espalhamento atômico de raios-X do elemento boro e o baixo fator de estrutura da fase ortorrômbica se comparada com o fator de estrutura da martensita e austenita.

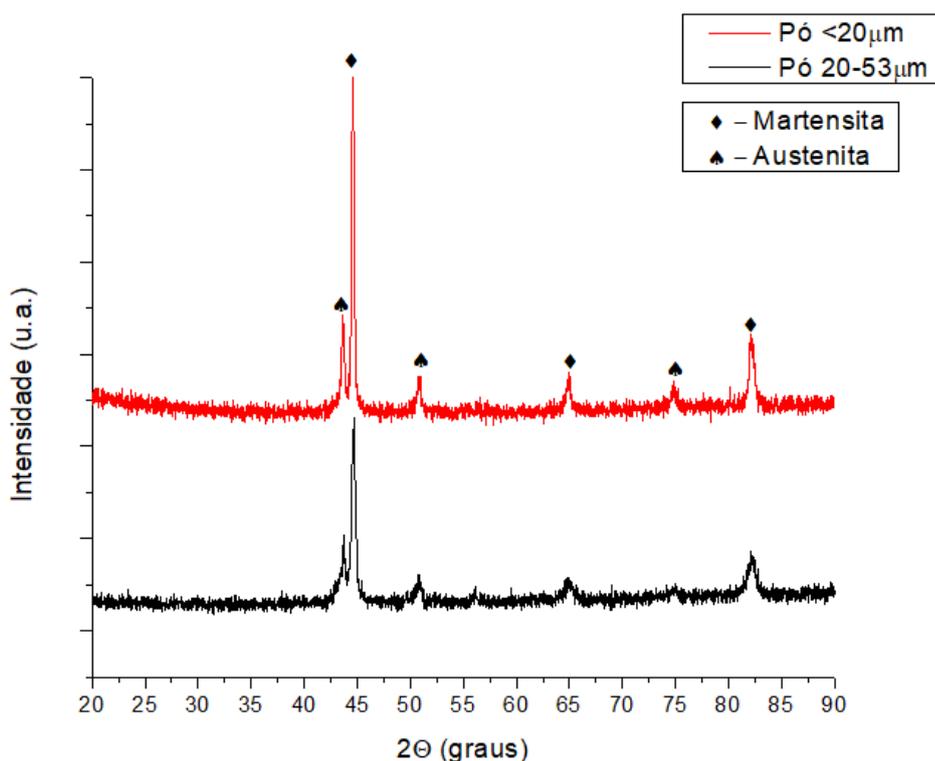


Figura 5. 2: DRX dos pós de granulometria inferior a 20 μm e entre 20-53 μm

A figura 5.3 apresenta as imagens obtidas por MEV das partículas com granulometria inferior à 20 μm . Observa-se na figura 5.3 (a) que existem pós elipsoidais, porém, a grande maioria são esféricos. Observa-se também a

presença de partículas satélites, que são partículas unidas a outras. Na figura 5.3 (b) pode-se observar uma estrutura claramente dendrítica na superfície de uma única partícula de pó. A formação da estrutura dendrítica se deve a alta taxa de resfriamento imposta pelo processo de atomização aliada a rejeição do boro para o líquido, isso faz com que ocorra um alto superresfriamento constitucional. Apesar da fase M_2B não ter sido detectada por DRX, estes boretos podem ser observados nos espaços interdendríticos (figura 5.3). Como indicado pelos cálculos termodinâmicos, a fase M_2B deve ser formada numa reação eutética ao final de solidificação e, portanto, o microconstituente eutético deve ser formado na região interdendrítica.

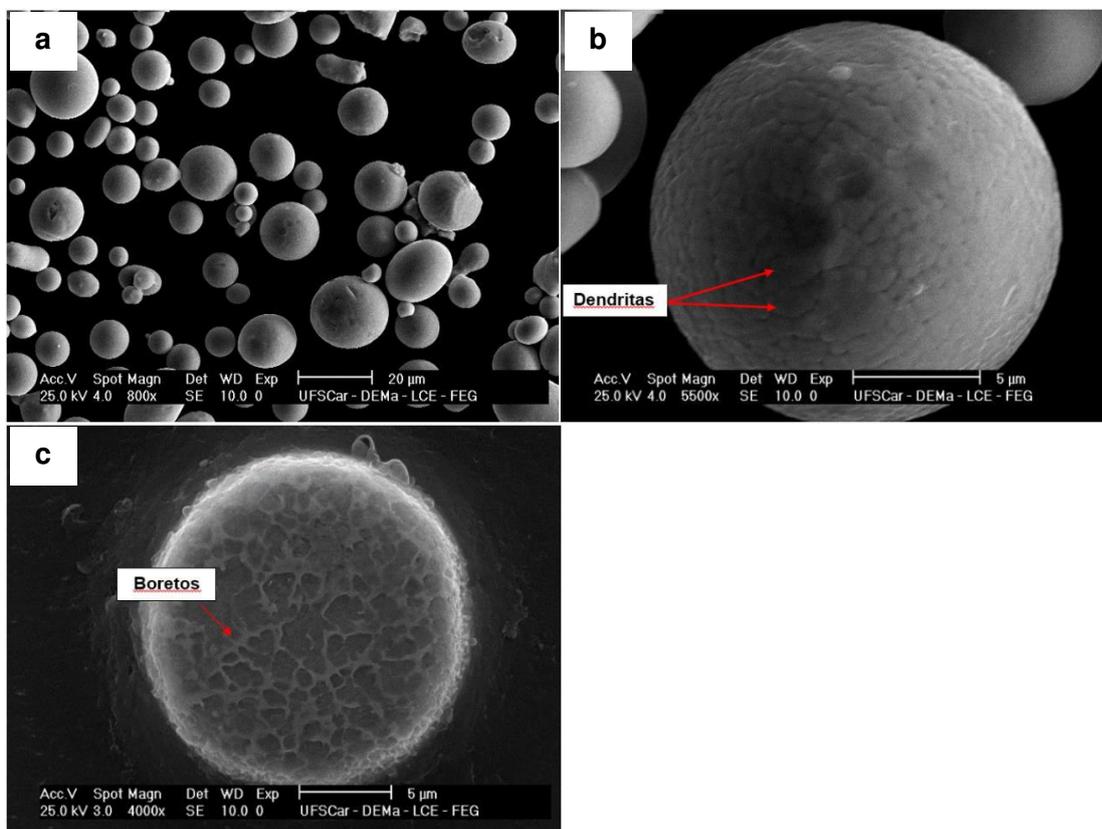


Figura 5. 3: Micrografia por MEV em SE das partículas de granulometria inferior a 20 μm evidenciando (a) morfologia dos pós, (b) a estrutura dendrítica e (c) os boretos revelados depois da amostra ser atacada por água régia.

A figura 5.4 apresenta as imagens obtidas por MEV das partículas com granulometria de 20-53 μm e são observadas as mesmas características observadas nos pós de granulometria inferior a 20 μm, quais sejam,

predominância de partículas esféricas, estrutura dendrítica e a presença dos boretos do tipo M_2B no espaçamento interdendrítico.

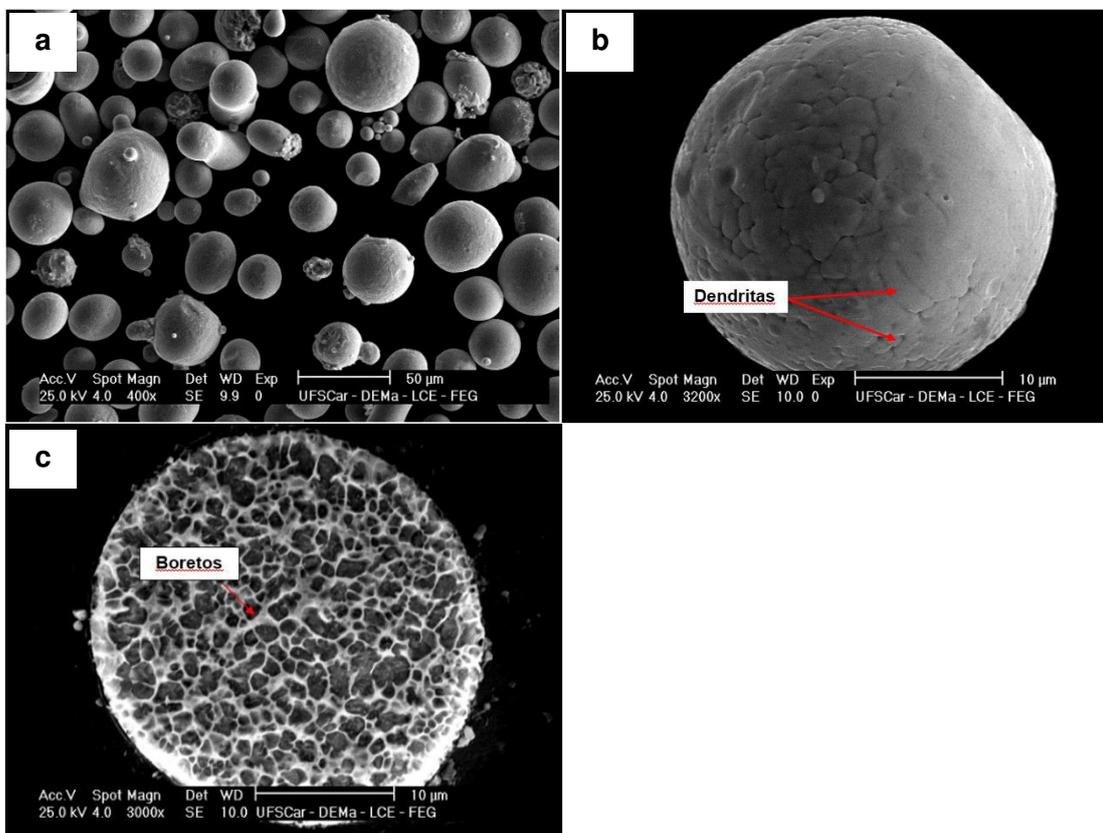


Figura 5. 4: Micrografia por MEV em SE das partículas de granulometria 20-53 μm evidenciando a: **(a)** morfologia superficial, **(b)** a estrutura dendrítica e **(c)** os boretos revelados depois da amostra ser atacada por água régia.

5.3 Caracterização estrutural do revestimento produzido com pós na faixa de 20-53 μm

A figura 5.5 mostra o revestimento obtido, com os pós da liga SM-14Cr-0,7B com faixa granulométrica entre 20 e 53 μm . Ao realizar um corte da seção transversal da amostra, percebeu-se que houve um desprendimento do revestimento em relação ao substrato, o que indica pouca ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato. A presença de óxido ou impurezas na superfície do substrato, que foi submetido ao processo de jateamento de areia antes do processo de aspersão, pode ter sido a causa da falta de ancoramento efetivo entre o revestimento e o substrato, sendo necessária melhor limpeza

antes da deposição ou até mesmo a necessidade de adição de ligas de ligação.

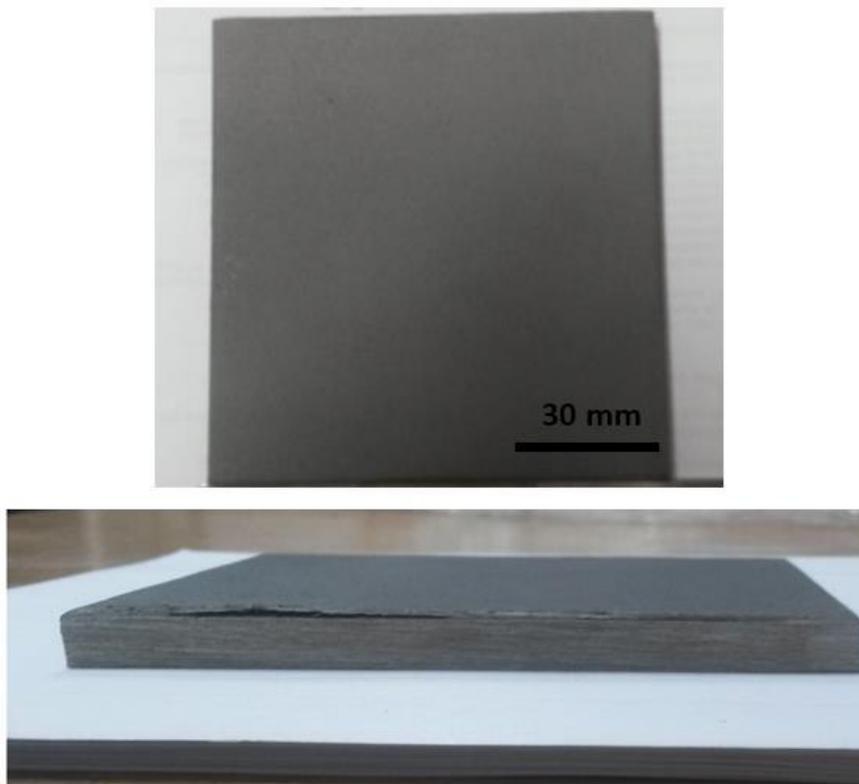


Figura 5. 5: Revestimento obtido com os pós de granulometria de 20-53 μm .

A figura 5.6 apresenta uma imagem de MEV da seção transversal do revestimento. Com um conjunto de imagens como esta foi realizado a medição da espessura média do revestimento (10 medidas foram realizadas), obtendo-se uma espessura média de $795 \pm 111 \mu\text{m}$. Verificou-se que a espessura do revestimento apresentou um desvio padrão relativamente grande, cerca de 100 μm . Outro aspecto que pode ser visto na figura 5.6 é a presença de regiões sem ligação com o substrato (indicado com as setas vermelhas na Figura 5.6), o que mostra a baixa adesão do revestimento com o substrato. Esta baixa adesão pode ser causada, além da presença de impurezas como já discutido, da diferença de contração térmica do aço inoxidável modificado com boro em relação ao substrato de aço baixa liga.

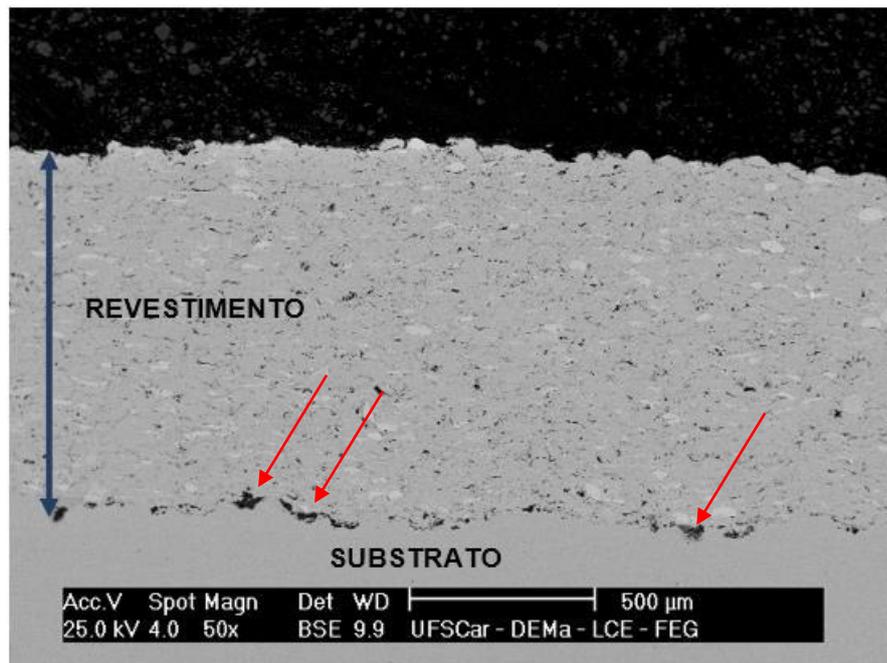


Figura 5. 6: Imagem em BSE da seção transversal do revestimento obtido com os pós de 20-53 μm.

A figura 5.7 apresenta o padrão de difração de raios-X desse revestimento. É observado a presença de martensita e austenita retida, de modo similar ao observado no pó inicial (figura 5.2). Novamente, não foi possível detectar a presença dos boretos. Porém, foi observado um pico próximo a 35 °, que indica a presença de óxido, podendo ser o Cr_2O_3 ou o Cr_3O_4 . Como apenas um pico de difração foi observado, não é possível chegar na conclusão de qual óxido foi de fato formado. A formação de óxidos no revestimento é comum no processo de HVOF devido a sua chama oxidante (chama resultante de uma combustão com mais oxigênio que o necessário estequiometricamente).

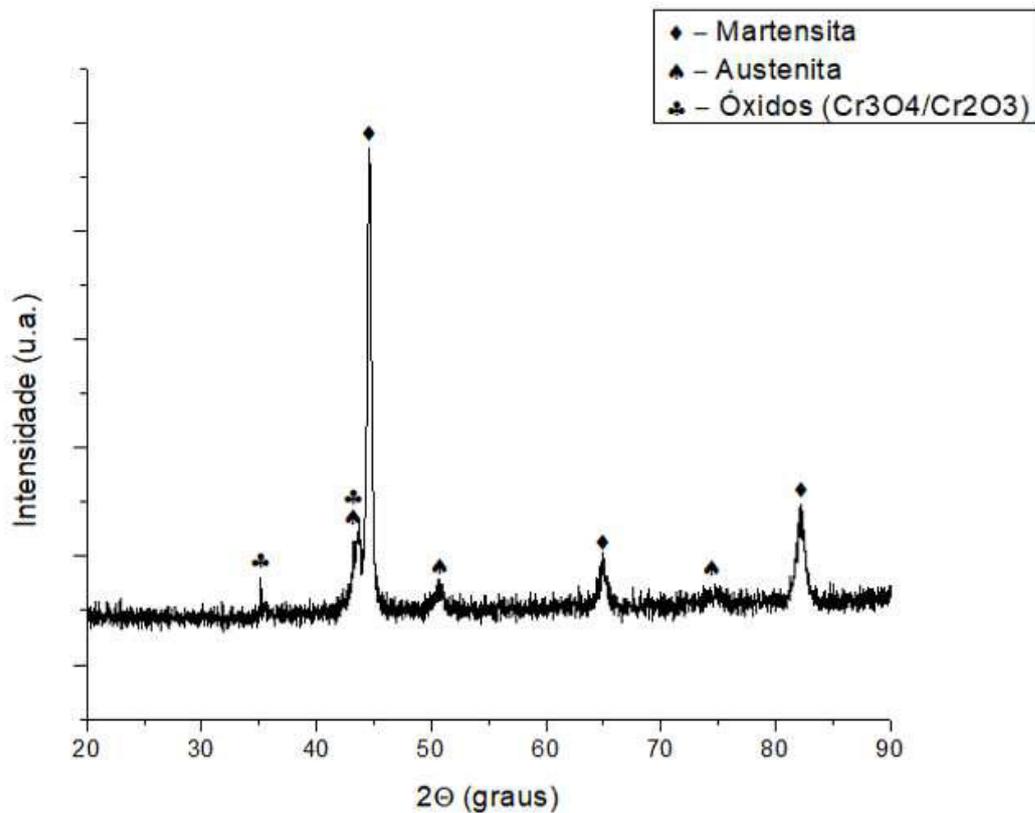


Figura 5. 7: DRX do revestimento obtido com os pós de 20-53 μm .

Apesar do ensaio de DRX não ter identificado a fase M_2B , pode-se observar claramente a presença dos boretos na microestrutura do revestimento como apresentado na Figura 5.8. Observa-se também a presença de partículas com tonalidades mais claras, o que em imagem com sinal BSE indica um contraste químico, ou seja, regiões da amostra com composição diferentes. Assim, investigou-se se poderia haver a presença de impurezas provenientes de partículas de outros pós. A figura 5.9 apresenta a imagem de MEV com sinal BSE de uma amostra que foi apenas polida (sem ataque). É possível identificar regiões com tonalidades diferentes, que foram identificados como partículas 1, 2 e 3. A Tabela 5.2 mostra a composição química medida por EDS pontual sobre cada uma dessas partículas. Pode-se observar que a partícula 1, que apresenta uma tonalidade mais próxima de todo o revestimento, apresenta uma composição química muito próxima do pó inicial. Já a partícula 2, a qual apresenta uma tonalidade mais clara, possui teores elevados de W, V e Mo, 6,1%p., 2,5 %p. e 4,0 %p., respectivamente. A partícula 3, por sua vez,

apresenta uma composição rica em Co e Cr (55 %p. e 26 %p., respectivamente).

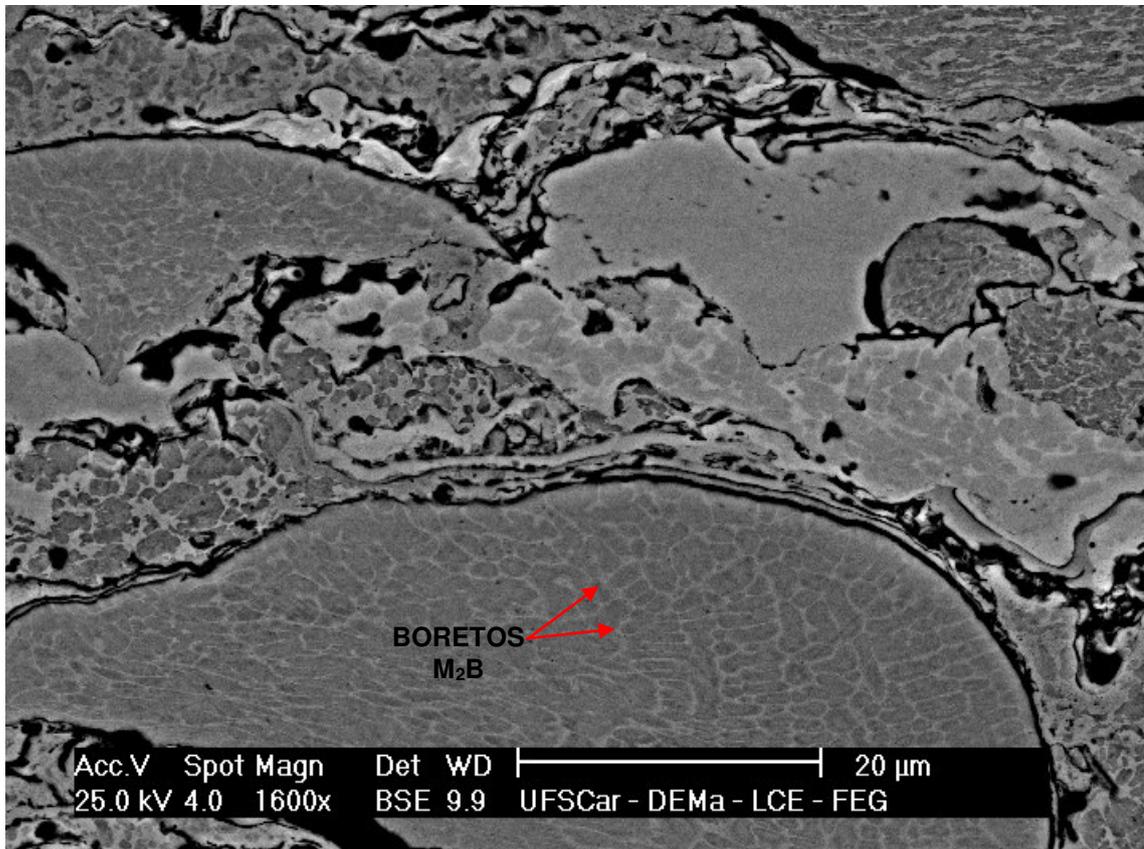


Figura 5. 8: Imagem de MEV em BSE da seção transversal do revestimento obtido com os pós de granulometria de 20-53 μm depois de atacado por água régia (HNO_3+3HCl)

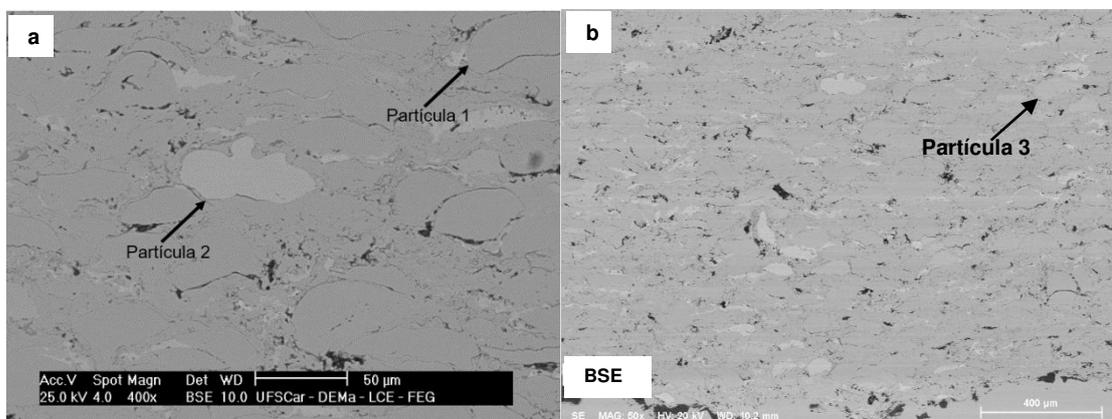


Figura 5. 9: Partículas onde foram realizadas microanálises químicas por EDS

Tabela 5. 2: Microanálises químicas por EDS dos pós utilizados como matéria prima, do revestimento (geral) e das regiões indicadas como partícula 1, 2 e 3. Composição em %p.

	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo	%V	%W	%Co	%Mn	%Si
Pó (20 - 53) μm	76,22	15,99	5,25	2,30	-	-	-	-	0,24
Revestimento HVOF-1 (EDS geral)	76,19	12,44	3,65	2,32	0,40	0,37	3,51	0,56	0,56
Partícula 1	77,51	14,72	5,60	1,89	-	-	-	-	0,28
Partícula 2	83,18	4,28	-	3,97	2,46	6,12	-	-	-
Partícula 3	7,19	26,18	3,25	5,80	-	-	55,28	1,02	1,28

Assim, verifica-se claramente que as partículas 2 e 3 são partículas de impurezas provenientes de resquícios de pós de ligas utilizados em operações anteriores. As ligas de Co-Cr e aços com elevados teores de W e V (visando a formação de carbonetos) são ligas tipicamente empregadas em processos de aspersão térmica para produção de revestimentos resistentes ao desgaste. Uma melhor limpeza do equipamento poderia eliminar tais impurezas do revestimento, porém, a limpeza pode ser limitada na operação industrial de alta produtividade. Pode-se observar na figura 5.10 a microestrutura de uma partícula de impureza contendo aproximadamente 2%p. V e 4,75%p. W. A microestrutura é bastante semelhante ao do aço supermartensítico modificado por boro, porém o microconstituente em forma de rede são carbeto de tungstênio e vanádio ao invés de boreto.

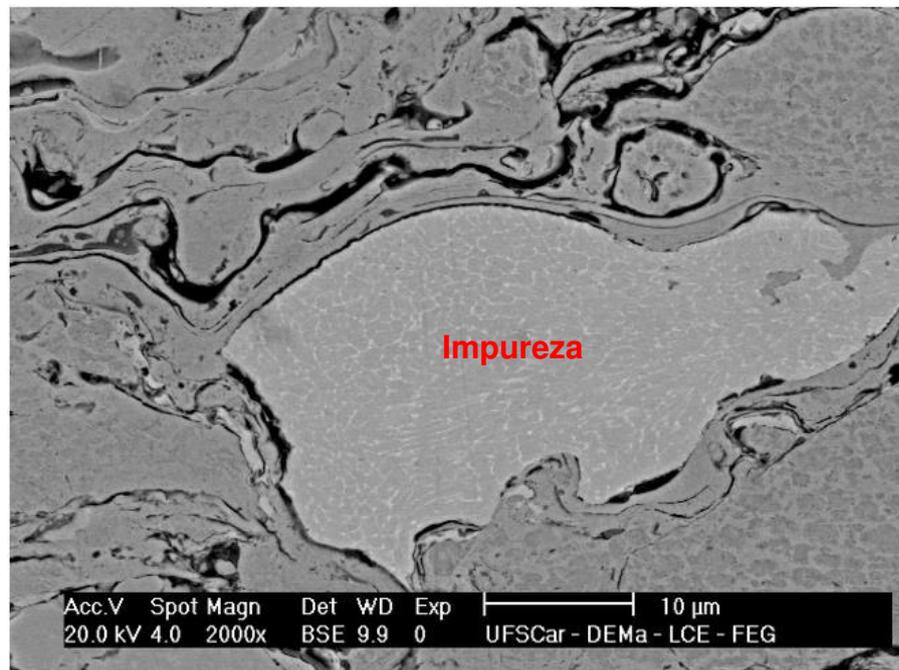


Figura 5. 10: Foto em BSE da microestrutura de uma partícula de impureza

Na figura 5.11 é apresentada com mais detalhes a morfologia das partículas da liga SM-14Cr-0,7B no revestimento. Pode-se descrever o revestimento como sendo composto por partículas que foram apenas parcialmente fundidas durante o voo até os substrato e que apresentam um formado aproximadamente de calota esférica, como a apresentada na região A da Figura 5.11, e por uma região formada por material que foi completamente fundido durante o processo de aspersão e que solidificou-se durante a deposição, como a região B da figura 5.11. As partículas que foram apenas parcialmente fundidas (Região A) preservam a microestrutura similar àquela do pó, principalmente na parte mais próxima ao topo da calota. A região B, representa uma mistura de líquidos que vieram de diferentes partículas. Observa-se que esta região apresenta uma microestrutura mais refinada que a do pó, indicando que essa porção de material sofreu taxas de resfriamento ainda mais elevadas. Todavia são encontradas algumas regiões do tipo B, indicada pela seta na figura 5.11, onde a microestrutura obteve o mesmo refinamento ou até um grau menor de refinamento quando comparado ao encontrado nas regiões do tipo A. Essas diferenças podem ter sido causadas, por exemplo, pelo fato das partículas que encontraram o substrato nessas

regiões mais grosseiras terem encontrado uma vizinhança mais aquecida devido a presença de mais regiões do tipo B ao seu redor, levando assim a uma menor taxa de resfriamento. Outra possibilidade é dessas regiões mais grosseiras serem formadas por partículas diferentes, de modo que as partículas de maior tamanho possuem mais calor acarretando também em uma menor taxa de resfriamento.

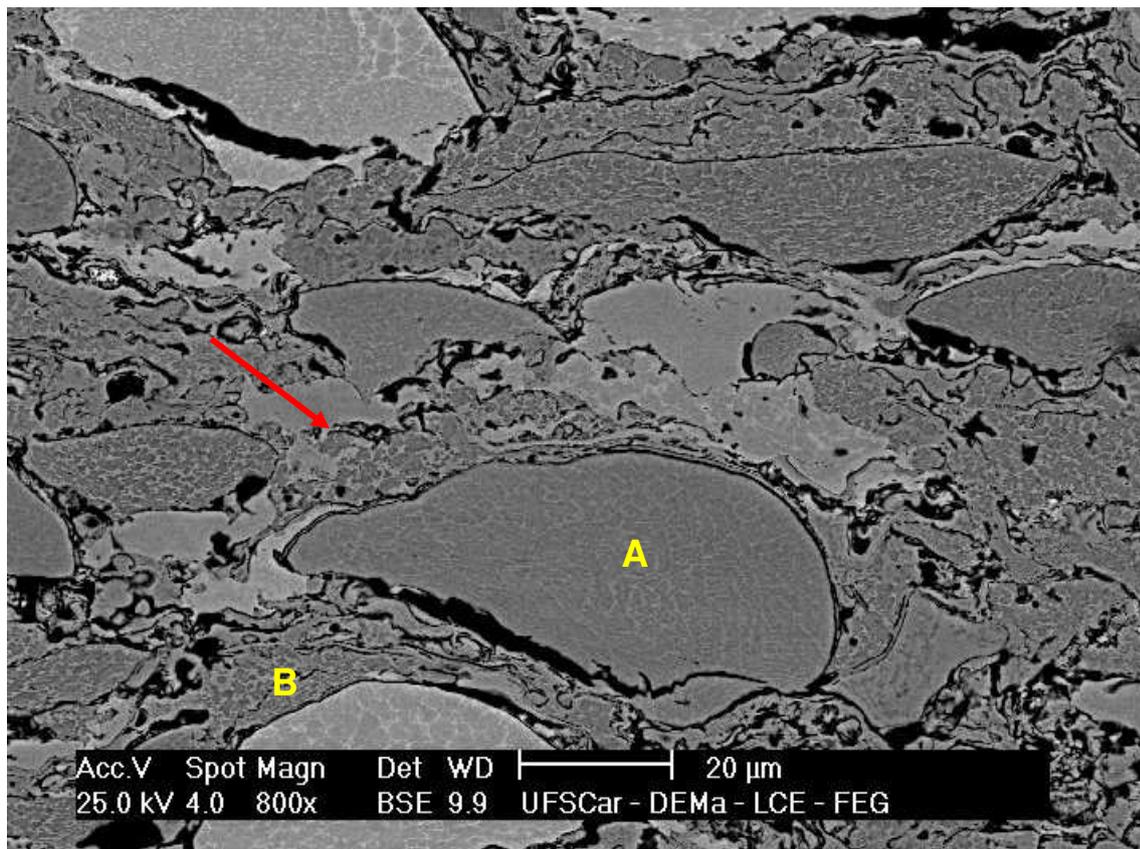


Figura 5. 11: Seção transversal do revestimento obtido com os pós de granulometria de 20-53 μm destacando: **(A)** partícula que encontrou o substrato no estado parcialmente fundida, **(B)** região formada por partículas que encontraram o substrato no estado líquido.

A Figura 5.12 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão varredura (METV) deste revestimento. As imagens de campo claro e campo escuro (figuras 5.12 (a) e (b), respectivamente) mostram que existem algumas fases com dimensões próximas a 1 μm (indicadas pelas setas vermelhas). Estas fases são os boretos M_2B formados no microconstituente

eutético similar aos observados no interior dos pós. Esta afirmação é corroborada pelo mapeamento de EDS (Figura 5.13) que mostra que estas fases maiores são ricas em Cr e empobrecidas em Fe, Mo e Ni. Trabalhos anteriores reportaram que os boretos do tipo M_2B em aços inoxidáveis supermartensíticos modificados com boro são tipicamente ricos em Cr [14, 33, 37, 38]. As figuras 5.12 (c) e (d) mostram que existem precipitados esféricos da ordem de 100 nm ou menor (indicados pelas setas vermelhas) distribuídos dentro da matriz martensítica. A hipótese é de que tais fases também sejam boretos do tipo M_2B . São duas as possibilidades para a formação de boretos com esta morfologia: (i) Durante a solidificação das ligas, a alta taxa de solidificação imposta pelo impacto do líquido no substrato levou a formação de uma matriz austenítica supersaturada em boro e, durante o resfriamento, houve a precipitação no estado sólido do boreto do tipo M_2B ; (ii) A elevada taxa de solidificação imposta durante a deposição das gotas levou a uma alteração da morfologia do eutético de fibroso e contínuo para um eutético mais refinado com partículas globulares e desacopladas. Com os resultados apresentados até o momento, não é possível comprovar nenhuma das hipóteses, porém, devido a baixíssima solubilidade do boro na austenita ($< 0,008\%$ p.) acredita-se que a segunda hipótese seria mais plausível.

As Figuras 5.14 (a) e (b) apresentam o padrão de difração de elétrons da mesma região do recobrimento com a sobreposição dos padrões de difração policristalinos teóricos para o Fe CCC (martensita de baixo carbono) e do boreto Cr_2B (ortorrômbico com grupo espacial Fddd), respectivamente. Pode-se observar que praticamente todas as reflexões do Fe-CCC coincidem com alguma reflexão do Cr_2B , tornando difícil fazer imagens de campo escuro com apenas uma das fases. As Figuras 5.14 (c) e (d) apresentam imagens de campo escuro obtidas com a abertura da objetiva posicionada nas posições 1 e 2 (vide figura 5.14 (a) e (b)), respectivamente. Pela morfologia das fases, foi possível observar os boretos do tipo Cr_2B (ou M_2B), que difrataram na direção selecionada pela abertura da objetiva, confirmando a presença dos boretos com tamanhos da ordem de 200 nm.

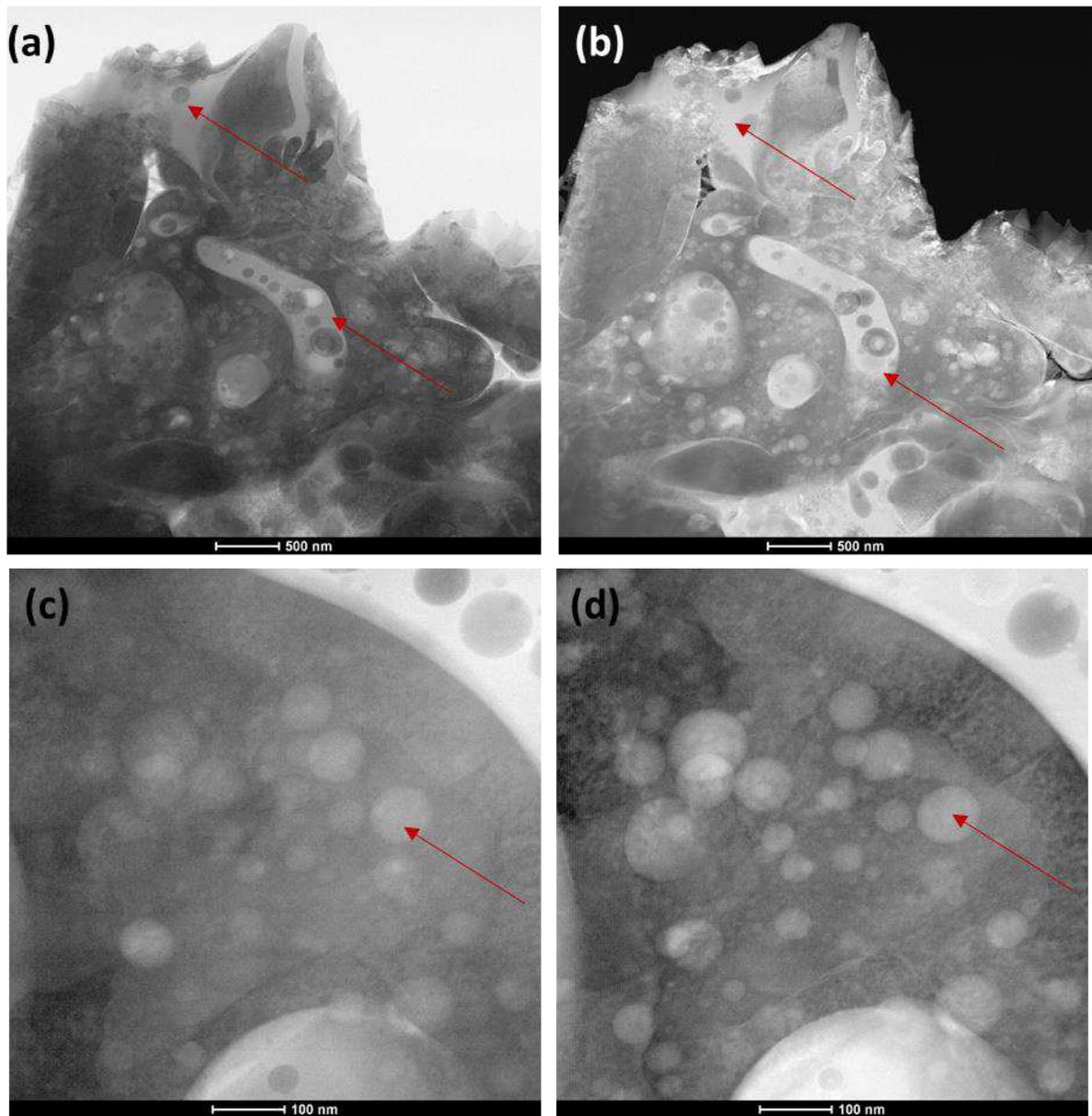


Figura 5. 12: Imagens de METV do revestimento produzido com pós entre 20 e 53 μm . **(a)** e **(c)** campo claro; **(b)** e **(d)** campo escuro.

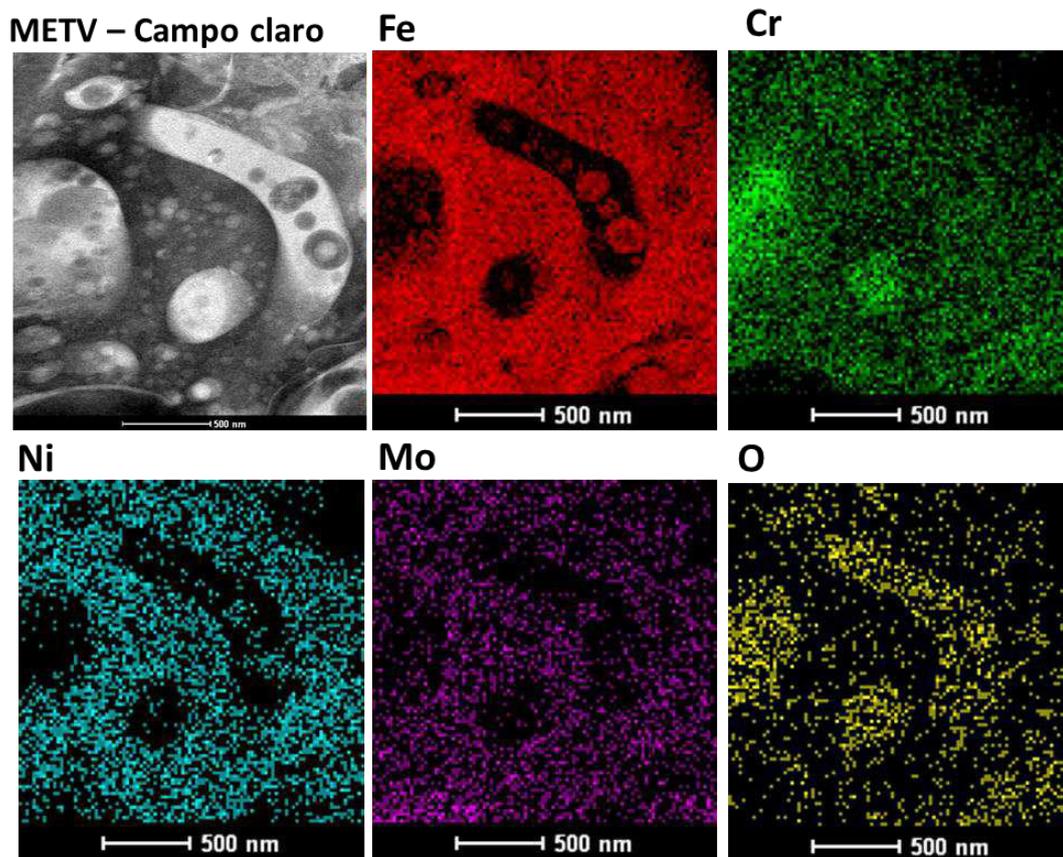


Figura 5. 13: Mapeamento de EDS realizado no revestimento produzido com pós entre 20 e 53 μm .

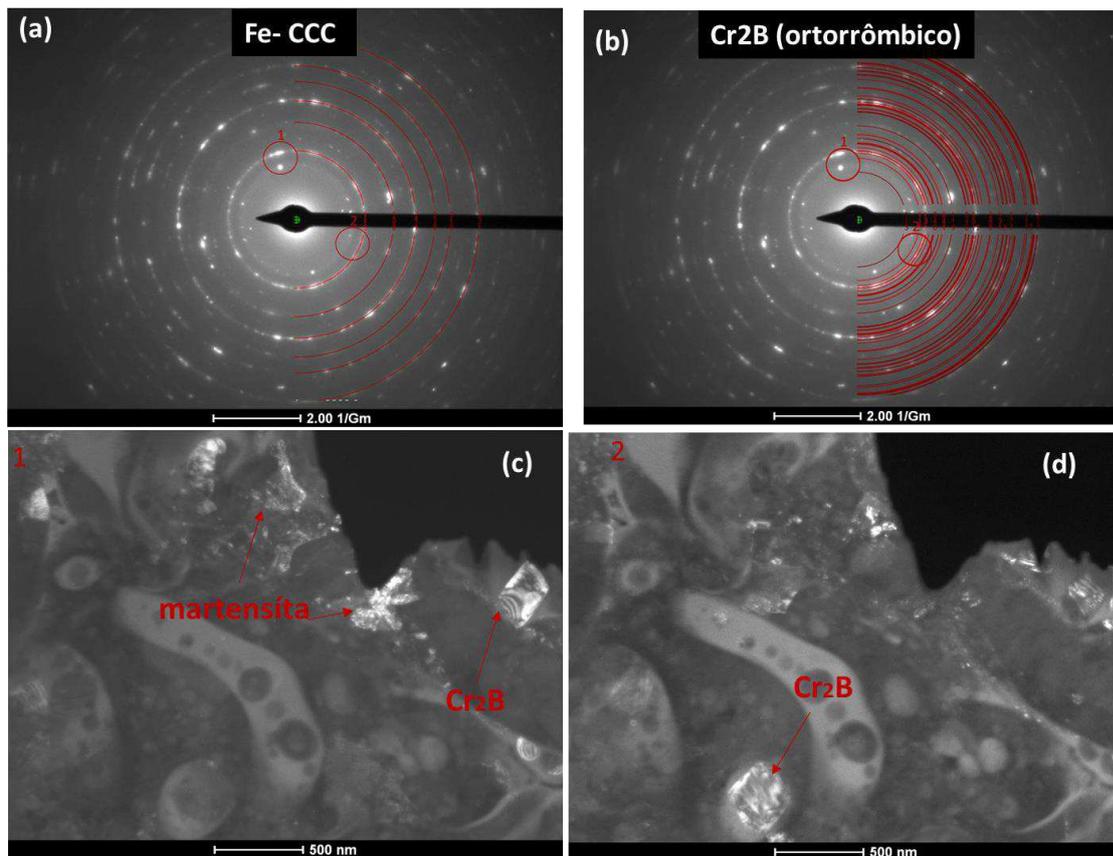


Figura 5. 14: Imagens de MET do com pós entre 20 e 53 μm . **(a)** Padrão de difração de elétrons sobreposto pelo padrão de difração teórico do Fe cúbico de corpo centrado (Martensita de baixo teor de carbono); **(b)** Padrão de difração de elétrons sobreposto pelo padrão de difração teórico do boreto Cr₂B (ortorrômbico com grupo espacial Fddd); **(c)** Imagem de campo escuro obtida com a abertura da objetiva posicionada na região 1; **(d)** Imagem de campo escuro obtida com a abertura da objetiva posicionada na região 2.

Os resultados apresentados aqui mostram que a microestrutura do revestimento produzido com os pós da liga SM-14Cr-0,7B com granulometria entre 20 e 53 μm diferem muito da microestrutura quando esta liga (ou similar) é produzida por conformação por spray [37] e por soldagem a plasma por arco transferido (PTA) [2]. Embora a porosidade do revestimento produzido por HVOF não tenha sido quantificada, fica evidente que este revestimento é menos denso do que os depósitos produzidos por conformação por spray e por PTA. Contudo, a microestrutura do recobrimento produzido por HVOF é muito

mais refinada, com as partículas duras de M_2B presentes tanto na forma de uma rede eutética de escala micrométrica quanto como partículas esféricas com tamanhos nanométricos. Este maior grau de refinamento da microestrutura deve promover um incremento na dureza da liga e pode contribuir para um aumento da resistência ao desgaste. Diferentemente dos depósitos conformados por spray e produzidos por PTA, o recobrimento produzido por HVOF apresenta também em sua microestrutura uma certa quantidade de óxidos, o que é inerente a este processo.

5.4 Caracterização estrutural do revestimento produzido com pós de granulometria inferior a 20 μm

A figura 5.15 apresenta o revestimento obtido com os pós da liga SM-14Cr-0,7B com granulometria de até 20 μm . Este revestimento foi consideravelmente mais fino do que o obtido com os pós de 20-53 μm e a análise visual também revelou uma baixa adesão do revestimento com o substrato, sendo possível remover alguns pedaços do revestimento sem grandes dificuldades.



Figura 5. 15: Revestimento obtido com os pós da liga SM-14Cr-0,7B com granulometria inferior a 20 μm .

A figura 5.16 apresenta uma imagem de MEV com elétrons secundários. O revestimento apresentou uma espessura média de $89 \pm 40 \mu\text{m}$. É possível observar que há pouca ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato. Geralmente revestimentos oriundos de pós de pequena granulometria apresentam baixa aderência ao substrato devido à baixa inércia mássica das partículas.

Aparentemente, o revestimento produzido com pós com faixa granulométrica inferior a $20 \mu\text{m}$ apresentou uma maior fração de partículas que alcançaram o substrato no estado líquido do que o revestimento produzido com os pós de maior granulometria ($20\text{-}53 \mu\text{m}$). Esse resultado pode ser explicado pela utilização dos mesmos parâmetros de processo para os dois revestimentos, de modo que a mesma quantidade de calor foi fornecida em ambos os casos, levando a maior fusão das partículas com menor granulometria.

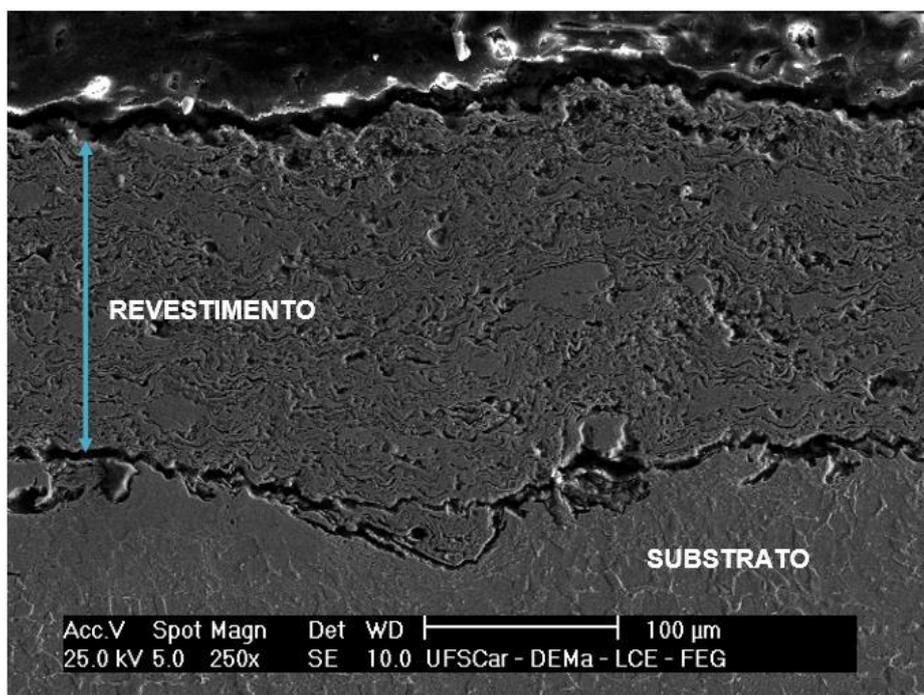


Figura 5. 16: Imagem de MEV com sinal SE da seção transversal do revestimento da liga SM-14Cr-0,7B obtido com os pós de granulometria inferior a $20 \mu\text{m}$.

A figura 5.17 apresenta o padrão de difração de raios-X do revestimento obtido com os pós de granulometria inferior a 20 μm . Identificou-se a presença das mesmas fases observadas no revestimento produzido com os pós de 20-53 μm , quais sejam, martensita, austenita retida e óxidos, porém a fração de óxidos foi consideravelmente maior, sendo observada de modo bem claro as reflexões da fase Cr_2O_3 . Essa maior fração de óxidos é resultado da maior fração de partículas que se liquefizeram por completo durante o processo HVOF do revestimento obtido com os pós de granulometria inferior a 20 μm . Esse conjunto de resultados apresentado acima confirma o que diz a literatura, ou seja, que pós de granulometria inferior a 20 μm geralmente não são adequados para produção de revestimentos.

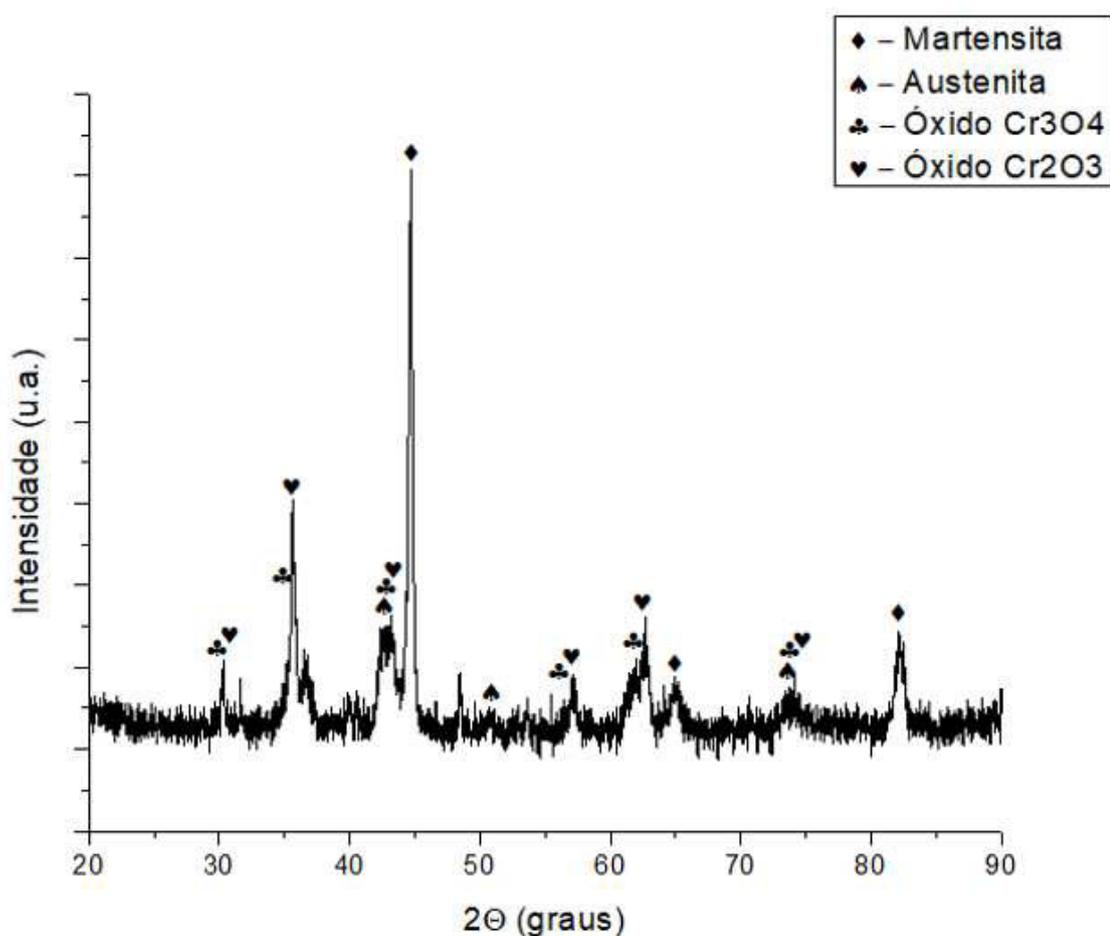


Figura 5. 17: Padrão de difração de raios-X para o revestimento obtido com os pós de granulometria inferior a 20 μm .

Devido ao elevado teor de óxidos e a baixa espessura do revestimento obtido com os pós de até 20 μm , optou-se por dar continuidade ao trabalho avaliando as propriedades apenas dos revestimentos produzidos com os pós com granulometria entre 20 e 53 μm .

5.5 Propriedades do Revestimento

5.5.1 Dureza

Os valores de dureza medidos das amostras de aço inoxidável supermartensítico modificado por boro produzidos por HVOF, do substrato de aço AISI 1010 e o aço inoxidável supermartensítico sem modificação (SM SS) estão apresentados na figura 5.18. Entre as ligas testadas, o substrato de aço macio exibiu os menores valores de dureza, em torno de 170 $\text{HV}_{0.3}$, seguido pelo aço inoxidável supermartensítico sem modificação com valor médio de dureza em torno de 270 $\text{HV}_{0.3}$. Os maiores valores foram exibidos pelos revestimentos HVOF ($\sim 530 \text{HV}_{0.3}$).

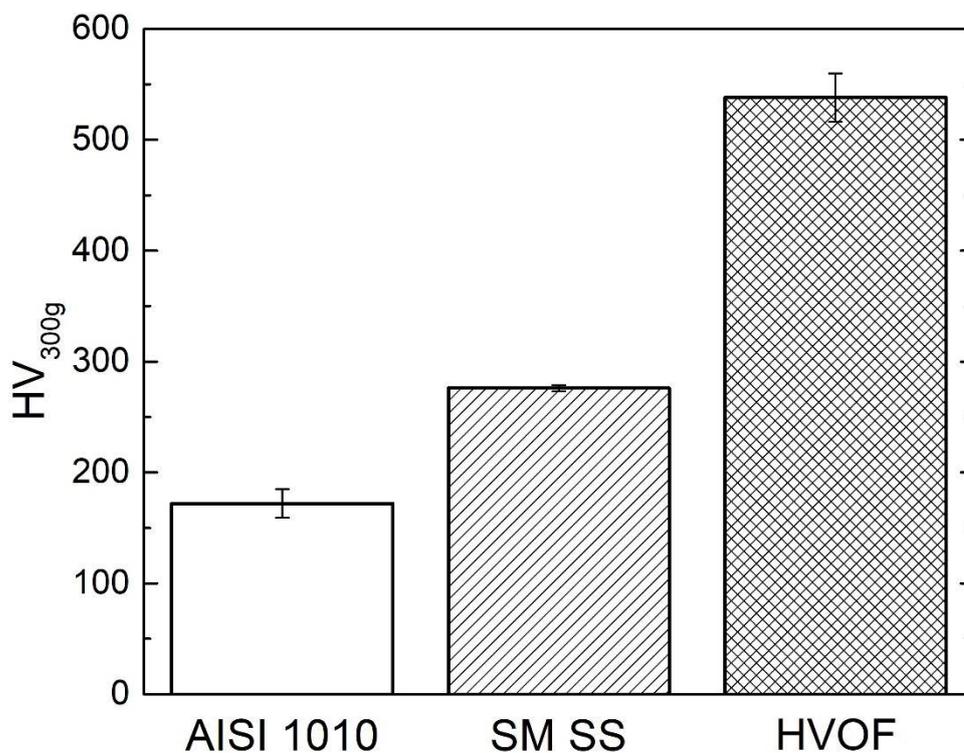


Figura 5. 18: Dureza Vickers, medida com uma carga de 300 g, do revestimento HVOF de aço inoxidável supermartensítico modificado com boro.

Valores do aço AISI 1010 e do aço Supermartensítico sem modificação (SM SS) incluídos como base de comparação.

A taxa de resfriamento muito alta imposta durante a deposição resultou em uma microestrutura muito refinada para o revestimento de HVOF. A presença de boretos duros combinada com a microestrutura refinada permitiu que os revestimentos HVOF exibissem valores de dureza consideravelmente superiores, quase duas vezes, quando comparados com aqueles relacionados à liga de aço inoxidável supermartensítico sem modificação e ao substrato de aço AISI 1010. O baixo valor de dureza do aço AISI 1010 é atribuído ao baixo teor de carbono e, portanto, à reduzida fração de perlita. Mesmo com uma microestrutura martensítica, a liga principal também possui um baixo teor de carbono para reduzir o risco de sensitização, de modo que a estrutura da martensita não foi consideravelmente deformada para efetivamente reduzir o movimento das discordâncias.

5.5.2 Ensaio de Pino-Sobre-Disco

A figura 5.19 apresenta o estado da amostra antes (a) e depois (b) da realização do ensaio de desgaste pino-sobre-disco sobre o revestimento HVOF SM-14Cr-0,7B.

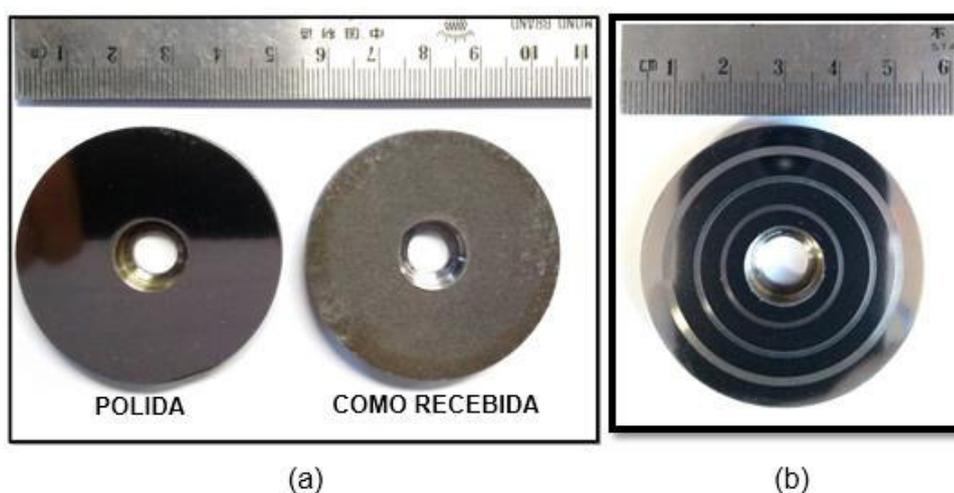


Figura 5. 19: (a) aspecto da amostra antes de ser realizado o ensaio pino-sobre-disco e (b) aspecto da amostra depois de ser realizado o ensaio pino-sobre-disco.

A Figura 5.20a mostra as taxas de desgaste específicas, K , dos testes pino-sobre-disco em diferentes velocidades de deslizamento (10 cm/s, 20 cm/s e 40 cm/s), e o coeficiente de atrito μ , ao longo do 1000 m de distância de deslizamento, e apresentado na figura 5.20 b-d. Entre as amostras testadas, os revestimentos HVOF apresentaram os menores valores de K entre $4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ e $8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, este último valor associado à maior velocidade de deslizamento. Os valores de K do substrato AISI 1010 e do aço inoxidável supermartensítico sem modificação aumentaram com a velocidade de deslizamento e foram cerca de dez vezes superiores aos do revestimento produzido por HVOF. A evolução do coeficiente de atrito ao longo da distância de teste foi semelhante para todas as amostras com matriz de aço inoxidável martensítica independentemente da distância de deslizamento e com valor próximo a unidade, figura 5.20 b-c, exceto o revestimento HVOF testado a 40 cm/s, figura 5.20d, que exibiu um valor ligeiramente menor de μ com alguma flutuação ao longo do teste. O aço AISI 1010 exibiu valores de μ no estado estacionário em torno de 0,5, independentemente da distância de deslizamento. Estes valores de μ estão na faixa do que é esperado para os materiais de aço que deslizam contra a contraparte cerâmica no ar e na ausência de lubrificante [54].

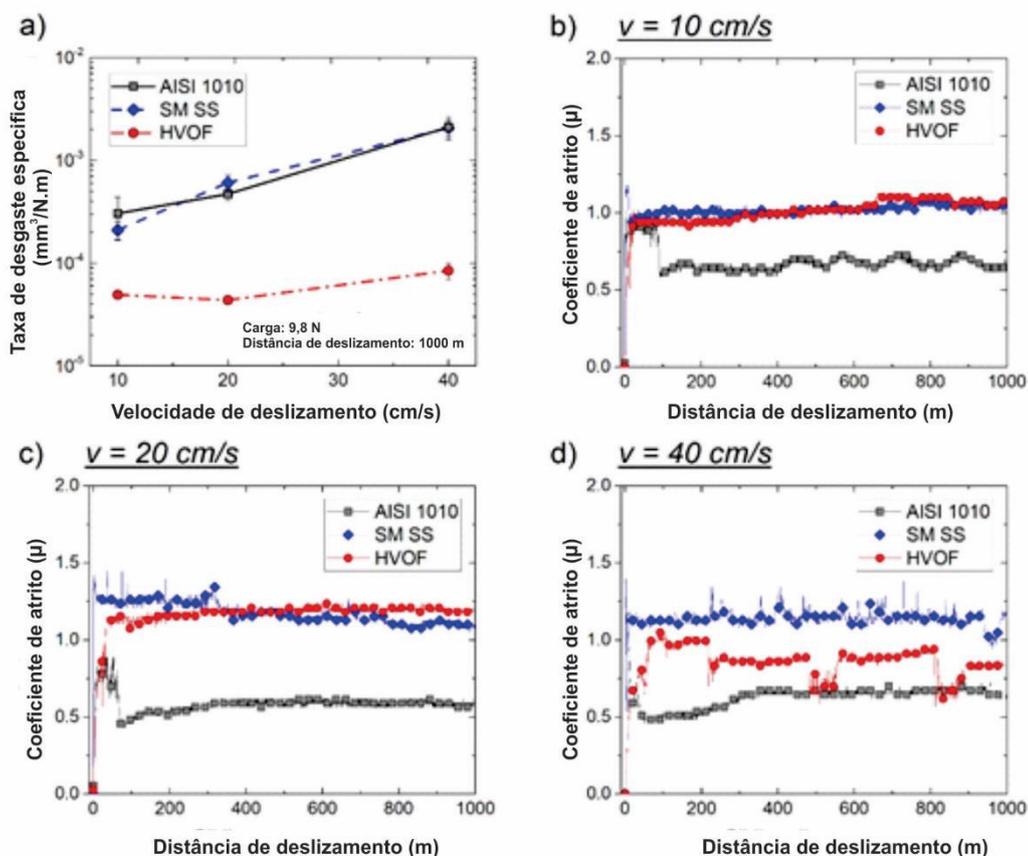


Figura 5. 20: Taxas de desgaste específicas (K) e o coeficiente de atrito (μ) dos revestimentos de HVOF medidas pelo ensaio pino sobre disco a diferentes velocidades lineares: 10 cm/s , 20 cm/s e 40 cm/s . Resultados para substrato de aço AISI 1010 e aço inoxidável supermartensítico sem modificação (SM SS) incluídos como base de comparação.

Como observado pelos valores da taxa de desgaste específica, uma melhora pronunciada na resistência ao desgaste foi conseguida através da modificação de boro no aço inoxidável supermartensítico usado como revestimentos protetores de HVOF. Isso é atribuído a rede refinada, rígida e interconectada de boretos, atuando como uma barreira eficaz contra a remoção de materiais.

As superfícies desgastadas e os padrões de DRX dos detritos apresentados respectivamente nas figuras 5.21 e 5.22 trazem elementos para discutir os mecanismos de desgaste. O desgaste adesivo é preponderante no aço inoxidável supermartensítico, conforme revelado pelas marcas de

deformação plástica severa na região de contato sob compressão e cisalhamento (ver figura 5.21 a-c). Os DRXs dos detritos coletados, figura 5.22a, são similares para todas as velocidades de teste e são similares ao padrão do aço inoxidável supermartensítico original. Isso indica um mecanismo de desgaste de adesivo similar, independentemente da velocidade de deslizamento, mas com a gravidade da remoção de materiais aumentando para velocidades mais altas. Tendências similares são observadas para o aço AISI 1010 (figuras 5.21 d-f, figura 5.22 b), ou seja, marcas indicando deformação plástica severa sinalizando a ocorrência do desgaste do adesivo, danos na superfície que aumentam com a velocidade de deslizamento e padrões XRD dos detritos similares aos liga original. Os revestimentos de HVOF, por sua vez, exibiram um mecanismo de desgaste diferente. As superfícies desgastadas após o teste a 10 cm/s e 20 cm/s, figura 5.21 g e h, são lisas, mas revelam alguns locais onde ocorreu a delaminação, típica de revestimentos com alta dureza. Os padrões de DRX na figura 5.22c mostram picos relacionados a martensita e óxidos. Os detritos de martensita são provavelmente material delaminado do revestimento. Embora não seja destacado nas microestruturas por MEV e MET, o revestimento HVOF contém uma certa quantidade de óxidos (principalmente Cr_2O_3) entre as partículas. Espera-se a presença de óxidos em revestimentos HVOF quando se emprega a chama oxidante. Estes resultados sugerem a ocorrência de desgaste por delaminação para o revestimento HVOF a velocidades de deslizamento de 10 cm/s e 20 cm/s.

Sulcos são vistos na superfície desgastada na figura. 5.22 i, indicando a ocorrência do desgaste abrasivo a uma alta velocidade de deslizamento de 40 cm/s. De fato, as flutuações de μ observadas durante o teste de desgaste do revestimento HVOF a 40 cm/s também corroboram com a mudança do mecanismo de desgaste. Os resultados de DRX na figura 5.22c mostram que para estas condições de teste os detritos são compostos principalmente de fase de martensita (picos de óxido não puderam ser claramente observados), que vieram da abrasão do revestimento de HVOF, sugerindo um mecanismo de desgaste mais severo. Isto pode ser explicado pela rápida incorporação dos detritos duros no sistema tribológico, atuando como abrasivos. Embora

associado a um tipo de desgaste mais severo em comparação com as outras amostras testadas a 40 cm/s, o revestimento HVOF ainda apresentou valores mais baixos de taxa de desgaste.

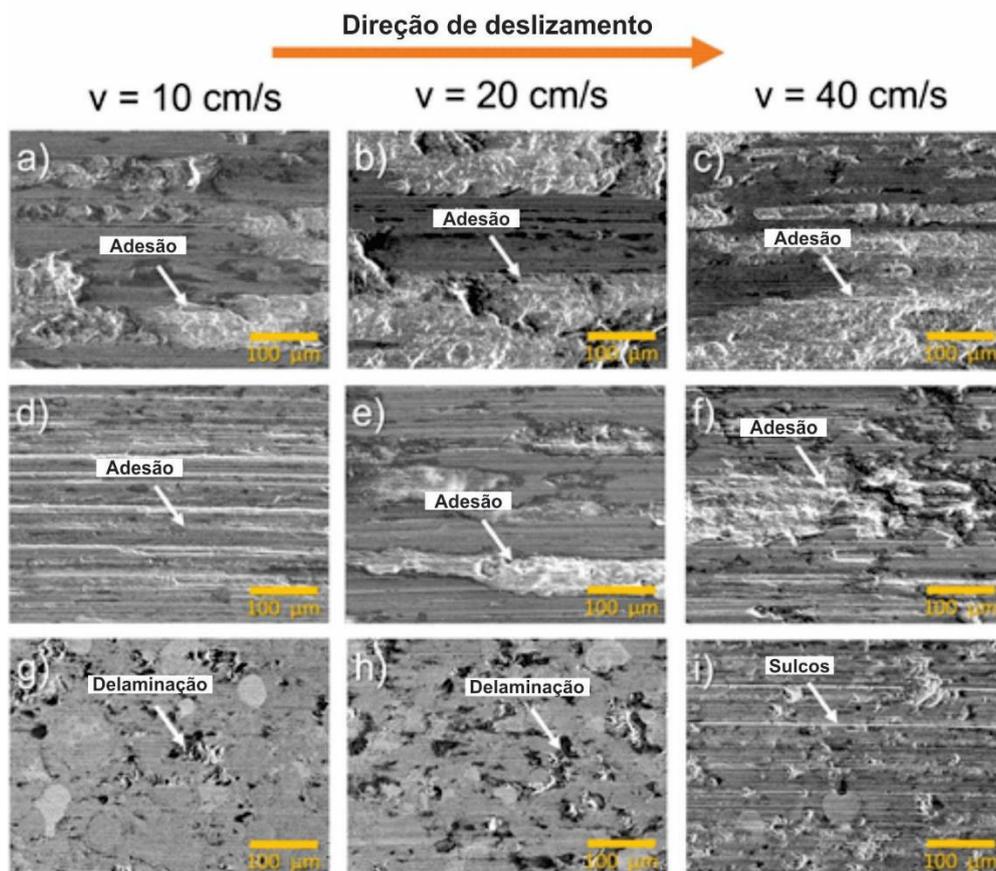


Figura 5. 21: Imagem em SE por MEV das superfícies desgastadas do aço inoxidável supermartensítico (a, b, c), substrato de aço AISI 1010 (c, d, e) e revestimentos de HVOF (g, h, i).

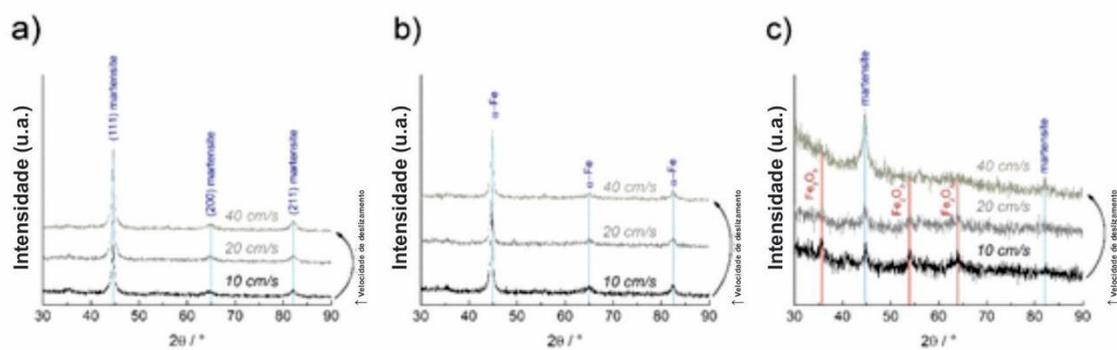


Figura 5. 22: Fig. 8: DRX dos detritos do aço inoxidável supermartensítico (a), substrato de aço AISI 1010 (b) e do revestimento HVOF (c).

Do conjunto de resultados apresentados nessa seção, tem-se que os revestimentos HVOF de aço inoxidável supermartensítico modificados com boro são uma solução interessante para aumentar a resistência ao desgaste da liga e prolongar a vida útil de componentes de aço de baixo custo que operam contra contrapartes duras.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidos revestimentos do aço SM-14Cr-0,7B através do processo de HVOF. Concluiu-se que pós com granulometria abaixo de 20 μm não são adequados para o processo utilizado, resultando em revestimentos de baixa espessura, com pouca aderência no substrato e alto nível de oxidação. Por outro lado, pós com granulometria entre 20 e 53 μm permitiram a produção de um revestimento espesso, denso e com baixo nível de oxidação. A microestrutura do revestimento de SM-14Cr-0,7B produzido por HVOF difere consideravelmente das microestruturas reportadas na literatura para a mesma liga (ou liga semelhante) produzidas por conformação por spray e PTA-P. A principal diferença consiste na morfologia e dispersão dos boretos do tipo M_2B , que estão presentes em duas formas no revestimento produzido por HVOF: (i) Na forma de uma rede interconectada interdendrítica que advém da microestrutura inicial do pó e está presente nas regiões do revestimento formada pelas partícula que não foram completamente fundidas durante o processo de aspersão; (ii) Na forma de pequena partículas esféricas com tamanhos da ordem de 100 nm que estão presentes nas regiões do revestimento que se solidificaram durante o impacto das partículas líquidas com o substrato. A resistência ao desgaste, medida pelo ensaio de pino sobre disco, do revestimento produzido por HVOF da liga SM-14Cr-0.7B foi superior à da liga supermartensítica sem modificação, graças a presença dos boretos na microestrutura.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar a resistência a corrosão de revestimentos de aços inoxidáveis supermartensíticos modificados com boro produzidos por HVOF.
- Avaliar a influência de parâmetros de processo na microestrutura e propriedades de revestimentos de aços inoxidáveis supermartensíticos modificados com boro produzidos por HVOF.
- Estudar a microestrutura e propriedades de revestimentos de outras classes de aços inoxidáveis modificados com boro (ferrítico e duplex) produzidos por HVOF.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] 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.

[2] SIGOLO, E. SOYAMA, J.; ZEPON, G.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred Arc, *Surface & Coatings Technology*, vol:302 pg:255 -264, 2016

[3] ZEPON, G. Desenvolvimento do aço inoxidável supermartensítico resistente ao desgaste por conformação por spray para aplicação em risers. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013

[4] WINDEN, H.; TOUSSAINT, P. Past, present and future of weldable supermartensitic alloys. In *Supermartensitic Stainless Steels '2002'*, p 9-13, Belgium, 2002

[5] KONDO, K et al. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1). In *Supermartensitic Stainless Steels '99'*, p. 11-18, Belgium, 1999.

[6] DUFRANE, J.J. Metallurgical basis for the development of weldable martensitic stainless steels. In *Supermartensitic Stainless Steels '99'*, p. 19–24, Belgium, 1999.

[7] CARROUGE, D. Study of the Microstructure Developing in the HAZ of a Range of Supermartensitic Stainless Steels. Londres: University of Cambridge, 2002. 195p. (Tese, Doutorado em Philosophy in Natural Sciences).

[8] DELEU, E.; DHOOGHE, A.; DUFRANE, J.J. Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing. In *Supermartensitic Stainless Steels '99'*, p. 232-240, Belgium, 1999.

[9] UEDA, M et al. Corrosion Performance of Super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-3). In *Supermartensitic Stainless Steels '99'*, p. 346-352, Belgium, 1999.].

[10] LIU, Z. et al. High Boron Iron-Based Alloy and Its Modification. *Journal of Iron and Steel Research*, v. 16, n. 3, p. 37-54, 2009

[11] GUO, C.; KELLY, P. Boron solubility in Fe–Cr–B cast irons. *Materials Science and Engineering: A*, v. 352, n. 1-2, p. 40-45, 2003

[12] Beraldo LG. Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2011.

[13] Nascimento, A.R.C. Efeito da adição de boro na microestrutura e na resistência ao desgaste do AISI 430 conformado por spray. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.

[14] Zepon G. Spray forming of wear and corrosion resistant bimetallic pipes: from the alloy design to the semi-industrial process. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2016.

[15] CHEN, X.; LI, Y. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron. *Materials Science and Engineering: A*, v. 528, n. 2, p. 770-775, 2010

- [16] SOBOLEV V. V.; GUILMANY J. M.; NUTTING J. High velocity oxy-fuel spraying: Theory, Structure-Property Relationships and Applications. London: Maney For The Institute Of Materials, Minerals And Mining, 2004. 413.
- [17] LI M.; SHI D.; CHRISTOFIDES P. D. Modeling and control of HVOF thermal spray processing of WC-Co coatings. Powder technology, Los Angeles, vol:156 iss:2 pg:177 -194, 2005
- [18] GARCÍA-RODRÍGUEZ, S. ; LÓPEZ, A.J. ; TORRES, B. ; RAMS, J. 316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection. Surface & Coatings Technology, Madrid - Spain, Vol.287, pp.9-19, 2016
- [19] TURUNENA, E.; VARISA, T.; GUSTAFSSONA, T. E.; KESKINENB, J.; FÄLTC T., HANNULAA, S.P. Parameter optimization of HVOF sprayed nanostructured alumina and alumina-nickel composite coatings. Surface & Coatings Technology, vol:200 iss:16 pg:4987 -4994, 2006
- [20] GUILMANY, J.M. ; FERNÁNDEZ, J. ; ESPALLARGAS, N. ; SUEGAMA, P.H. ; BENEDETTI, A.V. Influence of spraying parameters on the electrochemical behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl. Surface & Coatings Technology, Vol.200(9), pp.3064-3072, 2006
- [21] MARANHO, O. ; RODRIGUES, D. ; BOCCALINI, M. ; SINATORA, A. Influence of parameters of the HVOF thermal spray process on the properties of multicomponent white cast iron coatings. Surface & Coatings Technology, Vol.202(15), pp.3494-3500, 2008
- [22] FANG, W. ; CHO, T.Y. ; YOON, J.H. ; SONG, K.O. ; HUR, S.K. ; YOUN, S.J. ; CHUN, H.G. Processing optimization, surface properties and wear

behavior of HVOF spraying WC–CrC–Ni coating. *Journal of Materials Processing Tech.*, Vol.209(7), pp.3561-3567, 2009

[23] BOLELLI, G. ; LUSVARGHI, L. ; BARLETTA, M. HVOF-sprayed WC–CoCr coatings on Al alloy: Effect of the coating thickness on the tribological properties. *Wear*, Vol.267(5), pp.944-953, 2009

[24] 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.

[25] ZHOU, Z. ; WANG, L. ; WANG, F.C. ; ZHANG, H.F. ; LIU, Y.B. ; XU, S.H. Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings by HVOF thermal spraying. *Surface & Coatings Technology*, Vol.204(5), pp.563-570, 2009

[26] What is thermal spray?

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

Acesso em: 16 de março de 2017

[27] DONGMO, E. ; WENZELBURGER, M.; GADOW, R. Analysis and optimization of the HVOF process by combined experimental and numerical approaches, *Surface & Coatings Technology*. Vol.202(18), pp.4470-4478, 2008

[28] 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

[29] Koga, G. Y. Produção por aspensão térmica de revestimentos amorfos resistentes à corrosão e ao desgaste utilizando a liga Fe60Cr8Nb8B24. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014.

- [30] GRANT, P. S. Spray forming. *Progress in Materials Science*, 39, 1995. 497-545.
- [31] AFONSO, C. R. M. Conformação por spray de ligas amorfizáveis a base de ferro com característica de magnetos moles. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [32] GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. 2a Edição. ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [33] ZEPON, G.; ELLENDT, N.; UHLENWINKEL, V.; BOLFARINI, C. Solidification sequence of spray-formed steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2017) 1-13.
- [34] UHLENWINKEL, V.; ELLENDT, N. Porosity in Spray-Formed Materials. *Materials Science Form*, v. 534-536, p. 429-432, 2007.
- [35] Meyer C, Ellendt N, Mädler L, Müller HR, Reimer F, Uhlenwinkel V. Spray forming of high density sheets. *Materwiss Werksttech* 2014:642–51.doi:10.1002/mawe.201400301.
- [36] SOYAMA, J., ZEPON, G., LOPES, T.P., BERALDO, L., KIMINAMI, C.S., BOTTA, W.J. and BOLFARINI, C. (2016) 'Microstructure formation and abrasive wear resistance of a boron-modified superduplex stainless steel produced by spray forming', *Journal of Materials Research*, 31(19), pp. 2987–2993. doi: 10.1557/jmr.2016.323.
- [37] ZEPON, G.; NASCIMENTO, A.R.C.; KASAMA, A.H.; NOGUEIRA, R.P.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Design of wear resistant boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process. *Materials & Design* 83 (2015) 214-223.

[38] ZEPON, G.; NOGUEIRA, R.P.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Electrochemical Corrosion Behavior of Spray-formed Boron-modified Supermartensitic Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2017) 842-851.

[39] 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.

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

[41] 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.

[42] 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.

[43] VOYER, J. Wear-Resistant Amorphous Iron-Based Flame-Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 19, n. 5, p. 1013– 1023, 10 abr. 2010.109

[44] 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.

[45] 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.

[46] 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.

[47] 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.

[48] TCFE7 - TCS Steels/Fe-Alloys Database, Version 7.0

Disponível

em:

https://www.thermocalc.com/media/10306/tcfe7_extended_info_2013-02-07.pdf

Acesso em: 07 de abril de 2019

[49] SOYAMA, J., LOPES, T.P., ZEPON, G., KIMINAMI, C.S., BOTTA, W.J. and BOLFARINI, C. (2016) 'Wear Resistant Duplex Stainless Steels Produced by Spray Forming', *Metals and Materials International*, Vol.25(2), pp.456-464. <https://doi.org/10.1007/s12540-018-0202-8>, 2019.

[50] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G65-04. Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel apparatus, 2010

[51] Kermetico HVOF C : makes coatings in HVOF mode and HVOF mode

Disponível em: <http://www.bexxonglobal.com/hvaf---hvof.html>

Acessado em: 05 de Junho de 2019

[52] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E384. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, 2010

[53] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G99. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, 2005

[54] I. Hutchings, P. Shipway, Tribology: Friction and wear of engineering materials: Second Edition, 2nd ed., Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2017.