

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

AMORFIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DA LIGA  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ :  
CARACTERIZAÇÃO ATRAVÉS DE TÉCNICAS AVANÇADAS DE  
MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Diego Davi Coimbra

São Carlos  
2019



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

AMORFIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO DA LIGA  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ :  
CARACTERIZAÇÃO ATRAVÉS DE TÉCNICAS AVANÇADAS DE  
MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Diego Davi Coimbra

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

Orientador: Prof. Dr. Walter José Botta Filho

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Zepon

São Carlos  
2019



## **DEDICATÓRIA**

*À minha querida família, Fernanda e Manuela, com amor.  
Aos meus pais Firmino e Sônia.*

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Sistemas de Informação pelo Centro Universitário Central Paulista  
(2010)





**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 Diego Davi Coimbra, realizada em 05/08/2019:

---

Prof. Dr. Walter José Botta Filho  
UFSCar

---

Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior  
UFSCar

---

Prof. Dr. Witor Wolf  
UFMG



## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao professor Botta por todos esses anos nos quais tive grandes incentivos, aprendizados, oportunidades e pela orientação.

Ao professor Zepon por toda ajuda no desenvolvimento experimental e pela coorientação.

Aos professores Claudio, Alberto, Tomaz, Koga, Witor, Eric, Ugarte pela grande contribuição nesse trabalho e durante toda minha formação acadêmica até o momento.

Aos amigos do LCE e do DEMa, Vitor, Eduardo, Michele, Manoel, Walter e Fernando Henrique Paes de Almeida pela ajuda no desenvolvimento experimental.

À minha esposa Fernanda por todo carinho e suporte.

À minha família, em especial meus pais, por todo suporte e educação que me proporcionaram ao longo da minha vida.

Ao PPG-CEM/DEMa/UFSCar pela estrutura e apoio.

À UFSCar e ao DEMa pelo apoio.

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 de diferentes classes tem tido sua composição modificada através da adição de boro, visando, tanto a obtenção de fases amorfas, como a formação controlada de boretos. A formação de fase amorfa e a formação de boretos tem por objetivo otimizar as propriedades de superfície, especificamente, a resistência à corrosão e a resistência ao desgaste. Dependendo do sistema, da composição e do processamento empregado, boretos podem ser formados durante a solidificação, ou por precipitação no estado sólido a partir de fases cristalinas, ou durante a cristalização de uma matriz amorfa. Em cada caso, boretos com diferentes estruturas cristalinas e composições podem ser formados. O trabalho teve como objetivo produzir através de diferentes processamentos uma nova liga a base de Fe, com composição,  $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ , e de caracterizar as fases formadas utilizando as técnicas de difração de raios X, difração de elétrons, microanálise por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), EELS (espectroscopia de perda de energia de elétrons) e ASTAR (sistema de mapeamento automático de orientação cristalográfica). As ligas com microestruturas próximas ao equilíbrio foram produzidas por fundição em forno a arco e, a partir dessas, ligas amorfas foram produzidas por solidificação rápida através da técnica de *melt-spinning*. Os resultados indicaram a formação de fases diferentes das de equilíbrio, e diferentes sequências de formação nas ligas cristalizadas a partir da fase amorfa. Especificamente, a liga amorfa se cristaliza através da seguinte sequência: [am + fase-Chi +  $M_{23}B_6$ ] → [am + fase-Chi +  $M_{23}B_6$  + Fe- $\alpha$ ] → [Fe- $\alpha$  + MB +  $M_2B$  – tetragonal +  $M_2B$  – ortorrômbico +  $M_3B_2$  +  $MB_2$  +  $M_{23}B_6$ ]. Finalmente, as ligas  $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$  processadas nas diferentes condições foram caracterizadas eletroquimicamente em meios alcalinos e ácidos, indicando excepcional resistência a corrosão da liga amorfa, justificada tanto pela estrutura amorfa como pela presença dos elementos cromo e molibdênio.

**Palavras-chave:** Liga amorfa a base de Fe; Cristalização nanoestrutural; Resistência a corrosão.



## ABSTRACT

### AMORPHIZATION AND CRYSTALLIZATION OF $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ ALLOY: CHARACTERIZATION USING ADVANCED ELECTRON MICROSCOPY TECHNIQUES

Stainless steels of the different classes can have their composition modified through the addition of boron, aiming to obtain both amorphous phases and the controlled formation of borides. The formation of amorphous phase and the controlled formation of borides have the objective to optimize surface properties, specifically, the corrosion resistance and the wear resistance. Depending on the system, the composition and the processing route, borides can be formed in different stages, such as, during solidification by precipitation from solid crystalline phases or during the crystallization of an amorphous matrix. In each case, borides with different crystalline structures and different compositions can be formed. This present project had the objective to produce, via different processing routes, a new Fe-based alloy with composition,  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ , and to characterize the phases formed through the techniques of x-ray diffraction, electron diffraction, EDS, EELS and ASTAR. The alloy with microstructure near the equilibrium was produced by arc melting, and from this master alloy, amorphous alloys were produced by rapid solidification by the melt-spinning technique. For the alloys crystallized from the amorphous phase, the results indicated the formation of phases, different from the equilibrium, and also different sequences of formation. Specifically, the amorphous alloys crystallize in the following sequence: [am + Chi-phase +  $\text{M}_{23}\text{B}_6$ ]  $\rightarrow$  [am + Chi-phase +  $\text{M}_{23}\text{B}_6$  + Fe- $\alpha$ ]  $\rightarrow$  [Fe- $\alpha$  + MB +  $\text{M}_2\text{B}$  tetragonal +  $\text{M}_2\text{B}$  orthorobic +  $\text{M}_3\text{B}_2$  +  $\text{MB}_2$  +  $\text{M}_{23}\text{B}_6$ ]. Finally, the  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  alloys processed by the different routes were characterized electrochemically in acidic and alkaline media, indicating outstanding high corrosion resistance of the new glassy alloy, justified by the amorphous nature and the presence of corrosion resistant alloying elements such as chromium and molybdenum.

**Keywords:** Fe-based amorphous alloy; Crystallization nanostructure; Corrosion resistance.



## PUBLICAÇÕES

**1. Diego D. Coimbra**; Guilherme Zepon; Guilherme Y. Koga; Diego A. Godoy Pérez; Fernando H. Paes de Almeida; Virginie Roche; Jean-Claude Lepretre; Alberto M Jorge Jr; Claudio S Kiminami; Claudemiro Bolfarini; Akihisa Inoue; Walter J. Botta; CORROSION PROPERTIES OF AMORPHOUS, PARTIALLY, AND FULLY CRYSTALLIZED  $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$  ALLOY. Journal of Alloys and Compounds – Submetido em outubro de 2019.

## APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS

**1. Coimbra, D.D.**; Guo, Y.; Koga, G.; Jorge Junior, A.M.; Kiminami, C.S.; Bolfarini, C.; Botta, W.J.; Schulz, R.; Savoie, S.; INVESTIGAÇÃO DE FASES NANOCRISTALINAS EM LIGAS Fe-Cr-Nb-B. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

**2. Coimbra, D.D.**; Mendes, V.A.S.; Wolf, W.; Paes De Almeida, F.H.; Perez, D.G.; Lepretre, J.C.; Zepon, G.; Jorge Junior, A.M.; Botta, W.J.; CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DA LIGA  $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$  AMORFA E PARCIALMENTE CRISTALIZADA. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS .....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Ligas Amorfizáveis a base de Fe contendo boro.....	5
3.2 ASTAR – Sistema De Mapeamento de Orientação Cristalográfica.....	8
3.3 Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS).....	12
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1 Cálculo das Fases de Equilíbrio da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ através de CALPHAD .....	17
4.2 Produção da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ por fusão à arco.....	18
4.3 Caracterização estrutural da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ fundida à arco.....	18
4.4 Produção de fitas amorfas da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ .....	19
4.5 Caracterização estrutural da fita da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ .....	19

4.6 Tratamentos térmicos de cristalização da fita da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ ...	20
4.7 Caracterização estrutural das fitas da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ tratadas termicamente.....	21
4.8 Ensaio de corrosão.....	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1 Cálculo das Fases de Equilíbrio da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ através de CALPHAD .....	23
5.2 Caracterização estrutural da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ fundida à arco.....	26
5.3 Caracterização estrutural da Fita amorfa .....	30
5.4 Caracterização estrutural das fitas da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ tratadas termicamente .....	34
5.5 Caracterização eletroquímica da liga. ....	57
6 CONCLUSÕES .....	61
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição (em %at.) e fração volumétrica das fases em equilíbrio à 1250 °C da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ calculada usando a base de dados TCFE7. 26	
Tabela 2. Microanálise por EDS dos pontos das regiões identificadas na Figura 12. ....	29
Tabela 3. Microanálise por EDS das regiões identificadas na Figura 17. ....	33
Tabela 4. Relação de fases com parâmetros de rede e estrutura identificadas no padrão de DRX após tratamento térmico a 850 °C. ....	45
Tabela 5. Composição da microanálise por EDS de cada área indicada na Figura 30. ....	48
Tabela 6. Composição da microanálise por EDS de cada área indicada na Figura 32. ....	51
Tabela 7. Indicação de fases caracterizadas em condições diferentes de tratamento térmico.....	56



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de funcionamento do sistema ASTAR [19].....	9
Figura 2. a) construção da template baseado em arquivos CIF ; b) padrão de difração experimental de difração de elétrons [18].....	10
Figura 3. Imagens típicas obtidas do ASTAR. Os mapas representam a) mapa de correlação de imagens, b) a orientação do cristal (código de cores mostrado em (e)), e c) confiabilidade. As imagens de campo claro virtual (d) e campo escuro virtual (f) são construídas através de (e) feixe transmitido e de um feixe difratado [18]. .....	11
Figura 4. Interação entre o feixe de elétrons incidente e as diferentes interações [23]. .....	13
Figura 5. Componente do detector de EELS, espectro de perda de energia. [23] .....	14
Figura 6. Fluxograma das atividades realizadas neste projeto.....	17
Figura 7. (a) Forno utilizado para tratamento térmico das fitas metálicas amorfas; (b) cadinho de alumina utilizado como suporte das fitas. ....	21
Figura 8. Fases em equilíbrio em função da temperatura da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ calculado pelo método CALPHAD utilizando o software Thermo-Calc® com a base de dados TCFE7. ....	25
Figura 9. Lingote cortado produzido no forno a arco.....	26
Figura 10. Padrão de DRX do lingote produzido no forno a arco.....	27
Figura 11. Imagens de MEV obtidas com detector BSE do lingote com diferentes aumentos para mostrar a distribuição dos boretos e detalhes da distribuição de fases na matriz. ....	28
Figura 12. Imagem obtida por MEV, modo BSE indicando as posições onde foram realizadas microanálise por EDS. ....	29
Figura 13. (a) Imagem obtida por MEV, modo BSE; (b) mapeamento raios x por EDS indicando a distribuição dos elementos nas diferentes fases / regiões....	30
Figura 14. Fita metálica produzida por <i>melt-spinning</i> .....	31
Figura 15. Padrão de DRX da fita amorfa .....	31

Figura 16. a) Imagem obtida por MET em campo claro; b) Imagem obtida por MET em campo escuro; c) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) .....	32
Figura 17. a) Imagem obtida por STEM em campo claro, indicando a região 1 onde foi realizada análise por EDS. b) Imagem obtida por STEM em campo escuro. c) Imagem obtida por STEM em campo claro indicando a região 2 onde foi realizada análise por EDS. d) Imagem obtida por STEM em campo escuro. ....	33
Figura 18. a) Imagem em campo escuro obtida por MET com indicação da região analisada por EELS; b) Espectro de EELS completo; c) Detalhe da região do pico de dispersão de energia da camada K do B (188 eV). ....	34
Figura 19. Resultado de DSC com valores de T <sub>g</sub> , T <sub>x</sub> , Δ T <sub>x</sub> e pontos de transformação de fase.....	35
Figura 20. Padrões de DRX das fitas tratadas termicamente em diferentes temperaturas e da fita amorfa. ....	36
Figura 21. Padrões de DRX das fitas tratadas termicamente em diferentes temperaturas com indicação da evolução das fases Chi, Fe-α e do boreto M <sub>23</sub> B <sub>6</sub> . ....	37
Figura 22. Padrão de DRX da fita metálica tratada a 550 °C. ....	38
Figura 23. a) Micrografia obtida por MET-STEM em campo claro; b) Micrografia obtida por MET-STEM em campo escuro; c) Micrografia obtida por MET-STEM em campo claro com indicação de pontos de microanálise de EDS e tabela de composição de cada ponto; d) Padrão de difração de elétrons com marcações das fases indexadas com software JEMS. ....	39
Figura 24. Perfil de concentração obtido por EDS, sobre a linha indicada, passando sobre um cristal e sobre a matriz amorfa. ....	40
Figura 25. a) Espectro de EELS completo; b) Detalhe do pico de dispersão de energia da camada M do Fe; c) Detalhe do pico de dispersão de energia do B com remoção da linha base; d) Imagem em campo claro obtido por MET-STEM da região analisada por EELS. ....	41
Figura 26. a) Imagem em campo escuro obtido por MET; b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada da liga tratada termicamente a 700 °C. ....	43

Figura 27. a) Imagem de alta resolução obtida por MET com cristal medindo 40x20 nm envolto por matriz amorfa; b) Imagem de alta resolução obtida por MET com 3 cristais sobrepostos em matriz amorfa; c) Imagem de alta resolução obtida por MET com cristal medindo 12x12 nm, d) Imagem de alta resolução obtida por MET com cristal em formato circular medindo 25 nm de diâmetro. ....	44
Figura 28. a) Imagem obtida por MET em campo claro; b) Imagem obtida por MET em campo escuro; c) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED). ....	46
Figura 29. a) Micrografia em campo claro obtida por MET-STEM; b) Micrografia em campo escuro; c) Micrografia em campo claro da região policristalina com tamanho de grão próximo de 100 nm; d) Micrografia em campo escuro de região policristalina e sobreposição de cristais. ....	47
Figura 30. Imagem em campo claro obtida por MET-STEM com indicação das regiões de microanálise por EDS. ....	48
Figura 31. a) Imagem em campo claro obtida com STEM com indicação da área mapeada; b) Mapeamento de EDS com distribuição elementar. ....	49
Figura 32. Sequência de preparo da amostra tratada termicamente a 850 °C com patamar de 2 horas para TEM por FIB. ....	50
Figura 33. a) Imagem em campo claro obtida por MET-STEM; b) Imagem em campo escuro obtida com MET-STEM com marcações de regiões de microanálise por EDS. ....	51
Figura 34. a) Imagem em campo claro e padrão SAED obtido por MET da amostra preparada por FIB; b) Imagem em campo escuro e padrão SAED obtido por MET da amostra preparada por FIB. ....	52
Figura 35. a) Imagem em campo claro obtida com STEM com indicação da área mapeada; b) Mapeamento de EDS com distribuição elementar. ....	53
Figura 36. a) Imagem em campo claro obtida por MET indicando a região analisada; b) Espectro de EELS completo; c) Microanálise por EDS da região analisada; d) Detalhe da borda de dispersão de energia do boro. ....	54

Figura 37. (a) Micrografia em campo claro obtido no MET; (b) Mapa de identificação de fases ASTAR; (c) Índice de qualidade; (d) Fases selecionadas com eferência de cores; (e) Índice de confiabilidade. .... 55

Figura 38. Ensaio eletroquímico da amostra amorfa, tratada termicamente a 850 °C e Lingote; a) meio ácido rico em cloreto (pH 3); b) meio ácido rico em cloreto (pH 5,5); c) meio alcalino rico em cloreto (pH 10). .... 59

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**ACOM:** Automatic Crystal Orientation and Phase Mapping

**ASTAR:** Sistema de mapeamento de orientação cristalográfica

**BSE:** Elétrons retroespalhados

**CCC:** Cúbico de corpo centrado

**DSC:** Calorimetria Diferencial de Varredura

**DRX:** Difração de raios X

**EDS:** Espectroscopia de Energia Dispersiva

**HVOF:** High Velocity Oxygen Fuel

**MET:** Microscópio Eletrônico de Transmissão

**MEV:** Microscópio Eletrônico de Varredura

**OCP:** Condições de circuito aberto

**SCE:** Eletrodo saturado de calomelano

**SS:** Solução sólida supersaturada

**STEM:** Scanning Transmission Electron Microscopy

**ZLP:** Zero loss peak



## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Desde a produção do primeiro vidro metálico de grande volume a base de Fe utilizando sistemas Fe-(Al,Ga)-(P,Si)-(B,C) [1], um grande número de ligas vítreas foram estudadas, apresentando clara transição vítrea e uma região de líquido super-resfriado antes da cristalização. No caso de ligas a base de Fe, todas as ligas vítreas foram obtidas a partir dos seguintes sistemas: (i) Fe-ETM-metalóides, sendo ETM os metais de transição dos grupos IV, V e VI, do inglês “early transition metals”; (ii) Fe-(Al, Ga) - metalóide; (iii) Fe-metals lantanídicos-metalóide; e (iv) Fe-(P,Si)-(B, C). Uma característica desses sistemas é que os elementos presentes possuem diferenças significativas de tamanho atômico, valores muito negativos de entalpia de mistura e obedecem a regra geral de três componentes para a estabilização do líquido super-resfriado [1]. Uma revisão sobre o desenvolvimento destes e outros sistemas formadores de vidros metálicos pode ser visto em [1].

Nosso grupo trabalha há vários anos com desenvolvimento de ligas amorfas a base de Fe com elevadas propriedades de resistência à corrosão e/ou desgaste, visando a aplicação em revestimentos para peças e equipamento utilizadas na indústria petroquímica [2–4]. Duas classes de ligas comerciais com mudanças na composição vem sendo sistematicamente estudadas, uma baseada em aços inoxidáveis superduplex, por exemplo, as ligas  $Fe_{56}Cr_{23}Ni_5B_{16}$ ,  $Fe_{53}Cr_{22}Ni_6B_{19}$  e  $Fe_{50}Cr_{22}Ni_5B_{23}$  [4,5] e outra baseada em aços inoxidáveis ferríticos como  $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$  [6–8] e  $Fe_{51}Cr_{10}Nb_{20}B_{19}$  [9]. Um desafio na caracterização destas ligas é que técnicas convencionais de microanálise química, como por exemplo espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), não são capazes de determinar a concentração de elementos leves, como o boro, por exemplo, os quais são essenciais para a formação da fase amorfa. Além disso, após a cristalização, as fases formadas com estes elementos, como boretos, por exemplo, podem apresentar estruturas cristalinas complexas de difícil caracterização. Com isso, este trabalho utilizou técnicas avançadas de microscopia eletrônica de transmissão

(MET) para caracterizar a liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  produzida por *melt-spinning* e investigou a sequência de cristalização a partir da fase amorfa.

Neste trabalho, técnicas convencionais de caracterização estrutural como Difração de Raios-X (DRX), MET convencional (difração de elétrons e imagens de campo claro e campo escuro) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) foram combinadas com técnicas avançadas associadas à MET, a saber: (i) Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS); e (ii) Orientação cristalográfica e mapeamento de fase automática (ACOM, do inglês Automatic Crystal Orientation and Phase Mapping) utilizando o sistema ASTAR. Com a técnica de EELS foi possível identificar elementos leves, como por exemplo, boro, que não é possível de ser analisado através de EDS. Já a técnica ACOM permite realizar o mapeamento de fases através da aquisição e indexação automática de padrões de difração de elétrons.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo descrever a sequência de cristalização da liga amorfa de composição  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  através da combinação técnicas de caracterização estrutural convencionais, tais como DRX, MEV, MET convencional e EDS, com técnicas avançadas de MET, a saber: EELS e ACOM. Do ponto de vista tecnológico, o objetivo final deste projeto consiste em identificar as dificuldades e limitações para a utilização destas técnicas avançadas de caracterização para o estudo de cristalização de ligas amorfas à base de Fe. Por fim, tem-se também como objetivo avaliar o efeito da cristalização da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  na sua resistência à corrosão em meios contendo cloretos.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ligas Amorfizáveis a base de Fe contendo boro

Em ligas a base de Fe, o teor total de metaloides, tais como Si, B, Ge, é um fator importante para a formação de fase vítrea [1]. O conteúdo de boro deve estar próximo a 20%at., contudo, a redução na quantidade de boro pode ser compensada pelo acréscimo no teor de metais de transição (ETM), mantendo a elevada tendência de formação de fase vítrea da liga [1]. Entretanto, apesar do aumento da quantidade de elementos metalóide facilitar a amorfização, ele também diminui os aspectos positivos associados ao Fe, devido ao aumento na tendência à fragilização, aumento de custo dos materiais e possibilidade de precipitação de boretos durante a aplicação em processos tecnológicos [7].

A formação de boretos pode causar uma redução na resistência à corrosão de ligas a base de ferro, porém, estas fases podem proporcionar maior resistência ao desgaste [13]. Desta forma, ligas com propriedades otimizadas podem ser fabricadas controlando-se a composição e cinética de formação dos boretos (desejável para propriedades de desgaste) e das fases amorfas (desejáveis para propriedades de corrosão). Recentemente, vários novos sistemas de ligas amorfizáveis foram desenvolvidos como, por exemplo, Fe-Cr-Mo-C-B, Fe-Cr-Mo-C-B-Ln (Ln = lantanídeos), Fe-Cr-Mo-B-P e Fe-Cr-Nb-B para aplicações em revestimentos utilizando diferentes substratos [12]. Em nosso grupo de pesquisa, diversas rotas de processamento têm sido estudadas para a produção de ligas à base de ferro amorfizáveis tais como melt-spinning, fundição em coquilha, atomização, aspersão térmica e conformação por spray. Pelo processo de conformação por spray, por exemplo, foi possível produzir a liga ternária  $Fe_{66}B_{30}Nb_4$  com 10% de fase amorfa em um depósito de 0,5 mm [10]. O depósito conformado por spray com 1 mm de espessura da liga  $Fe_{63}Nb_{10}Al_4Si_3B_{20}$  apresentou uma fração volumétrica de fase amorfa de 68% [10]. Para a composição  $Fe_{72}Si_{9,6}B_{14,4}Nb_4$ , um depósito com 1 mm de espessura foi produzido e a fração volumétrica de fase amorfa foi

de 25%, estando também presente o boreto  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ . A mesma liga quando produzida em um depósito de 0,5 mm de espessura apresentou 100% de estrutura amorfa [11].

A alta resistência à corrosão de ligas amorfas pode ser explicada como consequência da formação rápida do filme passivo de maneira uniforme, sem pontos vulneráveis e com elevada concentração de elementos de ligas resistentes a corrosão. As ligas amorfas monofásicas possuem estrutura e composição homogênea que não apresentam heterogeneidades metalúrgicas como contornos de grãos, segunda fase, inclusões e segregações. Portanto, a natureza uniforme composicional de ligas amorfas é importante para a geração de um recobrimento superficial formado por um filme fino e estável que protege o metal [12].

Outra característica importante dos metais amorfos é a possibilidade de se obter soluções sólidas supersaturadas (SS) com a adição de elementos de liga como o cromo, permitindo a incorporação uniforme de quantidades deste elemento que ultrapassam o limite de solubilidade de ligas equivalentes cristalinas. Em relação aos elementos de liga, adições de Cr, Nb, Mo ou Ni são reportados como facilitadores na formação de filmes passivos estáveis e espontâneos, acarretando aumento de resistência a corrosão [12].

As duas principais propriedades destacadas até o momento, resistência a corrosão e a abrasão, são asseguradas e dependentes da formação de uma estrutura amorfa nos revestimentos. Entretanto, mesmo os sistemas que apresentam elevada tendência de formação de estrutura amorfa requerem taxas críticas de resfriamentos da ordem de  $10^3$  K/s [1] que, apesar de serem baixas em relação aos apresentados pelos sistemas convencionais, podem representar um fator limitante para a produção de componentes de grande volume completamente amorfos utilizando processamentos industriais. As limitações de processamento e dimensões podem ser superadas pela produção de camadas de revestimento (tipicamente de 100 a 200  $\mu\text{m}$ ) pelo processo de HVOF, que permite, sob certas condições e parâmetros de processo, a obtenção de revestimentos completamente amorfos sobre substratos cristalinos.

Nesse contexto, a composição  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. elaborada a partir do aço inoxidável AISI 430 possui destaque por apresentar dureza superior a 1000 HV, sugerindo uma alta resistência ao desgaste, além de elevada tendência de formação de estrutura amorfa que favorece a formação de um revestimento totalmente amorfo [8]. Outro fator de interesse para a seleção de ligas para revestimento é certamente a elevada resistência à corrosão. Um teor mínimo de 8% at. de Cr possibilita a formação de um filme passivo uniforme, o que em conjunto com a possibilidade de obtenção de estrutura amorfa coloca a liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$  at. como excelente candidata para ser utilizada para a produção de revestimentos amorfos por HVOF [6].

Outra composição de grande interesse, e também em estudo em nosso grupo, é a  $\text{Fe}_{63,5}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_7\text{B}_{4,5}\%$  em peso, pois tal composição pode ser obtida a partir do aço inoxidável duplex comercial SAF 2205, além de permitir a produção de revestimentos com alta fração de estrutura amorfa e com elevada resistência à abrasão quando produzidas por HVOF [14].

Ainda, dentro do aspecto de desenvolvimento de novas ligas, nosso grupo também desenvolveu uma nova composição  $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_9\text{Nb}_{13}\text{B}_{21}$  [15] que foi caracterizada em termos de fases presentes. O desenvolvimento destas novas ligas tem o intuito de se conseguir a fase ternária FeNbB, que é resistente à corrosão e à abrasão. Também foi estudado a evolução de fases da nova liga  $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$  [16] e também da liga  $\text{Fe}_{51}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{20}\text{B}_{19}$  com o objetivo de criar uma metodologia de desenvolvimento de novas ligas [9].

Inoue e co-autores [17] mostraram que ligas vítreas a base de Fe podem ser formadas com teores entre 16 e 18 at% de metalóides no sistema Fe-Cr-Mo-Nb-B; a diminuição na porcentagem destes componentes é importante pois modifica as propriedades mecânicas das ligas que normalmente são frágeis, tornando-as dúcteis. Espera-se também que as ligas multicomponentes a base de Fe com baixo teor de boro apresentem boas propriedades mecânicas mesmo na condição de cristalização parcial ou total, alguns boretos multicomponentes de pequenos tamanhos apresentam alta dureza Vickers, alta resistência ao desgaste, alta resistência à corrosão e resistência à alta temperatura [7].

### **3.2 ASTAR – Sistema De Mapeamento de Orientação Cristalográfica**

Muitos estudos em engenharia e ciência dos materiais, associados a materiais metálicos, envolvem o controle ou a modificação da microestrutura para permitir a obtenção de fases nanoestruturadas para aumento de desempenho. Para isso, muitas vezes necessitamos de ferramentas especializadas em caracterização dos materiais em escala nanométrica. A microscopia eletrônica está totalmente adaptada a esta necessidade pois atingiu a resolução sub-nanométrica [18]. Através da microscopia eletrônica de transmissão podemos obter padrões de difração de elétrons, que é um fenômeno de espalhamento elástico coerente muito importante para a caracterização cristalográfica de fases, sendo portanto, uma ferramenta muito utilizada na microscopia eletrônica de transmissão. A Lei de Bragg indica as condições que regem os fenômenos de difração, associado à incidência de uma onda eletromagnética sobre um material cristalino (elétrons no caso da microscopia eletrônica), o que permite a identificação de fases e estudos da estrutura cristalina das fases presentes no material [18].

O sistema de mapeamento de orientação cristalográfica utilizado no desenvolvimento deste trabalho é um acessório instalado em microscópios de transmissão. Atualmente é comercializado pela empresa Nanomegas e seu nome comercial é ASTAR. O princípio de funcionamento desta técnica é baseado na varredura de uma área micrométrica por feixe de elétrons fino e focalizado. Cada ponto da varredura gera um padrão de difração de elétrons que é adquirido através de uma câmera de alta velocidade externa que filma a tela de fosforo do MET.

Através de um software que utiliza um algoritmo com técnicas de correlação de imagens é possível fazer a indexação dos padrões gerados pela varredura do feixe de elétrons, o resultado é uma imagem com a identificação de fases e orientação cristalina da área estudada [18,19].



Figura 1. Esquema de funcionamento do sistema ASTAR [19].

a) Método de identificação de padrões de difração

A indexação de padrões de difração não é algo trivial, onde mesmo para um padrão de um único cristal, com um determinado conjunto de ângulos e distâncias entre feixes, difratados pode apresentar várias soluções devido a questões de simetria, para isso outras características do padrão de difração devem ser consideradas, como a intensidade do feixe difratado. A dificuldade aumenta quando o feixe de elétrons gera padrões sobrepostos devido a sobreposição de grãos ou quando a amostra apresenta várias fases cristalinas.

A forma de indexação utilizada pelo software do sistema ASTAR é baseada na geração de modelos calculados para uma grande quantidade de orientações cristalográficas possíveis de cada fase a partir de arquivos de informação cristalográfica (CIF). O processo resulta em uma coleção completa de imagens geradas a partir do CIF, Figura 2 (a), que é comparada com o padrão de difração adquirido experimentalmente Figura 2 (b). A semelhança mais forte entre o padrão de difração obtido experimentalmente e o padrão gerado indica a melhor escolha para a fase e orientação. A equação 1 abaixo representa o método de comparação entre os dados experimentais, representado por  $P(x,y)$ , e os dados teóricos construídos a partir dos arquivos CIFs representado por  $Ti(x,y)$ , o resultado obtido é o fator de qualidade  $Q(i)$ , através do valor mais alto de  $Q$  o sistema define qual fase será atribuída para o ponto calculado, o resultado final será o mapa de correlação de imagens [18,19].

$$Q(i) = \frac{\sum_{j=1}^m P(x_j, y_j) T_i(x_j, y_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^m P^2(x_j, y_j)} \sqrt{\sum_{j=1}^m T_i^2(x_j, y_j)}} \quad (1)$$

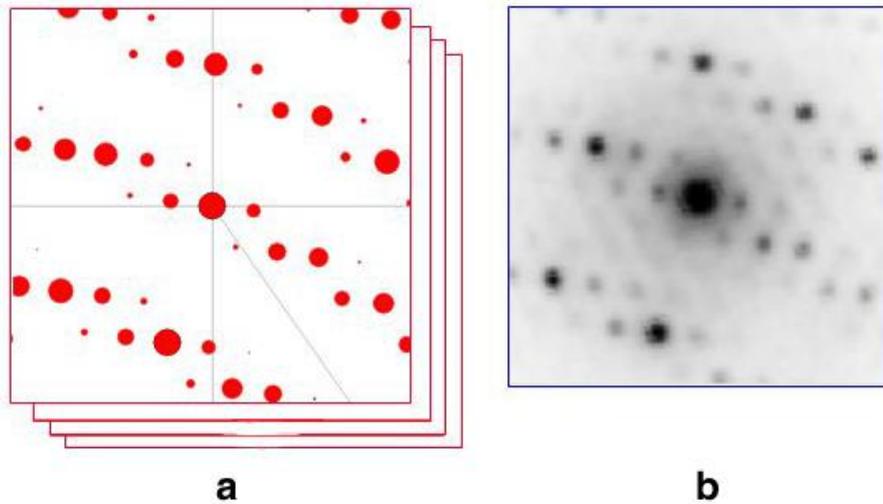


Figura 2. a) construção da template baseado em arquivos CIF ; b) padrão de difração experimental de difração de elétrons [18].

A Figura 3 traz resultados típicos do ASTAR de uma amostra metálica submetida a um processo de deformação plástica severa. A orientação dos grãos é representada pelo mapa de orientação Figura 3 (b). O método computacional utilizado na comparação das imagens do padrão experimental e do padrão gerado sempre indica uma solução baseada no maior valor de  $Q(i)$ , a Figura 3 (a) mostra uma imagem de índices que é a representação do que pôde ser indexado.

A validade do resultado quanto a indexação de fase e orientação pode ser questionável, principalmente quando há sobreposição de grãos. Por isso outro parâmetro deve ser considerado: *Confiabilidade* Figura 3 (c). Este é obtido através da relação entre os dois melhores índices e indica o quanto a indexação é confiável determinando a qualidade da análise. Uma imagem com

tons de cinza é gerada, os pontos com maior confiabilidade são mais claros os menos confiáveis mais escuros [18].

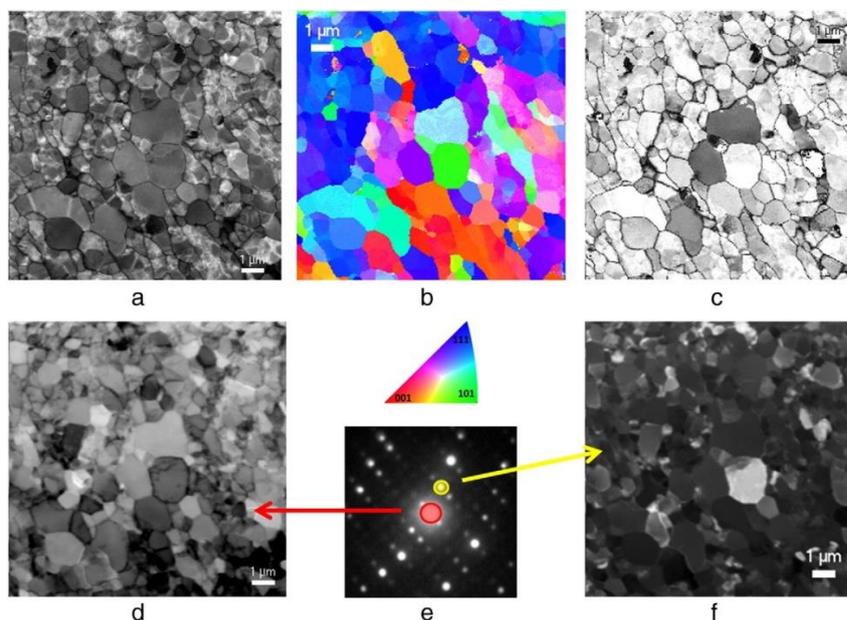


Figura 3. Imagens típicas obtidas do ASTAR. Os mapas representam a) mapa de correlação de imagens, b) a orientação do cristal (código de cores mostrado em (e)), e c) confiabilidade. As imagens de campo claro virtual (d) e campo escuro virtual (f) são construídas através de (e) feixe transmitido e de um feixe difratado [18].

Em microscopia de transmissão convencional é comum utilizar a abertura objetiva para selecionar o feixe transmitido para gerar contraste e obter uma imagem de campo claro ou selecionar algum spot difratado para obtenção de uma imagem de campo escuro. Através do sistema de processamento de imagens do ASTAR podemos obter resultados semelhantes, porém de maneira digital. Uma imagem de campo claro virtual (VBF) é obtida a partir da seleção do pixel da imagem que representa o feixe transmitido Figura 3 (d). A imagem de campo escuro é obtida de maneira equivalente, porém com a seleção de um spot difratado (VDF) Figura 3 (d, e, f) [18].

O ASTAR vem sendo utilizado pelo nosso grupo de pesquisa como uma das principais ferramentas para caracterização de fases em diversos trabalhos, como o estudo do revestimento parcialmente amorfo produzido por HVOF a partir da liga  $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_9\text{Nb}_{13}\text{B}_{21}$  que utilizou o ASTAR como uma das técnicas de

caracterização e mostrou que o revestimento é constituído por uma matriz amorfa com fases micrométricas e nanométricas de boreto rico em Nb, nanocristais de  $\alpha$ -Fe, FeB e Fe<sub>2</sub>B também foram observados distribuídos na matriz amorfa [15]. Em ligas não ferrosas de alta entropia com composição AlCoCrFeNi e adição de B o sistema ASTAR mostrou-se ferramenta poderosa na identificação das fases CCC/B2 que se apresentam com a mesma orientação cristalina, também foi possível a identificação de boretos ricos em Cr que possuem a estrutura do tipo Cr<sub>2</sub>B ortorrômbico [20]. O ASTAR também foi empregado no estudo de tamanho de grão e textura cristalina em ligas de magnésio AZ91 e AM60D processadas por ECAP para armazenagem de hidrogênio, os autores concluíram que uma boa combinação de grãos ultrafinos e textura pode aumentar a absorção de hidrogênio [21].

Na literatura, a utilização do ASTAR foi reportada no estudo de tamanho de grão e orientação cristalina de filmes finos nanocristalinos de Fe-Cr depositados por pulverização catódica e tratados termicamente, o estudo apresenta a evolução do tamanho de grão após vários tratamentos térmicos [22].

### **3.3 Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS)**

O Microscópio Eletrônico de Transmissão - MET em sua concepção foi projetado para fornecer imagens ampliadas e informações estruturais da amostra como padrões de difração de elétrons. Quando os microscópios passaram a ser equipados com detectores de EDS e EELS houve um avanço importante pois o MET passou a ser um equipamento analítico e permitiu que elementos químicos fossem detectados e quantificados.

A técnica de espectroscopia de perda de energia de elétrons – EELS associada ao MET cobre a limitação técnica apresentada pelo EDS na caracterização de elementos leves com resolução espacial sub-nanométrica. A análise de EELS consiste em medir a perda de energia do elétron do feixe incidente após interação com a estrutura eletrônica da amostra. Quando há interação do elétron incidente com um elétron da camada eletrônica do átomo que compõe a amostra gera transferência de energia, esta interação é

denominada espalhamento inelástico. A quantidade de perda de energia está associada ao ângulo de espalhamento, ou seja, quanto maior o ângulo de espalhamento entre a interação do elétron incidente e o elétron da camada eletrônica do átomo maior a perda de energia. A faixa de perda de energia utilizada nas medidas varia de 0 a 1000 eV, acima deste valor o sinal é muito baixo. A Figura 4 apresenta a interação do feixe de elétrons incidente com a estrutura atômica da amostra e os sinais gerados a partir da interação [23].

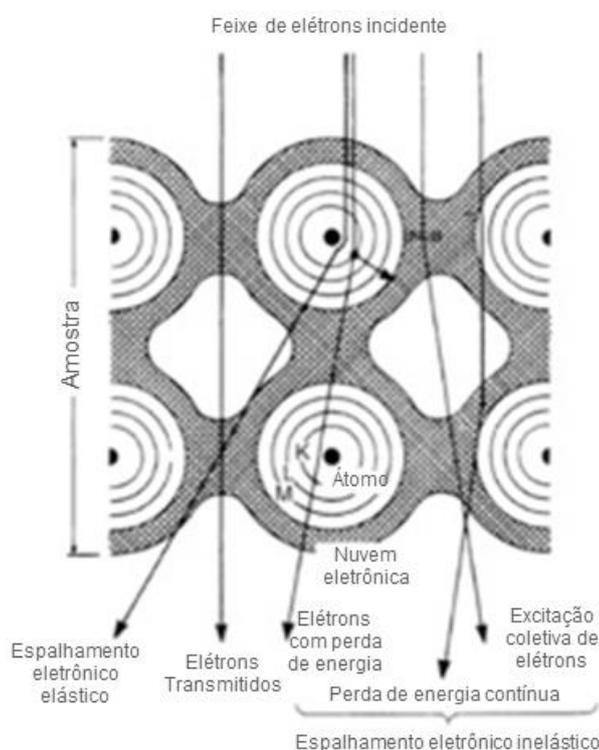


Figura 4. Interação entre o feixe de elétrons incidente e as diferentes interações [23].

A Figura 5 (a) apresenta o aparato utilizado para aferir de perda de energia do elétron, o sistema é instalado abaixo da coluna do MET e é composto por um prisma magnético de  $90^\circ$  que atua sobre os elétrons que perderam energia e por isso se desviam. Os elétrons que não perderam energia são focalizados em um só ponto formando um pico na posição zero da escala do espectro que é mostrado pela Figura 5 (b), por isso é chamado de “zero loss peak”. O detector possui um sistema de lentes eletromagnéticas que atuam como lentes óticas e ampliam o espectro de perda de energia que é

projetado sobre uma câmera CCD capaz de capturar a imagem de dispersão de energia conforme mostra a Figura 5 (c). Em relação a resolução de energia da técnica, o detector de EELS possui resolução abaixo de 1 eV. [23].

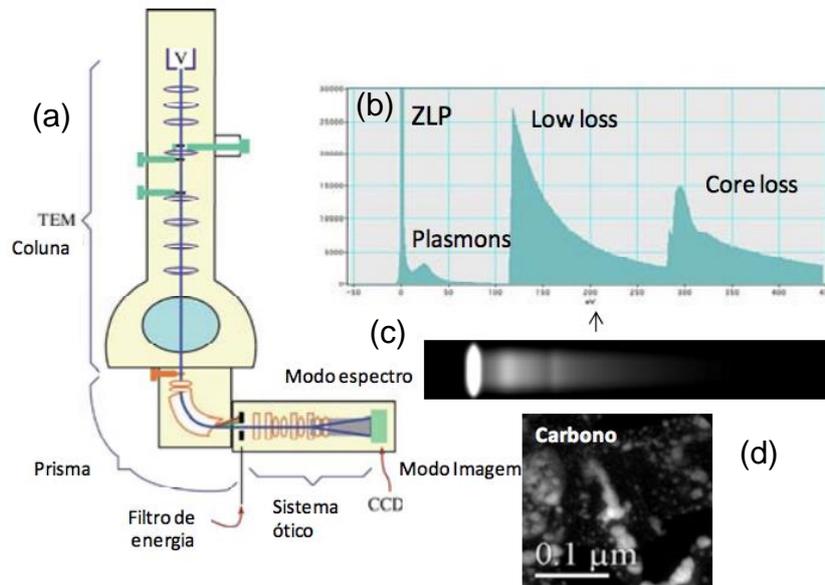


Figura 5. Componente do detector de EELS, espectro de perda de energia. [23]

O espectro EELS é composto por regiões específicas, como pode ser observado na Figura 5 (b). O feixe transmitido, que não sofre perda de energia é definido como ZLP (*zero loss peak*). O pico de plasmons são gerados pelo efeito de recombinação de feixes e se torna mais intenso com o aumento de espessura da amostra dificultando a obtenção de sinal. A região definida como “*low loss*” traz informação sobre transições entre bandas de energia, esta região do espectro é tipicamente utilizada no estudo de semicondutores ou isolantes elétricos pois possibilita identificar a excitação de elétrons de valência para a banda de condução [23]. A intensidade do espectro na região denominada “*core-loss*” cai consideravelmente, porém esta região do espectro apresenta as bordas de ionização e informação de perda de energia mais alta, representando a excitação de elétrons pertencentes as camadas atômicas internas (K, L, M, N). Como as energias das camadas eletrônicas de cada átomo são conhecidas, podemos associar as bordas de ionização apresentadas no espectro a um determinado elemento. Além disso, através da

intensidade do pico e subtração da linha base é possível realizar a quantificação dos elementos.

A espectroscopia de perda de energia de elétrons vem sendo utilizada com sucesso para determinação da presença de elementos leves no estudo dos materiais. Uma análise de EELS realizada em MET-STEM com corretor de aberração esférica foi realizada em amostra de composição Fe-0.05C-0.5Mo-0.001B (% em massa) para confirmar a segregação de B em contorno de grão de austenita. Os autores comprovam que existe boro segregado no contorno de grão [24].

O estudo do desenvolvimento de materiais com estruturas amorfas contendo baixo teor de B realizado na liga de alta entropia com composição  $(\text{Fe}_{0,25}\text{C}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cr}_{0,125}\text{Mo}_{0,125})_{86-89}\text{B}_{11-1}$  utilizou o mapeamento de EELS para mostrar que amostras tratadas termicamente apresentam nanocristais ricos em Fe que não apresentam Cr e B em sua composição [25]. Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) foi realizada em  $\text{Re}_3\text{B}$  ortorrômbico e  $\text{ReB}_2$  para medir o volume molar em comparação a métodos matemáticos [27]. Medições de alta resolução em MET forneceram informações valiosas sobre o nível de dopagem e estrutura das bandas de energia de células solares de filme fino de Si [28].



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos deste trabalho, foi estabelecida uma sequência de atividades que está apresentado na Figura 6. Nas seções seguintes serão apresentadas em detalhes a metodologia empregada para cada uma das atividades realizadas.

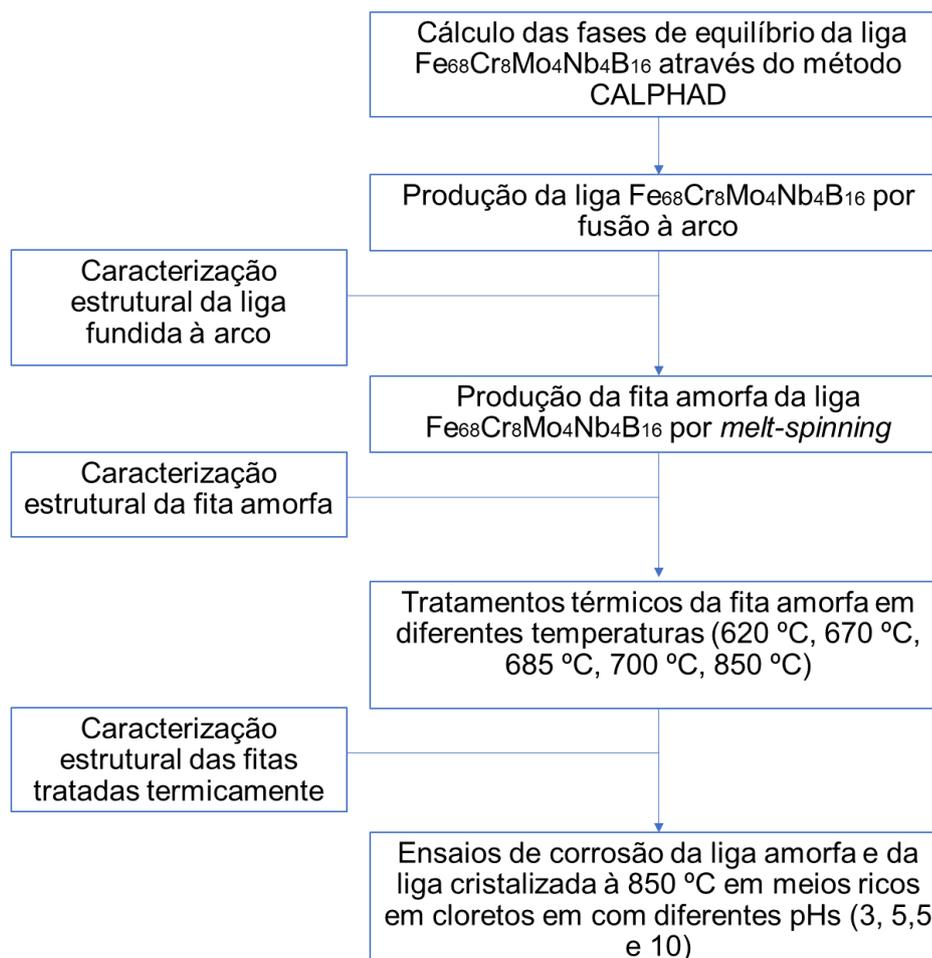


Figura 6. Fluxograma das atividades realizadas neste projeto.

### 4.1 Cálculo das Fases de Equilíbrio da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ através de CALPHAD

Visando compreender quais seriam as possíveis fases de equilíbrio da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  bem como sua sequência de cristalização no equilíbrio,

foram realizados cálculos termodinâmicos computacionais através do método CALPHAD utilizando o software Thermo-Calc® e a base de dados TCFE7.

#### **4.2 Produção da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ por fusão à arco.**

A liga de composição  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  foi produzida no Laboratório de Metais Amorfos e Nanoestruturados do DEMa/UFSCar (LabNano) através da fusão de elementos de elevada pureza em um forno a arco da marca Edmund Bühler sob atmosfera de argônio em cadinho de cobre refrigerado, o processo resultou em um botão da liga de, aproximadamente, 20 g.

#### **4.3 Caracterização estrutural da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ fundida à arco.**

O botão da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  produzida por fusão à arco foi caracterizado através de diversas técnicas. Difração de raios-X, utilizando um difratometro da marca Siemens modelo D5005 com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  e configuração Bragg-Brentano, foi empregado para a identificação das fases cristalinas presentes na amostra. O botão foi cortado ao meio em relação ao seu diâmetro e a superfície do centro foi utilizada para a realização do ensaio de DRX.

A mesma superfície foi preparada metalograficamente através do embutimento, com resina polimérica de cura a frio, lixamento empregando lixas com granas 80, 320, 600 e 1500, e polimento com sílica coloidal com 0,25  $\mu\text{m}$  de granulometria. As amostras polidas foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Philips modelo XL30 FEG com detector de espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDS) marca Bruker modelo Xflash 6/60.

Todos os equipamentos utilizados para a preparação e caracterização da liga fundida estavam disponíveis no Laboratório de Caracterização

Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (LCE-DEMa/UFSCar).

#### 4.4 Produção de fitas amorfas da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$

Cerca de 10 g do botão produzido por fusão à arco foi utilizado como matéria-prima para a produção da fita amorfa da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ . Foi utilizado um equipamento de *Melt-Spinning* da marca Edmund Bühler que possui um sistema de indução para a fusão da liga e uma roda de cobre para a produção da fita. A fita foi fundida em atmosfera inerte de carbono e vazada sobre a roda de cobre com uma velocidade tangencial de 50 m/s.

#### 4.5 Caracterização estrutural da fita da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$

A fita da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  foi caracterizada por DRX utilizando um difratometro da marca Siemens modelo D5005 com radiação Cu-K $\alpha$  e configuração Bragg-Brentano.

Uma amostra de MET da fita na condição como produzida foi preparada através de polimento iônico utilizando um equipamento da marca Gatan modelo PIPS. As amostras foram caracterizadas através de MET convencional (difração de elétrons e imagens de campo claro e campo escuro) e microscopia de transmissão-varredura (METV). Além disso, à composição química da fita foi analisada através da combinação das técnicas de EDS e EELS. Foi utilizado microscópio da marca FEI modelo Tecnai G2F20 que utiliza como fonte de elétrons um canhão FEG, possui sistema de aquisição e detectores de imagens no modo varredura-transmissão (STEM), e equipado com detector de EDS da marca EDAX e detector de EELS da marca Gatan. Este microscópio encontra-se disponível no LCE-DEMa/UFSCar.

O comportamento térmico da fita amorfa durante aquecimento também foi caracterizado através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O equipamento da marca NETZSCH modelo 404 disponível no

Laboratório de Análise Térmicas do DEMa/UFSCar foi utilizado. A análise foi realizada empregando uma taxa de aquecimento de 40 K/min em atmosfera de argônio. A massa de amostra utilizada foi de, aproximadamente, 10 mg. Esta análise permitiu determinar a temperatura de transição vítrea da liga bem como a temperatura de cristalização. Com isso, foi possível definir as temperaturas empregadas para os tratamentos térmicos de cristalização das fitas amorfas.

#### **4.6 Tratamentos térmicos de cristalização da fita da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$**

Amostras das fitas da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  produzidas no *melt-spinning* foram submetidas à tratamentos térmicos em diferentes temperaturas em um forno tubular de resistência elétrica com atmosfera controlada da marca EDG disponível no Laboratório de Análise Térmica do DEMa/UFSCar. Este forno possui uma resistência elétrica de Kanthal envolta de um tubo de quartzo de 3 cm de diâmetro, na onde é posicionada a amostra. O aquecimento da amostra foi realizado com fluxo contínuo de argônio de modo a reduzir oxidação. A Figura 7 (a) mostra o forno utilizado para os tratamentos térmicos. As fitas foram cortadas com comprimentos de aproximadamente 5 cm e colocadas em um cadinho de alumina, conforme mostra a Figura 7 (b). Um termopar foi inserido dentro do forno na mesma posição que o cadinho é colocado, visando o controle da temperatura.

Seis tratamentos térmicos diferentes foram realizados. Sendo que em cinco deles as amostras foram aquecidas continuamente com uma taxa de 20 °C/min até que as temperaturas de interesse foram atingidas, a saber: 620 °C, 670 °C, 685 °C, 700 °C e 850 °C. Uma vez que a temperatura de interesse era atingida, a resistência do forno era desligada e a amostra era resfriada dentro do forno sob fluxo de argônio. O sexto tratamento térmico consistiu em aquecer a amostra continuamente com uma taxa de 20 °C/min até 850 °C e manter esta temperatura em patamar por 2 horas. Após o tempo de patamar, o forno foi desligado e a amostra resfriada dentro do forno sob fluxo de argônio.

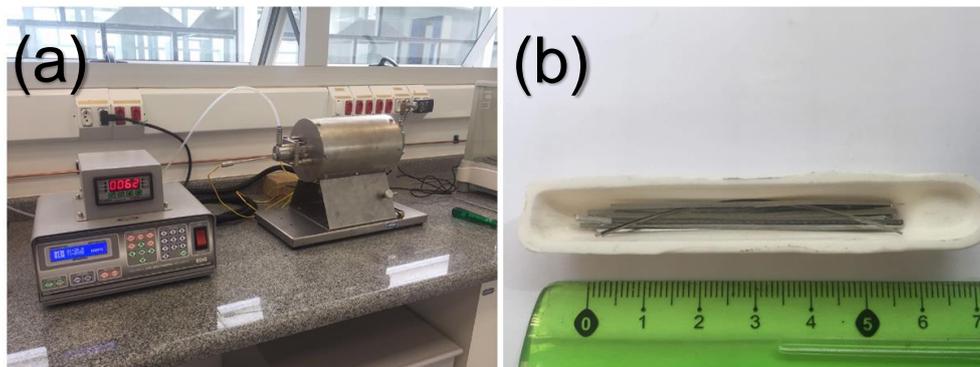


Figura 7. (a) Forno utilizado para tratamento térmico das fitas metálicas amorfas; (b) cadinho de alumina utilizado como suporte das fitas.

#### 4.7 Caracterização estrutural das fitas da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ tratadas termicamente

As fitas da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  tratadas termicamente foram caracterizadas estruturalmente através de DRX, MET convencional, METV, EDX e EELS. Os procedimentos de preparação de amostras e os equipamentos utilizados são os mesmos descritos na seção 4.5. Adicionalmente, as ligas tratadas termicamente também foram caracterizadas através da técnica ACOM com a finalidade de mapear as fases presentes na amostra cristalizada. O mapeamento automático de fases foi realizado no microscópio FEI modelo Tecnai G20 com canhão de elétrons com filamento de  $\text{LaB}_6$  equipado com o sistema ACOM da marca ASTAR da NANOMEGAS. Este equipamento também está disponível no LCE-DEMa/UFSCar.

#### 4.8 Ensaios de corrosão

O efeito da cristalização nas propriedades de corrosão da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  foi avaliado através de ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica da fita em duas condições: Na condição como

produzida por *melt-spinning* e da amostra tratada termicamente até 850 °C sem patamar em temperatura. Os ensaios foram realizados utilizando uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos. Uma grade de platina e um eletrodo saturado de calomelano (SCE) foram utilizados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. As fitas nas condições descritas acima foram utilizadas como eletrodos de trabalho. Como meio de ensaio foi utilizado um eletrólito rico em cloreto contendo 35 g/l. Três condições diferentes de pHs foram utilizadas nos ensaios, a saber: condições ácidas (pH 3), condições levemente ácidas suaves (pH 5,5) e condições alcalinas (pH 10). As soluções foram preparadas com água desmineralizada, NaCl de alta pureza. Os pHs foram controlados com adições controladas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em condições naturalmente aeradas à temperatura ambiente, 25 ± 2 ° C. As curvas de polarização foram registradas, após 1 hora em condições de circuito aberto (OCP) para garantir que o estado estacionário fosse alcançado, usando uma taxa de varredura de 1 mV/s cobrindo entre -300 mV vs. OCP até +1250 mV vs SCE. O potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) foram determinados pela extrapolação de Tafel. Os ensaios foram realizados em triplicatas para garantir a repetibilidade e os valores  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  são apresentados como valor médio.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cálculo das Fases de Equilíbrio da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ através de CALPHAD.

A simulação termodinâmica computacional utilizando o método CALPHAD foi realizada para se obter informações iniciais sobre a solidificação da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  em condições de equilíbrio. Obter informações sobre as possíveis fases de equilíbrio de uma nova liga é extremamente útil para a identificação de fases através de técnicas de caracterização como DRX e difração de elétrons em MET. Contudo, deve-se destacar que os resultados apresentados aqui podem apenas indicar as fases que podem ser formadas em equilíbrio na liga estudada, porém, as frações, composições das fases e temperaturas de transformações de fase podem não descrever bem a realidade, visto que o banco de dados utilizado (TCFE7) é indicado apenas para ligas com composições contendo boro em teores de traços, o que não é este caso.

O diagrama da Figura 8 apresenta as fases em equilíbrio em função da temperatura da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ . Os resultados mostram que durante o resfriamento, o boreto MB com estrutura B33 do tipo CrB (estrutura ortorrômbica com grupo espacial Cmc<sub>2</sub>m) é formado como fase primária a partir de, aproximadamente, 1750 °C. Segundo os cálculos, esta fase é formada em grande quantidade consumindo praticamente 70 %vol. do líquido. Apenas em aproximadamente 1500 °C, uma segunda fase começa a ser formada, sendo esta o boreto Cr<sub>2</sub>B com estrutura ortorrômbica (grupo espacial Fddd). A fração de equilíbrio desta fase aumenta durante o resfriamento até atingir, aproximadamente, 5 %vol. em 1250 °C quando a solidificação é finalizada. Observa-se também que pouco abaixo de 1500 °C, parte do boreto MB passa a ser consumido em uma reação do tipo peritética ( $\text{L} + \text{MB} \rightarrow \text{M}_3\text{B}_2$ ), na qual o boreto  $\text{M}_3\text{B}_2$  com estrutura tetragonal (grupo espacial P4/mbm) é formado. Esta reação ocorre aproximadamente a 1270 °C. Nesta temperatura, a solidificação se completa em uma pequena faixa de temperatura onde a fase ferrita- $\delta$

(BCC\_A2) é formada juntamente com o aumento da fração da fase MB, em detrimento da fase  $M_3B_2$  que é parcialmente consumida e da fase líquida que é totalmente consumida. Pode-se dizer que existe um comportamento atípico pelo fato da fase MB ser consumida para a formação da fase  $M_3B_2$  durante o resfriamento em uma reação do tipo peritética e, posteriormente, ser formada novamente através do consumo da fase  $M_3B_2$ . Porém, apenas a análise da microestrutura desta liga solidificada em condições próximas do equilíbrio permitirá investigar se este é de fato o caminho de solidificação de equilíbrio da liga, o que está fora do escopo deste trabalho. Contudo, pode-se verificar que ao final da solidificação, em 1270 °C, espera-se que a microestrutura da liga seja composta das seguintes fases: MB,  $Cr_2B$ ,  $M_3B_2$  e ferrita delta. Visto que a fase MB é formada em grande quantidade como fase primária, espera-se que a microestrutura final da liga após solidificação apresente uma microestrutura composta por grãos da fase MB com as outras fases presentes em seus contornos de grãos. O fato da fase  $M_3B_2$  ser formada em uma reação do tipo peritética ( $L+MB \rightarrow M_3B_2$ ) sugere que esta fase será formada na interface da fase MB, onde a reação com o líquido é favorecida formando uma estrutura envelopada típica de peritéticos. A formação das fases ferrita- $\delta$  (BCC\_A2) e MB através do consumo simultâneo do líquido com a fase ( $M_3B_2$ ) em uma pequena faixa sugere a formação de uma estrutura do tipo eutética onde as duas fases crescem de modo cooperativo.

A Tabela 1 apresenta a composição (em %at.) e a fração volumétrica das fases e equilíbrio à 1250 °C calculadas através de CALPHAD. Verifica-se que a fase majoritária MB é um boreto rico em Nb (29,2 %at.) e Mo (11,6 %at.) com menores teores de Fe e Cr (5,0 %at e 4,2%at., respectivamente). Já o boreto  $M_3B_2$  é um boreto rico em Mo (34 %at.), com elevado teor de Fe (21,5 %at.) e pequeno teor de Cr (4,1%at.). Este boreto não apresenta nenhum teor de Nb, porém, isto deve-se a descrição da fase no base de dados TCFE7, na qual as subredes são descritas com a seguinte estrutura:  $(Cr,Fe,Mo)_{0,4}(Cr,Fe)_{0,2}(B)_{0,4}$ . Isto quer dizer que não existem dados termodinâmicos da presença do Nb nesta fase. O mesmo ocorre para o boreto  $Cr_2B$ , no qual a estrutura de subredes é descrita no TCFE7 como

$(\text{Cr,Fe})_{0,67}(\text{B})_{0,33}$ . Portanto, nem o Mo e o Nb são contabilizados nos cálculos da energia livre desta fase. Os resultados aqui indicam que o boreto  $\text{Cr}_2\text{B}$  é rica em Fe (40%at.) e Cr (26,5 %at.). A ferrita- $\delta$  (BCC\_A2) é extremamente rica em Fe (96,3%at.) e possui apenas pequenos teores dos outros elementos.

Por fim, os cálculos termodinâmicos indicam que durante resfriamento a ferrita- $\delta$  (BCC\_A2) se transforma em austenita- $\gamma$  (FCC\_A1) próximo de 1200 °C e se transforma novamente em ferrita (Ferrita- $\alpha$ ) em 900 °C. Além disso, os cálculos sugerem que próximo de 1000 °C a fase Laves rica em Cr pode ser também formada.

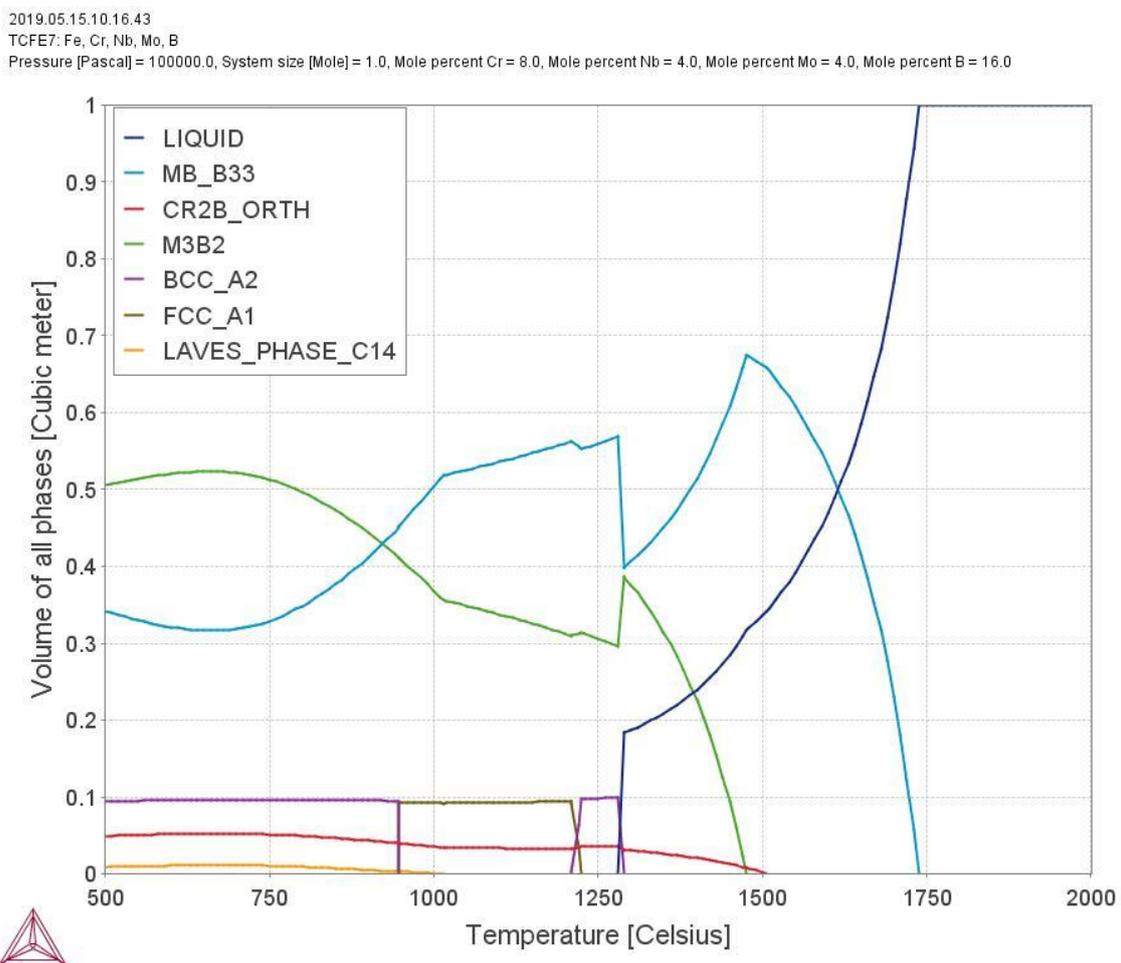


Figura 8. Fases em equilíbrio em função da temperatura da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  calculado pelo método CALPHAD utilizando o software Thermo-Calc® com a base de dados TCFE7.

Tabela 1. Composição (em %at.) e fração volumétrica das fases em equilíbrio à 1250 °C da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  calculada usando a base de dados TCFE7.

(%at.)	Fe	Cr	Mo	Nb	B	%vol.
MB	5,0	4,2	11,6	29,2	0,5	56,0
$\text{Cr}_2\text{B}$	40,2	26,5	0,0	0,0	33,3	3,6
$\text{M}_3\text{B}_2$	21,5	4,1	34,4	0,0	0,4	30,6
Ferrita- $\delta$ (BCC_A2)	96,3	2,2	0,6	0,9	0,001	9,8

## 5.2 Caracterização estrutural da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ fundida à arco

Os resultados relacionados à estrutura e microestrutura do lingote da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  obtido através da fusão em forno a arco, Figura 9, serão apresentados nesta seção. A caracterização consistiu em análises por DRX, MEV com EDS e mapeamento de composição.

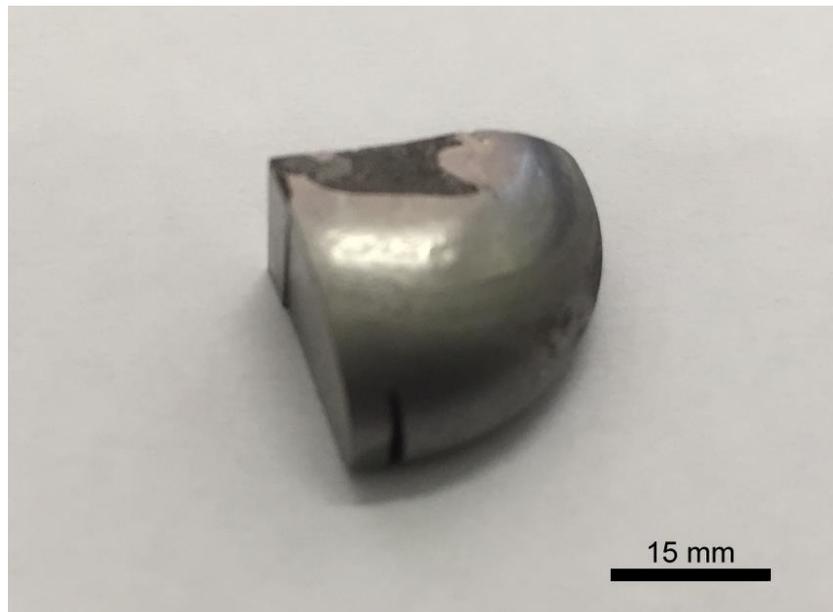


Figura 9. Lingote cortado produzido no forno a arco.

Apesar da taxa de resfriamento em forno a arco ser mais elevada que em processos convencionais, é esperado que as fases sugeridas pela simulação nas condições de equilíbrio, apresentados na Tabela 1 estejam presentes no lingote.

Observa-se na Figura 10 o padrão de DRX correspondente ao lingote fundido em forno a arco. A identificação de fases foi realizada através do software e banco de dados de informação cristalográfica (*ICSD FIZ Karlsruhe e Crystallography Open Database*). As fases identificadas e listadas na figura foram MB,  $M_3B_2$ ,  $M_2B$ -ortorrômbica, Fe- $\alpha$  e  $M_2B$ -tetragonal. Em comparação às previsões das fases de equilíbrio sugeridas pelo Thermo-Calc®, a única diferença foi a presença da fase  $M_2B$ -tetragonal (que não é prevista pelo Thermo-Calc®) e a ausência da fase LAVES que é prevista em pequena fração volumétrica pelo Thermo-Calc®.

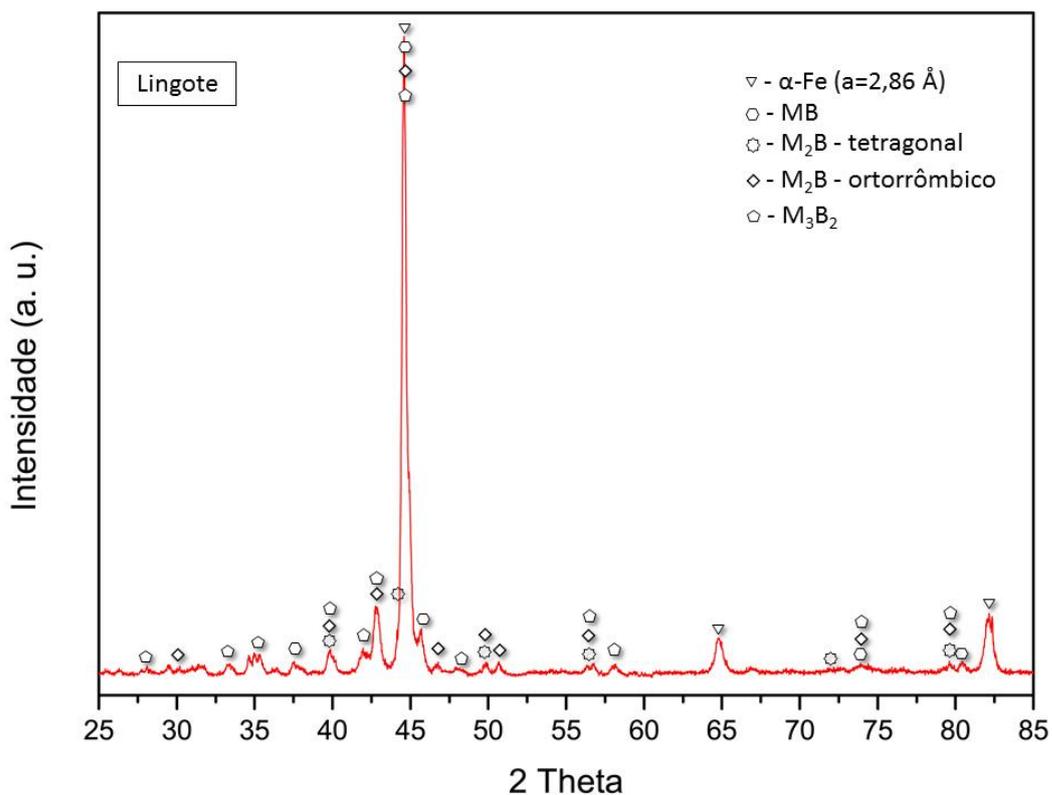


Figura 10. Padrão de DRX do lingote produzido no forno a arco.

As análises de MEV e EDS são apresentadas na sequência. A Figura 11 apresenta imagens da microestrutura do lingote em diferentes magnificações obtidas utilizando-se detector de elétrons retroespalhados (BSE).

A microanálise por EDS foi realizada em diferentes pontos da amostra, indicados nas imagens de MEV-BSE da Figura 12. A Tabela 2 apresenta as composições resultantes de cada região, que convergem com a identificação de fases através de DRX. Observa-se na Figura 12 (a) regiões claras sugerindo boretos pois são fases ricas em Nb e Mo conforme indicação dos pontos (1, 2, 3, 4 e 5); A mesma figura mostra regiões que contornam os boretos, indicando a presença de elevado teor de Fe com presença de Cr, portanto sugerindo corresponder à fase Fe- $\alpha$ . A microanálise correspondente a esta região é indicada pelos pontos (6 e 7). A Figura 12 (b) traz uma imagem com maior magnificação e apresenta fases menores que estão entre os boretos e Fe- $\alpha$ ; a composição da fase clara é indicada pelos pontos (8, 9, 10 e 11), a composição da região escura, corresponde ao EDS realizado no ponto 12. Um ponto relevante, é que pelas características e limitações da técnica de EDS em identificar elementos leves, o boro não foi detectado, portanto não é listado na Tabela 2.

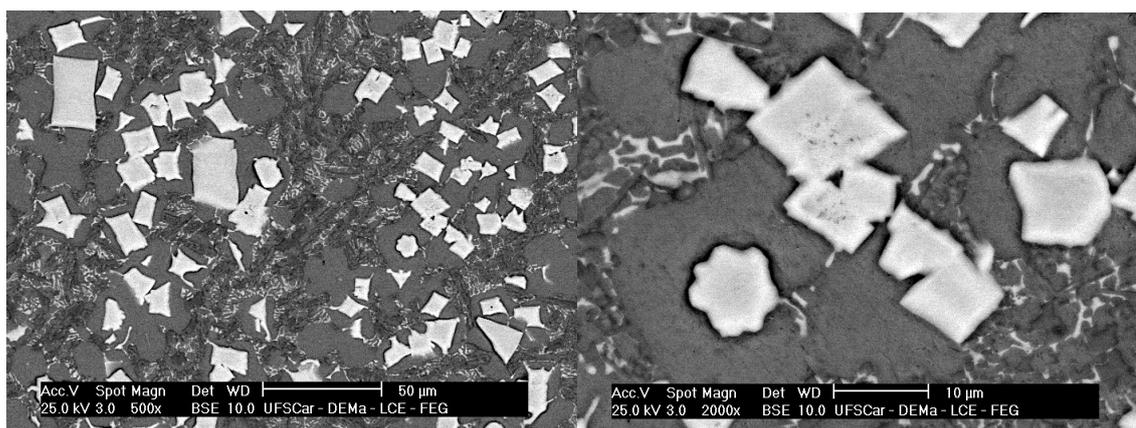


Figura 11. Imagens de MEV obtidas com detector BSE do lingote com diferentes aumentos para mostrar a distribuição dos boretos e detalhes da distribuição de fases na matriz.

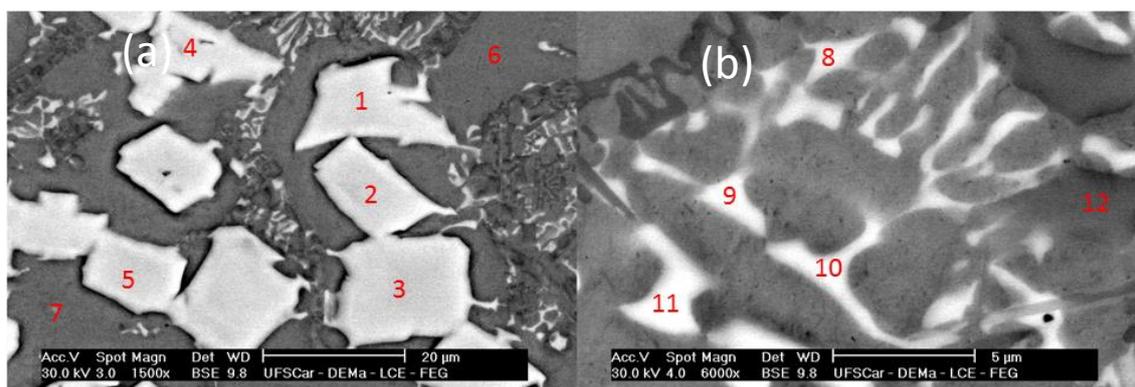


Figura 12. Imagem obtida por MEV, modo BSE indicando as posições onde foram realizadas microanálise por EDS.

Tabela 2: Microanálise por EDS dos pontos das regiões identificadas na Figura 12.

Região/Elemento (% at.)	Fe	Cr	Nb	Mo
1	47,39	16,09	14,07	22,45
2	46,45	17,98	13,43	22,14
3	47,24	17,79	13,28	21,69
4	47,19	16,95	13,61	22,24
5	47,52	17,82	13,06	21,59
6	90,09	8,38	0,04	1,49
7	90,18	8,23	0,16	1,44
8	79,43	7,96	6,75	5,86
9	64,52	12,71	9,43	13,34
10	63,42	12,44	9,25	14,89
11	64,98	11,87	8,67	14,48
12	83,10	12,97	1,68	2,25

A Figura 13 traz uma imagem de MEV-BSE apresentando uma região típica da microestrutura do lingote que serve como imagem de referência para o mapeamento de raios X por EDS que ilustra qualitativamente a distribuição dos elementos nas diferentes regiões da micrografia. A Figura 13 (a) mostra diferentes níveis de contraste indicando maior concentração de elementos de maior número atômico em determinadas regiões. A Figura 13 (b) traz o mapeamento de raios X por EDS do Fe, Cr, Mo e Nb, elementos que compõe a liga. O mapa de composição do Fe mostra o elemento distribuído por praticamente toda a matriz, em maior concentração ao redor dos boretos e

menor concentração nos boretos. O mapeamento do Cr mostra que o elemento se concentra em algumas regiões, mas que também está presente em menor quantidade nas regiões onde se visualiza o Fe. O mapeamento do Nb e do Mo são praticamente iguais indicando que os dois elementos estão presentes nas mesmas fases e não estão presentes em regiões onde há maior concentração de Fe e Cr.

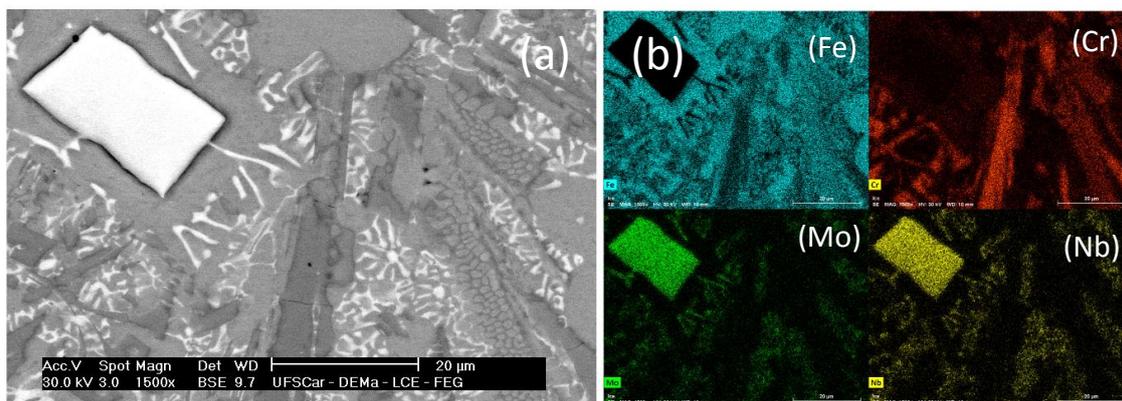


Figura 13. (a) Imagem obtida por MEV, modo BSE; (b) mapeamento raios x por EDS indicando a distribuição dos elementos nas diferentes fases / regiões.

### 5.3 Caracterização estrutural da Fita amorfa

A Figura 14 traz a fotografia da fita metálica da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  produzida por *melt-spinning* que tem aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  de espessura e 1,5 mm de largura. Esta fita foi caracterizada através das técnicas de DRX, MET e DSC. A Figura 15 mostra o padrão de DRX, com o halo característico de estrutura amorfa.



Figura 14. Fita metálica produzida por *melt-spinning*.

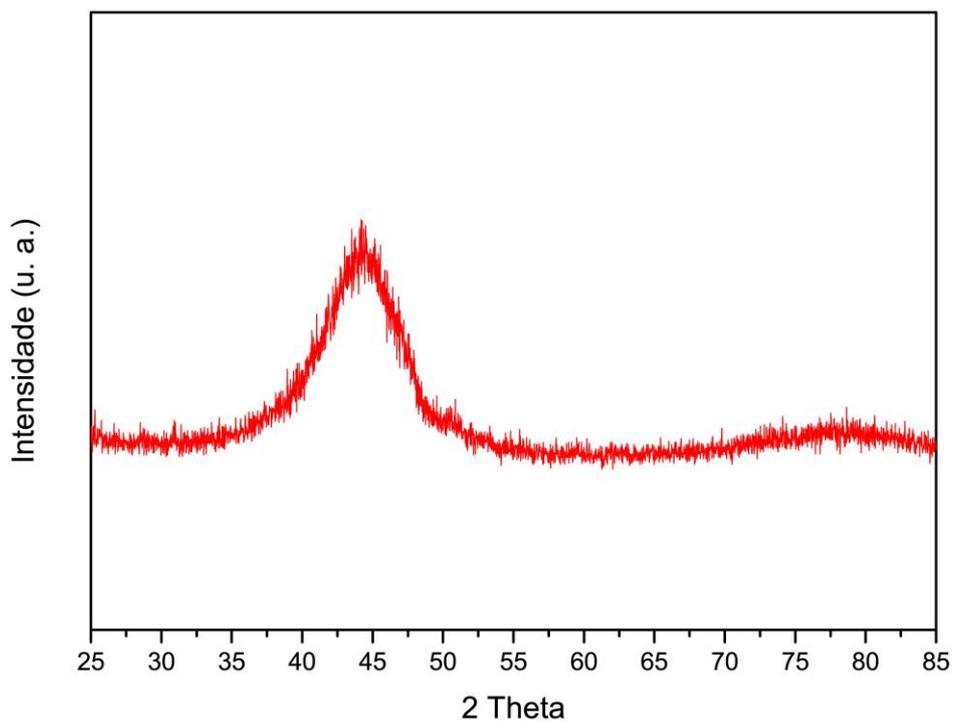


Figura 15. Padrão de DRX da fita amorfa

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos através de MET; a Figura 16 (a) mostra uma imagem em campo claro e em (b) imagem em campo escuro obtida utilizando-se um arco do primeiro halo mais intenso de difração

de elétrons e em (c) o padrão de difração de elétrons de área selecionada. A caracterização por MET confirmou os resultados de DRX, indicando que a fita produzida por melt-spinning apresentou uma estrutura completamente amorfa.

As Figura 17 (a), (b), (c) e (d) apresentam imagens obtidas através de METV em campo claro e campo escuro, indicando as regiões onde foram realizadas microanálises. A Tabela 3 mostra a composição química de cada uma dessas regiões.

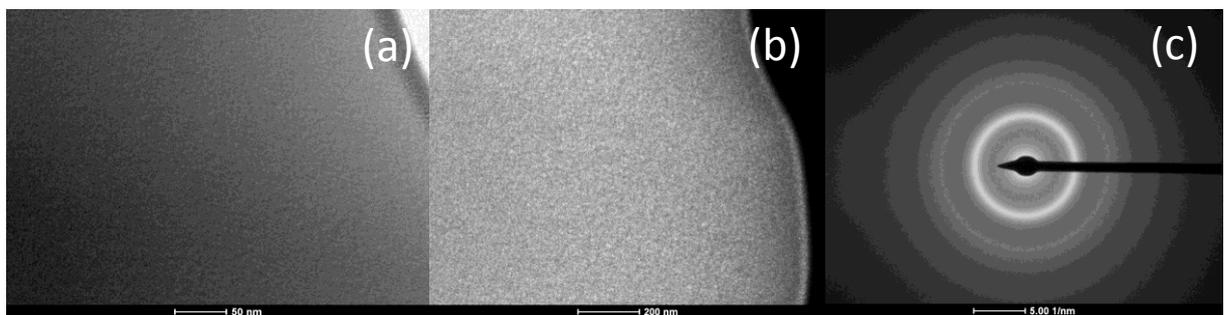


Figura 16. a) Imagem obtida por MET em campo claro; b) Imagem obtida por MET em campo escuro; c) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED)

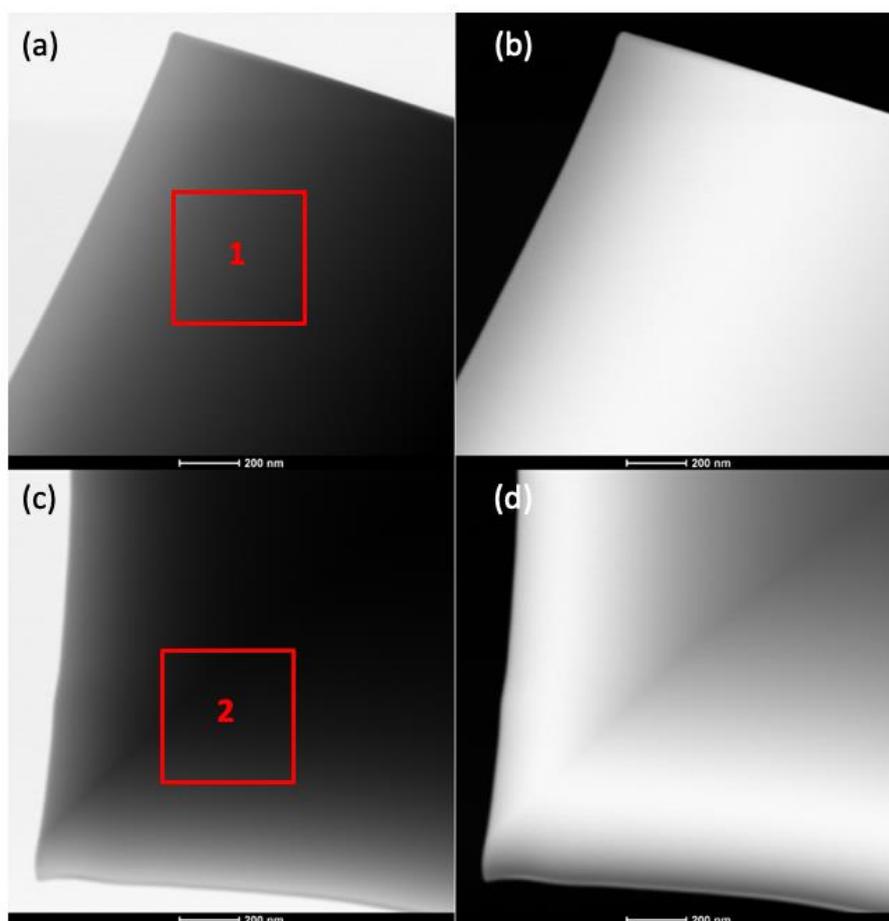


Figura 17. a) Imagem obtida por METV em campo claro, indicando a região 1 onde foi realizada análise por EDS. b) Imagem obtida por METV em campo escuro. c) Imagem obtida por METV em campo claro indicando a região 2 onde foi realizada análise por EDS. d) Imagem obtida por METV em campo escuro.

Tabela 3: Microanálise por EDS das regiões identificadas na Figura 17.

Região/Elemento (% at.)	Fe	Cr	Nb	Mo
1	79,96	10,11	5,43	4,48
2	81,80	10,02	3,65	4,51

A Figura 18 (a) apresenta uma imagem em campo escuro obtida por MET e em (b) o espectro completo de EELS. Na Figura 18 (c) a região do pico de dispersão de energia do B, observa-se que em 188 eV, energia de dispersão da camada K do boro não apresenta pico. Este resultado é esperado

em amostras amorfas onde não há segregação de elementos, sendo mais difícil identificar o boro.

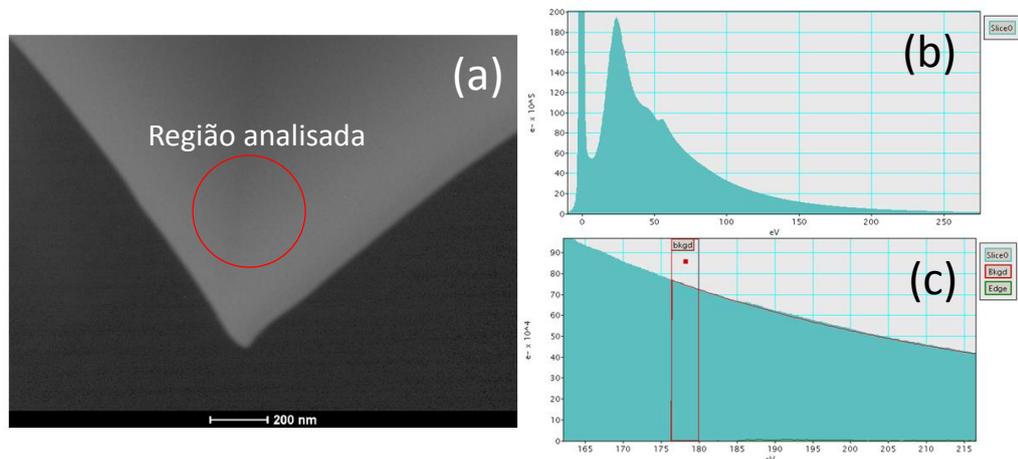


Figura 18. a) Imagem em campo escuro obtida por MET com indicação da região analisada por EELS; b) Espectro de EELS completo; c) Detalhe da região do pico de dispersão de energia da camada K do B (188 eV).

#### 5.4 Caracterização estrutural das fitas da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ tratadas termicamente

A Figura 19 traz o resultado da análise de DSC que foi realizado com taxa de aquecimento de 40 K/minuto. Podemos observar três picos exotérmicos que indicam cristalização nas temperaturas de 579,3°C, 662,7°C e 779,2°C. A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , indicada na figura, ocorreu a 527 °C e o início da cristalização,  $T_x$  a 561°C, portanto com  $\Delta T_x$ , o intervalo de temperatura correspondente ao líquido super-resfriado, de 34 °C. O pico da reação endotérmica referente a fusão da liga (não apresentado no gráfico) ocorre em 1188 °C. Através da identificação dos picos de cristalização foram estabelecidas as temperaturas para tratamentos térmicos visando a obtenção de amostras parcial e totalmente cristalizadas. Os resultados de DSC apresentados em estudos de ligas amorfas a base de Fe contendo Cr, Nb e B são diferentes dos resultado apresentado na Figura 19 [7,15].

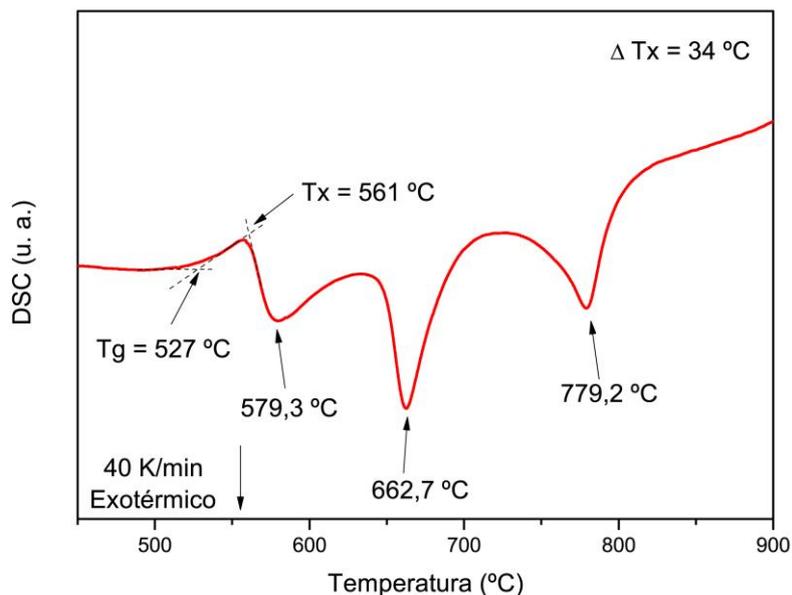


Figura 19. Resultado de DSC com valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $\Delta T_x$  e pontos de transformação de fase.

As temperaturas de tratamento utilizadas foram ligeiramente superiores às correspondentes aos picos de cristalização identificados na curva de DSC. A identificação das fases a partir dos padrões de DRX foram efetuadas utilizando-se o software de identificação de fases e do banco de dados de informação cristalográfica (*Crystallography Open Database*).

A Figura 20 apresenta o conjunto de padrões de DRX das fitas tratadas termicamente nas temperaturas indicadas; o padrão de DRX da fita amorfa também é apresentado como referência.

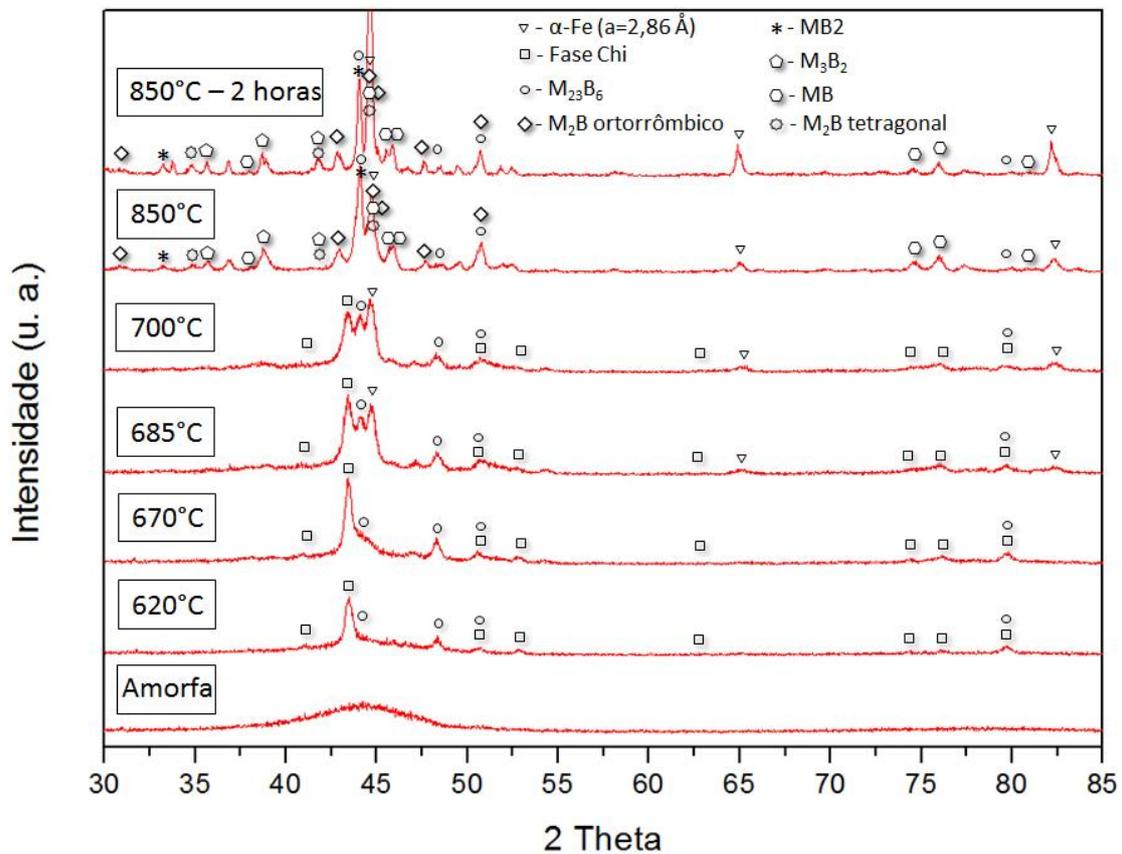


Figura 20. Padrões de DRX das fitas tratadas termicamente em diferentes temperaturas e da fita amorfa.

A Figura 21 apresenta com detalhes a difração de raios X das amostras tratadas em diferentes temperaturas, observa-se a evolução estrutural das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas. A imagem (a) indica a posição dos picos referente a fase Chi, a imagem (b) indica a posição dos picos referente a fase Fe- $\alpha$ , a imagem (c) indica a posição dos picos referente ao boreto  $M_{23}B_6$ .

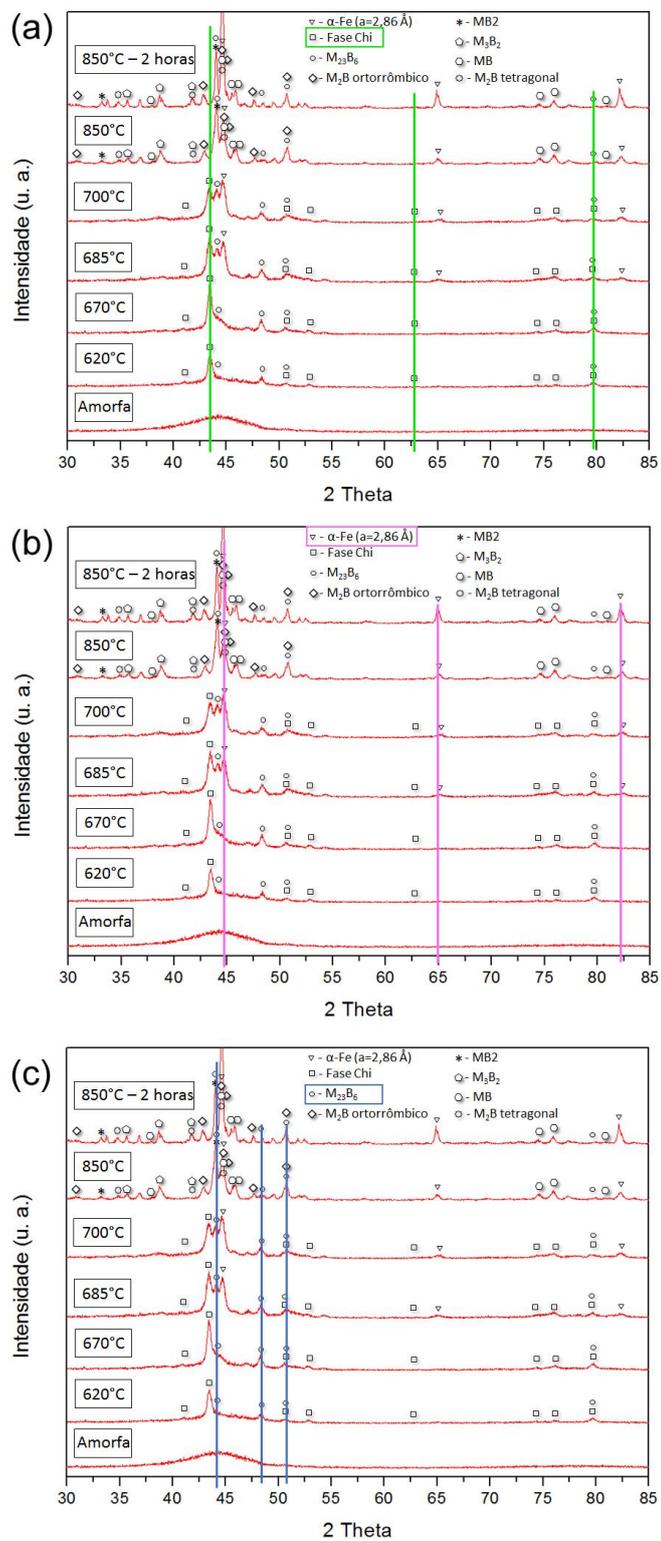


Figura 21. Padrões de DRX das fitas tratadas termicamente em diferentes temperaturas com indicação da evolução das fases Chi, Fe- $\alpha$  e do boreto  $M_{23}B_6$ .

a) Tratamento térmico da fita metálica amorfa realizado a 620 °C.

O padrão de DRX após o tratamento térmico a 620 °C indica o aparecimento de picos sobrepondo o halo amorfo, os picos corresponde a duas fases cristalinas, que foram identificadas como o boreto  $M_{23}B_6$  e a fase Chi que é uma solução sólida cúbica de corpo centrado (CCC). A fase Chi aparece um pouco deslocada da posição central do halo amorfo e o parâmetro de rede medido foi de 8,827 Å. Como não foi possível deduzir a sequência de início de cristalização com este tratamento a 620 °C foi realizado um tratamento térmico adicional a 550 °C, temperatura inferior ao primeiro pico de transformação observado no DSC.

A Figura 22 apresenta o padrão de DRX da fita metálica após o tratamento térmico a 550 °C. O padrão de DRX sugere que o início da cristalização ocorre com a fase Chi e devido a assimetria do halo amorfo conclui-se que o boreto  $Fe_{23}B_6$  também é formado no início da cristalização.

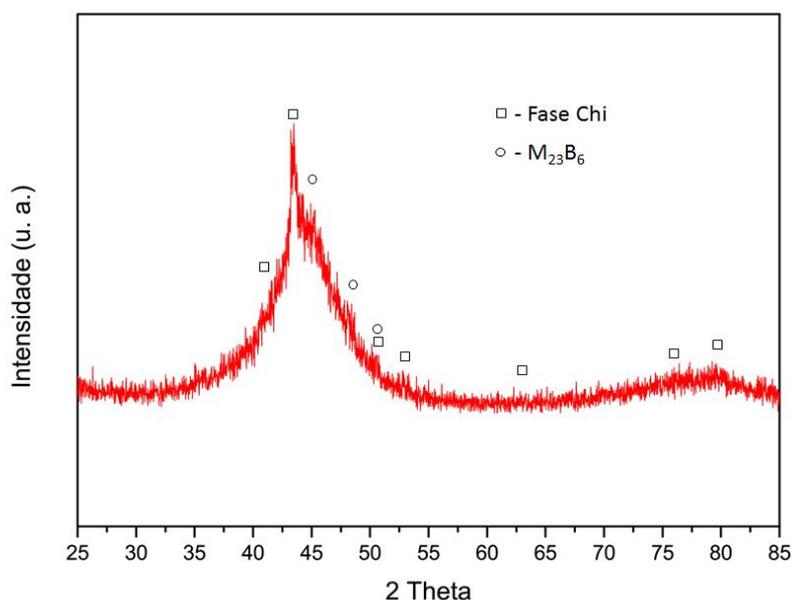


Figura 22. Padrão de DRX da fita metálica tratada a 550 °C.

A Figura 23 traz micrografias obtidas por METV da amostra tratada termicamente a 620 °C. Na imagem em campo claro, Figura 23 (a), e campo escuro, Figura 23 (b), verifica-se o tamanho dos cristais, na faixa de 15

nanômetros, e sua morfologia e a distribuição na matriz amorfa. Microanálise por EDS foi realizada nas duas posições indicadas na imagem em campo claro, Figura 23 (c), com os resultados da composição exibidos no detalhe desta figura. As únicas diferenças significativas de composição entre as duas posições se referem ao Cr e Mo, superiores sobre a fase cristalina em relação à matriz amorfa. A Figura 23 (d) apresenta o padrão de difração de elétrons de área selecionada com a indexação dos anéis principais definidos com auxílio do software JEMS. São indexadas as fases Chi ( $a=8,827 \text{ \AA}$ ) e o boreto  $M_{23}B_6$ , que também foram identificados através do padrão de DRX após tratamento a  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 20. As características desta amostra, observadas por MET convergem com os resultados apresentados pela DRX, ambos indicando cristais em escala nanométrica distribuídos em uma matriz amorfa.

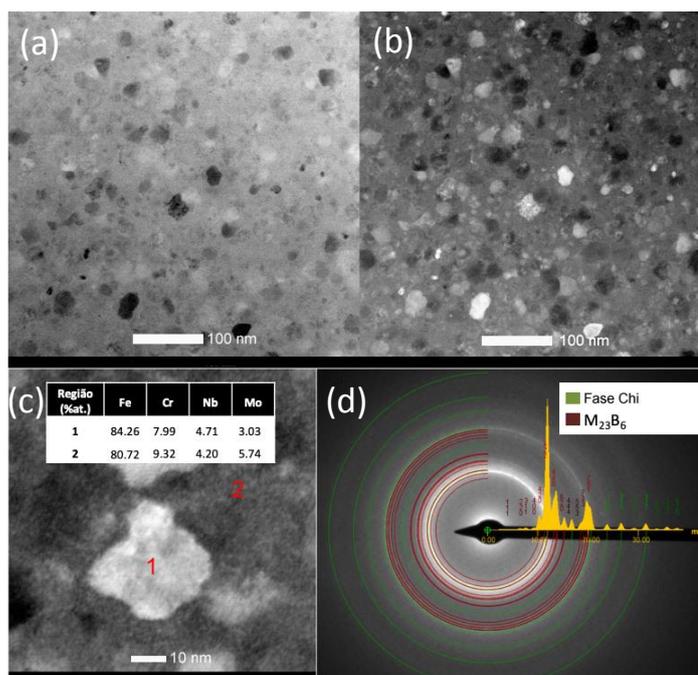


Figura 23. a) Micrografia obtida por MET-STEM em campo claro; b) Micrografia obtida por MET-STEM em campo escuro; c) Micrografia obtida por METV em campo claro com indicação de pontos de microanálise de EDS e tabela de composição de cada ponto; d) Padrão de difração de elétrons com marcações das fases indexadas com software JEMS.

A Figura 24 apresenta os resultados de microanálise por EDS, no modo linha, realizada no MET. A Figura 24 (a) apresenta uma micrografia em campo escuro obtida por MET-STEM com uma linha de 50 nm de comprimento traçada sobre um cristal e matriz amorfa. A Figura 24 (b) mostra o perfil dos elementos Fe, Cr, Nb e Mo medidos por EDS ao longo da linha. O perfil de concentração de cada elemento não mostrou grandes alterações de composição no cristal em relação a matriz. Apesar desta análise ser bastante precisa, como os cristais são muito pequenos pode haver influência da matriz amorfa sobre o cristal dificultando a análise.

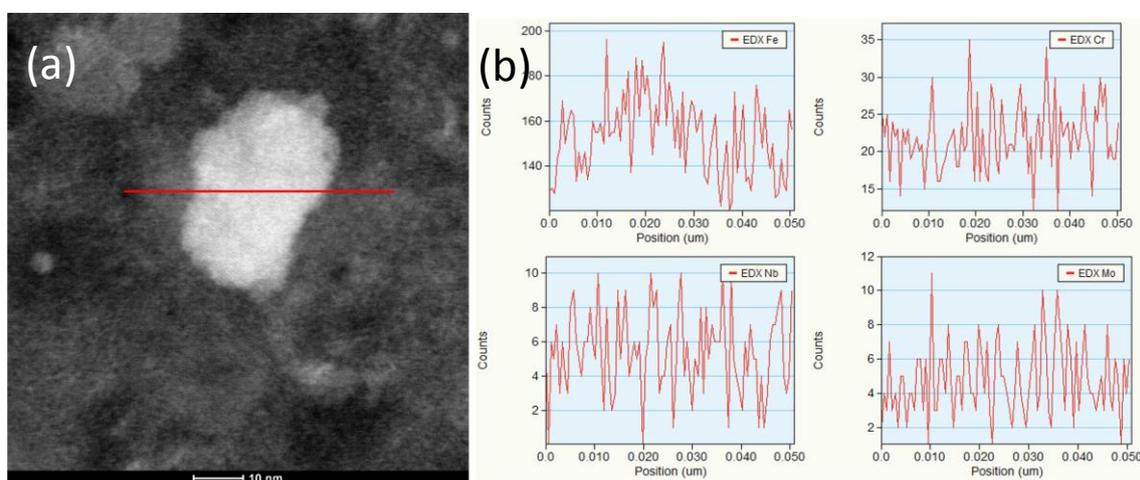


Figura 24. Perfil de concentração obtido por EDS, sobre a linha indicada, passando sobre um cristal e sobre a matriz amorfa.

A Figura 25 traz o espectro de EELS obtido de uma região próxima à borda da amostra com presença de cristais e fase amorfa. Figura 25 (a) apresenta o espectro de EELS completo na faixa de perda de energia de 0 eV até 280 eV. Na região de 0 eV, observa-se o pico de perda zero de energia (*zero loss*); próximo de 30 eV observa-se o pico correspondente ao primeiro *plasmon* e em 54 eV a borda de dispersão de energia da camada M do Fe. A Figura 25 (b) mostra o detalhe do pico de dispersão de energia do Fe com a linha base subtraída indicando a presença deste elemento. A Figura 25 (c) apresenta um zoom da região do pico de dispersão de energia do B, que tem 188 eV. O pico do B possui baixa intensidade, por isso é necessário remover a

linha base para visualizá-lo. A Figura 25 (d) mostra uma imagem em campo claro obtida por METV da região analisada por EELS.

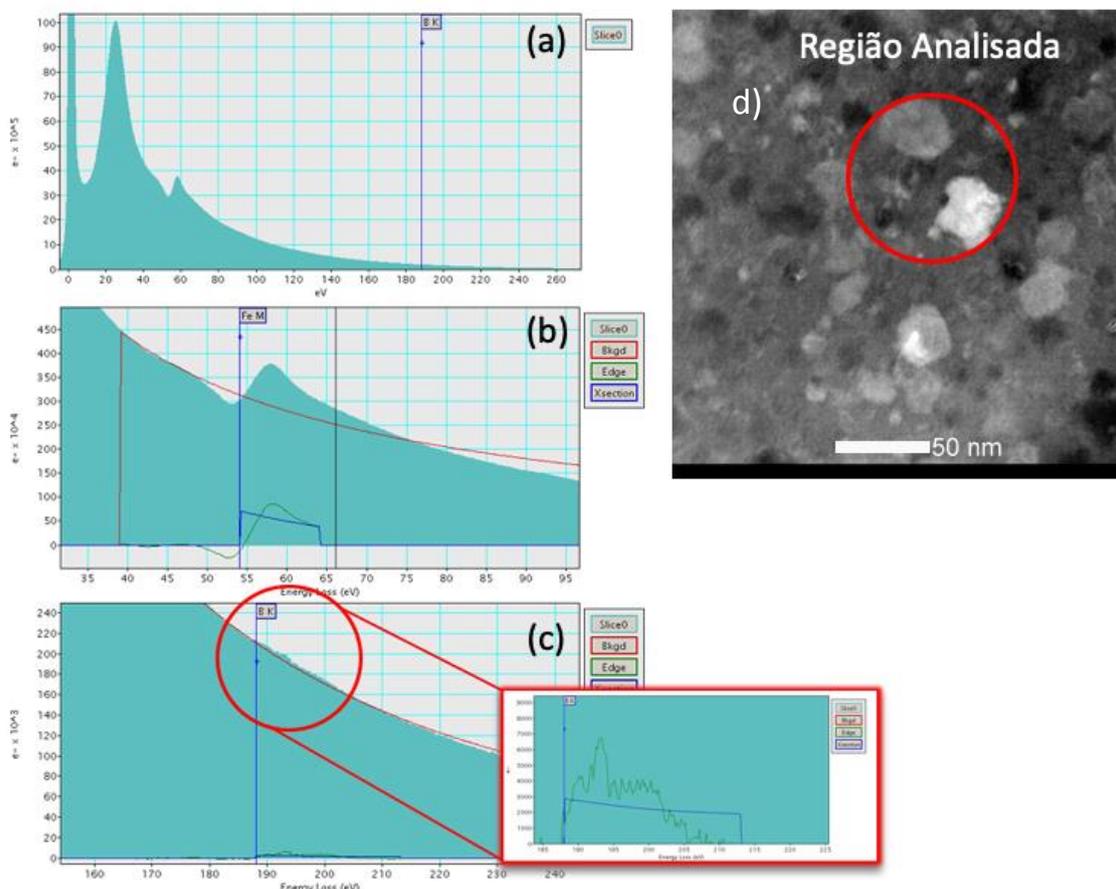


Figura 25. a) Espectro de EELS completo; b) Detalhe do pico de dispersão de energia da camada M do Fe; c) Detalhe do pico de dispersão de energia do B com remoção da linha base; d) Imagem em campo claro obtido por METV da região analisada por EELS.

b) Tratamento térmico da fita metálica realizado a 670 °C.

O tratamento térmico realizado a 670 °C, corresponde ao segundo pico de cristalização indicado na curva de DSC da Figura 19. A principal diferença observada em relação ao tratamento a 620 °C foi a definição clara do ombro à direita do pico associado à fase Chi. Juntamente com a definição do ombro, aparece um pequeno halo a 47°, que se mantém até o tratamento térmico

realizado a 700°C, porém desaparece na amostra tratada até o equilíbrio. Apesar de um pequeno aumento de intensidade, a posição do pico correspondente à fase Chi permanece basicamente inalterada, sugerindo que a fase correspondente ao ombro (associado ao boreto  $M_{23}B_6$ ) não depende da precipitação dos elementos em solução sólida na Chi, ou seja, está sendo formado diretamente a partir da matriz amorfa.

c) Tratamento térmico da fita metálica realizado a 685 °C.

O padrão de DRX após o tratamento térmico a 685 °C apresenta o surgimento de picos da fase Fe- $\alpha$ . A fase Fe- $\alpha$  foi identificada juntamente com as fases Chi e boreto  $M_{23}B_6$  que já haviam sido identificadas nos tratamentos térmicos anteriores. O surgimento da fase Fe- $\alpha$  coexistindo com a fase Chi e aumento do pico de DRX dos boretos conforme observado na Figura 20 sugere que a fase Chi é consumida para a formação da fase Fe- $\alpha$ , com a mesma estrutura cristalina, porém com parâmetro de rede de 2,87 Å, e da fase boreto.

d) Tratamento térmico da fita metálica realizado a 700 °C.

O padrão de DRX após o tratamento térmico a 700 °C apresenta um ligeiro aumento de intensidade dos picos da fase Fe- $\alpha$  e do boreto  $M_{23}B_6$  e diminuição de intensidade dos picos da fase Chi. A inversão de intensidade dos picos em relação ao padrão de DRX após tratamento térmico a 685 °C sugere que com o aumento da temperatura a fase Chi é consumida aumentando a quantidade da fase Fe- $\alpha$  e a formação de novos boretos.

A Figura 26 traz resultados obtidos por MET. A Figura 26 (a) apresenta imagem em campo escuro obtida a partir de um arco do primeiro anel de difração de elétrons; em (b) imagem do padrão de difração de elétrons de área selecionada. A caracterização por MET mostra que existem cristais na escala nanométrica e o padrão de difração de elétrons de área selecionada apresenta anéis sobre o halo amorfo indicando ainda a presença de fase amorfa e de nanocristais.

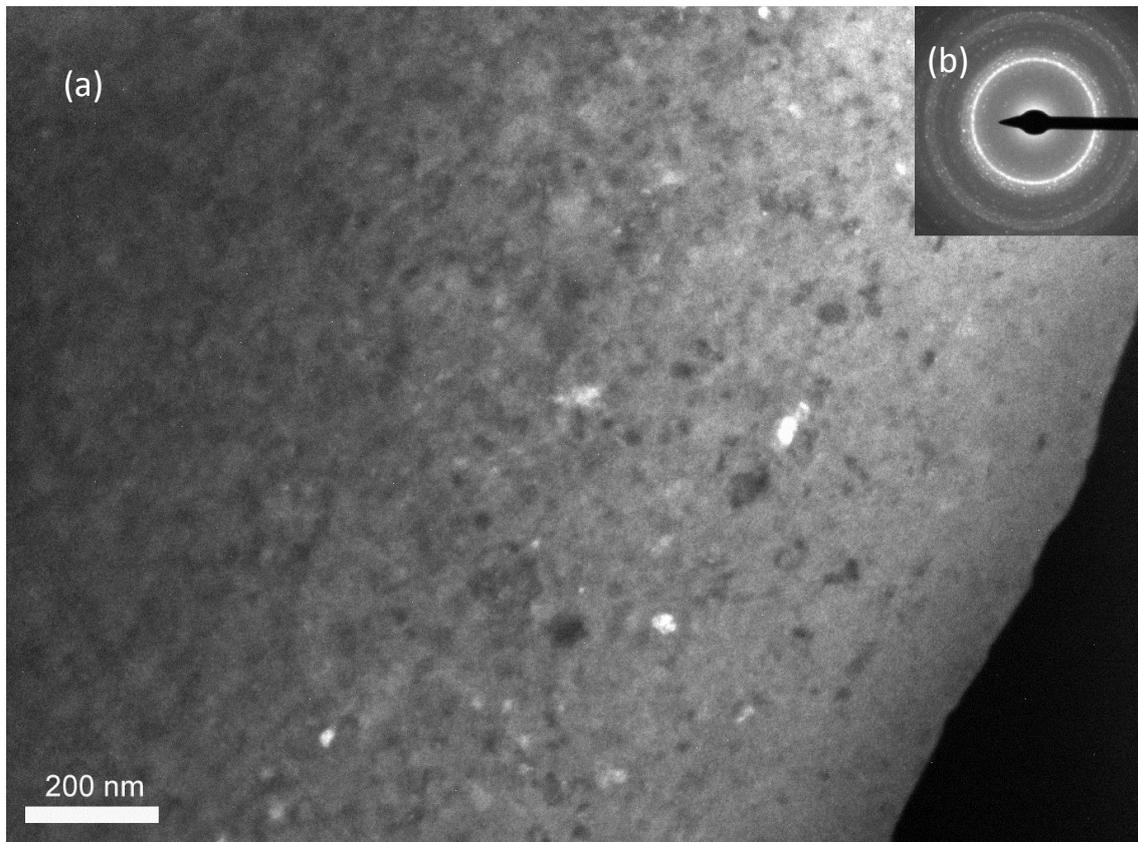


Figura 26. a) Imagem em campo escuro obtido por MET; b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada da liga tratada termicamente a 700 °C.

A Figura 27 apresenta imagens obtidas em alta resolução no MET evidenciando detalhes da microestrutura. A Figura 27 (a) mostra um cristal envolto pela matriz amorfa com tamanho de aproximadamente 40x20 nanômetros; em (b) observa-se pelo menos 3 cristais sobrepostos com tamanho de aproximadamente 12x12 nanômetros envolvidos por uma matriz amorfa; em (c) o cristal apresenta aproximadamente 15x15 nanômetros; em (d) o cristal se apresenta com formato circular e possui diâmetro de 25 nanômetros. As imagens obtidas por MET em alta resolução comprovam a existência de cristais com tamanho nanométrico, com morfologia heterogênea e envolvidos pela matriz amorfa.

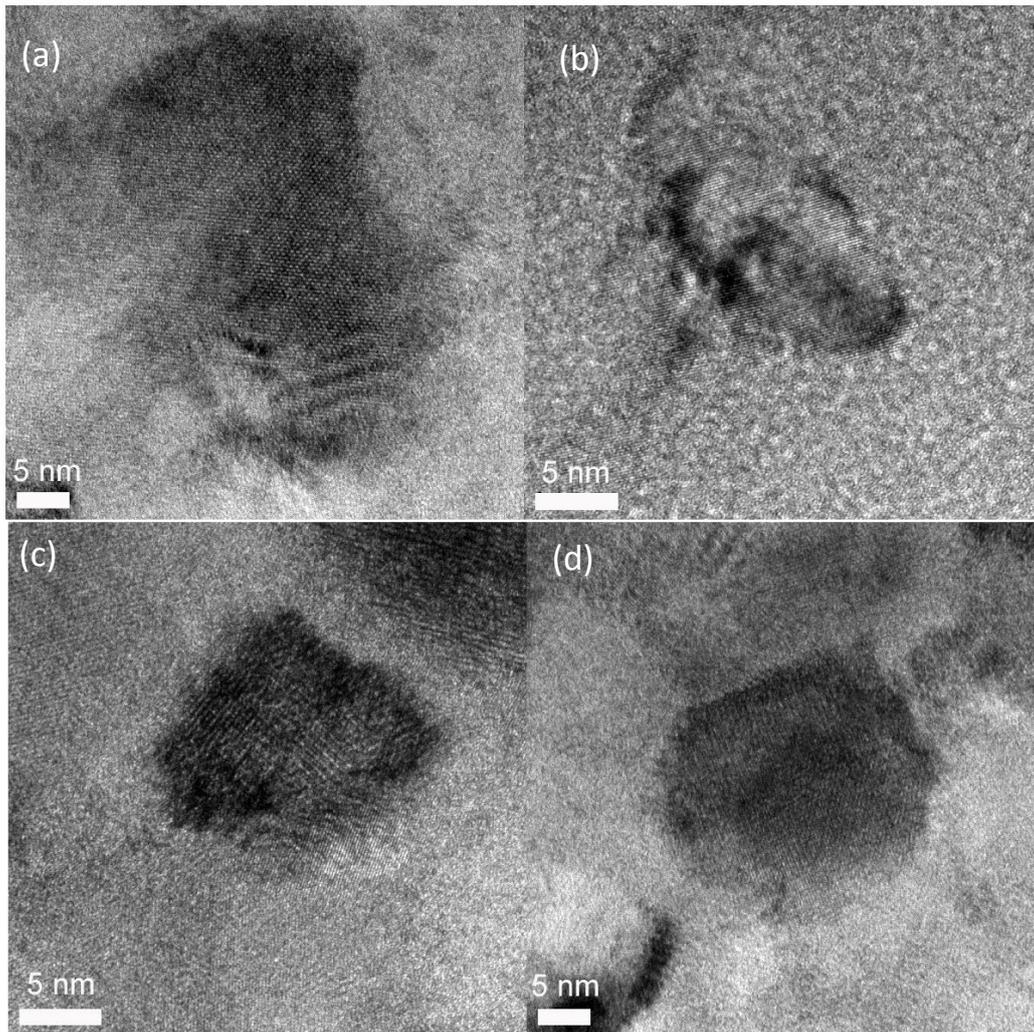


Figura 27. a) Imagem de alta resolução obtida por MET com cristal medindo 40x20 nm envolto por matriz amorfa; b) Imagem de alta resolução obtida por MET com 3 cristais sobrepostos em matriz amorfa; c) Imagem de alta resolução obtida por MET com cristal medindo 12x12 nm, d) Imagem de alta resolução obtida por MET com cristal em formato circular medindo 25 nm de diâmetro.

e) Tratamento térmico da fita metálica realizado a 850 °C.

O padrão de DRX após o tratamento térmico a 850 °C apresenta picos das seguintes fases: Fe- $\alpha$ , CrB, Cr<sub>2</sub>B – tetragonal, Cr<sub>2</sub>B – ortorrômbica, Mo<sub>3</sub>B<sub>2</sub>,

NbB<sub>2</sub> e Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>. A Tabela 4 traz uma relação das fases indexadas, o parâmetro de rede e a estrutura de cada fase. Vale ressaltar que os picos da fase Chi não estão presentes no padrão de DRX após tratamento térmico a 850 °C confirmando que com o aumento da temperatura de tratamento térmico a fase Chi é totalmente consumida.

Tabela 4. Relação de fases com parâmetros de rede e estrutura identificadas no padrão de DRX após tratamento térmico a 850 °C.

Fase	Boreto	Parâmetro de rede (Å)			Estrutura
		a	b	c	
Fe		2,87	2,87	2,87	cúbica
CrB	MB	2,95	7,97	2,94	ortorrômbica
Cr <sub>2</sub> B	M <sub>2</sub> B	5,17	5,17	4,31	tetragonal
Cr <sub>2</sub> B	M <sub>2</sub> B	4,17	7,43	14,45	ortorrômbica
Mo <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	5,99	5,99	3,14	tetragonal
NbB <sub>2</sub>	MB <sub>2</sub>	3,11	3,11	3,20	hexagonal
Fe <sub>23</sub> B <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> B <sub>6</sub>	10,68	10,68	10,68	cúbica

A Figura 28 apresenta os resultados obtidos através de MET. A Figura 28 (a) mostra uma imagem em campo claro em (b) imagem em campo escuro obtida utilizando-se um arco do primeiro anel mais intenso de difração de elétrons e em (c) o padrão de difração de elétrons de área selecionada. A caracterização por MET confirma que a amostra está totalmente cristalizada e com cristais com tamanho de aproximadamente 100 nm.

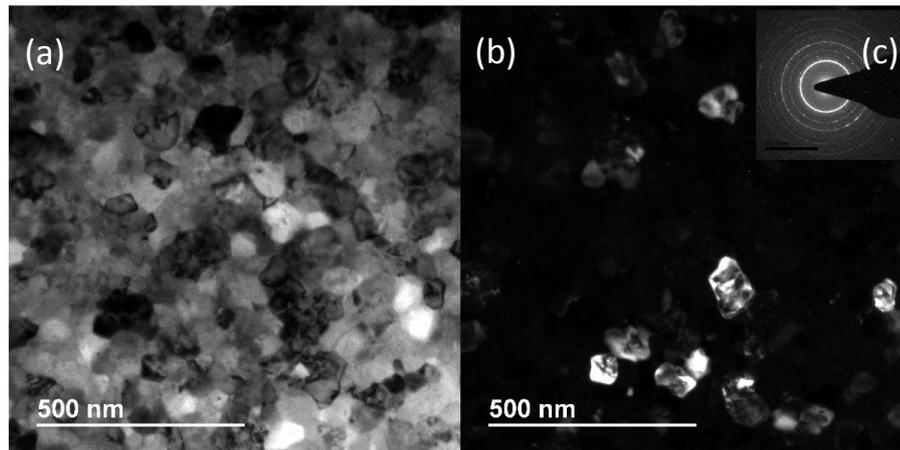


Figura 28. a) Imagem obtida por MET em campo claro; b) Imagem obtida por MET em campo escuro; c) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED).

- f) Tratamento térmico da fita metálica realizado a 850 °C com patamar de 2 horas.

O padrão de DRX após o tratamento térmico a 850 °C com patamar de 2 horas apresenta os mesmos picos das fases observadas no padrão de DRX após o tratamento térmico a 850 °C, ou seja: Fe- $\alpha$ , CrB, Cr<sub>2</sub>B – tetragonal, Cr<sub>2</sub>B – ortorrômbica, Mo<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub> e Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>. Com aumento do tempo de tratamento térmico observou-se um aumento significativo na intensidade dos picos referente da fase Fe- $\alpha$  e Cr<sub>2</sub>B – tetragonal.

A Figura 29 apresenta os resultados obtidos através de METV em diferentes magnificações. A Figura 29 (a) mostra imagem em campo claro, observa-se na micrografia 3 regiões, uma região policristalina com grãos de tamanho aproximado de 100 nm, um monocristal com aproximadamente 1  $\mu$ m de comprimento e uma fase escura com tamanho próximo de 600 nm; em (b) observa-se a micrografia em campo escuro complementar a região citada anteriormente. Na micrografia observa-se na região policristalina que vários grãos se sobrepõem, na fase monocristalina observa-se detalhes nanométricos em sua estrutura, em (c) observa-se uma micrografia em campo claro de uma região policristalina com grãos de tamanho na ordem de 100 nm e em (d)

observa-se a micrografia em campo escuro que mostra a sobreposição dos grãos.

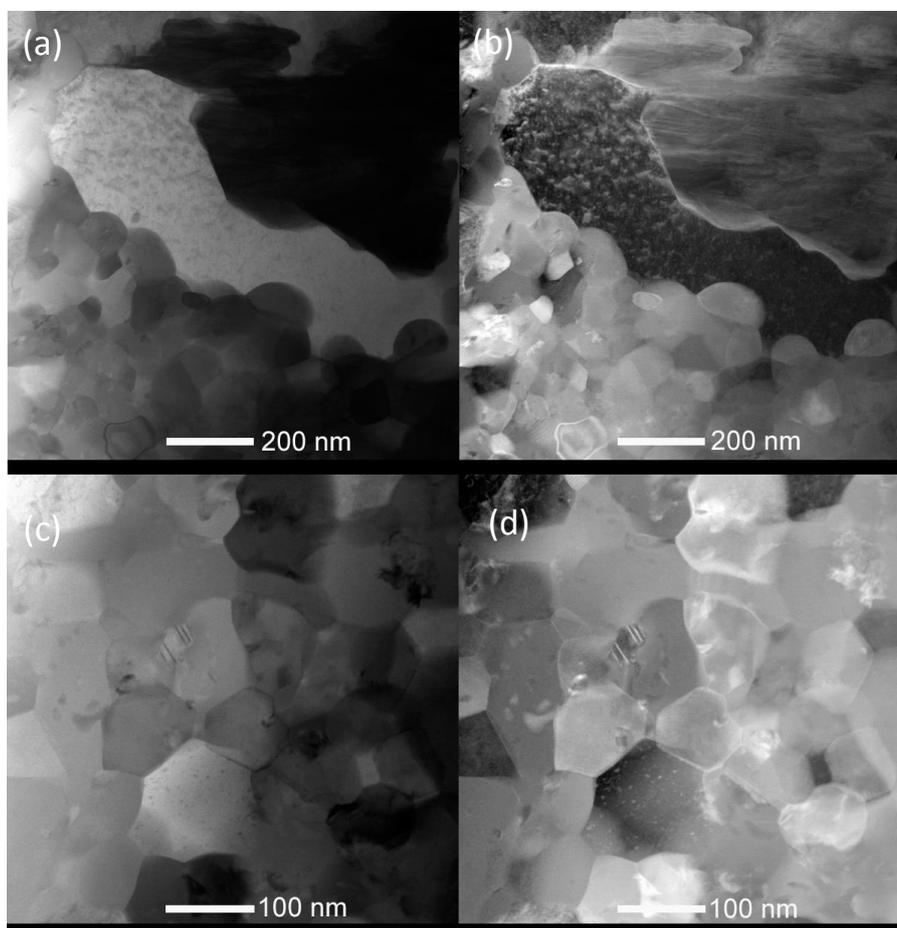


Figura 29. a) Micrografia em campo claro obtida por MET-STEM; b) Micrografia em campo escuro; c) Micrografia em campo claro da região policristalina com tamanho de grão próximo de 100 nm; d) Micrografia em campo escuro de região policristalina e sobreposição de cristais.

A Figura 30 apresenta uma micrografia em campo claro obtida através de METV e indica os diferentes pontos onde foi realizada microanálise por EDS. A Tabela 5 apresenta a composição química de cada uma dessas regiões. A região 1 apresenta um cristal com composição predominante do Fe e Cr. A região 2 apresenta detalhes característicos de macla e o EDS sobre esta fase apresentou uma composição rica em Fe, Nb e Mo. A região 3, que engloba vários cristais, mostrou composição rica em Cr em relação as regiões

1 e 2. O resultado de EDS sugere que a região 1, onde o Fe é elemento predominante é caracterizada pela fase Fe- $\alpha$ ; a região 2 apresentou maior quantidade de Nb e Mo e sugere a fase MB, a região 3 mostrou maior concentração de Cr e sugere a fase Cr<sub>2</sub>B.

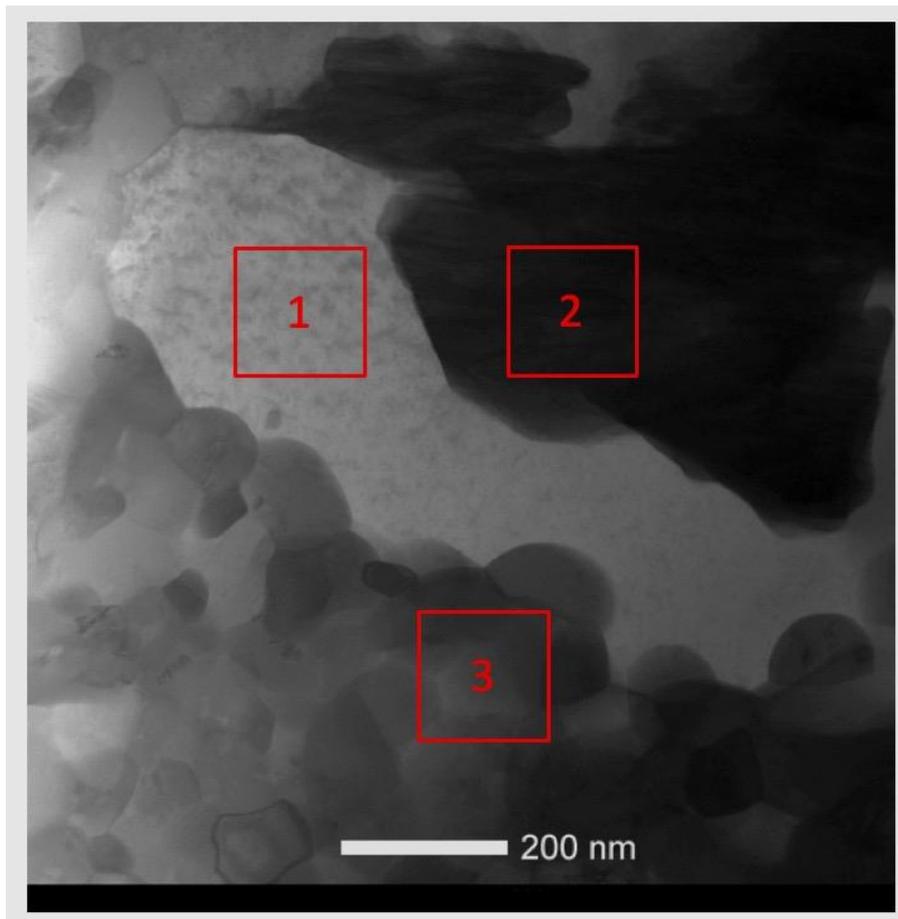


Figura 30. Imagem em campo claro obtida por MET-STEM com indicação das regiões de microanálise por EDS.

Tabela 5: Composição da microanálise por EDS de cada área indicada na Figura 30.

Região/Elemento (%)	Fe	Cr	Nb	Mo
1	94,65	4,44	0,63	0,25
2	49,64	8,10	19,90	22,24
3	79,62	11,09	5,19	4,09

A Figura 31 traz uma micrografia em campo escuro obtida por MET-STEM e mapeamento de raios X por EDS. A Figura 31 (a) apresenta uma micrografia obtida por MET-STEM com uma área desenhada em vermelho sobre a fotografia que indica a região do mapeamento por EDS, a área possui 240x240 nm, no centro da marcação há um cristal que mostra estrutura típica de um boreto com contraste característico de falhas de empilhamento, conforme reportado na referência [29]. A Figura 31 (b) mostra o conjunto de mapas dos elementos Fe, Cr, Nb e Mo obtidos por EDS, observa-se um cristal que possui uma concentração rica em Nb e Mo indicando que os dois elementos estão juntos na formação do cristal. O mapa do Cr demonstra que o elemento está distribuído de maneira uniforme. Com relação ao mapa de Fe, observa-se uma ligeira concentração do elemento ao redor da fase rica em Nb e Mo.

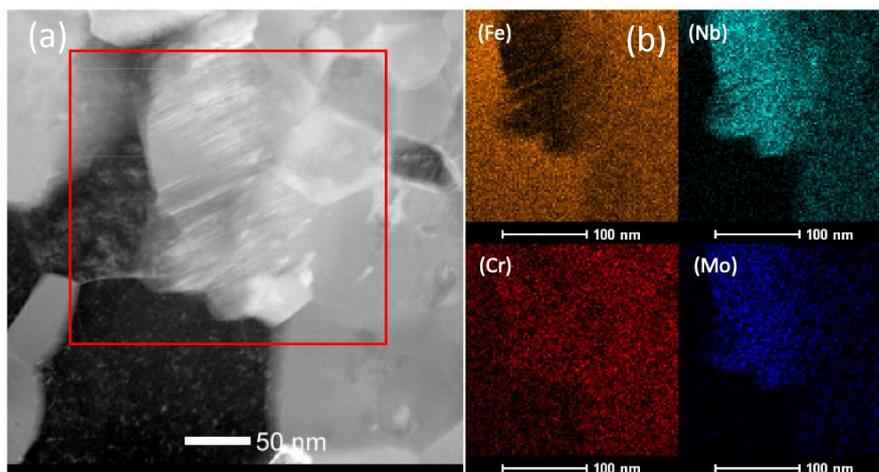


Figura 31. a) Imagem em campo claro obtida com STEM com indicação da área mapeada; b) Mapeamento de EDS com distribuição elementar.

Uma amostra fina para MET da fita metálica tratada a 850 °C com patamar de 2 horas foi preparada no Centro de Microscopia da UFMG, através do microscópio eletrônico de varredura com duplo feixe (MEV-FIB). O preparo de amostra através do MEV-FIB possibilitou retirar uma lâmina fina de 10x3 µm de uma região específica para ser observada no MET. A Figura 32 traz

imagens da sequência do preparo de amostra por MEV-FIB. A Figura 32 (a) mostra o procedimento que consiste em depositar elemento gálio com uma área de  $10 \times 3 \mu\text{m}$  sobre a superfície da amostra para proteger a região; A Figura 32 (b) e (c) apresenta a região onde foi realizado o desbaste das laterais da região de interesse pelo feixe de íons; A Figura 32 (d) mostra a lamela já removida; A Figura 32 (e) mostra a lamela sendo afinada; A Figura 32 (f) apresenta lâmina fina pronta para ser observada no MET.

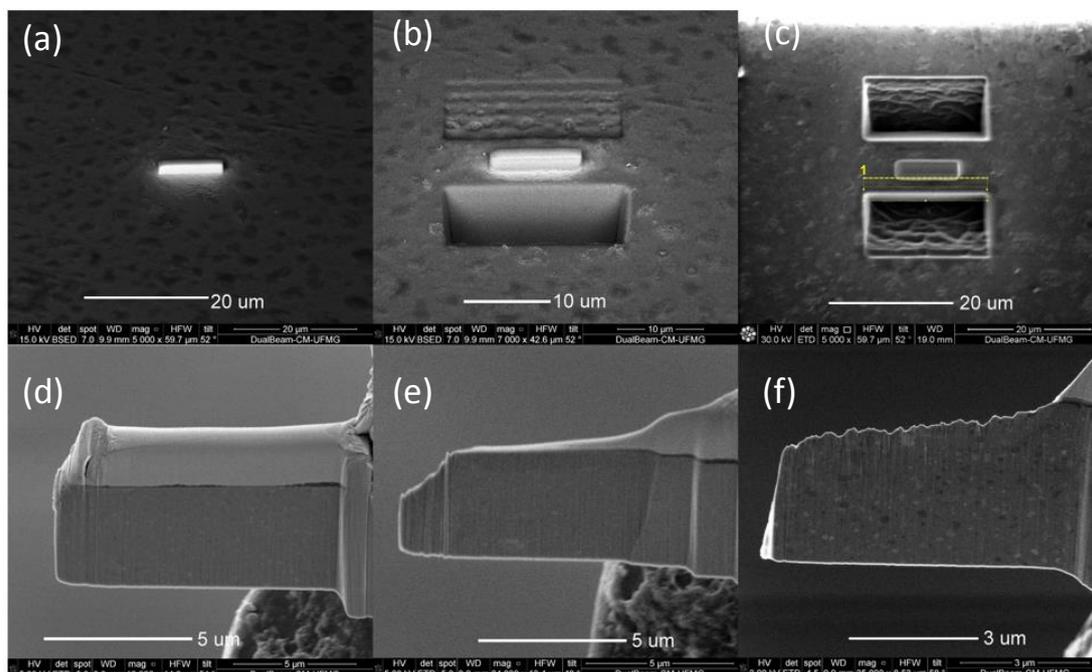


Figura 32. Sequência de preparo da amostra tratada termicamente a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  com patamar de 2 horas para TEM por FIB.

A Figura 33 traz uma imagem obtida por MET-STEM da amostra tratada termicamente a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  com patamar de duas horas, preparada por MEV-FIB. A Figura 33 (a) apresenta uma imagem em campo claro que mostra uma região característica da microestrutura. É possível identificar claramente 3 regiões; uma região policristalina com tamanho de grão com aproximadamente  $100 \text{ nm}$ , uma região clara e no centro da imagem observa-se um cristal mais denso. A Figura 33 (b) apresenta a micrografia em campo escuro da mesma região descrita em (a) com marcações das áreas onde a microanálise por EDS foi realizada. A Tabela 6 apresenta a composição química de cada uma das

regiões. A região 1 apresenta uma característica de um cristal mais denso e composição rica em Nb e Mo. A região 2 apresentou composição predominante do Fe e Cr. A região 3 apresentou característica policristalina e mostrou composição mais rica em Cr em relação as regiões 1 e 2. Em comparação a indexação feita através do padrão de DRX (Figura 20), a composição obtida por microanálise da região 1 mostra maior quantidade de Nb e Mo e sugere as fases  $NbB_2$  e  $Mo_3B_2$ ; a região 2, onde o Fe é elemento predominante sugere a fase Fe- $\alpha$ ; a região 3 apresentou maior concentração de Cr e sugere a fase  $Cr_2B$  – tetragonal. Os resultados de composição obtidos por EDS e a morfologia dos cristais são semelhantes às características observadas na Figura 30 e resultados de microanálise da Tabela 5. Porém vale ressaltar que a amostra preparada por MEV-FIB em relação a amostra preparada por polidor iônico apresentou maior área fina possibilitando observar uma região maior da microestrutura.

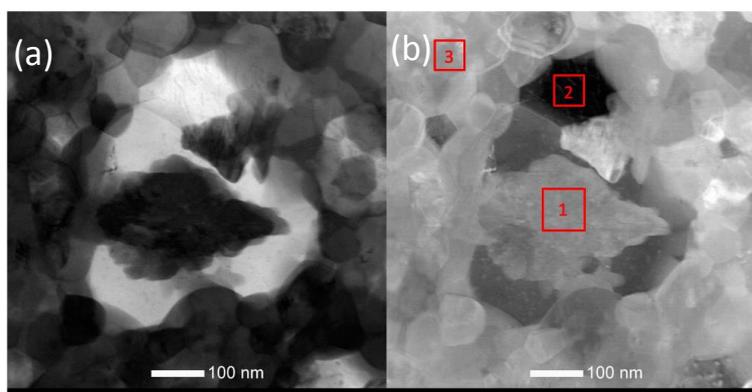


Figura 33. a) Imagem em campo claro obtida por MET-STEM; b) Imagem em campo escuro obtida com MET-STEM com marcações de regiões de microanálise por EDS.

Tabela 6: Composição da microanálise por EDS de cada área indicada na Figura 32.

Região/Elemento (%)	Fe	Cr	Nb	Mo
1	51,67	7,89	22,13	18,29
2	95,60	4,15	0,00	0,23
3	77,05	10,84	6,01	6,07

A Figura 34 traz uma imagem obtida por MET da amostra tratada termicamente a 850 °C com patamar de duas horas, preparada por MEV-FIB. A Figura 34 (a) mostra uma micrografia em campo claro, no detalhe o padrão de difração de elétrons de área selecionada SAED na forma de anéis. A Figura 34 (b) apresenta uma imagem em campo escuro obtida a partir de um arco do primeiro anel do padrão de difração de elétrons de área selecionada. Observa-se o tamanho nanométrico dos cristais através das imagens, comprovado através padrão de difração de elétrons de área selecionada no formato de anéis.

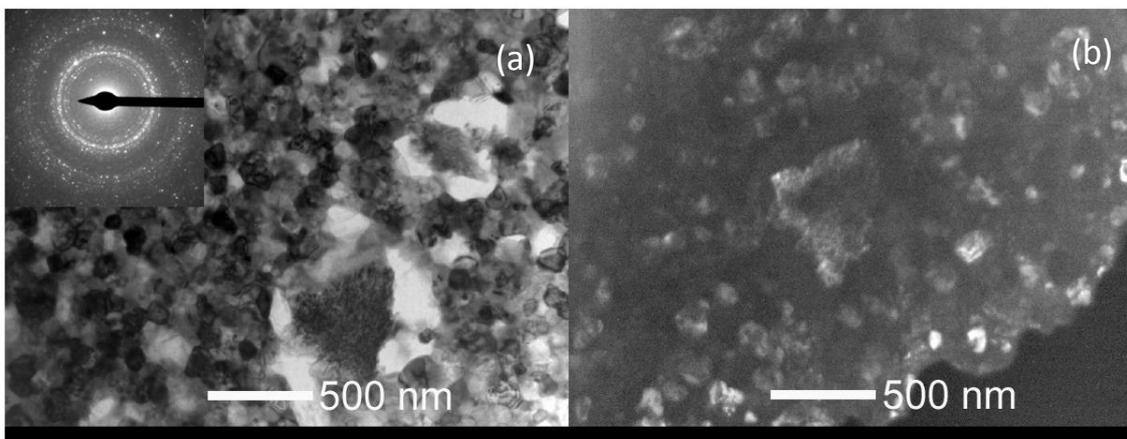


Figura 34. a) Imagem em campo claro e padrão SAED obtido por MET da amostra preparada por FIB; b) Imagem em campo escuro e padrão SAED obtido por MET da amostra preparada por FIB.

A Figura 35 traz uma micrografia em campo claro obtida por METV e mapeamento de raios x por EDS. A Figura 35 (a) apresenta uma micrografia obtida por METV com uma área desenhada em vermelho sobre a fotografia que indica a região do mapeamento por EDS, a área possui 1x1  $\mu\text{m}$ , no centro da marcação há um cristal com que apresenta aspecto mais denso. A Figura 35 (b) mostra o conjunto de mapas dos elementos Fe, Cr, Nb e Mo obtidos por EDS, observa-se um cristal que possui uma concentração rica em Nb e Mo indicando que os dois elementos estão juntos na formação do cristal. O mapa do Cr demonstra que o elemento está distribuído de maneira uniforme. Observa-se uma concentração do Fe ao redor da fase rica em Nb e Mo.

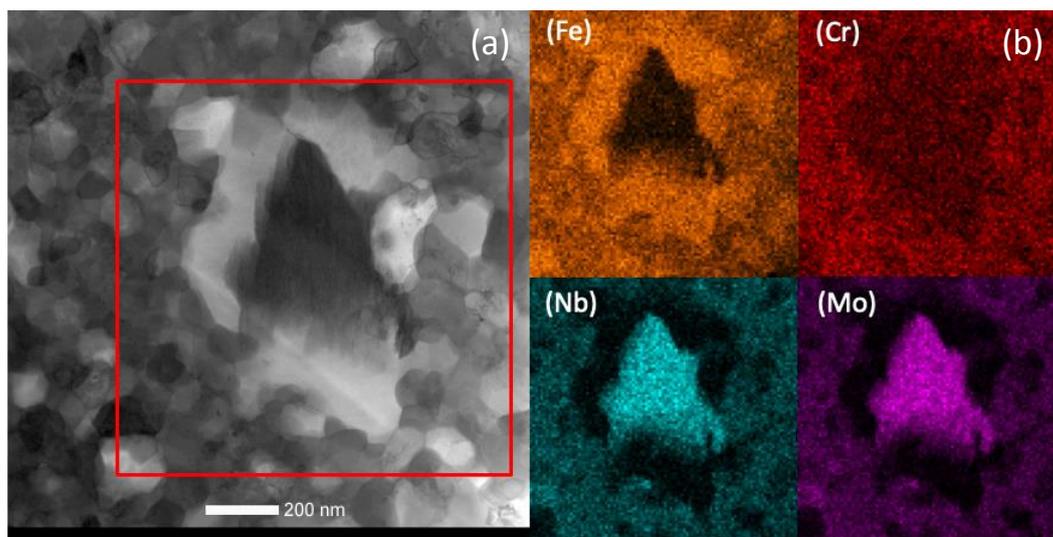


Figura 35. a) Imagem em campo claro obtida com STEM com indicação da área mapeada; b) Mapeamento de EDS com distribuição elementar.

A Figura 36 apresenta um conjunto de resultados que consiste em uma micrografia em campo claro obtida por MET, espectro de EELS comprovando a presença de B e microanálise de EDS da amostra tratada termicamente a 850 °C e preparada por MEV-FIB. A Figura 36 (a) mostra uma micrografia de uma região da borda da amostra, o cristal analisado apresenta uma morfologia característica de maclas conforme região marcada com um círculo, no detalhe observa-se o padrão de difração de elétrons SAED. A Figura 36 (b) traz o espectro completo de EELS, observa-se o pico *zero loss* em 0 eV, o primeiro e segundo pico de plasmon em 25 eV e 45 eV respectivamente, o pico referente a dispersão de energia da camada  $M_{2,3}$  do Fe em 54 eV e a indicação da região do pico do boro que apresenta energia de dispersão de 188 eV. A Figura 36 (c) mostra o resultado da microanálise por EDS com a identificação dos picos do Fe, Cr, Nb e Mo. Conforme citado na sequência de preparo da amostra por MEV-FIB, como a amostra é muito pequena há necessidade de prendê-la em um suporte de Cu, por isso foi observado o pico do Cu na microanálise por EDS. A Figura 36 (d) apresenta um zoom da região do pico de dispersão de energia do B, observa-se que mesmo após remoção da linha base do espectro o pico do boro é bastante evidente.

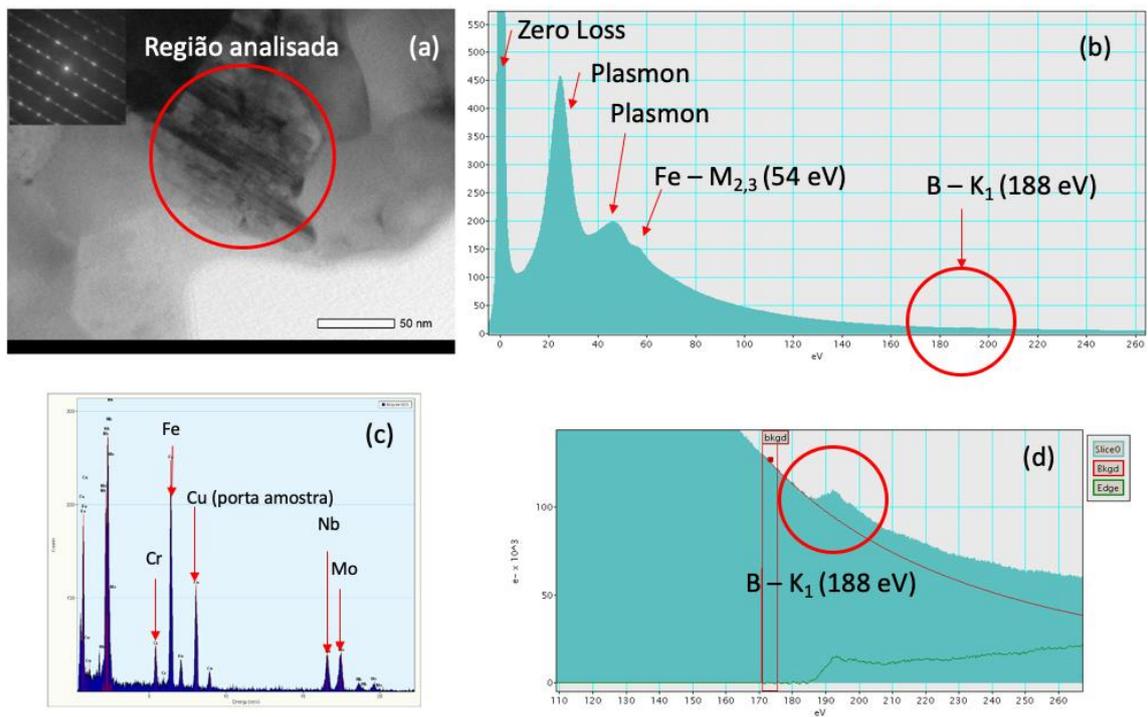


Figura 36. a) Imagem em campo claro obtida por MET indicando a região analisada; b) Espectro de EELS completo; c) Microanálise por EDS da região analisada; d) Detalhe da borda de dispersão de energia do boro.

A Figura 37 traz um conjunto de micrografias obtidas através de MET e ASTAR da amostra tratada termicamente a 850 °C preparada por MEV-FIB. A Figura 37 (a) apresenta uma micrografia em campo claro com indicação da área analisada. A Figura 37 (b) representa um mapa de fases onde para cada fase cristalina é associada uma cor, os arquivos de informação cristalográfica foram selecionados de acordo com a indexação realizada por DRX, conforme legenda na Figura 37 (d), as seguintes fases foram indexadas: Fe- $\alpha$ , Cr<sub>2</sub>B-ortorrômbico, Cr<sub>2</sub>B-tetragonal, CrB, Mo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> e NbB<sub>2</sub>. A Figura 37 (c) traz uma imagem que representa um valor de indexação, regiões mais claras representam maior índice de qualidade, ou seja, os padrões de difração obtidos experimentalmente foram melhor comparados em relação aos padrões teóricos inseridos no software a partir das fichas teóricas de informação cristalográfica. A Figura 37 (e) mostra o nível de confiabilidade que o software de indexação atribuiu a um determinado ponto do padrão de difração de elétrons obtido experimentalmente, quanto maior o nível de confiabilidade mais claro é a

região. Observa-se que as regiões de maior index e maior confiabilidade estão na região caracterizada como o Fe- $\alpha$ , as regiões dos boretos não apresentaram bons índices consequentemente o nível de confiabilidade não foi alto, os resultados obtidos na região dos boretos se devem ao fato dos cristais serem muito pequenos gerando padrões de difração de elétrons sobrepostos, este efeito causa uma dificuldade na indexação dos padrões.

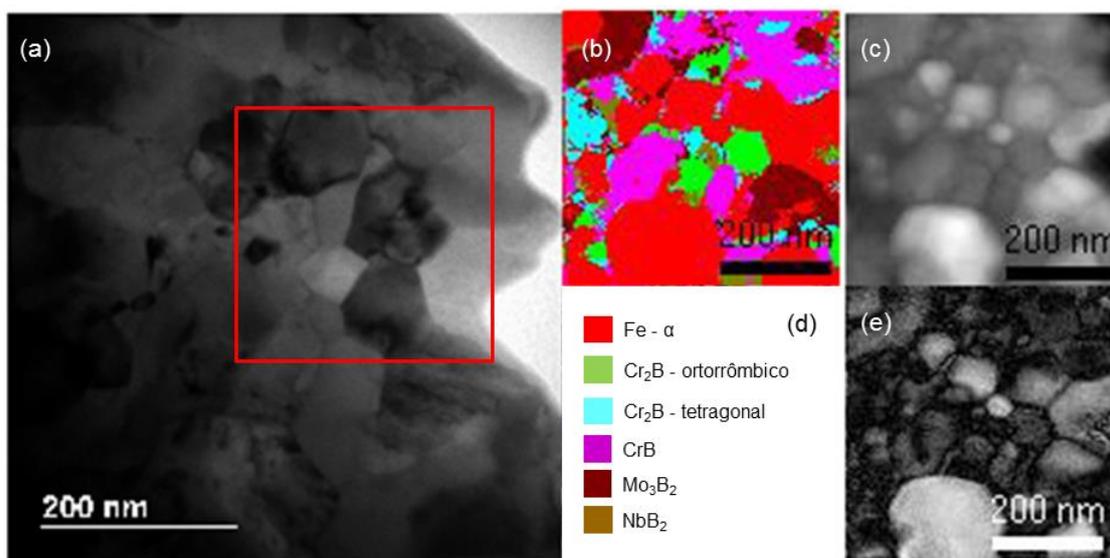


Figura 37. (a) Micrografia em campo claro obtido no MET; (b) Mapa de identificação de fases ASTAR; (c) Índice de qualidade; (d) Fases selecionadas com eferência de cores; (e) Índice de confiabilidade.

A tabela 7 sumariza as fases formadas durante a solidificação (lingote) e os tratamentos térmicos de cristalização em diferentes temperaturas da liga  $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ . Durante a solidificação (cristalização a partir da fase líquida), o boreto MB rico em Nb e Mo é formado como fase primária. Os boretos do tipo  $M_2B$  (tetragonal e ortorrômbicos) ricos em Cr, o boreto  $M_3B_2$  enriquecido em Nb e Mo, e o Fe-CCC são formados no estágio final da solidificação. As fases formadas durante a solidificação foram previstas com certa precisão pela simulação termodinâmica por CALPHAD. Os resultados das amostras tratadas termicamente à 620 °C, 670°C, 685 °C, 700 °C e 850 °C permitiram identificar a sequência de cristalização da liga  $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$  a partir da fase amorfa. A fase Chi e o boreto  $M_{23}B_6$  são as primeiras fases

formadas quando as amostras são tratadas à 620 °C e 670 °C. Com o aumento da temperatura, à 685°C e 700 °C, a fase Fe- $\alpha$  começa a se formar. Em temperaturas mais elevadas, boretos mais ricos em boro passam a ser formados em detrimento da fase Chi, sendo que a estrutura totalmente cristalizada à 850°C é composta por Fe- $\alpha$ , M<sub>2</sub>B, MB e MB<sub>2</sub>. Portanto, os resultados mostram que as fases formadas durante a cristalização da liga Fe<sub>68</sub>Cr<sub>8</sub>Mo<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>16</sub> a partir da fase amorfa difere consideravelmente das fases formadas durante a solidificação. A seguir será apresentado como a formação destas fases durante a cristalização impactam a resistência à corrosão da liga amorfa.

Tabela 7: Indicação de fases caracterizadas em condições diferentes de tratamento térmico.

Thermo-Calc	Lingote	Fita 620 °C e 670 °C Parcialmente cristalizada	Fita 685 °C e 700 °C Parcialmente cristalizada	Fita 850 °C e 850 °C 2H Cristalizada
-	-	Amorfo	Amorfo	-
-	-	Fase Chi	Fase Chi	-
Fe- $\alpha$	Fe- $\alpha$	-	Fe- $\alpha$	Fe- $\alpha$
M <sub>2</sub> B - ortorrômbico	M <sub>2</sub> B - ortorrômbico	-	-	M <sub>2</sub> B - ortorrômbico
-	M <sub>2</sub> B - tetragonal	-	-	M <sub>2</sub> B - tetragonal
-	-	M <sub>23</sub> B <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> B <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> B <sub>6</sub>
M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	-	-	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>
MB	MB	-	-	MB
-	-	-	-	MB <sub>2</sub>

## 5.5 Caracterização eletroquímica da liga

A Figura 38 traz curvas de polarização da liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  em meio ácido rico em cloreto (pH 3 e 5,5) e alcalino (pH 10). Fitas totalmente amorfas exibiram excelente resistência à corrosão em todas as condições, como demonstrado pelos valores mais elevados da  $E_{corr}$ , valores inexpressivos de  $i_{corr}$  em torno de  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> e um platô de passivação bem definido em baixos níveis de densidade de corrente. De fato, ligas à base de ferro com estrutura amorfa e com teor de Cr relativamente baixo (menor que 10% em peso) têm sido reportadas como extremamente resistentes à corrosão em eletrólitos ricos em cloreto [30,31], com propriedades comparáveis às classes de aço inoxidável austenítico de alto desempenho. A rápida formação e crescimento de um filme de passivação altamente estável em ligas amorfas à base de ferro contendo elementos de liga resistentes à corrosão, tais como Cr, é atribuída à elevada reatividade da superfície da liga [4]. A superfície das ligas amorfas sofre rápida dissolução seletiva de elementos, como o ferro, resultando no enriquecimento de cromo e molibdênio, permitindo a formação de uma camada densa, aderente e protetora de um óxido rico em Cr e Mo [32].

As fitas tratadas termicamente, no entanto, não mostraram uma resistência à corrosão tão alta em meio rico em ácido e alcalino como observado nas fitas amorfas. Em comparação com as fitas totalmente amorfas, as tratadas termicamente apresentam valores de  $i_{corr}$  duas ordens de grandezas superiores ( $10^{-5}$  contra  $10^{-7}$ , respectivamente). A cristalização de ligas amorfas a base de Fe é considerada um dos principais aspectos que diminuem a resistência à corrosão [33], razão pela qual estudos concentram esforços para encontrar novas composições com alta capacidade de formação de amorfo com temperaturas de cristalização elevadas. A estabilidade dos filmes passivos nos aços inoxidáveis do tipo amorfo depende da relação entre estrutura e composição química. Duarte et al. [34] avaliaram o comportamento da corrosão de ligas a base de ferro com composição  $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$  totalmente amorfas e cristalizadas e observaram que a cristalização proporciona à formação de fases empobrecidas em Cr, proporcionando a

corrosão seletiva dessas fases. O aspecto negativo da cristalização é destacado pelas curvas de polarização do lingote fundido que exibem valores de  $i_{corr}$  em torno de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, que são três ordens de grandeza superiores aos valores de  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> apresentados pelas fitas da liga amorfa de mesma composição.

Os resultados obtidos apontam para a excelente resistência à corrosão da liga amorfa Fe<sub>68</sub>Cr<sub>8</sub>Mo<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>16</sub> em meio ácido e alcalino rico em cloreto. A natureza totalmente amorfa e a presença de elementos de liga resistentes à corrosão, como o cromo e o molibdênio, possibilitam a formação de um filme passivo altamente estável protegendo a superfície ativa do metal. As fitas tratadas termicamente e o lingote da liga Fe<sub>68</sub>Cr<sub>8</sub>Mo<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>16</sub> não apresentaram a mesma resistência à corrosão devido à segregação de elementos durante a cristalização, especialmente cromo, resultando a formação de fases que desencadeiam preferencialmente a corrosão por pite.

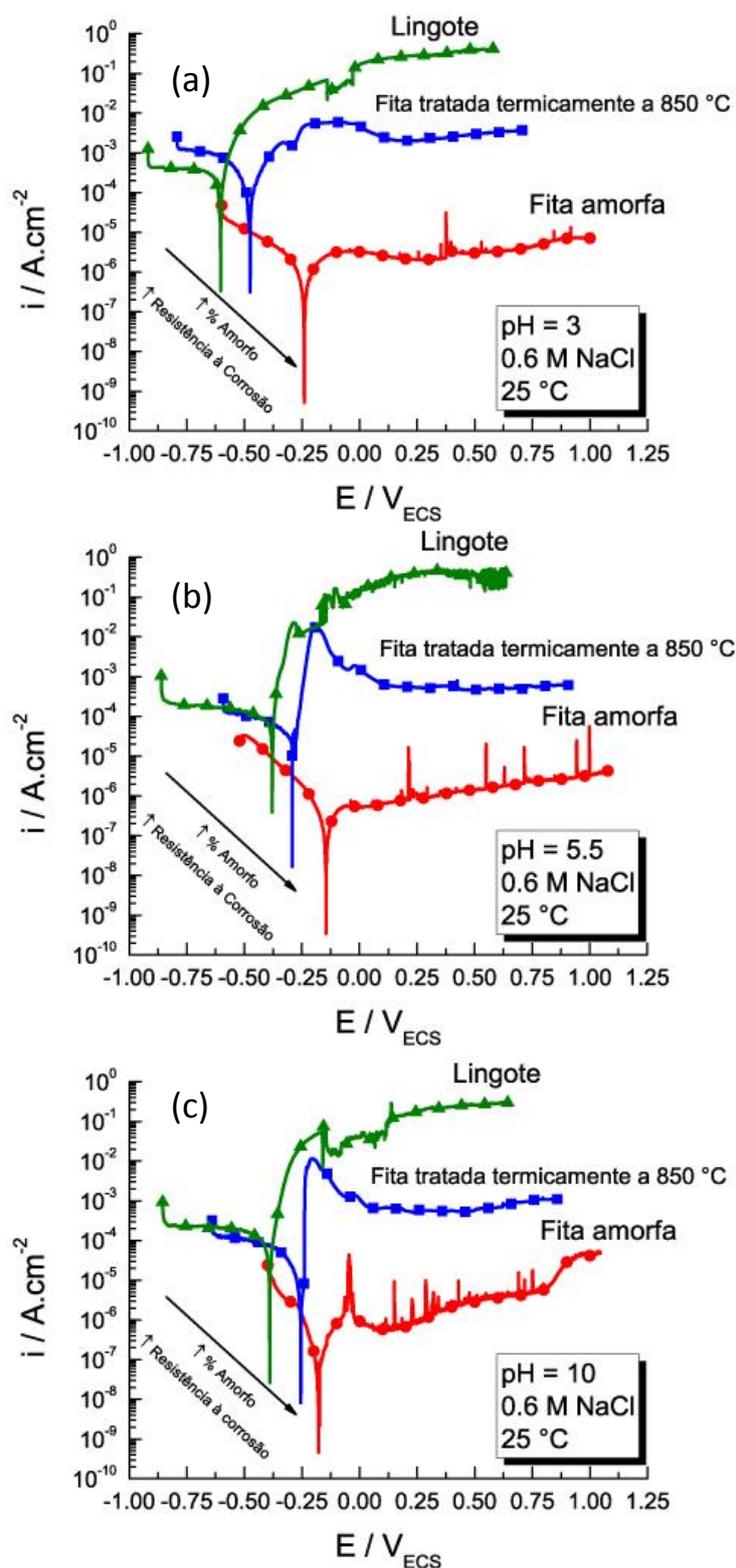


Figura 38. Ensaio eletroquímico da amostra amorfa, tratada termicamente a 850 °C e Lingote; a) meio ácido rico em cloreto (pH 3); b) meio ácido rico em cloreto (pH 5,5); c) meio alcalino rico em cloreto (pH 10).



## 6 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

- Uma nova liga de composição  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  foi desenvolvida e apresentou excelente capacidade de formação de fase amorfa quando processada por solidificação rápida por melt-spinning.
- A caracterização por DSC da fita metálica amorfa indicou os seguintes parâmetros:  $T_g = 527 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_x = 561 \text{ }^\circ\text{C}$ , correspondendo a uma temperatura de líquido superresfriado,  $\Delta T_x = 34 \text{ }^\circ\text{C}$ . A cristalização da fase amorfa correspondeu aos três picos exotérmicos na curva de DSC, nas seguintes temperaturas:  $579,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $662,7 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $779,2 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- A simulação computacional por Thermo-Calc® mostrou que as fases em equilíbrio para a liga  $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$  são: MB,  $\text{Cr}_2\text{B}$ -ortorrômbica,  $\text{M}_3\text{B}_2$ , ferrita (Fe- $\alpha$ ) e fase Sigma rica em Cr. A sequência de solidificação é descrita pela seguinte sequência: (1) formação da primeira fase MB em  $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (2) formação da fase  $\text{Cr}_2\text{B}$  com estrutura ortorrômbica em  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (3) após reação peritética em  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  a fase  $\text{M}_3\text{B}_2$  é formada ( $\text{L}+\text{MB} \rightarrow \text{M}_3\text{B}_2$ ); (4) a fase ferrita- $\delta$  (BCC\_A2) é formada e a solidificação se completa em  $1270 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (5) a ferrita- $\delta$  (BCC\_A2) se transforma em austenita- $\gamma$  (FCC\_A1) próximo de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (6) a fase Sigma rica em Cr é formada abaixo de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . (7) a austenita- $\gamma$  (FCC\_A1) se transforma em ferrita (Fe- $\alpha$ ) em  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- A cristalização da fita amorfa foi estudada através de tratamentos térmicos em temperaturas correspondentes às diferentes etapas indicadas pela análise calorimétrica. A seguinte sequência de cristalização foi observada: (1) precipitação da fase Chi indicando uma solução sólida, juntamente com o boreto  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ . (2) Precipitação da ferrita Fe- $\alpha$ , consumindo a fase Chi; (3) aumento da Fe- $\alpha$  e precipitação

das fases  $M_2B$ -ortorrômbico,  $M_2B$ -tetragonal,  $MB_2$ ,  $M_3B_2$  e  $MB$ , consumindo totalmente a fase CCC-SS.

- A cristalização da fita metálica amorfa pode ser descrita seguindo a seguinte sequência: 620 °C [am + fase Chi +  $M_{23}B_6$ ], 670 °C [am + fase Chi +  $M_{23}B_6$ ], 685 °C [am + fase Chi + Fe- $\alpha$  +  $M_{23}B_6$ ], 700 °C [am + fase Chi + Fe- $\alpha$  +  $M_{23}B_6$ ] e 850 °C [Fe- $\alpha$  +  $M_{23}B_6$  +  $M_2B$ -ortorrômbico +  $M_2B$ -tetragonal +  $MB_2$  +  $M_3B_2$  +  $MB$ ].
- A identificação das fases contendo boro somente foi viabilizada através da combinação das técnicas convencionais de microscopia eletrônica, tais como difração de elétrons e microanálise por EDS, com técnicas avançadas, tais como EELS no e ASTAR.
- Especificamente a técnica de EELS permitiu a identificação da presença de B nas fases precipitadas a partir da fase amorfa e a técnica de ASTAR auxiliou na identificação dos boretos específicos e na sua distribuição nas ligas parcialmente e totalmente cristalizadas.
- As ligas  $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$  processadas nas diferentes condições foram caracterizadas eletroquimicamente em meios alcalinos e ácidos, indicando excepcional resistência a corrosão da liga amorfa, justificada tanto pela estrutura amorfa como pela presença dos elementos cromo e molibdênio.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento mecânico, através de medidas de dureza e microdureza das fitas tratadas termicamente em diferentes temperaturas comparadas a fita amorfa.
- Produzir liga atomizada e avaliar a produção de depósitos amorfos e parcialmente cristalinos, caracterizando-os em relação as propriedades de corrosão e desgaste.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Inoue, A. Takeuchi, Recent development and application products of bulk glassy alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 2243–2267. doi:10.1016/j.actamat.2010.11.027.
- [2] C.A.C. De Souza, M.F. De Oliveira, W.J. Botta, C.S. Kiminami, Influence of Nanocrystallization on Corrosion Resistance of Fe<sub>84</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>9</sub> Amorphous Alloy, *Mater. Sci. Forum.* 312–314 (1999) 481–486. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.312-314.481.
- [3] C.A.. Souza, M.. de Oliveira, J.. May, W.. Botta F, N.. Mariano, S.. Kuri, C.. Kiminami, Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline Fe–M–B (M • Zr, Nb) alloys, *J. Non. Cryst. Solids.* 273 (2000) 282–288. doi:10.1016/S0022-3093(00)00174-5.
- [4] W.J. Botta, J.E. Berger, C.S. Kiminami, V. Roche, R.P. Nogueira, C. Bolfarini, Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys, *J. Alloys Compd.* 586 (2014). doi:10.1016/j.jallcom.2012.12.130.
- [5] J.E. Berger, R. Schulz, S. Savoie, J. Gallego, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, Wear and corrosion properties of HVOF coatings from Superduplex alloy modified with addition of boron, *Surf. Coatings Technol.* (2016). doi:10.1016/j.surfcoat.2016.10.062.
- [6] G.Y. Koga, R.P. Nogueira, V. Roche, A.R. Yavari, A.K. Melle, J. Gallego, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings, *Surf. Coatings Technol.* 254 (2014) 238–243. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.022.
- [7] G.Y. Koga, R. Schulz, S. Savoie, A.R.C. Nascimento, Y. Drolet, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors, *Surf. Coatings Technol.* (2016) 1–7. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.10.057.

- [8] Y. Guo, A. Moreira Jorge, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, On the ternary eutectic reaction in the Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub> quaternary alloy, *J. Alloys Compd.* (2016) 6–11. doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.293.
- [9] Y. Guo, A. Moreira Jorge, A. Costa e Silva, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, Experimental and thermodynamic investigation of the microstructural evolution of a boron-rich Fe-Cr-Nb-B alloy, *J. Alloys Compd.* 713 (2017) 119–124. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.153.
- [10] L.F. Bonavina, Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe<sub>66</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub>, (2008) 163.
- [11] C.R.M. Afonso, C. Bolfarini, W.J.B. Filho, C.S. Kiminami, Spray forming of glass former Fe<sub>63</sub>Nb<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>20</sub> alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 448–451 (2007) 884–889. doi:10.1016/j.msea.2006.02.393.
- [12] C.S. Kiminami, C.A.C. Souza, L.F. Bonavina, L.R.P. De Andrade Lima, S. Suriñach, M.D. Baró, C. Bolfarini, W.J. Botta, Partial crystallization and corrosion resistance of amorphous Fe-Cr-M-B (M = Mo, Nb) alloys, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 2651–2657. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.051.
- [13] E. Sigolo, J. Soyama, G. Zepon, C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred Arc, *Surf. Coatings Technol.* 302 (2016) 255–264. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.06.023.
- [14] A.M.B. Silva, Produção de recobrimentos metálicos a partir de liga de ferros amorfizáveis, (2011) 105.
- [15] Y. Guo, G.Y. Koga, A.M. Jorge, S. Savoie, R. Schulz, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, Microstructural investigation of Fe[*sbnd*]Cr[*sbnd*]Nb[*sbnd*]B amorphous/nanocrystalline coating produced by HVOF, *Mater. Des.* 111 (2016) 608–615. doi:10.1016/j.matdes.2016.09.027.

- [16] Y. Guo, A. Moreira Jorge, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, On the ternary eutectic reaction in the Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub> quaternary alloy, *J. Alloys Compd.* 707 (2017) 281–286. doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.293.
- [17] A. Inoue, Z. Wang, D. V. Louzguine-Luzgin, Y. Han, F.L. Kong, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, Effect of high-order multicomponent on formation and properties of Zr-based bulk glassy alloys, *J. Alloys Compd.* 638 (2015) 198–203. doi:10.1016/j.jallcom.2015.03.078.
- [18] E.F. Rauch, M. Véron, Automated crystal orientation and phase mapping in TEM, *Mater. Charact.* 98 (2014) 1–9. doi:10.1016/j.matchar.2014.08.010.
- [19] E.F. Rauch, J. Portillo, S. Nicolopoulos, D. Bultreys, S. Rouvimov, P. Moeck, Automated nanocrystal orientation and phase mapping in the transmission electron microscope on the basis of precession electron diffraction, *Zeitschrift Fur Krist.* 225 (2010) 103–109. doi:10.1524/zkri.2010.1205.
- [20] V. Ferrari, W. Wolf, G. Zepon, F.G. Coury, M.J. Kaufman, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Effect of boron addition on the solidification sequence and microstructure of AlCoCrFeNi alloys, *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 1235–1243. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.268.
- [21] A.M. Jorge, E. Prokofiev, M.R.M. Triques, V. Roche, W.J. Botta, C.S. Kiminami, G.I. Raab, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Effect of cold rolling on the structure and hydrogen properties of AZ91 and AM60D magnesium alloys processed by ECAP, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 21822–21831. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.118.
- [22] X. Zhou, G.B. Thompson, Phase and microstructures in sputter deposited nanocrystalline Fe–Cr thin films, *Materialia.* 3 (2018) 295–303. doi:10.1016/j.mtla.2018.07.007.
- [23] R.F. Egerton, M. Malac, EELS in the TEM, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 143 (2005) 43–50. doi:10.1016/j.elspec.2003.12.009.

- [24] G. Shigesato, T. Fujishiro, T. Hara, Boron segregation to austenite grain boundary in low alloy steel measured by aberration corrected STEM-EELS, *Mater. Sci. Eng. A.* 556 (2012) 358–365. doi:10.1016/j.msea.2012.06.099.
- [25] F. Wang, A. Inoue, F.L. Kong, S.L. Zhu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, W.J. Botta, C.S. Kiminami, Y.P. Ivanov, A.L. Greer, Formation, stability and ultrahigh strength of novel nanostructured alloys by partial crystallization of high-entropy (Fe 0.25 Co 0.25 Ni 0.25 Cr 0.125 Mo 0.125 ) 86–89 B 11–14 amorphous phase, *Acta Mater.* 170 (2019) 50–61. doi:10.1016/j.actamat.2019.03.019.
- [26] G. Yang, G. Möbus, R.J. Hand, Cerium and boron chemistry in doped borosilicate glasses examined by EELS, *Micron.* 37 (2006) 433–441. doi:10.1016/j.micron.2005.12.002.
- [27] C. Neun, B. Petermüller, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, M. Avalos-Borja, H.G. Silva-Pereyra, D. Spahr, F. Schmuck, V. Milman, H. Huppertz, B. Winkler, Compressibility, microcalorimetry, elastic properties and EELS of rhenium borides, *Solid State Sci.* 81 (2018) 71–81. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.02.016.
- [28] B.B. Van Aken, M. Duchamp, C.B. Boothroyd, R.E. Dunin-Borkowski, W.J. Soppé, EELS measurements of boron concentration profiles in p-a-Si and nip a-Si solar cells, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 2179–2182. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.055.
- [29] L. Yijian, H. Jian, Borides in microcrystalline Fe-Cr-Mo-B-Si alloys, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 2833–2840. doi:10.1007/BF02387759.
- [30] G.Y. Koga, R.P. Nogueira, V. Roche, A.R. Yavari, A.K. Melle, J. Gallego, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Corrosion properties of Fe–Cr–Nb–B amorphous alloys and coatings, *Surf. Coatings Technol.* 254 (2014) 238–243. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.06.022.
- [31] M. Madinehei, P. Bruna, M.J. Duarte, E. Pineda, J. Klemm, F.U. Renner,

- Glass-formation and corrosion properties of Fe–Cr–Mo–C–B glassy ribbons with low Cr content, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) S128–S131. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.245.
- [32] H. Habazaki, Corrosion of amorphous and nanograined alloys, *Shreir's Corros.* (2010) 2192–2204. doi:10.1016/B978-044452787-5.00107-4.
- [33] M.J. Duarte, A. Kostka, J.A. Jimenez, P. Choi, J. Klemm, D. Crespo, D. Raabe, F.U. Renner, Crystallization, phase evolution and corrosion of Fe-based metallic glasses: An atomic-scale structural and chemical characterization study, *Acta Mater.* 71 (2014) 20–30. doi:10.1016/j.actamat.2014.02.027.
- [34] M.J. Duarte, J. Klemm, S.O. Klemm, K.J.J. Mayrhofer, M. Stratmann, S. Borodin, A.H. Romero, M. Madinehei, D. Crespo, J. Serrano, S.S.A. Gerstl, P.P. Choi, D. Raabe, F.U. Renner, Element-resolved corrosion analysis of stainless-type glass-forming steels, *Science* (80-. ). 341 (2013) 372–376. doi:10.1126/science.1230081.
- [35] M. Madinehei, P. Bruna, M.J. Duarte, E. Pineda, J. Klemm, F.U. Renner, Glass-formation and corrosion properties of Fe–Cr–Mo–C–B glassy ribbons with low Cr content, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) S128–S131. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.245.