

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

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE FORMAÇÃO DE
NITRETO DE BORO EM AÇOS INOXIDÁVEIS
FERRÍTICOS**

Ellen Rodrigues dos Santos

São Carlos
2020

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

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE FORMAÇÃO DE
NITRETO DE BORO EM AÇOS INOXIDÁVEIS
FERRÍTICOS**

Ellen Rodrigues dos Santos

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

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Zepon.

Agência Financiadora: CNPq – Processo: 830793/1999-2.

São Carlos – SP

2020

DEDICATÓRIA

À minha família, com amor.

VITAE DO ALUNO

Engenheira de Materiais pela UTFPR – Campus Londrina (2017).

**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 da candidata Ellen Rodrigues dos Santos, realizada em 02/03/2020:

Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. Guilherme Zepon
UFSCar

Prof. Dr. Juliano Soyama
UNICAMP

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Guilherme Zepon e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Walter José Botta Filho

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Guilherme Zepon pela excelente orientação, apoio, ensinamentos e por todas as oportunidades me dadas durante a pesquisa.

À minha família, a base da minha educação, por todo apoio concedido em minhas conquistas.

Ao meu namorado Jesuel, pelo amor, carinho e suporte em todos os momentos.

As amigadas criadas compartilhando conhecimento e aprendizado.

Aos técnicos de laboratório por todo suporte técnico dados à pesquisa.

Ao PPGCEM e ao DEMa por todo suporte prestado para realização deste projeto de mestrado.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A indústria petrolífera, desde a década de 90, vem desenvolvendo pesquisas em ligas resistentes ao desgaste e a corrosão, pois diversas partes de equipamentos como tubos, conexões, válvulas e bombas presentes nas etapas de exploração, extração e produção de petróleo são submetidas à severas condições de desgaste e corrosão. O grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar vem desenvolvendo, nos últimos anos, diferentes materiais metálicos que possuem simultaneamente elevada resistência ao desgaste e à corrosão para aplicação como revestimentos destas partes. Uma classe desses materiais desenvolvidos são os aços inoxidáveis modificados com boro, sendo eles os aços supermartensíticos, ferríticos e duplex, com variação de teores de boro entre 0,3%p. e 3,5%p. Esses materiais obtiveram destaque por manterem excelente resistência à corrosão, característica dos aços inoxidáveis, além do aumento significativo da resistência ao desgaste, valores muito superiores aos dos aços inoxidáveis convencionais. Este projeto propõe o desenvolvimento da composição química e da rota de processamento de um aço inoxidável ferrítico modificado com boro e nitrogênio visando à formação *in-situ* da fase de nitreto de boro hexagonal durante o processo de solidificação. O nitreto de boro hexagonal é uma fase autolubrificante, que pode permitir a redução considerável do coeficiente de atrito do material, junto com a presença de boretos do tipo M_2B e M_3B_2 na microestrutura, que aumentam resistência ao desgaste. A seleção da liga estudada foi baseada em resultados obtidos por cálculos termodinâmicas pelo método CALPHAD através do programa Thermo-Calc com a utilização do banco de dados TCFE7. Três composições de aço inoxidável ferrítico 444 modificados com diferentes teores de boro e nitrogênio foram produzidas, uma por conformação por spray, e duas por fundição convencional. O depósito e os lingotes produzidos por foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raio-X, Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X.

Palavras-Chave: Aço Inoxidável Ferrítico; Boro; Conformação por Spray; Fundição; Nitreto de Boro.

ABSTRACT

FEASIBILITY STUDY OF THE BORON NITRIDE FORMATION IN FERRITIC STAINLESS STEEL

Since the 90s, the petroleum industry has been conducting research on alloys that are wear and corrosion resistant once several equipment parts used in the oil exploitation, extraction and production, such as pipes, joints, valves and pumps, are subjected to severe wear and corrosion conditions. Recently, the research group of DEMa-UFSCar has been developing different metallic materials presenting high wear and corrosion resistance for coating applications. An example of such developed materials are the boron-modified stainless steels. Supermartensitic, ferritic and duplex stainless steels with variation of boron content between 0,3% and 3,5% wt were developed. These materials were able to maintain the excellent corrosion resistance of stainless steels, while increasing the wear resistance to values much higher than those of usually presented by conventional stainless steels. This project proposes the development of chemistry composition and processing scheme of a ferritic stainless steel modified with boron and nitrogen aiming the in-situ formation of hexagonal boron nitride during the solidification process. The hexagonal boron nitride is a self-lubricating phase, which allows a remarkable friction reduction and optimized anti-wear property due to the presence of M_2B and M_3B_2 borides types. The alloy selection for this study was based on results of thermodynamic calculations with the aid of the CALPHAD Method supported by Thermo-Calc software TCFE7 database. Three compositions of 444 ferritic stainless steel modified with different amounts of boron and nitrogen were obtained, one by spray forming and two by conventional casting. The produced deposit and ingots were characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and X-Ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS).

Keywords: Ferritic Stainless Steel; Boron; Spray Forming; Casting; Boron Nitride.

PUBLICAÇÕES

1. SANTOS, E. R.; Bolfarini, C.; Kiminami, C. K; Zepon, G.. *In-situ Formation of Hexagonal-BN Ferritic Stainless Steel*. In: XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú-SC. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais SBPMat, 2019. Resumo.

2. SANTOS, E. R.; SILVA, W. A.; KOGA, G. Y.; BOLFARINI, C.; ZEPON, G. Corrosion Resistant Boron-Modified Ferritic and Austenitic Stainless Steels Designed by CALPHAD. Submetido em julho de 2020 para publicação na Journal of Alloys and Compounds.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Aços Inoxidáveis.....	5
3.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos.....	8
3.2.1 O Sistema Fe-Cr.....	10
3.3 Aços Inoxidáveis Modificados Com Boro Conformados Por Spray.....	16
3.3.1 Aços Inoxidáveis Modificados Com Boro.....	16
3.3.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos Modificados Com Boro.....	32
3.3.3 Conformação Por Spray.....	36
3.4 Nitreto De Boro.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 Seleção De Composição Através Do Software Thermocalc.....	45
4.2 Caracterização Do Pó De Nitreto De Boro Hexagonal.....	46
4.3 Produção Do Aço Inoxidável Ferrítico Com Nitrogênio E Boro Por Conformação Por Spray.....	46
4.4 Produção Do Aço Inoxidável Ferrítico Com Nitrogênio E Boro Através De Fundição Convencional Com Atmosfera Protetora De Nitrogênio.....	49
4.5 Produção Do Aço Inoxidável Ferrítico Com Nitrogênio E Boro Através De Fundição Convencional, Borbulhamento De Nitrogênio E Inoculação De H-BN.....	51
4.6 Caracterização Estrutural Das Ligas Obtidas.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53

5.1 Seleção De Composição Através Do Software Thermocalc	53
5.2 Caracterização Do Pó De Nitreto De Boro Hexagonal	65
5.3 Produção Do Aço Inoxidável Ferrítico Com Nitrogênio E Boro Por Conformação Por Spray	68
5.4 Produção Do Aço Inoxidável Ferrítico Com Nitrogênio E Boro Através De Fundição Convencional Com Atmosfera Protetora De Nitrogênio	74
5.5 Produção Do Aço Inoxidável Ferrítico Com Nitrogênio E Boro Através De Fundição Convencional, Borbulhamento De Nitrogênio E Inoculação De H-Bn	79
6 DISCUSSÃO	89
7 CONCLUSÕES	93
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tipos de aços inoxidáveis.	7
Tabela 3.2 - Propriedades Mecânicas Típicas dos Aços Inoxidáveis Ferríticos.	10
Tabela 3.3 - Propriedades do nitreto de boro hexagonal e nitreto de boro cúbico.	40
Tabela 3.4 - Molhamento de metais líquidos para o nitreto de boro hexagonal.	43
Tabela 4.1 - Composição química dos aços inoxidáveis estudados.	45
Tabela 4.2 - Composição química das matérias-primas utilizadas na conformação por spray.	47
Tabela 4.3 - Quantidade de matéria-prima obtida por cálculo de carga para a conformação por spray.	47
Tabela 4.4 - Valores de composição química pelo cálculo de carga do depósito obtido por conformação por spray.	48
Tabela 4.5 - Valores obtidos por cálculo de carga para fundição convencional.	50
Tabela 4.6 - Valores de composição química pelo cálculo de carga da liga Fe- 20Cr-2,5Mo-1B-XN obtida por fundição convencional.	50
Tabela 4.7 - Valores de composição química pelo cálculo de carga da liga Fe- 30Cr-2,7Mo-1B-XN obtida por fundição convencional.	51
Tabela 4.8 - Valores de cálculo de carga para a liga Fe-30Cr-2,7Mo-1B-XN. .	51
Tabela 5.1 - Microanálise por EDS do depósito em diferentes regiões da amostra.	72
Tabela 5.2 - Microanálise por EDS de uma amostra da barra em três pontos distintos e na matriz.	78
Tabela 5.3 - Microanálise EDS da liga Fe-30Cr-2,7Mo-1B-XN em três pontos distintos e na matriz.	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diagrama de Schaeffler. Efeito de elementos de liga na estrutura base dos aços inoxidáveis Cr-Ni.....	6
Figura 3.2 - Família dos Aços Inoxidáveis Ferríticos – Série 400..	9
Figura 3.3 - Diagrama de fases binário do sistema Fe-Cr.....	11
Figura 3.4 - Ilustração esquemática de partículas de carbeto de cromo que se precipitam ao longo dos contornos de grão no aço inoxidável, e as respectivas zonas exauridas de cromo..	12
Figura 3.5 - Efeito de diferentes teores de C e Cr no campo de existência da austenita para cortes do diagrama Fe-Cr-C.....	14
Figura 3.6 - Deslocamento da linha de separação dos campos γ e (α e γ) no sistema Fe-Cr através da adição de C e N..	15
Figura 3.7 - Imagens de MEV dos depósitos de aço inoxidável ferrítico em (a) e (b); e do aço inoxidável superduplex em (c) e (d). ..	17
Figura 3.8 - Valores de dureza (HRC) e de perda volumétrica (ensaio de desgaste) para diversos materiais, de acordo com a Norma ASTM G65-04. ...	18
Figura 3.9 - Imagens de MEV obtidas com SE em diferentes aumentos dos depósitos, sendo (a) e (b) AISM; (c) e (d) AISM-0,3%p.B; (e) e (f) AISM-1,0%p.B. Ataque metalográfico: Vilela.....	20
Figura 3.10 - Resultados da resistência ao desgaste obtidos pelo ensaio de areia seca contra roda de borracha.	21
Figura 3.11 - Microestruturas e morfologia dos boretos obtidas por imagens MEV em SE sendo (a) e (b) SM-0,3%B, (c) e (d) SM-0,5%B, (e) e (f) SM-0,7%B, (g) e (h) SM-14%Cr-0,7%B.	23
Figura 3.12 - Tamanho de grão em relação a dureza Vickers dos quatro depósitos obtidos por conformação por spray.....	24
Figura 3.13 - Dureza Vickers em relação a perda de volume obtido pelo ensaio de desgaste dos três depósitos, SM-0,3%B, SM-0,5%B, SM-0,7%B e o SM comercial.....	25

Figura 3.14 - Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização em (a) e (b) para Protocolo I, (c) e (d) para Protocolo II e (e) e (f) para Protocolo III, respectivamente.	28
Figura 3.15 - Cálculos termodinâmicos em (a) diagrama de fases isopleta do SD-3,0%B em função do teor de boro; (b) gráfico de estabilidade em relação a temperatura do SD-3,0%B.....	30
Figura 3.16 - Imagens de MEV obtidas em BSE do depósito SD-3,0%B em (a) constituintes microestruturais e (b) boretos em detalhes.....	30
Figura 3.17 - Valores de Dureza Rockwell C em relação aos valores de desgaste em comparação de diferentes ligas.	31
Figura 3.18 - Morfologia dos boretos destacados por MEV em BSE dos depósitos (a) F-1%B e (b) F-2%B.	32
Figura 3.19 - Imagem MEV em BSE do depósito F-4%B.	33
Figura 3.20 - Resultado do ensaio de desgaste representando a perda de volume em relação a distância das três ligas F-1%B, F-2%B, F-4%B em comparação ao aço API 5L X80.....	33
Figura 3.21 - Diagrama isopleta com composição nominal do aço AISI 430 em função do teor de boro.....	34
Figura 3.22 - Micrografias do aço inoxidável ferrítico modificado com boro das ligas F-0,8%B em (a) e (b); F-3,5%B em (c) e (d).	35
Figura 3.23 - (a) Ilustração do Processo de Conformação por Spray. (b) Geometrias possíveis de serem produzidas por conformação por spray.	36
Figura 3.24 - Ilustração das diferentes estruturas cristalinas possíveis para o BN. (a) Hexagonal (h-BN); (b) romboédrico (r-BN); (c) Cúbico (c-BN); wurtzita (w-NB). (átomos verdes = boro e átomos cinzas = nitrogênio).....	41
Figura 3.25 - Imagens do pó de nitreto de boro hexagonal.	42
Figura 3.26 - Comparativo das características dos lubrificantes sólido.	44
Figura 4.1 - Esquema do equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar. (a) Forno de indução, forno de resistência para tundish, entrada de gás e câmara do spray; (b) Detalhe interno da câmara com substrato, depósito, splat e pó overspray.	49

Figura 4.2 - Esquema do equipamento de fundição convencional do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar.	50
Figura 5.1 - Isopletas em função do teor de boro do aço inoxidável austenítico AISI 316 com (a) 0,5%p., (b) 1%p. e (c) 2%p. de nitrogênio.....	55
Figura 5.2 - Isopletas em função do teor de boro do aço AISI 2205 com (a) 0,5%p., (b) 1%p. e (c) 2%p. de nitrogênio.	58
Figura 5.3 - Isopletas em função do teor de boro do aço inoxidável supermartensítico com (a) 0,5%p., (b) 1%p. e (c) 2%p. de nitrogênio.	60
Figura 5.4 – Isopletas em função do teor de boro do aço inoxidável ferrítico AISI 444 com (a) 0,5%p, (b) 1%p. e (c) 2%p. de nitrogênio.	62
Figura 5.5 - Diagrama de fase do sistema Fe-N..	63
Figura 5.6 - Gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura da liga Fe-20%Cr-2,5%Mo-1%Mn-1%Si-0,06%C-1%B-X%N com (a) X = 1%p. e (b) X = 2%p.....	65
Figura 5.7 - Imagens de MEV obtidas com elétrons secundários em diferentes ampliações.	66
Figura 5.8 - Padrão de DRX do pó de nitreto de boro.....	67
Figura 5.9 - Espectro Raman do pó de nitreto de boro hexagonal como recebido.	67
Figura 5.10 - Depósito obtido no processo de conformação por spray.	68
Figura 5.11 - Padrão de DRX da liga conformada por spray (a) depósito, (b) pó overspray.	69
Figura 5.12 - Imagens de microscopia óptica em escalas diferentes no depósito.	70
Figura 5.13 - Imagens de MEV obtidas com elétrons secundários (SE) em diferentes aumentos do depósito. Ataque: Água Régia.	71
Figura 5.14 - Imagens de MEV feitas com elétrons retroespalhados (BSE) em diferentes aumentos.....	72
Figura 5.15 - Mapeamento de elementos químicos via análise EDS do depósito.	73
Figura 5.16 - Barra obtida por fundição convencional. (a) parte da barra vista lateral; (b) corte da barra vista frontal.	75

Figura 5.17 - Padrão de DRX da liga obtida por fundição convencional.....	75
Figura 5.18 - Imagens de microscopia óptica em escalas diferentes da barra.	76
Figura 5.19 - Imagens de MEV obtidas com elétrons secundários (SE) em diferentes aumentos da barra.....	77
Figura 5.20 - Imagens de MEV feitas com elétrons retroespalhados (BSE) em diferentes aumentos da barra.....	78
Figura 5.21 - Barra obtida por fundição. (a) parte da barra vista lateral; (b) corte da barra vista frontal.....	83
Figura 5.22 - Isopleta da liga Fe-30,35Cr-2,7Mo-0,091C-2,11N em função do teor de boro.	82
Figura 5.23 - Gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura da liga Fe-30,35Cr-2,7Mo-0,091C-1,12B-2,11N.	82
Figura 5.24 - Isopletas da liga Fe-Cr-N em função do teor de nitrogênio para (a) 20%Cr e (b) 30%Cr.	80
Figura 5.25 - Isopletas da liga Fe-Cr-Mo-N-B em função do teor de nitrogênio para (a) 20%Cr e (b) 30%Cr.....	81
Figura 5.26 - Padrão de DRX da liga Fe-30Cr-2,5Mo-1B-XN.....	84
Figura 5.27 - Imagens de microscopia óptica em quatro escalas diferentes da barra.	84
Figura 5.28 - (a) e (b) imagens de MEV obtidas com elétrons secundários (SE) em diferentes aumentos. (c) e (d) imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados (BSE) em diferentes aumentos.	85
Figura 5.29 - Gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura da liga Fe-Cr-Mo-B.....	87
Figura 5.30 - Imagens MEV em SE em (a), (b) e (c) e BSE em (d) do nitreto de boro hexagonal na liga Fe-30Cr-2,5Mo-1B-XN.	88

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A descoberta de petróleo na camada do pré-sal foi anunciada pela Petrobras em 2006, e em 2008 a empresa extraiu pela primeira vez o petróleo desta camada. Com esta descoberta, houve a necessidade de desenvolvimento e aprimoramento dos materiais a fim de atenderem as condições específicas deste ambiente. Para a extração do combustível fóssil, existem várias etapas complexas e críticas, à exemplo a perfuração dos poços, as quais estão localizadas em águas ultra profundas, que exigem materiais que possuam uma combinação de boa resistência mecânica, à corrosão e ao desgaste.

O desgaste dos *risers* (sistema composto por tubos de aços, que liga a plataforma à cabeça do poço no fundo do mar, sendo sua função principal guiar a coluna de perfuração ao poço e retornar o fluido de perfuração bem como os detritos das rochas de volta à plataforma) é um dos principais problemas enfrentados no processo de perfuração dos poços na camada do pré-sal.

Este desgaste é devido ao contato entre os conectores dos tubos de perfuração em rotação com a sua parede interna, o qual acarreta a perda de espessura da parede do *riser*, causando seu rompimento e, conseqüentemente, o vazamento do fluido e detritos da perfuração, ocasionando um desastre ambiental [1]. Em sua pesquisa, Barbosa [2] fez simulações numéricas e obteve resultados em que as forças de contato que atingem a parede do *riser* podem chegar à 25 kN.

Nos últimos anos, um grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), vem pesquisando sobre o comportamento em desgaste de materiais metálicos como também desenvolvendo novas ligas resistentes ao desgaste. Uma das estratégias para o desenvolvimento de ligas resistentes tanto ao desgaste quanto à corrosão foi a modificação da composição química de aços inoxidáveis através da adição de boro. Esta adição leva a formação de boretos com elevada dureza na microestrutura dos aços elevando sua resistência ao desgaste. Aços inoxidáveis ferríticos, duplex e supermartensíticos foram estudados, todos apresentando excelentes propriedades de resistência ao

desgaste [3–12]. Foi mostrado através do ajuste da composição química do aço supermartensítico modificado com 1%p. de boro, que a resistência à corrosão do aço modificado com boro foi similar ao do aço inoxidável não modificado, enquanto que sua resistência ao desgaste foi dez vezes superior à do aço inoxidável sem modificação [11,12].

Neste trabalho, uma nova estratégia foi adotada, na qual a composição química do aço inoxidável ferrítico foi modificada através da adição de boro e nitrogênio visando à formação da fase nitreto de boro hexagonal (h-BN), a qual possui baixo coeficiente de atrito e que pode tornar o material autolubrificante. Termodinâmica computacional através do método CALPHAD foi utilizada para definir composições com características inoxidáveis que pudessem levar a formação da fase h-BN como fase primária durante a solidificação. Várias técnicas de processamento foram utilizadas visando a incorporação do nitrogênio e a formação da fase de nitreto de boro. Inicialmente, utilizou-se o processo de conformação por spray, processo que foi amplamente empregado no desenvolvimento dos aços inoxidáveis modificados com boro e que permite a formação de um material denso, com elevado grau de homogeneidade estrutural e microestrutura refinada diretamente do metal líquido. Posteriormente, foram utilizados o processo de fundição convencional com atmosfera protetora de gás N_2 no fundido e fundição convencional com borbulhamento de gás N_2 com inoculação utilizando pó de nitreto de boro hexagonal, para aumentar a probabilidade de formação do nitreto de boro hexagonal na microestrutura do aço inoxidável ferrítico. As ligas obtidas através dos diferentes métodos de processamento foram caracterizadas estruturalmente e a discussão sobre a viabilidade de formação da fase h-BN como fase primária durante a solidificação é apresentada.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação de mestrado consiste no desenvolvimento da composição química e da rota de processamento de um aço inoxidável ferrítico modificado com boro e nitrogênio visando à formação *in-situ* da fase de nitreto de boro hexagonal durante o processo de solidificação.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis recebem esta denominação por possuírem grande resistência à corrosão, propriedade atribuída pela adição de cromo ao aço com teores superiores à 12%. Estes aços possuem uma alta aplicabilidade em projetos de engenharia em função de sua resistência à corrosão e oxidação e propriedades mecânicas a temperaturas elevadas. Porém, eles não são totalmente inoxidáveis, deve-se fazer a seleção correta do material para cada tipo de aplicação, analisando-se os ambientes corrosivos aos quais estes aços estarão expostos.

A formação de uma camada de óxidos, sendo eles de ferro, cromo e outros elementos de liga, bem como a dissolução desta camada em determinados ambientes corrosivos, é chamada de fenômeno de passivação, o qual atribuí a resistência à corrosão de ligas formadas por Fe + Cr. A formação da camada passiva, sua taxa de dissolução no ambiente corrosivo e sua impermeabilidade monitoram a resistência a corrosão (medida relacionada a perda de peso/área/unidade de tempo) do aço em determinado meio corrosivo. Deve-se considerar, além da corrosão uniforme, a corrosão localizada e como preveni-la, à exemplo a corrosão por pites [13].

A relação entre a composição química e a microestrutura de um aço inoxidável tem grande importância, pois a microestrutura tem um efeito dominante sobre o desempenho e que depende diretamente de sua composição química e de um possível tratamento térmico realizado posteriormente. As composições mais comuns dos aços inoxidáveis foram desenvolvidas no começo do século XX, porém a partir destas composições, foram pesquisados os efeitos de diferentes elementos de liga na microestrutura, à exemplo nitrogênio e molibdênio, podendo ser analisados a partir de um diagrama de equilíbrio de fases [13].

Um dos meios mais eficazes de representar o efeito de diferentes elementos de liga na estrutura base do aço inoxidável (Cr-Ni) é o diagrama de Schaeffler. Este gráfico é plotado em limites composicionais, à temperatura ambiente, que separam as estruturas austeníticas, ferríticas, martensíticas ou uma combinação entre elas, em termos de níquel e cromo equivalente [14]. A Figura 3.1 ilustra o diagrama de Schaeffler.

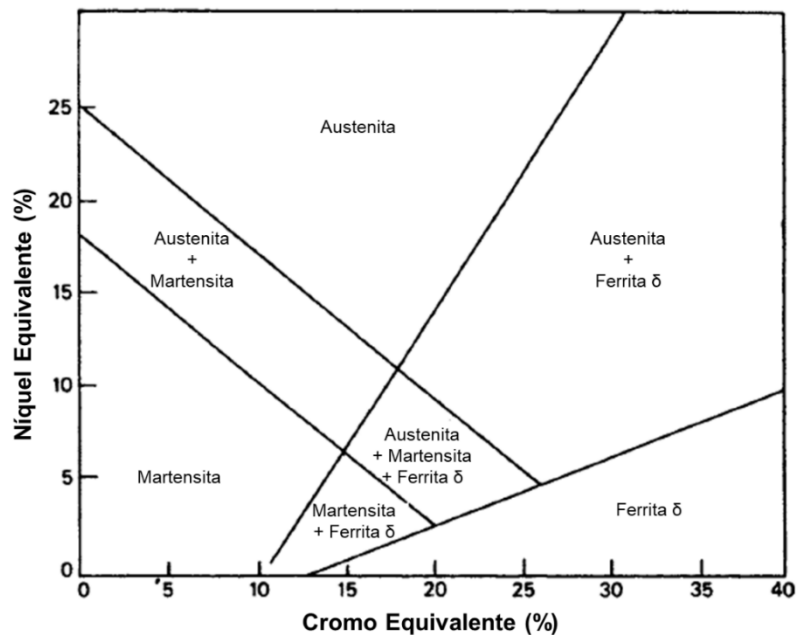


Figura 3.1 - Diagrama de Schaeffler. Efeito de elementos de liga na estrutura base dos aços inoxidáveis Cr-Ni. Adaptado de [14].

Em uma análise mais simples, o diagrama ilustra as regiões onde existem as três fases das ligas Fe-Cr-Ni ou a combinação delas. Porém, o diagrama se torna de aplicação muito mais ampla quando o cromo e níquel equivalente são utilizados [14]. O cromo equivalente foi determinado empiricamente utilizando os elementos estabilizadores da estrutura CCC (cúbica de corpo centrado), típica estrutura ferrítica:

$$Cr_{eq} = (Cr) + 2(Si) + 1,5(Mo) + 5(V) + 5,5(Al) + 1,75(Nb) + 1,5(Ti) + 0,75(W)$$

E para o níquel equivalente utilizou-se os elementos de estabilizadores da estrutura CFC (cúbica de face centrada) típica estrutura austenítica:

$$Ni_{eq} = (Ni) + (Co) + 0,5(Mn) + 0,3(Cu) + 25(N) + 30(C)$$

A grande influência do carbono e nitrogênio equivalentes para os aços inoxidáveis deve ser analisado e será discutido nos próximos tópicos deste trabalho.

Os aços inoxidáveis são classificados em quatro grupos mais conhecidos comercialmente: austeníticos, ferríticos, duplex e martensíticos. A Tabela 3.1 descreve a composição química de cada um, a microestrutura predominante e alguns exemplos.

Tabela 3.1 - Tipos de aços inoxidáveis.

Aço Inoxidável Martensítico		
Composição Química	Exemplos	Microestrutura
Liga Cr-Ni-Mo, onde o teor de cromo varia entre 11-13%p., níquel 1,5-7,0%p., molibdênio 0,1-3,0%p. e carbono 0,1-1,2%p.	AISI 403, 410, 414, 416, 420, 431 e 501	Martensita
Aço Inoxidável Ferrítico		
Composição Química	Exemplos	Microestrutura
Liga Fe-Cr, teores de carbono abaixo de 0,2%p. e valores de cromo em até 30%p.	AISI 405, 430, 430F, 444, 446, 502.	Ferrítica
Aço Inoxidável Duplex		
Composição Química	Exemplos	Microestrutura
Liga com composições balanceadas de ferro, cromo (18-27%), níquel (4-7%), molibdênio (1-4%), carbono (0,03-0,08%) dentre outros elementos de liga.	AISI 2205, AISI 329, UNS S32304 e S31803.	Austenita e Ferrita em frações aproximadamente iguais.
Aço Inoxidável Austenítico		
Composição Química	Exemplos	Microestrutura
Ligas a base de Fe, Cr (16-30%) e Ni (8-35%), com teor de carbono inferior à 0,08%.	AISI 201, 202, 301, 302, 308, 316, 321.	Austenita

Nos próximos tópicos, o enfoque do trabalho será dado ao aço inoxidável ferrítico, sendo elucidado suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e os principais pontos que determinaram sua escolha final para a rota de processamento e modificação com nitrogênio e boro.

3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas formadas pelo sistema Fe - Cr, com teor de cromo variando entre 12 a 30% p., apresentando um teor de carbono normalmente inferior a 0,20%p. [15]. Segundo Bernstein e Peckner [16], os aços inoxidáveis ferríticos são estruturalmente simples, constituindo-se, em temperatura ambiente, de uma solução sólida de cromo e ferro, e possuem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A liga tem pouquíssimo carbono dissolvido, e sua maioria presente se apresenta na forma de precipitados finos de carbonetos de cromo.

Em relação à aplicabilidade, os aços inoxidáveis ferríticos possuem boas características de resistência à corrosão, especialmente a trincas de corrosão sob tensão, porém para aplicação em ambientes mais agressivos (corrosão sob tensão associada à cloretos) sua performance não é satisfatória. Para isto, duas soluções foram criadas: uso de molibdênio como elemento de liga e redução para valores baixíssimos de carbono e nitrogênio no sistema. Os teores mais elevados de cromo propiciam boa resistência à oxidação e a ausência de níquel no sistema melhora o desempenho em ambientes que contem enxofre juntamente com temperaturas elevadas [13].

Aços inoxidáveis com cromo acima de 13% de cromo, não sofrem mudança de fase, sendo assim, não é possível endurecer significativamente estas ligas através de tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Os mecanismos de endurecimento que ocorrem nos aços inoxidáveis ferríticos não são desejáveis porque vem acompanhado de fragilização devido a formação de fases frágeis como a fase sigma (σ) e da fase responsável pela fragilização a 475° C denominada σ' [17].

O primeiro aço inoxidável ferrítico a ser criado foi o UNS S43000, entretanto por conta de diversos mecanismos de fragilização (precipitação de carbonetos de cromo e crescimento de grão), foram desenvolvidos outros tipos, modificando-se a composição química e adicionando-se elementos de liga.

A família dos aços inoxidáveis ferríticos da série 400 e suas características de composição química são ilustradas na Figura 3.2. Já a Tabela 3.2 apresenta as propriedades mecânicas típicas destas ligas.

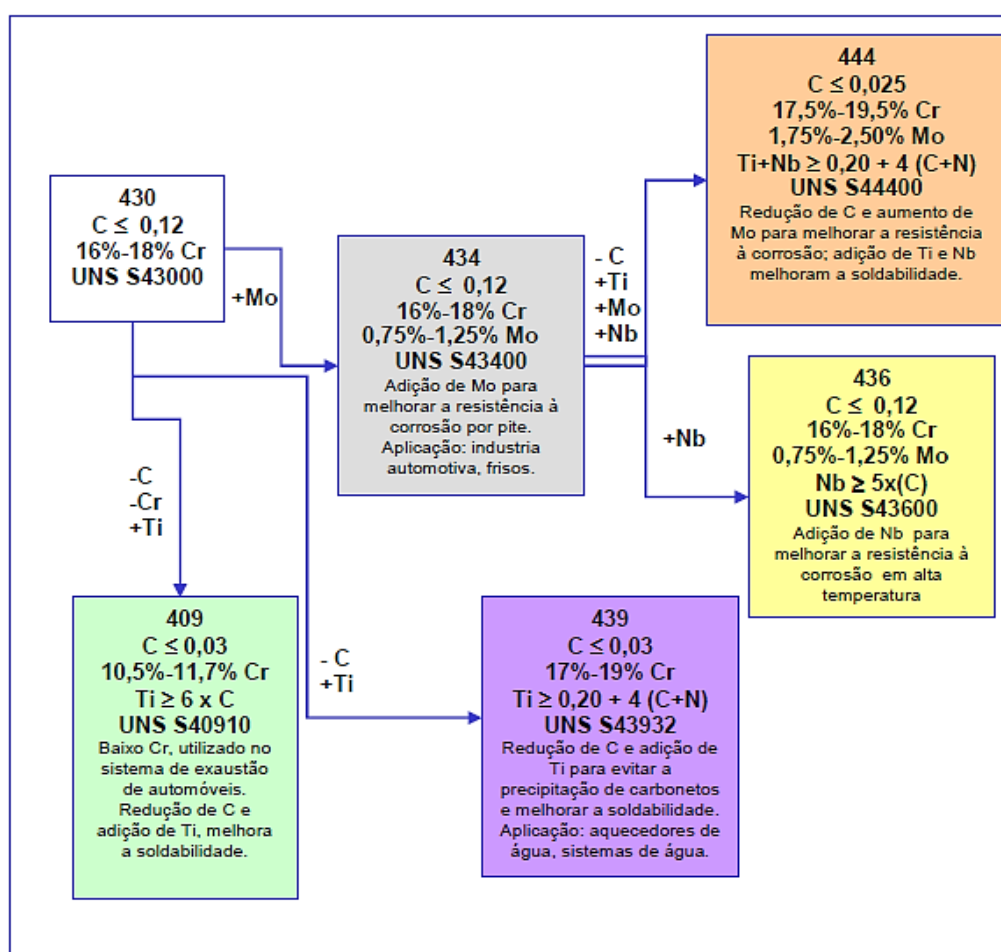


Figura 3.2 - Família dos Aços Inoxidáveis Ferríticos – Série 400. Adaptado de [18,19].

Analisando a Figura 3.2 e relacionando com a Tabela 3.2, tem-se que partindo do aço 430 com teor de Cr entre 14%p. e 16%p. e o teor de carbono menor do que 0,12%p., o resultado é um aço com boas propriedades mecânicas, sendo elas 310 MPa de Limite de Escoamento, 571 MPa de LRT e alongamento de 30%. A adição de teores de Mo na faixa de 0,25%p.-0,75%p., confere ao aço

434 uma melhor resistência à corrosão localizada. Reduzindo-se o teor de C em até 0,025%p., aumentando o teor de Mo na faixa de 1,75%p.-2,50%p., melhora-se a resistência à corrosão, bem como a adição de Ti e Nb para a formação e carbonitreto para melhoria da soldabilidade, tem-se o aço 444, o qual possui 276 MPa de Limite de escoamento, 483 LRT e alongamento de 30%. Diminuindo-se o teor de C em até 0,03%p., o teor de cromo variando-se entre 10,5%p.-11,7%p. e adicionando-se Ti para melhoria da soldabilidade, obtêm-se o aço 409, o qual dentre os citados anteriormente, possui o valor de LRT mais elevado, de 531 MPa, e Limite de Escoamento em 365 MPa. O aço 439 possui valores aproximados de C e Ti aos do aço 409, porém com um teor de cromo mais elevado, entre 17%p.-19%p., sendo aplicado em sistemas de aquecedores de água.

Tabela 3.2 - Propriedades Mecânicas Típicas dos Aços Inoxidáveis Ferríticos.
Adaptado de [19].

Tipo	UNS	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HRB)
430	S43000	517	310	30	82
409	S40900	413	276	32	75
439	S43035	482	280	30	80
434	S43400	531	365	23	83
444	S44400	483	276	30	83

O entendimento do equilíbrio de fases no sistema Fe-Cr é de profunda importância para a metalurgia dos aços inoxidáveis e por este motivo, o tópico a seguir descreve, de forma sucinta, seus principais pontos.

3.2.1 O SISTEMA Fe-Cr

Os aços inoxidáveis ferríticos são compostos basicamente pelo sistema Fe-Cr, sendo assim, é importante que seja realizada uma análise detalhada do

diagrama de fases binário Fe-Cr, que está ilustrado na Figura 3.3. É válido salientar que, além do ferro e cromo, estão presentes também na composição química do material elementos de liga e impurezas que podem modificar a configuração do diagrama [20].

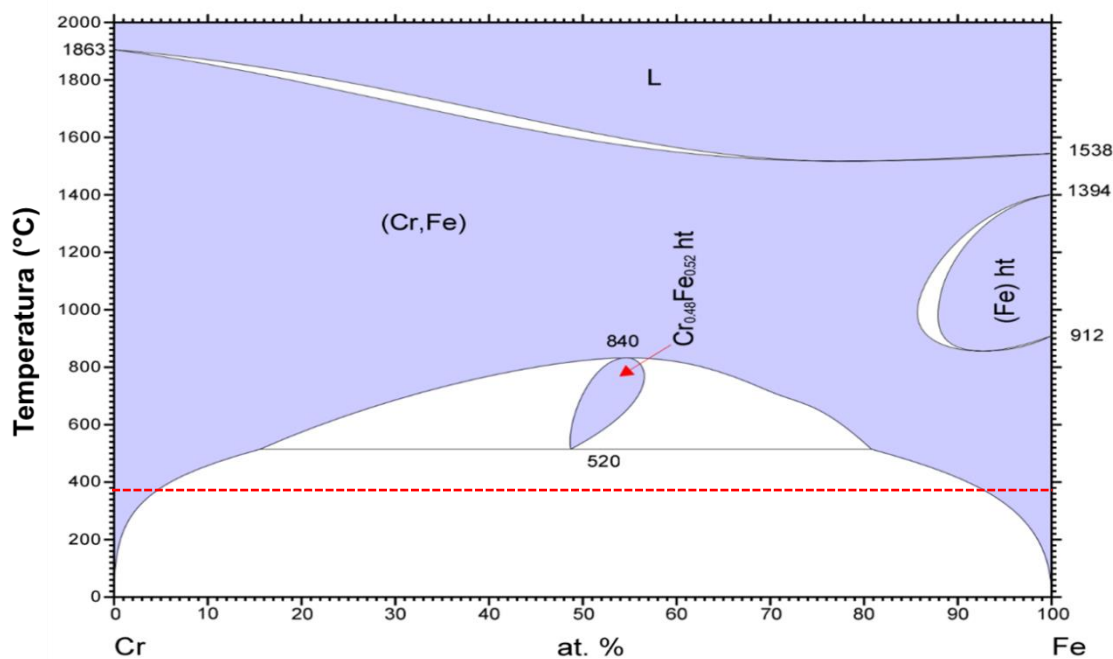


Figura 3.3 - Diagrama de fases binário do sistema Cr-Fe. Adaptado de [21].

O primeiro ponto importante a ser discutido sobre o diagrama da Figura 3.3 é que o campo austenítico (formação da fase γ) desaparece para teores de cromo a partir de 18%p., isto analisando-se na ausência de quaisquer outros elementos de liga. O segundo ponto importante é que o composto metálico identificado como fase σ , ocorre com aproximadamente 50%p. de cromo, em temperaturas abaixo de 800°C. O campo bifásico formado entre a fase σ e a ferrita prolonga-se até teores de cromo em 20%p.

A fase σ é importante, pois ela afeta o comportamento mecânico e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos. Esta fase tem como características ser frágil e dura, comprometendo assim a tenacidade e ductilidade do aço. E, por ela conter 50%p. em cromo, ocorre a redução da quantidade de cromo nas regiões adjacentes, afetando assim a resistência à

corrosão. Para evitar a formação desta fase, a exposição por um longo período do aço em temperaturas na faixa de 750-820°C deve ser evitada, pois nesta faixa, a velocidade de precipitação da fase σ é mais alta.

Segundo Sedriks [19], a estrutura ferrítica pode incorporar ao material uma série de problemas metalúrgicos, sendo um deles a fragilização de 475°C, a qual é causada pela precipitação de uma fase rica em cromo, denominada α' (a região de formação da fase α' é abaixo da linha vermelha ilustrada na Figura 3.3).

Esta fragilização ocorre quando o aço possui um teor de cromo acima de 12%p. e é submetido a um longo tempo de exposição nessa temperatura, porém com o aumento do teor de cromo e de molibdênio na liga, o tempo de exposição necessário para que ocorra a fragilização é reduzido. Esse efeito por ser reduzido com a presença de carbono no aço, pois este combina-se com o cromo formando precipitados, resultando em uma redução de cromo na matriz ferrítica, bem como a adição de elementos estabilizadores como titânio e nióbio.

A Figura 3.4 ilustra a precipitação que ocorre nos contornos de grão, exemplificando uma região empobrecida de cromo a qual é denominada região sensibilizada. A maioria dos aços inoxidáveis ferríticos estão susceptíveis à sensibilização, em decorrência da precipitação de carbonetos, como Cr_{23}C_6 , e nitretos, como Cr_2N , geralmente no contorno de grão. A quantidade de cromo no carboneto Cr_{23}C_6 é 3,8 vezes maior que a quantidade de carbono, fazendo com que esse carboneto seja o principal responsável pelo fenômeno de sensibilização.

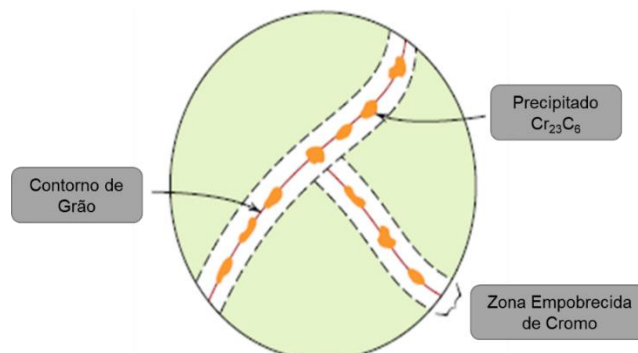


Figura 3.4 - Ilustração esquemática de partículas de carbeto de cromo que se precipitam ao longo dos contornos de grão no aço inoxidável, e as respectivas zonas exauridas de cromo. Adaptado [22].

A adição de elementos de ligas aos aços inoxidáveis ferríticos, como titânio, nióbio, vanádio e molibdênio, é realizada, para que estes elementos formadores de carbonetos, nitretos e carbonitretos que são mais estáveis e que se formam em temperaturas mais elevadas se formem antes do que os precipitados com cromo, para que se evite os dois fenômenos descritos acima.

A adição destes elementos de ligas e a mudança de propriedades em relação à composição química nesses aços será mais aprofundada no próximo tópico.

3.2.1.1 EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA SOBRE O DIAGRAMA DE FASES

Sabe-se que o cromo e molibdênio são elementos que estabilizam a estrutura CCC (cúbica de corpo centrado), típica da fase ferrítica, como também é compreendido que o carbono e nitrogênio, elementos intersticiais, são estabilizadores da estrutura CFC (cúbica de face centrada), típica estrutura austenítica. Portanto, a presença de carbono e nitrogênio afeta o campo de existência da austenita no diagrama de fases binário Fe-Cr ilustrado na Figura 3.3.

Analisando-se o comportamento do carbono e nitrogênio nos aços inoxidáveis ferríticos, sabe-se que os dois elementos possuem alta velocidade de difusão, para um aço resfriado a partir da faixa de 900-1150°C, fazendo com que ambos se liguem ao cromo, formando precipitados de carbonetos e nitretos nos contornos de grão, tornando a região próxima aos precipitados empobrecida de cromo e susceptível a corrosão intergranular.

Para uma análise mais profunda, o diagrama de fases binário ilustrado na Figura 3.3 torna-se complexo quando se adiciona o carbono, porém pode-se realizar esta análise com mais facilidade quando se estuda o diagrama Fe-C adicionando cromo em teores crescentes, como ilustrado na Figura 3.5.

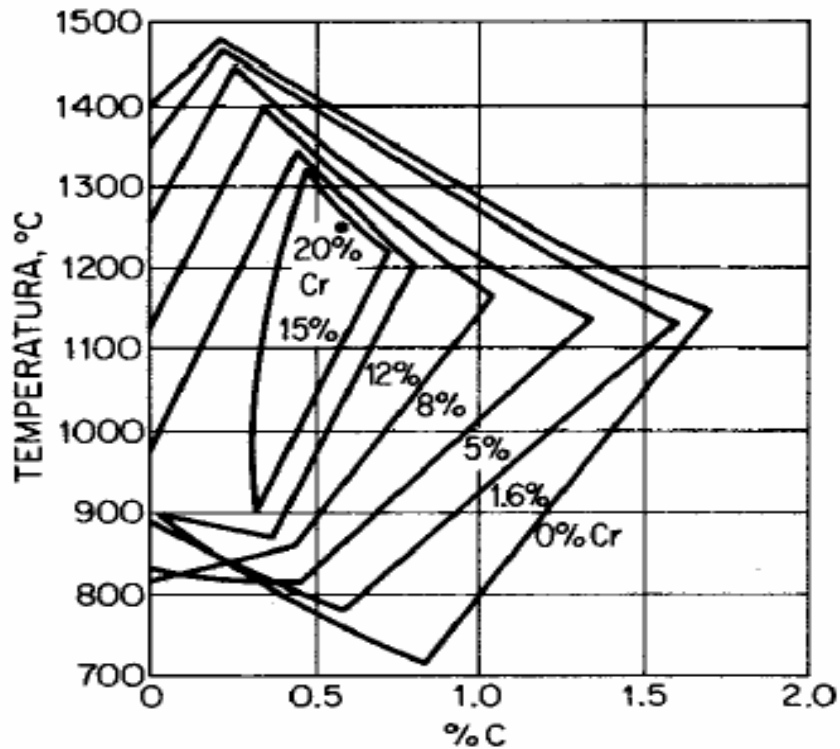


Figura 3.5 - Efeito de diferentes teores de C e Cr no campo de existência da austenita para cortes do diagrama Fe-Cr-C. Adaptado de [16].

O efeito mais importante evidenciado na Figura 3.5 é o na zona austenítica. Pode-se afirmar que, à medida que o teor de cromo vai aumentando, a faixa de formação da austenita vai diminuindo muito até chegar no teor de 20%p. de cromo em que praticamente desaparece.

A Figura 3.6 ilustra a modificação do campo austenítico com a adição dos elementos carbono e nitrogênio juntos. Ambos irão aumentar o campo de formação da fase $\alpha+\gamma$ (austenita + ferrita), onde para teores de 0,013%p. de carbono e 0,015%p. de nitrogênio, o campo bifásico ($\alpha+\gamma$) é delimitado por uma quantidade de cromo variando entre 11,5%p.-17%p. Porém, para teores de 0,04%p. de carbono e 0,03%p. de nitrogênio, esta região delimitada é estendida até 21%p. de cromo.

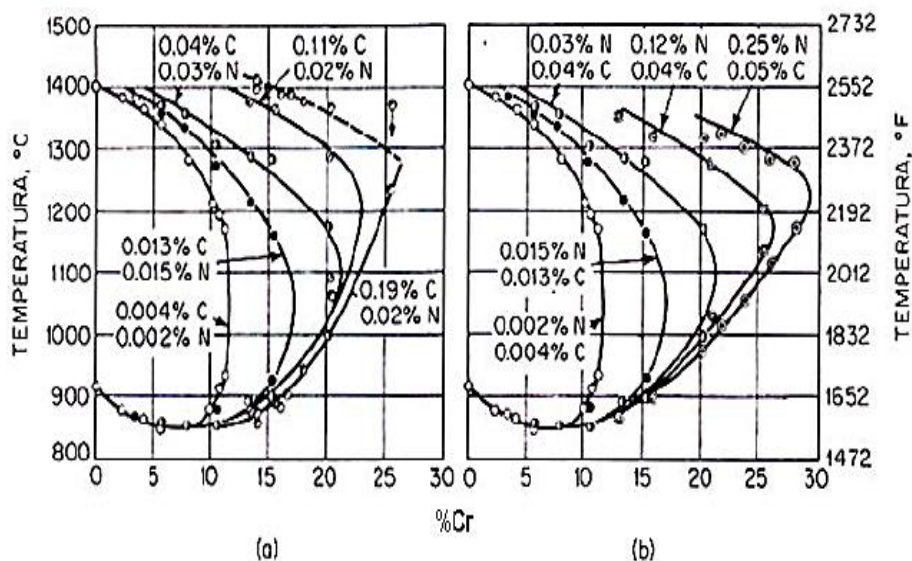


Figura 3.6 - Deslocamento da linha de separação dos campos γ e (α e γ) no sistema Fe-Cr através da adição de C e N. Adaptado de [16].

Quando o limite de solubilidade da ferrita em relação ao carbono e nitrogênio é atingido, ocorre a formação de precipitados de fases como M_7C_3 , $M_{23}C_6$, onde M pode ser ferro ou cromo e Cr_2N [23,24].

A adição de elementos de liga foi discutida de forma breve para elementos já amplamente discutidos em literatura, porém o enfoque desta pesquisa é a adição de boro no sistema Fe-Cr e seus respectivos impactos em relação as propriedades das ligas resultantes. Portanto, o tópico a seguir discutirá os aços inoxidáveis modificados com boro estudados previamente pelo grupo no DEMa, rotas de processamento e os resultados obtidos.

3.3 AÇOS INOXIDÁVEIS MODIFICADOS COM BORO CONFORMADOS POR SPRAY

3.3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MODIFICADOS COM BORO

Os aços inoxidáveis são excelentes candidatos às aplicações no setor petrolífero por apresentarem uma boa combinação entre propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão, mas no quesito desgaste, não apresentam uma resistência satisfatória. Em função dessa deficiência, foram desenvolvidos estudos pioneiros pelo grupo de pesquisa no DEMa-UFSCar nos quais adicionaram-se quantidades elevadas de boro (0,3 – 3,5%p. de B) em aços inoxidáveis por meio da conformação por spray [3,4,25–28,5–12].

Em 2011, Beraldo [8] investigou a microestrutura e a resistência ao desgaste de dois aços inoxidáveis, um ferrítico AIF com 27%p. de cromo e um superduplex SDM modificado com boro em 3,5%p., ambos conformados por spray. A Figura 3.7 mostra imagens de MEV do depósito obtido do aço inoxidável ferrítico em (a) e (b), e do depósito obtido do aço inoxidável superduplex em (c) e (d).

Analisando-se a Figura 3.7 (a) e (b), pode-se afirmar que o depósito apresentou microestrutura de ferrita dendrítica, fase α rica em ferro e cromo, bem como precipitados de carbonetos eutéticos complexos $(Fe, Cr)_{23}C_6$ entre as dendritas. Valores altos de carbono, 0,9%p., e de cromo, 26,7%p., para esta liga fizeram com que eles fossem segregados durante a solidificação para regiões interdendríticas, formando carbonetos complexos no final da solidificação.

Um comportamento bem diferente pode ser observado na Figura 3.7 (c) e (d), onde quatro fases distintas podem ser vistas, sendo elas: a matriz austenítica (fase γ) rica em níquel, a ferrita (fase α) rica em cromo, boreto de ferro e cromo $(Fe,Cr)_2B$ e carboneto de molibdênio $(Mo)_{23}C_6$. A microestrutura resultante é diferente das obtidas para um duplex e esse fenômeno pode ser explicado pela presença de boro no sistema, em teores próximos à 3,7%p., o qual levou a formação de boretos (fase mais escura e na forma de facetas), próximos a fase ferrítica. Portanto, pode-se afirmar que o material solidificou

inicialmente formando a fase típica do aço duplex, austenita + ferrita de modo equilibrado, e no final da solidificação, os boretos se formaram próximos da ferrita. A fase rica em molibdênio precipitou dentro da austenita, no resfriamento no estado sólido, devido baixa solubilidade do Mo na fase e a disponibilidade de carbono no sistema.

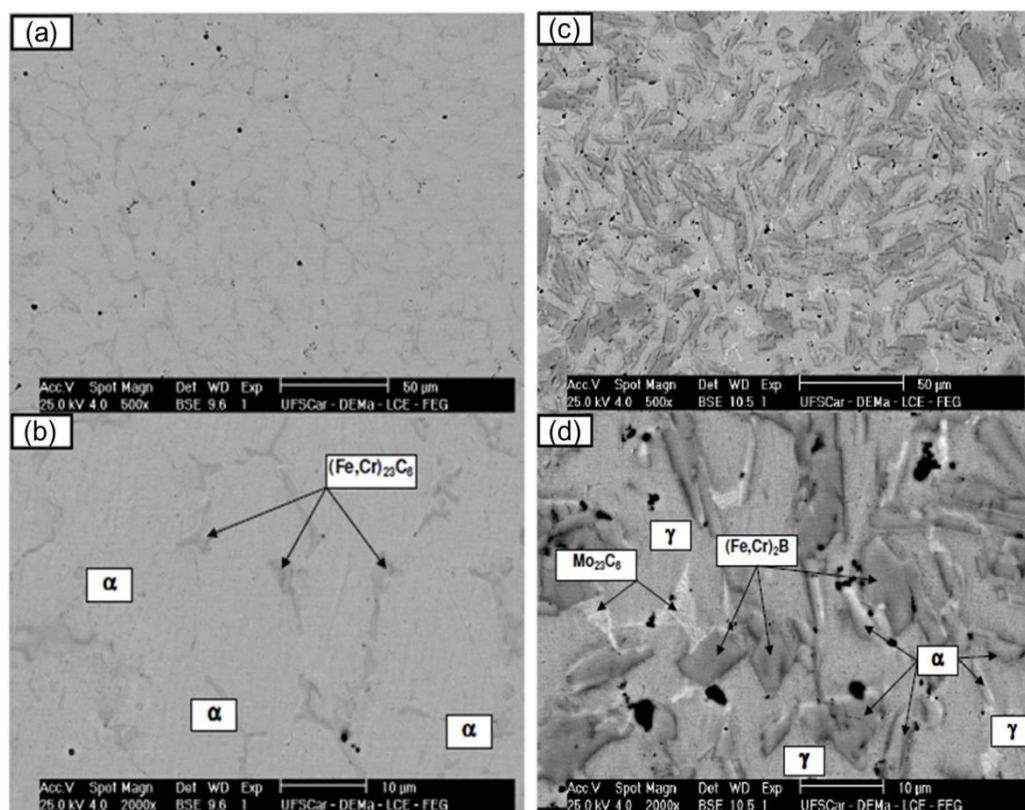


Figura 3.7 - Imagens de MEV dos depósitos de aço inoxidável ferrítico em (a) e (b); e do aço inoxidável superduplex em (c) e (d) [8].

Um ensaio de desgaste foi realizado, utilizando um abrasômetro tipo roda de borracha e seguiu os parâmetros descritos conforme o procedimento A na Norma ASTM G65-04. Também realizou ensaios de dureza (HRC) para comparar os valores encontrados aos da literatura. Os resultados são ilustrados na Figura 3.8.

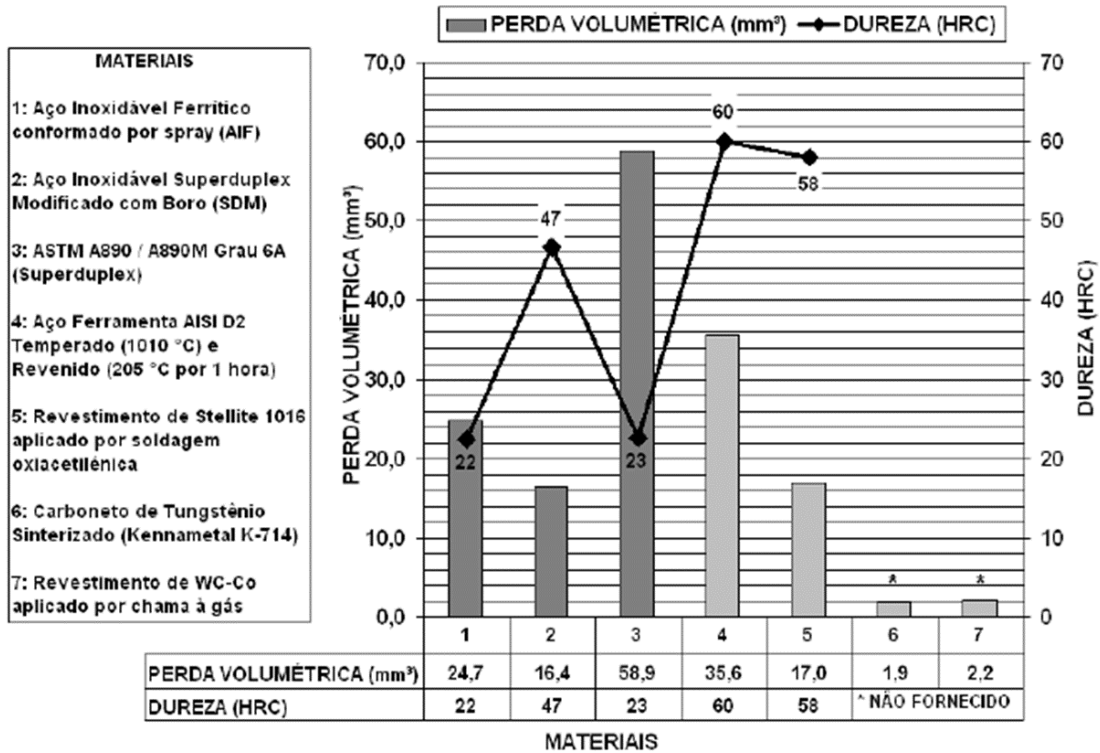


Figura 3.8 - Valores de dureza (HRC) e de perda volumétrica (ensaio de desgaste) para diversos materiais, de acordo com a Norma ASTM G65-04 [8].

Pode-se afirmar pela análise do gráfico na Figura 3.8, que o depósito do aço inoxidável ferrítico, mesmo sua dureza sendo relativamente baixa, 22 HRC, sua resistência ao desgaste é muito satisfatória, perda volumétrica de 24,7 mm³. Já para o depósito de aço inoxidável superduplex, a dureza é elevada, 47 HRC, e a resistência ao desgaste é excelente, perda volumétrica de 16,4 mm³. O aumento da dureza e da resistência ao desgaste deve-se à adição de boro ao sistema, acarretando a formação de boretos M₂B (M = Fe, Cr) os quais estão ancorados em uma matriz ($\alpha+\gamma$) de alta tenacidade.

Por este trabalho realizado por Beraldo [8], a adição de boro no aço inoxidável superduplex pode ser uma alternativa viável para o aumento significativo da dureza do material bem como de sua resistência ao desgaste. O aço inoxidável ferrítico obtido por conformação por spray apresenta uma resistência ao desgaste superior ao obtido por outras rotas de processamento, e

isto pode ser explicado pela formação de carbonetos complexos $(Fe,Cr)_{23}C_6$ em sua microestrutura.

Em 2013, Zepon [6] estudou a resistência ao desgaste de uma liga baseada no aço inoxidável supermartensítico (denominado AISM) e em outras duas ligas, com adição de boro em 0,3%p. (denominada AISM-0,3%B) e 1,0%p. (denominada AISM-1%B), todas conformadas por spray. A Figura 3.9 mostra imagens de MEV dos depósitos obtidos.

Analisando-se a microestrutura formada no AISM sem adição de boro, na Figura 3.9 (a) e (b), observa-se apenas martensita de baixo carbono. Esta microestrutura também é observada como matriz na Figura 3.9 (c) a (f), porém com a formação de M_2B nos contornos de grão. A presença de M_2B nos contornos de grão nos diz que sua formação ocorreu no final da solidificação, na grande maioria, em decorrência do enriquecimento em soluto. Na Figura 3.9 (c) e (d), pode-se observar uma pequena quantidade das fases M_2B formadas e de menor tamanho em relação ao que é ilustrado pela Figura 3.9 (e) e (f), onde o precipitado M_2B possui tamanho maior e está em maior quantidade na matriz martensítica. Isto é explicado devido à diferença de teores de boro entre as ligas AISM-0,3%p. e AISM-1,0%p., onde a que possui maior teor de boro, propicia uma maior formação da fase M_2B . Por meio de microanálises químicas por EDS nas diferentes fases presentes realizadas, pode-se constatar que para os depósitos AISM-0,3%p.B e AISM-1,0%p.B, os boretos M_2B formados não empobreceram significativamente o teor de cromo da matriz, mantendo-a em teores próximos à 10,5%p. Este dado demonstra que os teores de boro selecionados para o aumento da resistência ao desgaste não irão afetar muito a resistência à corrosão das ligas.

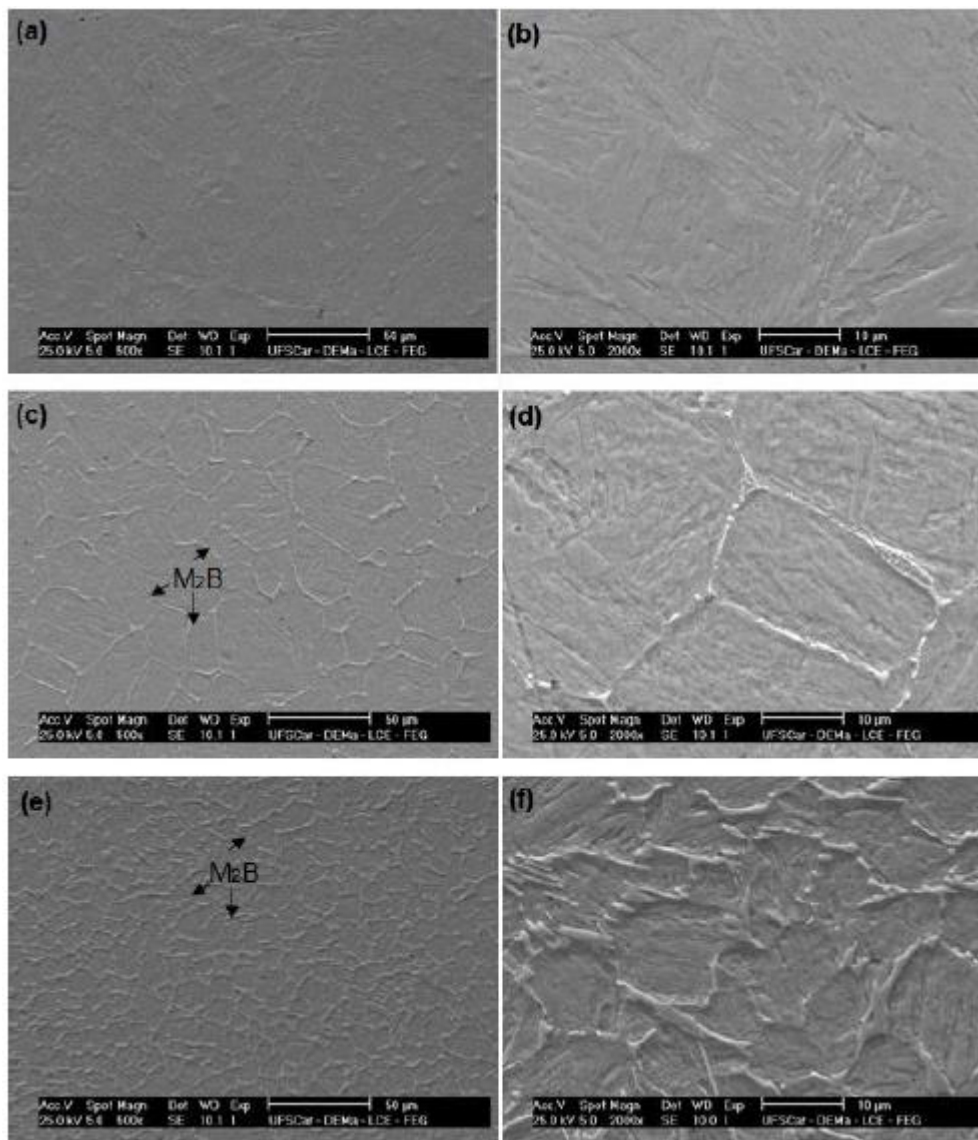


Figura 3.9 - Imagens de MEV obtidas com SE em diferentes aumentos dos depósitos, sendo (a) e (b) AISM; (c) e (d) AISM-0,3%p.B; (e) e (f) AISM-1,0%p.B. Ataque metalográfico: Vilela [6].

O ensaio de desgaste realizado nas três ligas foi o ensaio de areia seca contra roda de borracha, seguindo a Norma ASTM G65-04. A Figura 3.10 ilustra os resultados da resistência ao desgaste avaliadas no estudo de Zepon [6] em comparação com o resultado obtidos por Beraldo [8].

O resultado obtido pelo AISM era esperado por possuir uma matriz com uma única fase, martensita, sem a presença de uma fase dura que fornecesse uma proteção contra o desgaste. A perda volumétrica do AISM-0,3%B foi bem

próxima a perda apresentada pelo AISM, isto mostra que o baixo teor de boro adicionado à liga não foi suficiente para aumentar a resistência ao desgaste do material. Em contrapartida, o AISM-1,0%B apresentou perda volumétrica bem abaixo das outras duas ligas já analisadas, demonstrando que o aumento do teor de boro na composição química do aço confere um aumento na resistência ao desgaste abrasivo. Pelo resultado reportado por Beraldo [8], a adição de maiores teores de boro à liga, no caso um duplex com 3,7%p. de boro, favorece o aumento da fração volumétrica de boretos duros formados na matriz, promovendo assim, o aumento da resistência ao desgaste destas ligas, resultado que fica elucidado pelo estudo de Zepon [6].

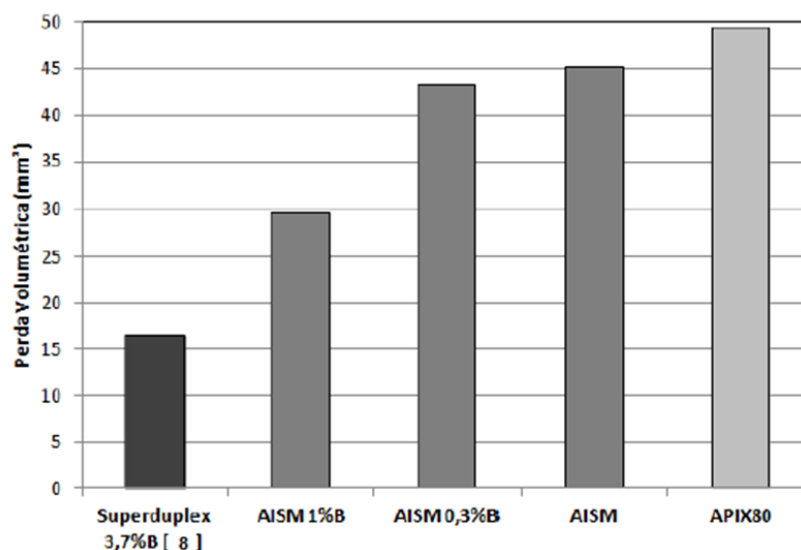


Figura 3.10 - Resultados da resistência ao desgaste obtidos pelo ensaio de areia seca contra roda de borracha [6,8].

Em um estudo publicado por Zepon, *et al.* [11], a composição química de um aço inoxidável supermartensítico foi modificada com a adição de três diferentes teores de boro (0,3%, 0,5% e 0,7% em peso) e um com 14%p. de cromo e 0,7%p. de boro, todos processados por conformação por spray, buscando-se um aço inoxidável funcional com alta resistência ao desgaste. A Figura 3.11 ilustra a microestrutura obtida por imagens MEV.

A Figura 3.11 (a), (c), (e) e (g) mostra a microestrutura formada dos depósitos SM-0,3%B, SM-0,5%B, SM-0,7%B e SM-14%Cr-0,7%B,

respectivamente, sendo ela composta por grãos equiaxiais de martensita com boretos duros do tipo M_2B nos contornos de grão. A morfologia dos boretos pode ser vista na Figura 3.11 (b), (d), (f) e (h), ilustrando que eles estão interligados em uma rede eutética presente em toda a microestrutura. O boreto M_2B é composto basicamente por ferro e cromo, com pequenas porcentagens de níquel e molibdênio, e em todos os depósitos, o alto teor de cromo contido nos boretos fez com que a matriz obtivesse um teor mais baixo de cromo, modificando-se as propriedades de corrosão que os aços inoxidáveis supermartensíticos sem modificação possuem.

Um ponto importante a ser considerado, é o fato de com o aumento da fração de boretos formados pelo aumento do teor de boro em cada liga, ocorre a redução tamanho do grão. Portanto, com o aumento da fração de boretos e a redução do tamanho de grão há o aumento da dureza, como ilustrado na Figura 3.12, e isto pode ser benéfico para as propriedades de desgaste.

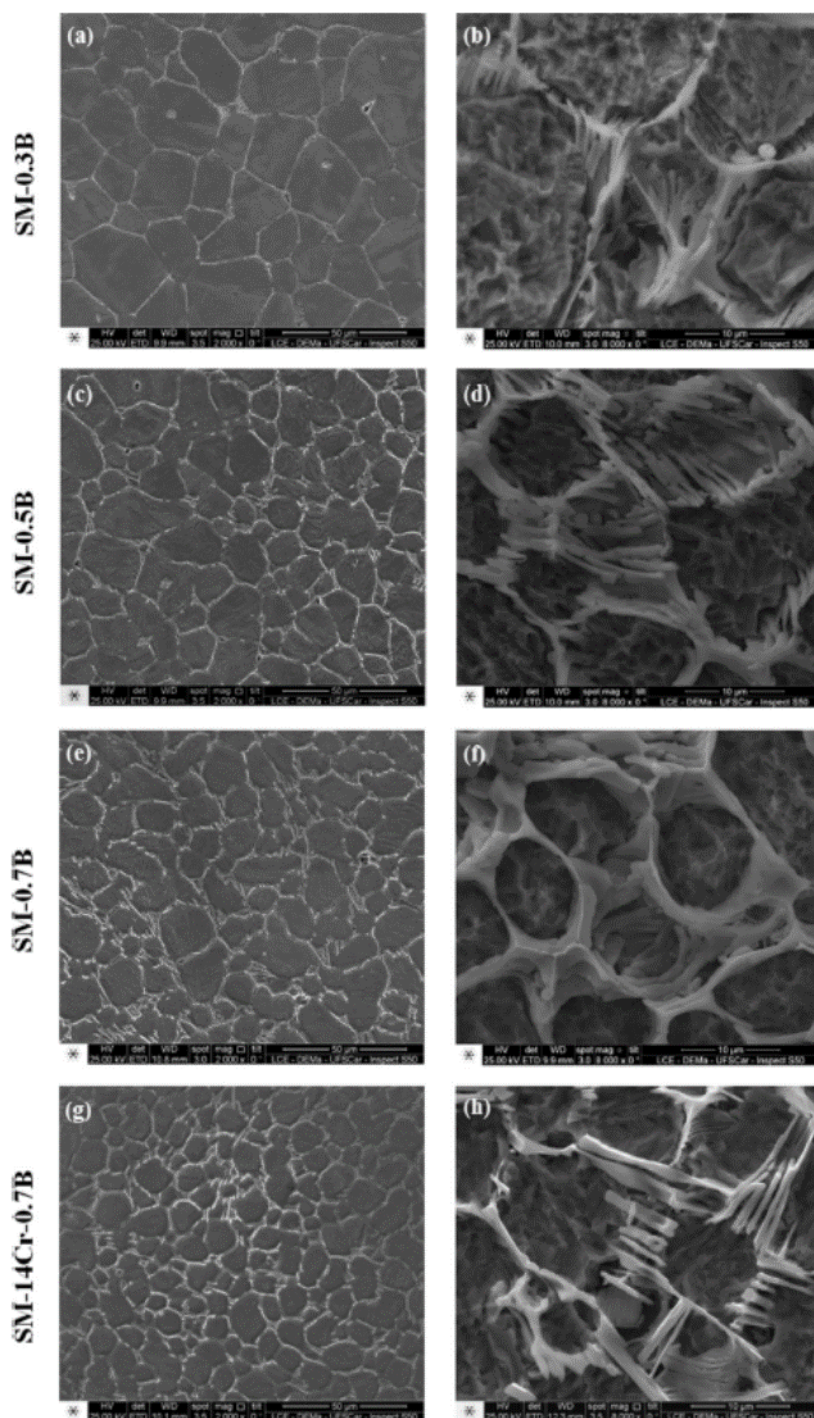


Figura 3.11 - Microestruturas e morfologia dos boretos obtidas por imagens MEV em SE sendo (a) e (b) SM-0,3%B, (c) e (d) SM-0,5%B, (e) e (f) SM-0,7%B, (g) e (h) SM-14%Cr-0,7%B [11].

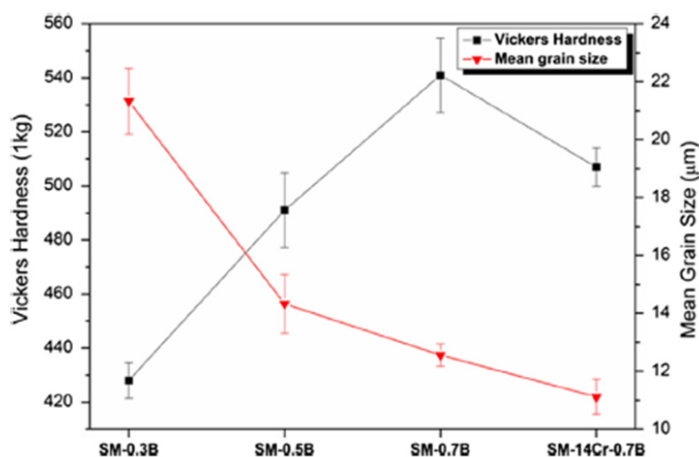


Figura 3.12 - Tamanho de grão em relação a dureza Vickers dos quatro depósitos obtidos por conformação por spray [11].

O ensaio de desgaste realizado para quantificar a resistência ao desgaste dos quatro depósitos obtidos neste estudo foi o mesmo realizado por Zepon [6], ensaio de areia seca contra roda de borracha, seguindo a Norma ASTM G65-04. Os resultados do ensaio de desgaste em relação à dureza Vickers são ilustrados na Figura 3.13.

A dureza apresentada pelo SM comercial é bem abaixo dos valores de dureza dos aços supermartensíticos modificados com boro, porém mesmo com a alta dureza do SM-0,3%B, o valor de perda em volume no ensaio de desgaste é similar ao da liga comercial SM. Elevando-se o teor de boro para as ligas SM-0,5%B e SM-0,7%B, tem-se o aumento da dureza, acompanhado da redução de perda de volume, 36,9 mm³ e 29,3 mm³, respectivamente.

Portanto, como já exemplificado em trabalhos anteriores [6,8], aumentando-se os teores de boro adicionados as ligas, a fração de volume de boretos duros do tipo M₂B aumenta, diminuindo o tamanho de grão, fazendo com que a distância entre os boretos seja reduzida, resultando em uma proteção da matriz martensítica contra desgaste abrasivo.

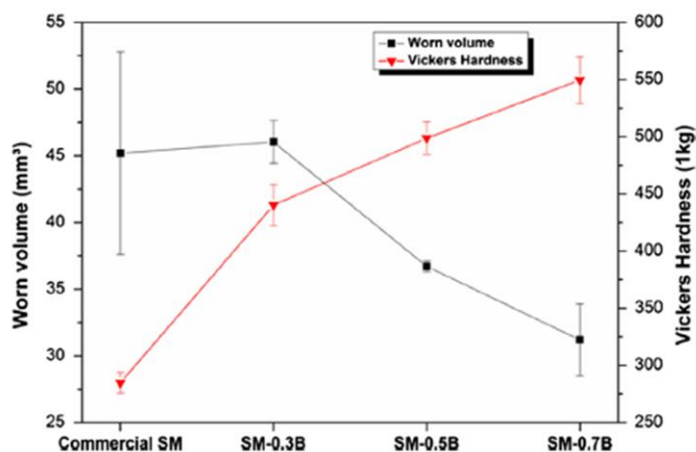


Figura 3.13 - Dureza Vickers em relação a perda de volume obtido pelo ensaio de desgaste dos três depósitos, SM-0,3%B, SM-0,5%B, SM-0,7%B e o SM comercial [11].

Pelos estudos demonstrados anteriormente [6,8,11], a presença de boretos duros do tipo M_2B conferem à liga a melhoria da resistência ao desgaste e dureza, porém um estudo sobre o comportamento corrosivo destas ligas modificadas com boro era necessário. Sendo assim Zepon *et al.* [12], realizou um estudo sobre o comportamento de corrosão eletroquímica dos depósitos SM-0,3%B, SM-0,5%B, SM-0,7%B e SM-14%Cr-0,7%B, para analisar o quanto a presença de fases M_2B afeta a formação da camada passiva do material, fenômeno típico de aços inoxidáveis.

Três protocolos distintos foram projetados para analisar o comportamento em corrosão eletroquímica em eletrólitos ricos em cloretos (35g/L de NaCl) e com pH ácido (pH = 4) dos depósitos em diferentes condições de passivação e em diferentes soluções, mais ou menos oxidante, por diferentes tempos, sendo eles [12]:

- Protocolo I: As amostras ficaram submersas por 24 horas em água deionizada para o tratamento de pré-passivação. Após a pré-passivação, a amostra foi transferida para o eletrólito e o potencial de circuito aberto foi medido por 1 hora. Em seguida, a espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada com a amplitude de potência de 10 mV ao redor do valor do potencial de circuito aberto e frequência variando entre 10^5 Hz a 10^{-2} Hz. Sabendo-se que

o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica é um ensaio não-destrutivo, após a coleta dos dados, a amostra foi mantida por 10 minutos na condição de potencial de circuito aberto e o teste de polarização potenciodinâmica foi realizado em sequência. A polarização potenciodinâmica foi obtida varrendo o potencial de 50 mV abaixo do potencial de corrosão até o potencial máximo, correspondente a uma corrente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$;

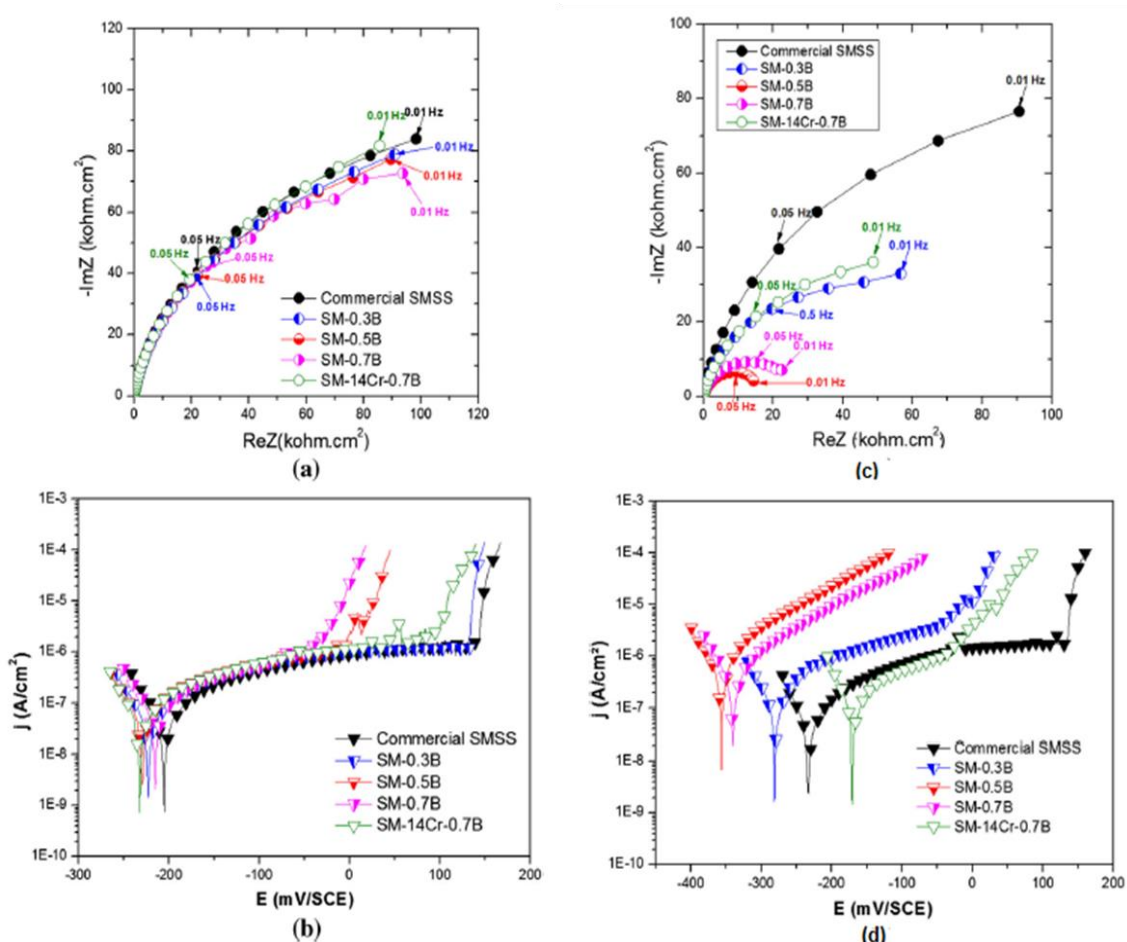
- Protocolo II: As amostras foram submersas diretamente no eletrólito por uma hora para medições em potencial de circuito aberto sem tratamento de pré-passivação. Posteriormente, os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização foram realizados seguindo o mesmo procedimento descrito no Protocolo I;

- Protocolo III: As amostras foram mantidas por 12 horas em um eletrólito enquanto media-se o potencial de circuito aberto. Posteriormente, os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização foram realizados seguindo o mesmo procedimento descrito no Protocolo I. Porém, para este ensaio, após a coleta dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica, as amostras ficaram 1 hora em potencial de circuito aberto até a realização do ensaio de polarização.

A Figura 3.14 ilustra os resultados obtidos para os quatro depósitos SM-0,3%B, SM-0,5%B, SM-0,7%B e SM-14%Cr-0,7%B mais o SM comercial seguindo os três protocolos descritos anteriormente.

De maneira sucinta, baseando-se nas análises eletroquímicas ilustradas na Figura 3.14, pode-se afirmar que para os aços supermartensíticos modificados com boro conformados por spray, a composição química das ligas tem papel fundamental em seu comportamento corrosivo. Os resultados ilustram que a formação do boreto M_2B reduz a quantidade de cromo contida na matriz martensítica. Os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização demonstram que a composição química final da matriz martensítica determina sua resistência à corrosão. As amostras SM-0,5%B e SM-0,7%B, as quais possuíam um valor de cromo na matriz abaixo do valor dos aços inoxidáveis (11%p.) quando imersas em meio ácido contendo cloretos, não apresentaram passivação e se comportaram com um metal ativo,

ocasionando corrosão generalizada durante a polarização. Por outro lado, as amostras SM-0,3%B e SM-14%Cr-0,7%B, as quais a matriz martensítica apresentou uma quantidade de cromo acima de 11%p., quando imersas em meio ácido contendo cloretos por longos períodos, se comportam de forma similar ao SM comercial. O teste realizado utilizando o Protocolo III demonstrou que os dois depósitos, SM-0,3%B e SM-14%Cr-0,7%B, são capazes de passivação em um ambiente mais agressivo apresentando propriedades de corrosão similar ao SM comercial [12].



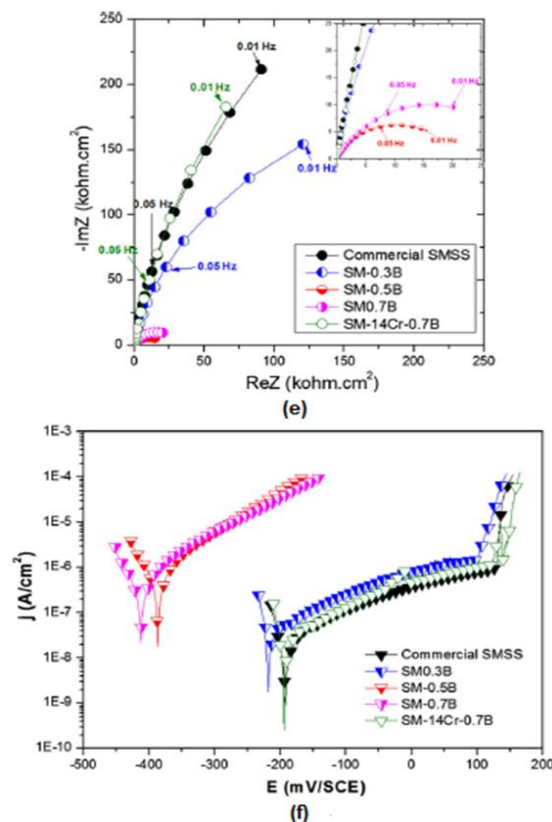


Figura 3.14 - Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização em (a) e (b) para Protocolo I, (c) e (d) para Protocolo II e (e) e (f) para Protocolo III, respectivamente [12].

Pelo estudo apresentado por Zepon *et al* [12], pode-se afirmar que, se o cromo na matriz martensítica for acima de 11%p., aços inoxidáveis supermartensíticos modificados com boro, apresentaram um comportamento similar ao aço inoxidável SM comercial em meio ácido contendo cloretos.

A adição de 3%p. de boro em um aço superduplex conformado por spray (denominado SD-3,0%B) foi estudada por Soyama *et al* [3], onde foi analisado como a microestrutura é formada com o auxílio do Thermo-Calc (Base de dados: TCFE7) e também avaliou-se a resistência ao desgaste abrasivo pelo ensaio de desgaste de areia seca contra roda de borracha, seguindo a Norma ASTM G-65. O resultado da simulação termodinâmica está ilustrado na Figura 3.15.

A Figura 3.15 (a) mostra uma isopleta com teor de boro variando entre 0,0%p. e 4,0%p. Pode-se observar que o SD-3,0%B possui uma composição hipereutética com sua fase primária sendo o boreto M_2B . A fase do boreto M_2B

(M = Fe, Cr, Mo, Ni) é dura e quebradiça, a qual deve elevar a resistência ao desgaste do aço modificado com boro. O diagrama de fases apresentado indica que a solidificação no equilíbrio é complexa com diferentes reações ocorrendo durante a solidificação. Durante o resfriamento, a solidificação se inicia com a formação da fase primária M_2B até $1340^\circ C$, quando a ferrita é formada através de uma reação eutética, $L \rightarrow M_2B + \delta$. Em temperaturas mais baixas, a austenita começa a se formar em um campo com quatro fases coexistindo: líquido, M_2B , ferrita e austenita. Posteriormente, o boreto do tipo M_3B_2 , o qual é conhecido por ser uma fase rica em molibdênio, se forma em um campo com outras cinco fases coexistindo. A solidificação termina com a reação que envolve o consumo de ferrita e a formação de M_3B_2 do líquido remanescente. O SD-3,0%B solidificado apresenta uma microestrutura que é composta apenas por M_2B , austenita e M_3B_2 [3].

A Figura 3.15 (b) ilustra o gráfico de estabilidade de fases com a fração molar de cada fase em função da temperatura. A fração de fase abaixo da temperatura *solidus* é 59,5% de austenita, 39,0% de M_2B e 1,5% de M_3B_2 . Observando-se os dois gráficos da Figura 3.15, o cálculo de equilíbrio determinou que a fração de M_3B_2 aumentaria em uma reação no estado sólido enquanto a fração de M_2B diminuiria. Além disso, os resultados demonstram que a fase de nitreto de boro hexagonal (h-BN) é estável em baixas temperaturas e pode se formar em uma reação no estado sólido. Porém, estes dois fenômenos são difíceis de ocorrer, pois o boro possui uma baixíssima solubilidade em fases com ferro [3].

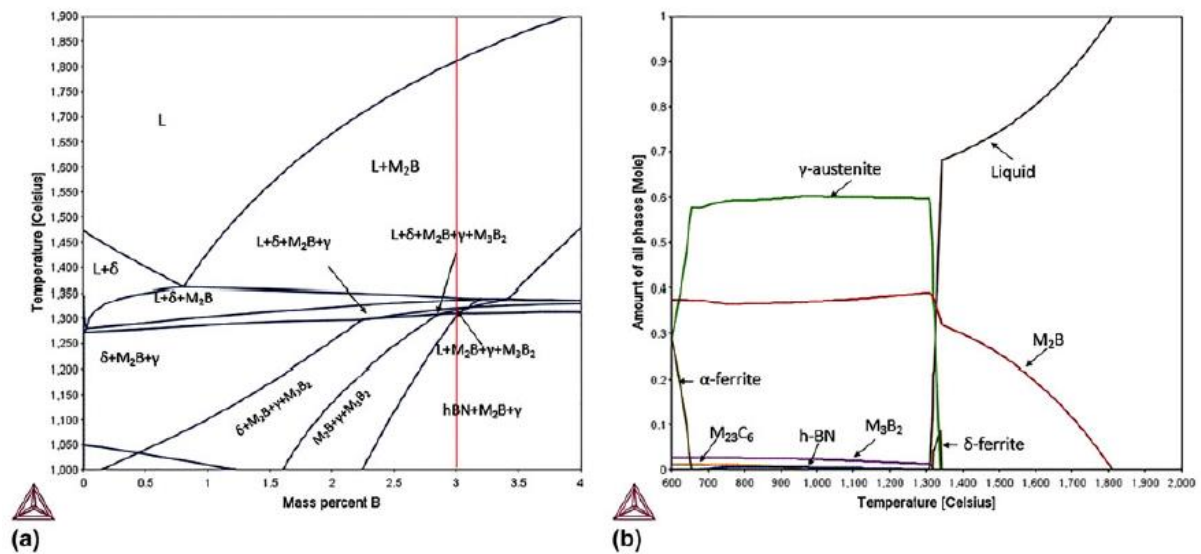


Figura 3.15 - Cálculos termodinâmicos em (a) diagrama de fases isopleta do SD-3,0%B em função do teor de boro; (b) gráfico de estabilidade em relação a temperatura do SD-3,0%B [3].

A Figura 3.16 apresenta imagens MEV em BSE. Na Figura 3.16 (a), é possível identificar boretos largos na forma de placas correspondentes ao boreto M₂B primário. Na Figura 3.16 (b) fase formada pela reação eutética é identificada como M₃B₂, localizada próxima a fase primária M₂B [3].

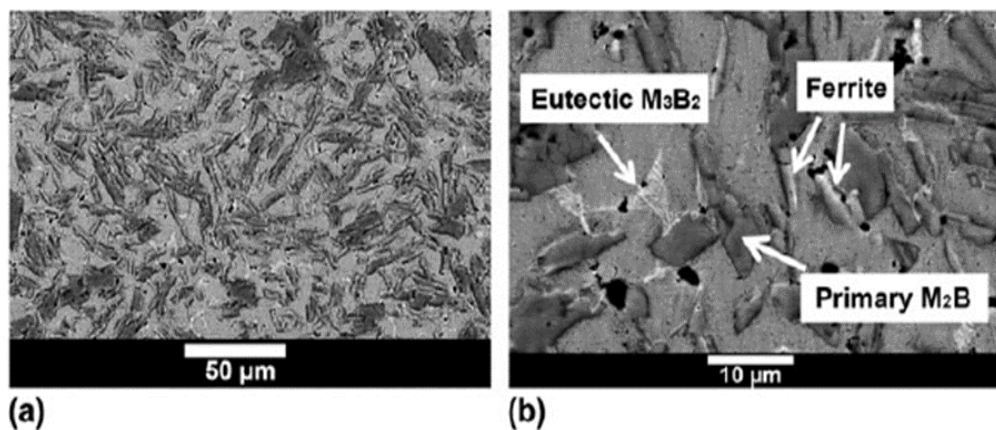


Figura 3.16 - Imagens de MEV obtidas em BSE do depósito SD-3,0%B em (a) constituintes microestruturais e (b) boretos em detalhes [3].

Os resultados obtidos por dureza Rockwell C e os de desgaste feito pelo ensaio de areia seca contra roda de borracha estão ilustrados na Figura 3.17. A combinação dos efeitos do processo de conformação por spray junto com a

adição de boro modificando a composição química da liga obtiveram resultados satisfatórios, aumentando a dureza de 23 para 47 HRC. A perda em volume no ensaio de desgaste da liga SD-3,0%B e a liga Stellite 1016 foi parecida, sendo a maior diferença encontrada quando se compara o aço inoxidável superduplex convencional, (SD Grade 6A As-Cast), onde a liga SD-3,0%B obteve uma perda em volume 3,6 vezes menor [3].

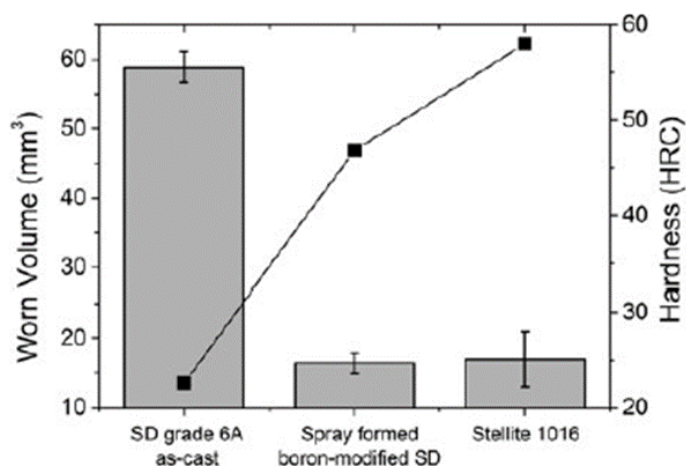


Figura 3.17 - Valores de Dureza Rockwell C em relação aos valores de desgaste em comparação de diferentes ligas [3].

Portando, neste estudo de Soyama *et al* [3], o aço inoxidável duplex modificado com 3%p. de boro apresentou a formação de uma microestrutura de grãos finos contendo ferrita, austenita e boretos de diferentes morfologias: M_2B primário e M_2-B/M_3B_2 eutéticos. Em decorrência da formação do boreto M_2B primário, a microestrutura final não foi equiaxial como as microestruturas encontradas em ligas conformadas por spray [11,25]. Foi observado uma concordância entre as simulações termodinâmicas em condições de equilíbrio com a microestrutura final obtida pela liga SD-3,0%B conformada por spray [3].

3.3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS MODIFICADOS COM BORO

Nascimento [5] estudou a resistência ao desgaste do aço inoxidável ferrítico modificado com três teores diferentes de boro, a saber, 1%p.B-17,7%p.Cr, 2%p.B-17,5%p.Cr e 4%p.B-17,1%p.Cr, os quais foram denominados F-1%B, F-2%B e F-4%B, respectivamente. Estas ligas foram produzidas pelo processo de conformação por spray. Os resultados microestruturais indicaram a formação dos boretos do tipo M_2B nas três composições. As Figura 3.18 (a) e (b) ilustram imagens de MEV em BSE da microestrutura formada para os depósitos F-1%B e F-2%B. Em (a) e (b), pode-se verificar que os boretos formados tem morfologia típica de final de solidificação, e por estas imagens BSE, nota-se que há um contraste químico entre o boreto e o metal como também na matriz do aço.

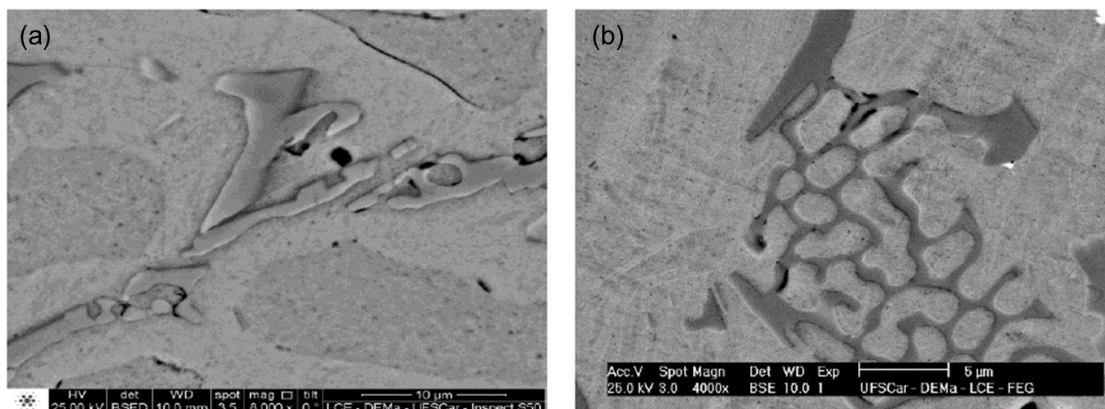


Figura 3.18 - Morfologia dos boretos destacados por MEV em BSE dos depósitos (a) F-1%B e (b) F-2%B [5].

Para o depósito obtido com o teor de 4,0%p. de boro (F-4%B), a matriz apresentou uma microestrutura diferente das apresentadas por F-1%B e F-2%B (ferrítica), identificando-se a presença de ripas, que remete a martensita, como ilustrado na Figura 3.19. Nota-se a presença de poros que se concentram ao redor dos boretos que apresentam morfologia facetada, típica de fase primária de solidificação, diferentemente da morfologia do boreto apresentada na Figura 3.18.

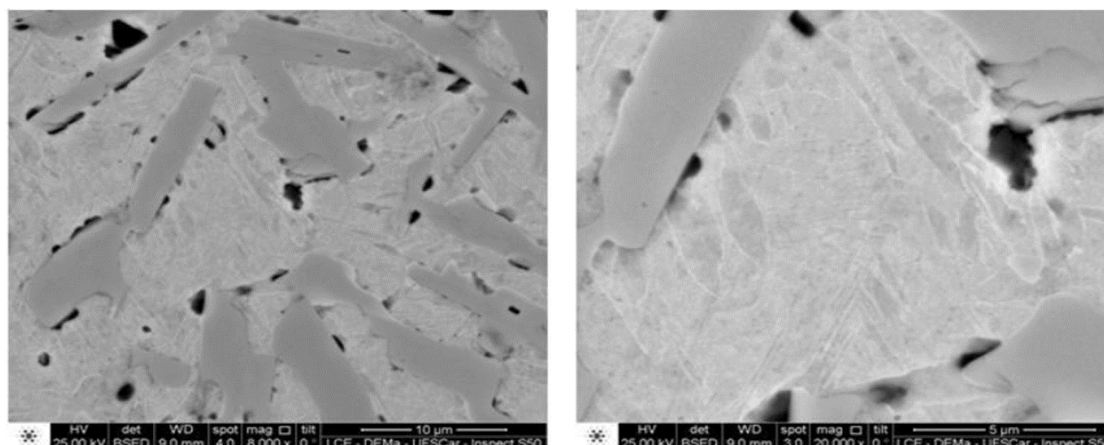


Figura 3.19 - Imagem MEV em BSE do depósito F-4%B [5].

Para avaliação da resistência ao desgaste das ligas F-1%B, F-2%B e F-4%B, foi desenvolvida uma máquina de ensaio de desgaste do tipo placa sobre cilindro (EPC). Constatou-se que maiores teores de boro proporcionaram melhores resultados em relação a resistência ao desgaste, logo a liga F-4%B apresentou o melhor comportamento, como ilustrado na Figura 3.20.

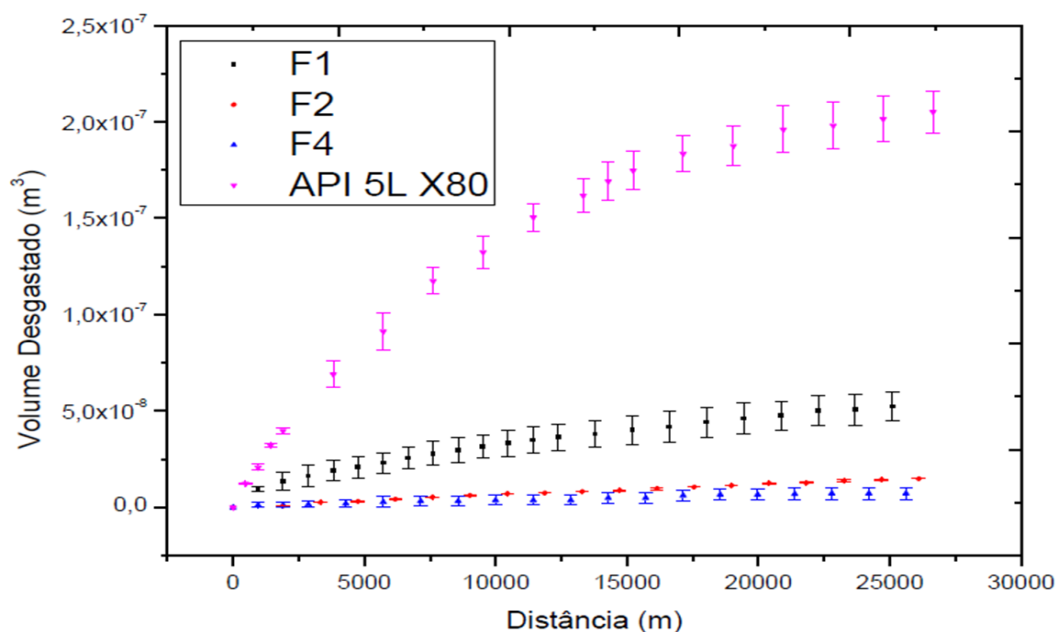


Figura 3.20 - Resultado do ensaio de desgaste representando a perda de volume em relação a distância das três ligas F-1%B, F-2%B, F-4%B em comparação ao aço API 5L X80 [5].

O grande foco do trabalho realizado por Nascimento [5], foi em relação a resistência ao desgaste, com discussões sobre o tribossistema, ensaios que reproduzisse as condições reais de trabalho e mecanismos de desgaste. Entretanto, a evolução microestrutural das ligas durante a solidificação não foi explorada em detalhes.

Posteriormente, Pama *et al.* [10], investigou a formação das fases no aço inoxidável ferrítico modificado com boro por cálculos termodinâmicos. A Figura 3.21 ilustra uma isopleta com a composição do aço inoxidável 430 em função do teor de boro (0,8%p. e 3,5%p.). A sequência de formação de fases pode ser descrita por:

F-0,8%B-17,6%Cr: Líquido \rightarrow L + δ \rightarrow L + δ + M_2B \rightarrow δ + M_2B .

F-3,5%B-18,5%Cr: Líquido \rightarrow L + M_2B \rightarrow L + δ + M_2B \rightarrow L + δ + M_2B + γ \rightarrow M_2B + γ .

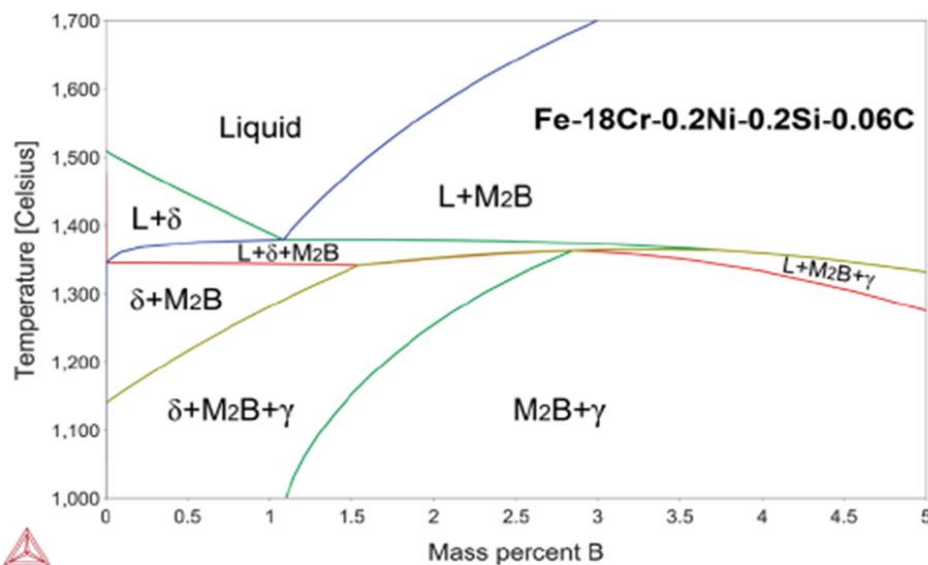


Figura 3.21 - Diagrama isopleta com composição nominal do aço AISI 430 em função do teor de boro [10].

A Figura 3.22 mostra as microestruturas formadas das ligas F-0,8%B em (a) e (b) e F-3,5%B em (c) e (d). As microestruturas são compostas por uma matriz ferrítica com boretos M_2B homogeneamente distribuídos. Um ponto importante a ser destacado é a diferença entre as morfologias dos boretos para as duas composições, onde para F-0,8%B, o boreto é formado de uma reação

eutética em uma rede interconectada de M_2B ao redor dos grãos de ferrita; para o F-3,5%B, a morfologia do boreto é facetada e alongada e de acordo com os cálculos termodinâmicos, os boretos devem nuclear do líquido sob resfriamento como fase primária, explicando assim, sua morfologia.

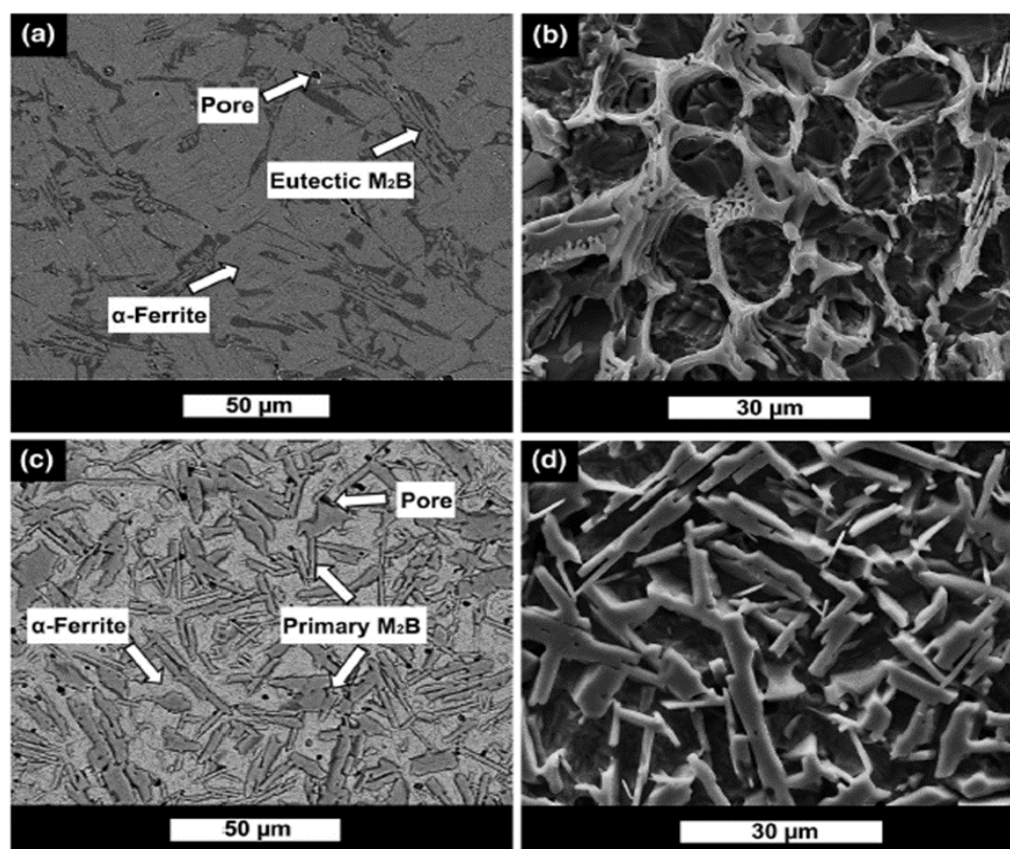


Figura 3.22 - Micrografias do aço inoxidável ferrítico modificado com boro das ligas F-0,8%B em (a) e (b); F-3,5%B em (c) e (d) [10].

Pelo trabalho descrito por Pama *et al.* [10], os cálculos termodinâmicos estão coerentes com os resultados experimentais obtidos, especialmente em relação a sequência de formação de fases. O estudo termodinâmico para prever a sequência de formação de fases é uma ferramenta promissora para o entendimento do processo de solidificação e formação microestrutural no processo de conformação por spray.

3.3.3 CONFORMAÇÃO POR SPRAY

O processamento de ligas a base de ferro pela conformação por spray tem sido bastante estudado, graças aos resultados promissores apresentados [6,8,11,25].

O processo de conformação por spray, ilustrado na Figura 3.23(a), é constituído por duas etapas: a atomização e a deposição, sendo que na atomização, ocorre a produção de um spray cônico constituído por gotas de diversos tamanhos através da aplicação de um jato de gás inerte (Ar ou N₂) em alta pressão, sob um fluxo de metal líquido que é vazado através de um distribuidor (*tundish*) [29,30].

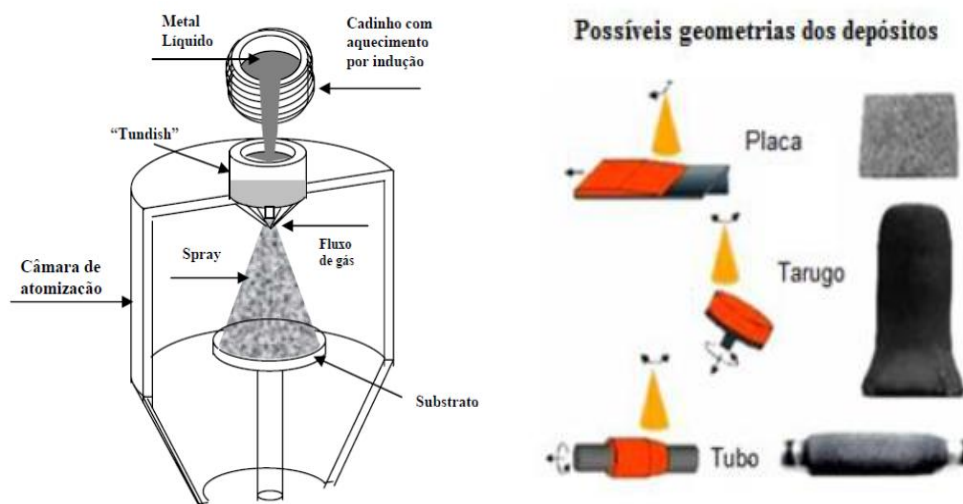


Figura 3.23 - (a) Ilustração do Processo de Conformação por Spray [8]. (b) Geometrias possíveis de serem produzidas por conformação por spray [6].

Durante a etapa de atomização, o metal líquido na forma de gotas é submetido a uma elevada taxa de resfriamento devido a aplicação do fluxo de gás em alta pressão (estima-se que a taxa de resfriamento se encontra na ordem de 10^2 a 10^6 K/s, dependendo do tamanho da gota) [31]. Devido a diferença no tamanho das gotas formadas, uma parcela chegará ao substrato no estado

sólido, outra no estado líquido e uma outra parcela atingirá o substrato no estado semissólido [32].

Durante a deposição no substrato, estas gotas são misturadas e, dependendo dos parâmetros do processo adotados previamente, pode ocorrer a refusão parcial das gotas sólidas iniciando-se o processo de formação da estrutural do depósito. A taxa de resfriamento durante esta etapa é mais baixa do que na etapa de atomização, sendo na ordem de 0,1 a 10 K/s [31,33].

Os substratos utilizados podem apresentar diversas geometrias, como discos, cilindros e chapas, proporcionando a obtenção de depósitos de diferentes formas como ilustrado na Figura 3.23(b).

Em decorrência das características da conformação por spray, processo que permite que a solidificação do metal ocorra em regiões muito pequenas (tamanho das gotas), as microestruturas obtidas apresentam excelentes características metalúrgicas, sendo elas: baixíssima segregação, microestrutura refina com grão equiaxiais de diâmetro entre 10-100 μm , fases eutéticas e intermetálicas e refinamento de precipitados. Com estas características, pode-se reduzir etapas posteriores de tratamentos térmicos, suprimindo a necessidade de mais etapas de processamento. Porém, a presença de porosidade na ordem entre 1-10% e baixos rendimentos (relação de eficiência na conversão do metal fundido e atomizado para o depósito) entre 60-80% são desvantagens deste processo [29].

A microestrutura favorável produzida pela conformação por spray é descrita na literatura, porém, o mecanismo de solidificação na zona de deposição e o processo de obtenção desta microestrutura ainda é uma discussão em aberto. De que maneira a microestrutura das gotículas (geralmente colunares/dendríticas) que impactam a zona de deposição completamente solidificada se transformam na microestrutura equiaxial dos depósitos conformados por spray, é um tema discutido e apresentado por diferentes autores. Diversos modelos de solidificação que explicam a geração de grãos equiaxiais em ligas depositadas por spray foram relatados em literatura [31,34–36].

O primeiro, denominado modelo de fragmentação do braço dendrítico, argumenta que os braços dendríticos presentes nas gotículas parcialmente solidificadas são extensivamente fragmentados devido: (i) às forças mecânicas produzidas pelo impacto das gotículas na zona de deposição; (ii) as tensões de cisalhamento induzidas pela convecção de fluido turbulento na zona de deposição. Tais fragmentos de dendritos tornam-se potenciais núcleos de solidificação, que crescem e geram a microestrutura dos grãos equiaxiais [34,36].

Henein [35] argumentou que a solidificação deve ocorrer em regiões discretas e que não pode haver nenhuma fusão líquida entre gotículas adjacentes na zona de deposição. O argumento é que a mesma fração eutética (menor do que a fração de equilíbrio) foi observada tanto nas gotas atomizadas por impulso quanto no depósito formado pela pulverização por impulso da liga Al-0,61% em peso de Fe. A menor fração eutética sugere que o superresfriamento eutético está ocorrendo. O autor sugere que, quando as gotículas são atomizadas, elas são cobertas por um revestimento de óxido de espessura nanométrica que não é quebrado quando as gotículas impactam a zona de deposição, preservando o que o autor chama de “região das gotículas”. Segundo o autor, a solidificação na zona de deposição das “regiões de gotículas” continua independentemente do soluto nas “regiões de gotículas” adjacentes. Quando o depósito esfria mais, cada “região de gotículas” deve nuclear sua própria segunda fase, atingindo a mesma fração de eutética que as gotículas atomizadas. No entanto, a formação da camada de óxido não foi validada. Além disso, este modelo não explica a formação dos grãos equiaxiais característicos de ligas formadas por conformação por spray.

Grant [31] propôs que a zona de deposição deve ter uma temperatura de equilíbrio acima da temperatura *solidus*, que é constante durante o processo de deposição. Consequentemente, parte da fração sólida das gotas é refundida na zona de deposição para atingir a fração líquida de equilíbrio. Segundo o autor, a fração líquida significativa e o gradiente de temperatura presentes na zona de deposição facilitam a esferoidização dos fragmentos sólidos remanescentes, na tentativa de minimizar a área interfacial sólido/líquido. Embora esse modelo seja bem suportado por aspectos teóricos, a validação experimental estava ausente.

Por exemplo, nenhuma medida da temperatura de equilíbrio foi apresentada e apenas microestruturas com consideráveis grãos grosseiros após a solidificação foram mostradas. A validação experimental dos argumentos propostos por Grant [31] foi apresentada em um trabalho posterior de Zepon et al. [25] através das análises da microestruturas obtida em pós atomizados e depósitos conformado por spray do aço supermartensítico modificado com 1 %p. de boro.

3.4 NITRETO DE BORO

O nitreto de boro (BN) é um composto químico binário formado por átomos de boro e nitrogênio, apresentando a fórmula molecular BN. O principal interesse atribuído aos compostos de nitreto de boro está relacionado com o fato deles terem propriedades semelhantes aos compostos formados por carbono. Dois fatores contribuem para esta similaridade: primeiro, a ligação B-N é isoelétrica igual a ligação C-C; segundo, o átomo de carbono possui tamanho e eletronegatividade intermediários aos valores de boro e nitrogênio [37].

O nitreto de boro pode apresentar quatro estruturas cristalinas distintas, sendo elas: a hexagonal (h-BN), a romboédrico (r-BN), a wurtzita (w-BN) e a cúbico (c-BN) [37–39]. Cada uma possui características e propriedades diferentes, sendo que as primeiras duas fases (hexagonal e romboédrica) resultam de ligações do tipo sp^2 e as outras duas fases (wurtzita e cúbica) de ligações sp^3 . A Tabela 3.3 ilustra as propriedades da estrutura do nitreto de boro hexagonal e do nitreto de boro cúbico.

Tabela 3.3 - Propriedades do nitreto de boro hexagonal e nitreto de boro cúbico.
Adaptado de [40].

Propriedades	Nitreto de Boro Hexagonal	Nitreto de Boro Cúbico
Estrutura Cristalina	Hexagonal	Cúbica, Blenda de Zinco
Distância Íon B-N	1,446 Å	1,57 Å
Densidade	2,34 g/cm ³	3,45 g/cm ³
Dureza	1,5-1,3 GPa (Vickers)	56-76 GPa (Knoop)
Coloração	Branco, Cinza	Incolor

A Figura 3.24 ilustra as quatro estruturas das diferentes fases do nitreto de boro. Devido à sua versatilidade é interessante compreender as características cada fase separadamente:

Nitreto de boro hexagonal (h-BN): A estrutura hexagonal tem propriedades físicas e químicas únicas, sendo elas alto ponto de fusão, alta condutividade térmica, baixa densidade e resistência à oxidação. O h-BN apresenta um pó fino, branco e macio ordenado em camadas altamente deslizantes, similar à estrutura do grafite [37], como ilustrado na Figura 3.24(a). A morfologia característica do pó do nitreto de boro hexagonal está ilustrada na Figura 3.25.

Nitreto de boro romboédrico (r-BN): O h-BN e o r-BN diferenciam-se em termos de estrutura apenas com relação ao empilhamento atômico. O h-BN possui um empilhamento atômico do tipo AAA..., ou seja, hexágonos de BN empilham-se diretamente um sobre o outro. Já o r-BN possui um empilhamento do tipo ABCABC..., ou seja, com um arranjo escalonado. A estrutura do r-BN pode ser vista na Figura 3.24(b). O r-BN apresenta-se como uma estrutura interessante do nitreto de boro, pois dependendo das condições de temperatura e pressão de processamento pode se transformar nas outras três fases. Sua estrutura é similar ao h-BN, consiste em camadas de hexágonos com ligações sp². O r-BN é a estrutura menos estudada das quatro possíveis [37].

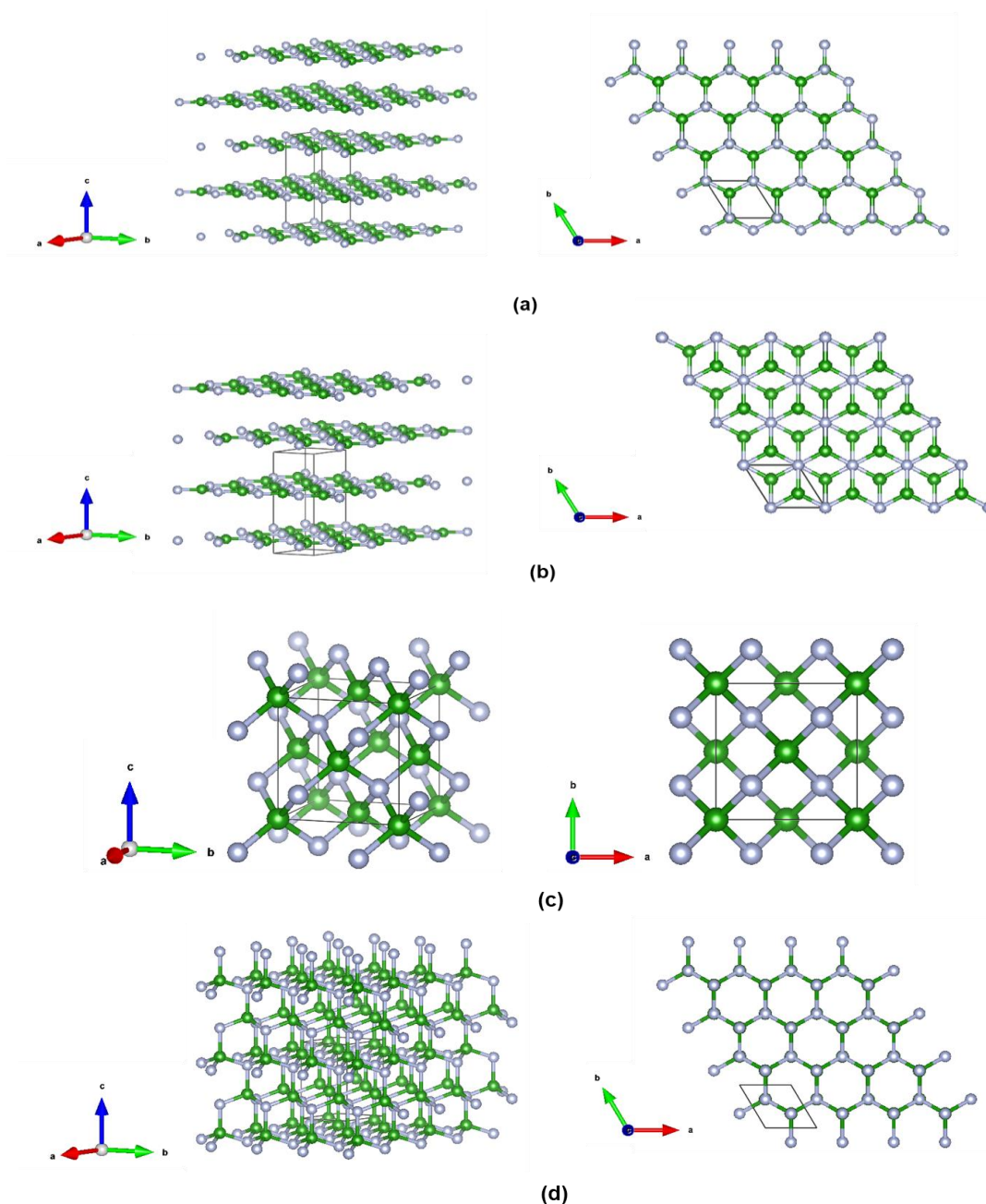


Figura 3.24 - Ilustração das diferentes estruturas cristalinas possíveis para o BN. (a) Hexagonal (h-BN); (b) romboédrico (r-BN); (c) Cúbico (c-BN); wurtzita (w-NB). (átomos verdes = boro e átomos cinzas = nitrogênio) (Fonte: Própria Autora).

Nitreto de Boro Cúbico (c-BN) – A estrutura cúbica apresenta propriedades interessantes relacionados à sua dureza, alto ponto de fusão e inércia química. O c-BN pode substituir o diamante em processos de usinagem

de metais ferrosos de elevada dureza. [37]. Sua estrutura cristalina está apresentada na Figura 3.24(c).

Nitreto de boro wurtzita (w-BN): Apresenta a estrutura hexagonal da wurtzita (um dos polimorfos do ZnS), como apresentado na Figura 3.24(d). Forma-se em baixas temperaturas e acima de 12 GPa de pressão. É caracterizada como uma cerâmica dura com propriedades semelhantes ao c-BN e também aplicado em ferramentas de corte [37].

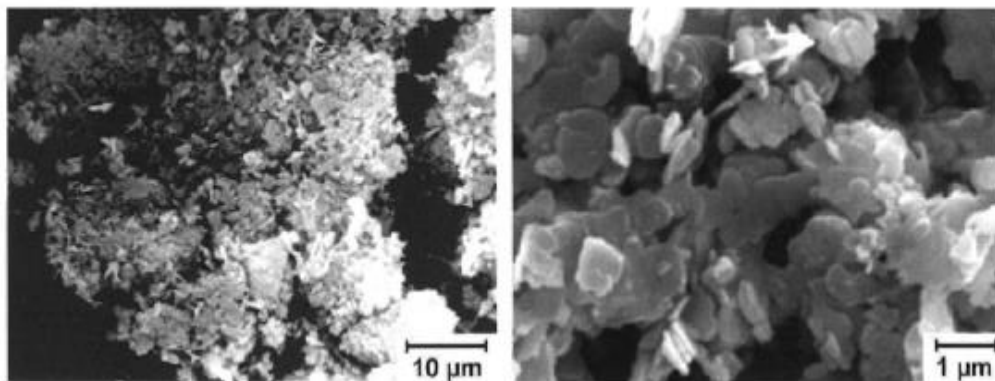


Figura 3.25 - Imagens do pó de nitreto de boro hexagonal [40].

O nitreto de boro hexagonal é um lubrificante sólido resistente à altas temperaturas, bom condutor térmico e um bom isolante elétrico. O h-BN é quimicamente inerte e seu molhamento é quase nulo em muitos metais no estado líquido (Al, Cu, Zn, Fe, Aços e Ge) e não metálicos (Si, B e Vidro) [40].

O ângulo de molhamento do nitreto de boro hexagonal em alguns metais é ilustrado na Tabela 3.4. Um importante fator para a determinação da propriedade de molhamento do nitreto de boro é a presença da ligação estável sp^2 presente neste material. A baixa reatividade química na interface metal-cerâmica promove um aumento nos valores de ângulo de contato desses metais com o nitreto de boro [41]. O elevado ângulo de molhamento do h-BN com o ferro líquido (112°) indica a pouca tendência do nitreto de boro se misturar com o ferro líquido, o que pode dificultar sua permanência dentro de um banho líquido contendo ferro.

Tabela 3.4 - Molhamento de metais líquidos para o nitreto de boro hexagonal.
Adaptado de [41].

Metal	Molhamento Nitreto de Boro Hexagonal (θ)	Temperatura
Fe Puro	112°	-
Ni Puro	118°	-
Fe-14Cr-16Ni	126°	1500°C
Fe-15Cr-28Ni	125°	1500°C

O pó de h-BN apresenta as mesmas características encontradas em lubrificantes sólidos, à exemplo o grafite e MoS₂. Estas características são: estabilidade termodinâmica, baixa resistência ao cisalhamento, baixa abrasividade e aderência do filme lubrificante. Em determinadas aplicações, o pó de nitreto de boro hexagonal excede o nível de performance dos lubrificantes sólidos convencionais, principalmente quanto à aderência e estabilidade térmica. O nitreto de boro hexagonal sofre oxidação inicial na temperatura de aproximadamente 850 °C até 1000 °C. [38].

A Figura 3.26 mostra as mudanças nos valores de coeficiente de atrito em relação ao aumento de temperatura para o ar, grafite, dissulfeto de molibdênio e h-BN. Como observado na Figura 3.26, os lubrificantes sólidos, como o grafite e o dissulfeto de molibdênio, apresentam maior coeficiente de atrito entre as temperaturas de 400°C e 500°C, do que o h-BN que apresenta valores abaixo de 0,4.

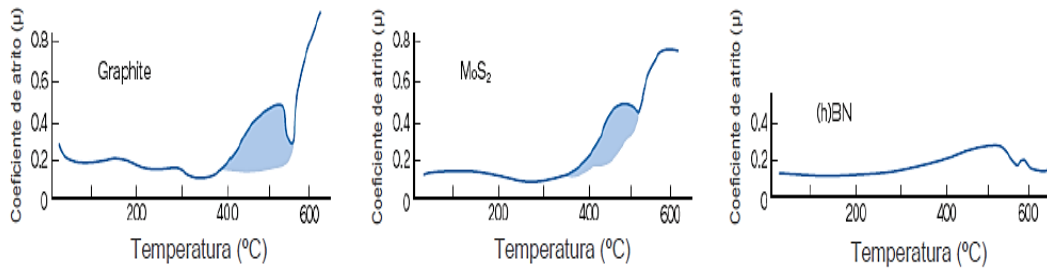


Figura 3.26 - Comparativo das características dos lubrificantes sólido [42].

O nitreto de boro hexagonal traz vários benefícios aos sistemas lubrificantes, sendo eles [38]: (i) Baixo coeficiente de atrito; (ii) Alta estabilidade térmica e química em comparação aos demais lubrificantes; (iii) Alta condutividade térmica proporcionando dissipação de calor e redução do superaquecimento localizado; e (iv) Baixa expansão térmica que diminui a geração de forças internas em aplicações em altas temperaturas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SELEÇÃO DE COMPOSIÇÃO ATRAVÉS DO SOFTWARE THERMOCALC

Neste trabalho, a seleção da liga estudada foi baseada em resultados obtidos por cálculos termodinâmicas pelo método CALPHAD através do programa Thermo-Calc com a utilização do banco de dados TCFE7. O estudo foi realizado com dados prévios de composição química de quatro tipos de aços inoxidáveis: Austenítico (AISI 316), duplex (AISI 2205), supermartensítico (13%Cr-5Ni-2Mo) e ferrítico (AISI 444), ilustrados na Tabela 4.1. Para todos os casos, foram realizados cálculos variando o teor de boro entre 0% e 5%p. e o teor de nitrogênio entre 0% e 2%p. Através da análise dos resultados selecionou-se a liga que apresentava a maior tendência de formação da fase h-BN como fase primária durante a solidificação.

Tabela 4.1 - Composição química dos aços inoxidáveis estudados.

Aço Inoxidável Austenítico AISI 316								
Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	B	N
Composição (%)	0,06	2	1	18	2	14	0-5%	0-2%
Aço Inoxidável Duplex AISI 2205								
Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	B	N
Composição (%)	0,06	2	1	23	3,5	6,5	0-5%	0-2%
Aço Inoxidável Supermartensítico								
Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	B	N
Composição (%)	0,06	2	1	13	2	5	0-5%	0-2%
Aço Inoxidável Ferrítico AISI 444								
Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	B	N
Composição (%)	0,06	1	1	20	2,5	-	0-5%	0-2%

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL

Com a finalidade de se obter maiores informações sobre a fase de interesse, h-BN, um pó comercial de h-BN foi caracterizado estruturalmente. A caracterização microestrutural do pó de nitreto de boro hexagonal foi realizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia RAMAN.

Para a análise no MEV, a amostra foi preparada por diluição em álcool isopropílico por 20 minutos e posteriormente a metalização em ouro. O microscópio utilizado foi o FEG da marca Philips XL30 equipado com microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com detector da marca Bruker modelo Nano XFlash 6|60. As análises de DRX foram realizadas empregando um difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance ECO com radiação Cu-K α . Ambos equipamentos disponíveis no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

Para a técnica de espectroscopia RAMAN, o pó de nitreto de boro foi analisado como recebido, sem preparação prévia. As medidas foram realizadas em um espectrômetro RAMAN B&W Tek modelo BWS 415-785H. Os dados foram coletados em um computador gerenciado pelo software B&WSpec 3.27 mm. O equipamento está disponível no Departamento da Química (DAQ) da UFSCar.

4.3 PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO COM NITROGÊNIO E BORO POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY

A liga, denominada de Fe-20Cr-1B-XN, foi produzida utilizando-se como matéria-prima uma barra de aço AISI 430, Fe comercialmente puro na forma de pó compacto fornecido pela Höganäs, uma liga Fe-Mo, uma liga Fe-Cr-Nitrogenada e uma liga Fe-B. A Tabela 4.2 apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas e a Tabela 4.3 apresenta a quantidade usada de cada

matéria-prima no experimento de conformação por spray. A Tabela 4.4 apresenta a composição nominal da liga a ser produzida.

Tabela 4.2 - Composição química das matérias-primas utilizadas na conformação por spray.

Aço AISI 430							
Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Fe
Composição (%)	0,06	1	1	17	0,6	0,35	Balanço
Liga Fe-Mo							
Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	Cu	Fe
Composição (%)	0,03	-	2,23	-	62,68	0,34	Balanço
Liga Fe-B							
Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	B	Fe
Composição (%)	0,326	-	0,57	-	-	16,54	Balanço
Liga Fe-Cr-Nitrogenado							
Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	N	Fe
Composição (%)	0,1	-	1,5	60	-	6	Balanço
Fe Comercialmente Puro							
Elemento	Fe						
Composição (%)	100						

Tabela 4.3 - Quantidade de matéria-prima obtida por cálculo de carga para a conformação por spray.

Material	Quantidade (g)
AISI 430	766,96
Fe Técnico	1.179,9
Fe-Mo	117,99
FeCrNitrogenado	737,46
Fe-B	197,64
	Total: 2.999,95

Tabela 4.4 - Valores de composição química pelo cálculo de carga do depósito obtido por conformação por spray.

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	B	N
Composição (%)	0,057	0,256	0,589	21,55	2,619	0,09	1,072	1,475

A liga foi produzida por conformação por spray no equipamento em escala laboratorial no Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar apresentado na Figura 4.1. Neste processo, a carga metálica é fundida no forno de indução e vazado em um distribuidor (*tundish*) de carbetto de silício revestido com tinta refratária de zirconita e pré-aquecido por um forno de resistência até a temperatura de 900°C. Como substrato de deposição, foi utilizado um disco de aço carbono com diâmetro de 250 mm. Os parâmetros do processo foram ajustados com base na experiência prévia dos pesquisadores do grupo de pesquisa [6–8], sendo eles:

- Temperatura de vazamento: 1650°C;
- Distância até o substrato: 460 mm;
- Velocidade de rotação: 45 rpm;
- Pressão de atomização de gás Ar: 6 bar;
- Material do substrato rotativo: Aço carbono;
- Banho de nitrogênio sobre a superfície do fundido.

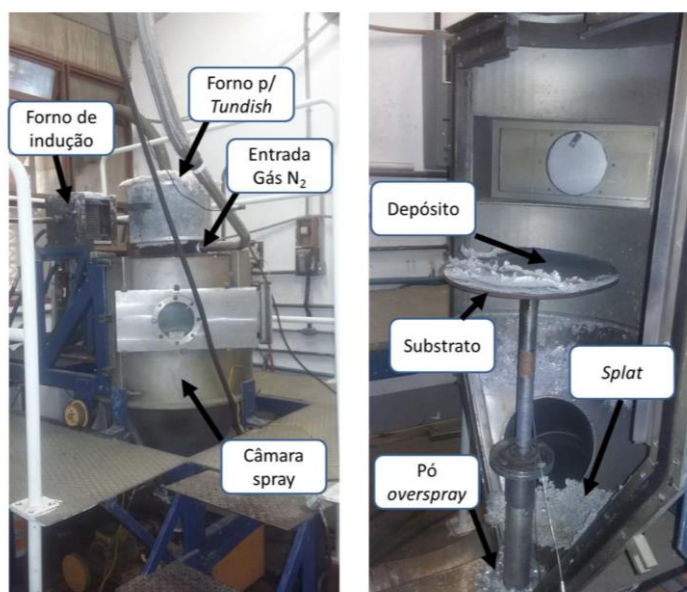


Figura 4.1 - Esquema do equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar. (a) Forno de indução, forno de resistência para tundish, entrada de gás e câmara do spray; (b) Detalhe interno da câmara com substrato, depósito, splat e pó overspray.

4.4 PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO COM NITROGÊNIO E BORO ATRAVÉS DE FUNDIÇÃO CONVENCIONAL COM ATMOSFERA PROTETORA DE NITROGÊNIO

Outra rota de processamento estudada neste projeto foi a produção da liga Fe-20Cr-2,5Mo-1B-XN por fundição convencional com atmosfera protetora de gás N₂ e vazamento em molde de grafite. A matéria-prima utilizada foi Fe comercialmente puro na forma de pó compacto fornecido pela Höganäs, uma liga Fe-Mo, uma liga Fe-Cr-Nitrogenada e uma liga Fe-B, cuja composição está ilustrada na Tabela 4.2. A Tabela 4.5 apresenta a quantidade utilizada de cada matéria-prima para este experimento. A composição nominal da liga é apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.5 - Valores obtidos por cálculo de carga para fundição convencional.

Material	Quantidade (g)
Fe Técnico	1.176,47
Fe-Mo	88,24
FeCrNitrogenado	588,24
Fe-B	147,05
	Total: 2.000,0

Tabela 4.6 - Valores de composição química pelo cálculo de carga da liga Fe-20Cr-2,5Mo-1B-XN obtida por fundição convencional.

Elemento	C	Si	Cr	Mo	B	N	Fe
Composição (%)	0,048	0,393	20,58	2,76	1,196	1,76	73,22

A liga foi produzida por fundição convencional, com atmosfera protetora de gás N_2 (com o auxílio de um tubo de quartzo de 40 cm de comprimento) sobre o material fundido, vazada na temperatura de $1586^\circ C$ em um molde de grafite com o forno de indução de escala laboratorial no Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar, ilustrados na Figura 4.2.

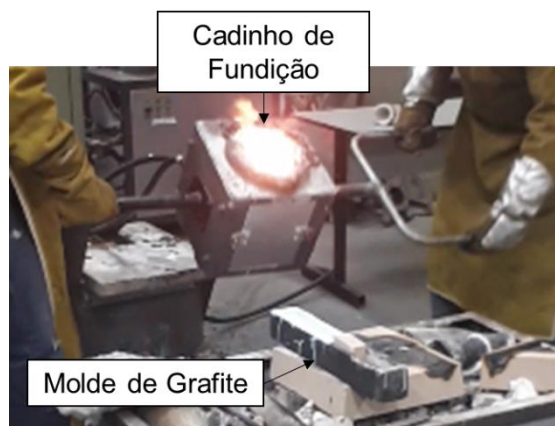


Figura 4.2 - Esquema do equipamento de fundição convencional do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar.

4.5 PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO COM NITROGÊNIO E BORO ATRAVÉS DE FUNDIÇÃO CONVENCIONAL, BORBULHAMENTO DE NITROGÊNIO E INOCULAÇÃO DE H-BN

Visando aumentar a tendência de formação da fase h-BN, optou-se por produzir uma liga com maior teor de cromo e por adicionar o pó de h-BN como inoculante da própria fase. A liga denominada Fe-30Cr-2,7Mo-1B-XN, cuja composição nominal está apresentada na Tabela 4.7, foi produzida por fundição convencional, borbulhamento de gás N₂ e adição de pó de nitreto de boro hexagonal como inoculante. A matéria-prima barra utilizada foi uma barra de aço AISI 430, Fe comercialmente puro na forma de pó compacto fornecido pela Höganäs, uma liga Fe-Mo, uma liga Fe-Cr-Nitrogenada e uma liga Fe-B, com suas respectivas composições apresentadas na Tabela 4.2. A quantidade de cada matéria-prima utilizada está apresentada na Tabela 4.8.

Tabela 4.7 - Valores de composição química pelo cálculo de carga da liga Fe-30Cr-2,7Mo-1B-XN obtida por fundição convencional.

Elemento	C	Si	Cr	Mo	B	N	Mn	Fe
Composição (%)	0,091	1,194	30,35	2,71	1,121	2,114	0,542	61,66

Tabela 4.8 - Valores de cálculo de carga para a liga Fe-30Cr-2,7Mo-1B-XN.

Material	Quantidade (g)
AISI 430	1.300,0
Fe-Mo	107
FeCrNitrogenado	895
Fe-B	163
Pó h-BN (Inoculante)	0,043
	Total: 2.465,0

A liga foi produzida por fundição convencional, borbulhamento de gás N₂ (com o auxílio de um tubo de quartzo de 40 cm de comprimento) dentro do material fundido por 10 minutos, com temperatura entre 1520°C-1590°C,

inoculante adicionado no fundo do cadinho e no fundo do molde, vazada na temperatura de 1600°C em um molde de grafite com os equipamentos em escala laboratorial do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar, ilustrados na Figura 4.2.

4.6 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS LIGAS OBTIDAS

A caracterização microestrutural das ligas obtidas nas três rotas de processamento foi realizada através das técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Para análise de MO e MEV, realizou-se a preparação metalográfica através do embutimento à quente com baquelite, lixamento utilizando-se as lixas #120, #240, #600 e #1200, e polimento com pasta de alumina de 1 µm de granulometria. O ataque realizado para revelar a microestrutura formada foi o de água régia, seguindo recomendações da Norma E407-07 [43].

O microscópio utilizado foi um MEV FEG da marca Philips XL30 equipado com microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com detector da marca Bruker modelo Nano XFlash 6[60].

Para a análise DRX, corpos de prova do depósito conformado por spray e das barras fundidas convencionalmente foram cortados e lixados até a granulometria #600. Também se realizou a análise de DRX do pó *overspray* coletado no experimento de conformação por spray, o qual possuía granulometria entre 32 µm – 53 µm. As análises de DRX foram realizadas empregando um difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance ECO com radiação Cu-K α . Ambos equipamentos disponíveis no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

Para a medição do teor de nitrogênio das ligas obtidas pelas primeira e segunda rotas de processamento foi utilizado uma técnica de fusão em gás inerte e quantificação por absorção infravermelho e determinação do teor de nitrogênio (N) em um forno de indução com detecção por termo condutividade da marca LECO modelo ONH-836, equipamento disponível no CCDM/DEMa-UFSCar.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SELEÇÃO DE COMPOSIÇÃO ATRAVÉS DO SOFTWARE THERMOCALC

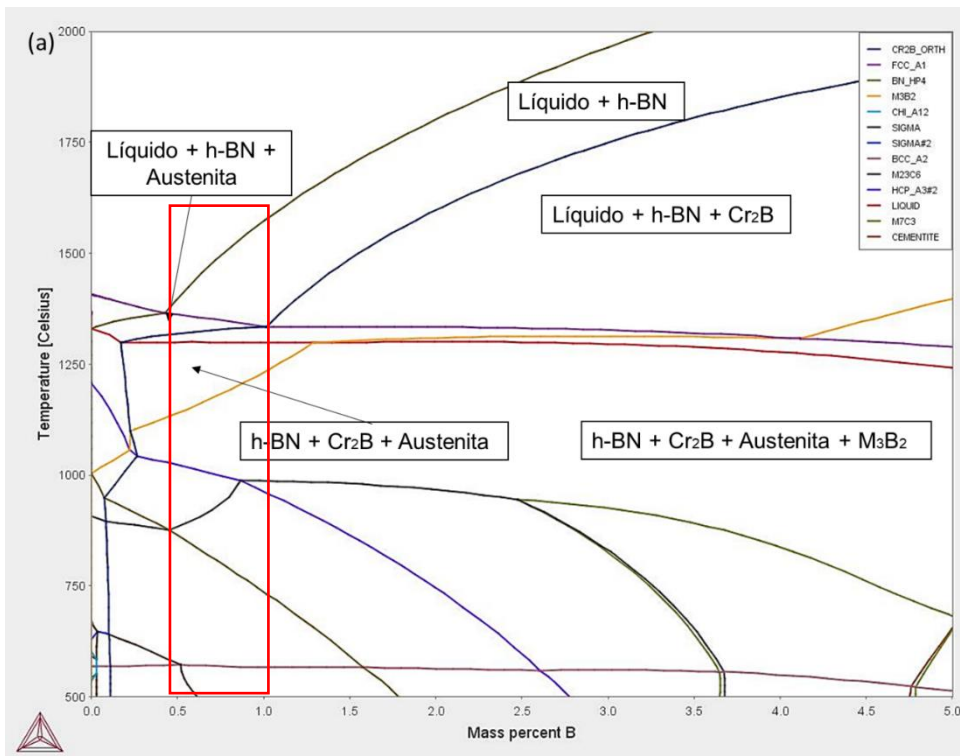
A fase inicial deste projeto consistia em avaliar quais das classes dos aços inoxidáveis, austenítico, ferrítico, martensítico ou duplex, tinha a maior tendência de formar a fase h-BN como fase primária durante a solidificação. Para isso, selecionou-se um aço de cada classe, a saber, AISI 316 (austenítico), AISI 444 (ferrítico), AISI 2205 (superduplex) e o Super 13Cr (supermartensítico). A partir da composição química destes aços (apresentada na Tabela 4.1), realizou-se cálculos termodinâmicos através do software Thermo-Calc para determinar as fases de equilíbrio em função da temperatura e dos teores de boro e nitrogênio adicionados nas ligas.

Para o aço inoxidável austenítico AISI 316, foram realizadas três simulações variando o teor de nitrogênio na liga. A Figura 5.1 ilustra três diagramas isopleta em função do teor de boro do aço AISI 316 modificando-se os teores de nitrogênio em 0,5%p., 1,0%p. e 2,0%p. (Figura 5.1 (a), (b) e (c), respectivamente).

Pode-se verificar que para o valor de nitrogênio em 0,5%p. (Figura 5.1 (a)), a faixa de formação primária do nitreto de boro hexagonal (h-BN) a partir do líquido está entre os valores de 0,4%p.-1,05%p. de boro, como indica o retângulo vermelho na Figura 5.1. Nesta faixa de composição, o caminho de solidificação previsto para esta liga seria a formação de h-BN como fase primária, seguida da formação da austenita e, por fim, o boreto do tipo Cr_2B se formaria em uma reação do tipo eutética $L \rightarrow \gamma + Cr_2B$. Acima de 1,05%p. de boro, embora a fase h-BN ainda seja a fase primária a fase Cr_2B passa a ficar em equilíbrio com o líquido antes da formação da austenita, consumindo parte do boro do sistema. A formação do boreto Cr_2B no líquido pode competir com a formação da fase h-BN devido a maior disponibilidade de Cr no líquido, o que pode suprimir a formação da fase h-BN.

Com 1,0%p. de nitrogênio (Figura 5.1 (b)), a fase h-BN passa a ser estável em altas temperaturas a partir de 0,2%p. B até 1,4%p. B, sendo que a fase Cr_2B passa a se formar a partir deste valor. Portanto, aumentando-se o teor de nitrogênio, aumenta-se o campo no qual apenas o h-BN está em equilíbrio com o líquido.

A formação primária da fase do h-BN para valores de nitrogênio em 2,0%p. (Figura 5.1 (c)), é observada para a variação de boro entre 0,1%p. B e 2,15%p., ou seja, aumenta-se ainda mais o campo de estabilidade da fase h-BN. Portanto, fica claro a necessidade de manter o teor de nitrogênio no líquido elevado para que a formação do h-BN seja favorecida. Vale ressaltar que, independentemente do teor de nitrogênio, em baixas temperaturas é prevista a formação de outras fases como M_3B_2 , M_{23}C_6 , M_7C_3 (onde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}$).



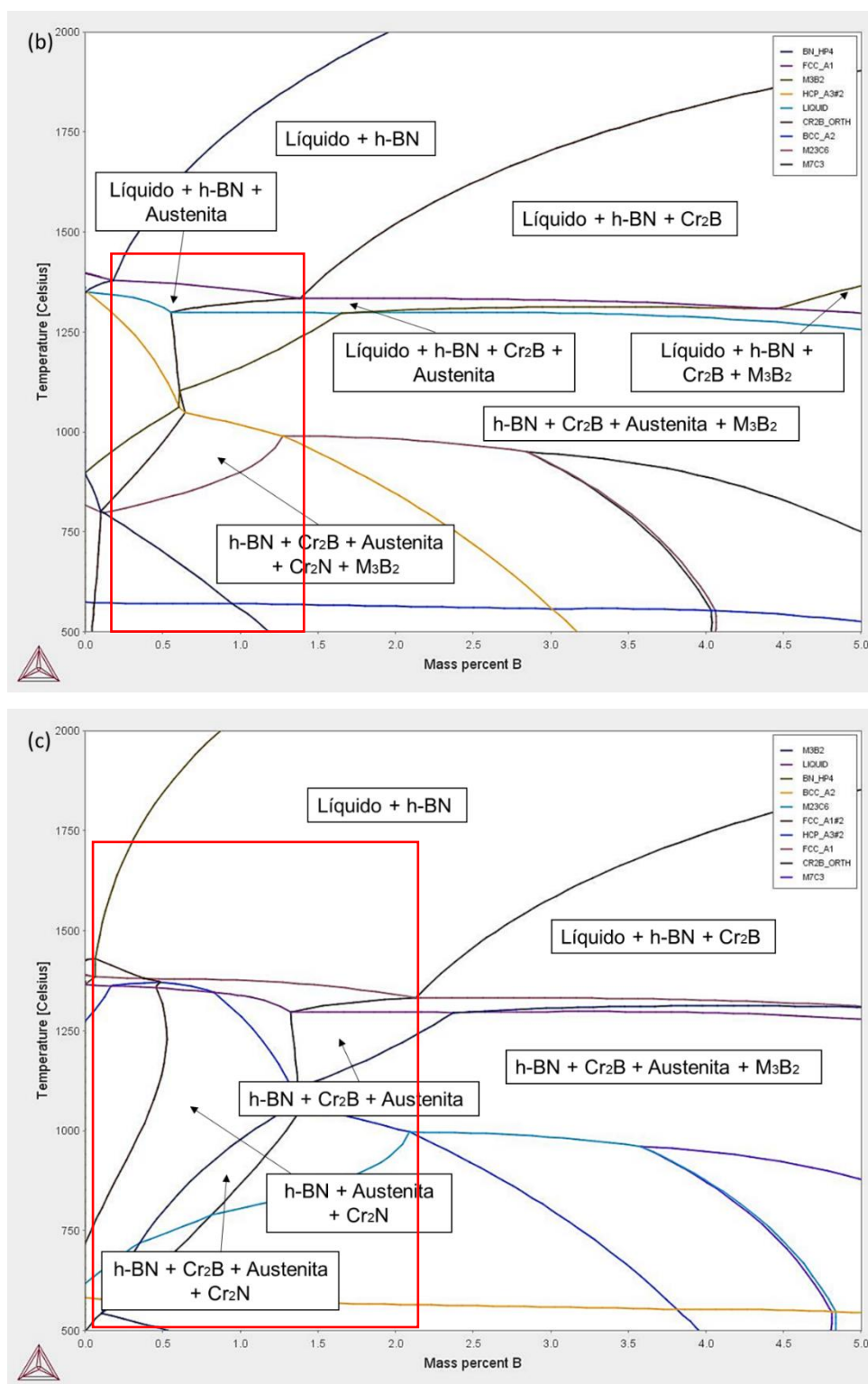
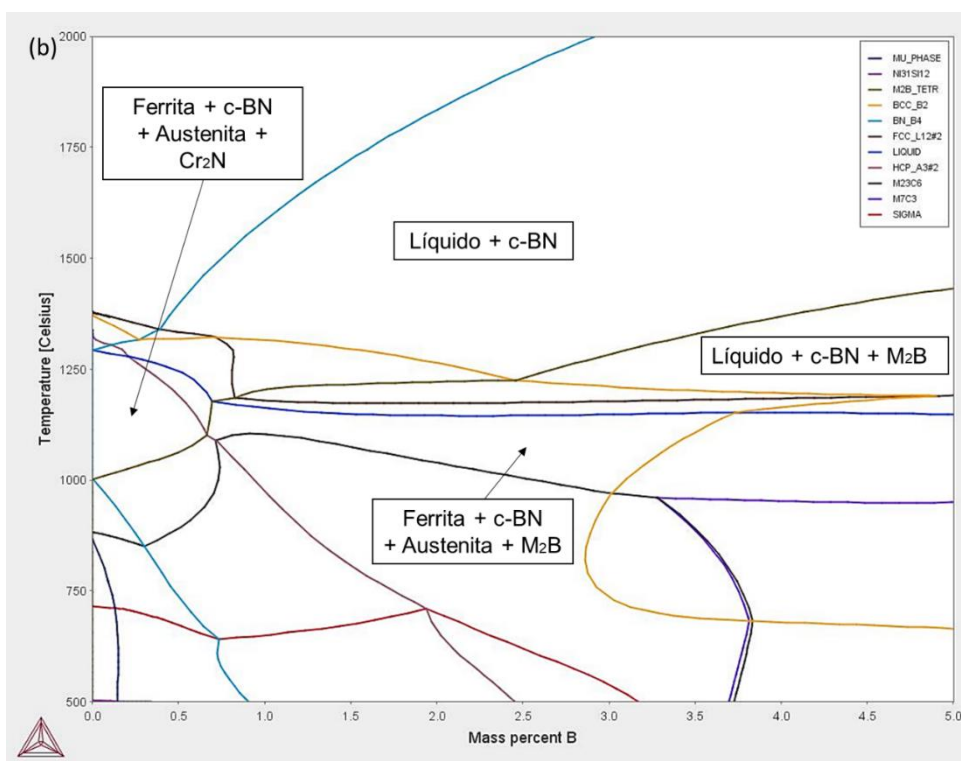
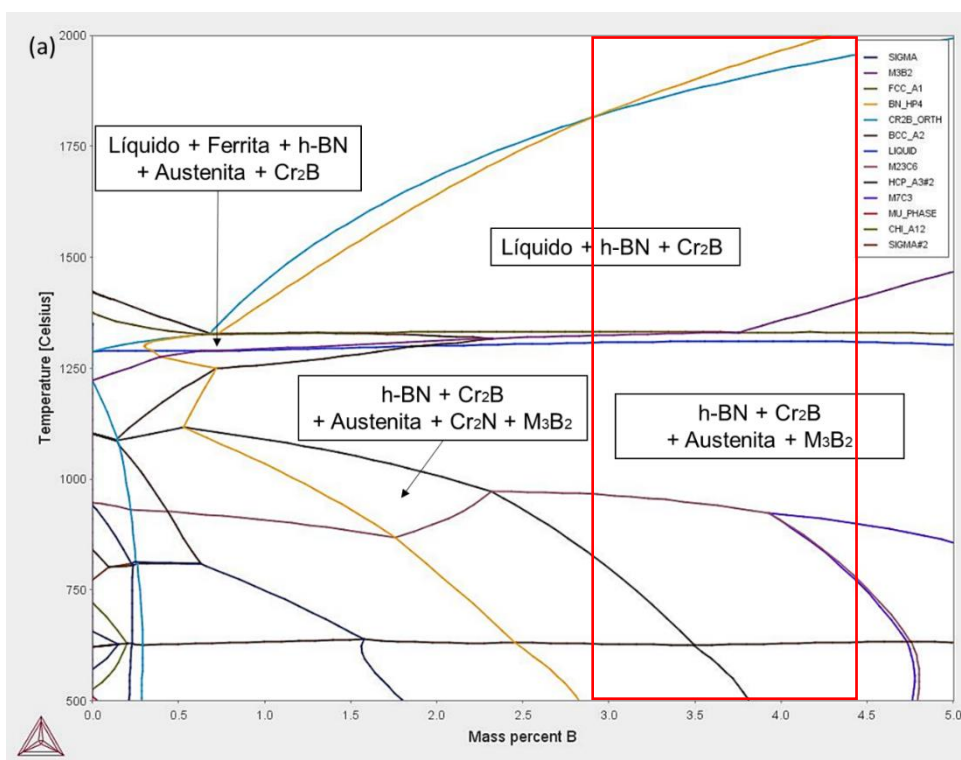


Figura 5.1 - Isopletas em função do teor de boro do aço inoxidável austenítico AISI 316 com (a) 0,5%p., (b) 1%p. e (c) 2%p. de nitrogênio.

Similarmente, para o aço inoxidável duplex AISI 2205, foram realizados três cálculos termodinâmicos, variando-se os teores de nitrogênio. A Figura 5.2 ilustra três diagramas isopletas em função do teor de boro do aço AISI 2205 com teores de 0,5%p., 1,0%p. e 2,0%p. de nitrogênio (Figura 5.2 (a), (b) e (c), respectivamente).

Para o teor de nitrogênio de 0,5%p. (Figura 5.2 (a)), verifica-se que entre 1,0%p.-2,9%p de boro, a fase primária é o boreto Cr_2B . A faixa de estabilidade da fase h-BN como fase primária em equilíbrio com o líquido ocorreria apenas para teores de boro acima de 2,9%p. Contudo, mesmo acima deste teor de boro, a faixa de estabilidade do h-BN em equilíbrio único com o líquido é muito pequeno.

Analisando os resultados com teores de nitrogênio em 1,0%p. e 2,0%p. (Figura 5.2 (b) e (c), respectivamente), pode-se notar uma similaridade na formação de fases, evidenciando a formação da fase de nitrato de boro cúbica, fase a qual não é desejada para este trabalho, por apresentar características bem distintas, salientando a dureza elevada, como foi explicado no item 3.4. Desta forma, a composição do AISI 2205 não é considerada a mais adequada para a formação da fase h-BN.



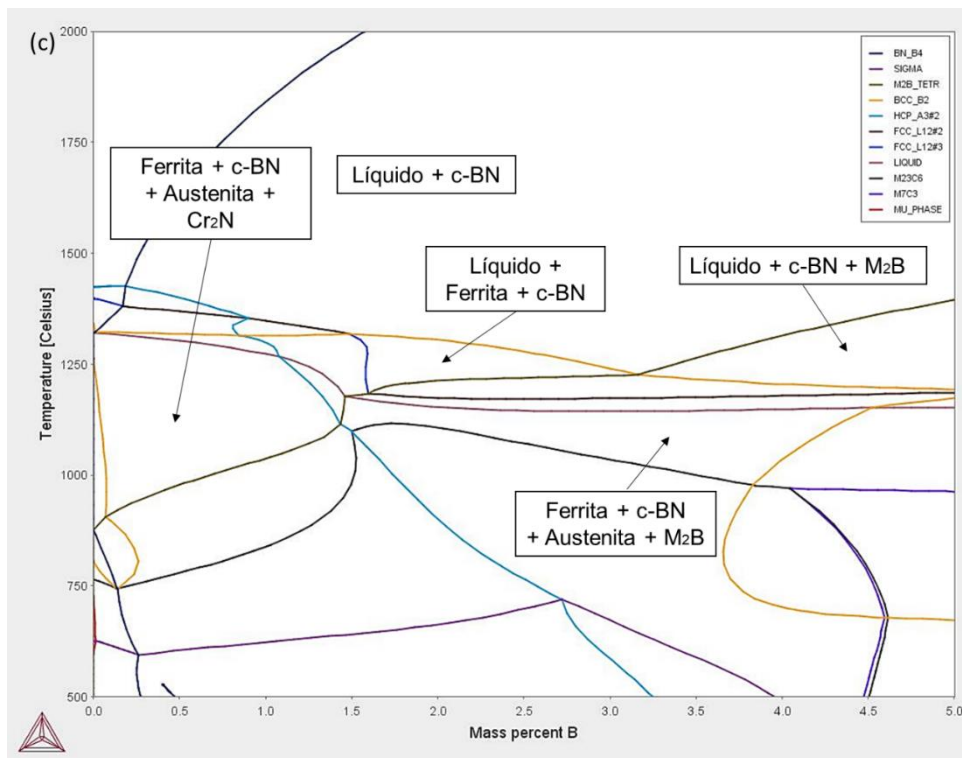
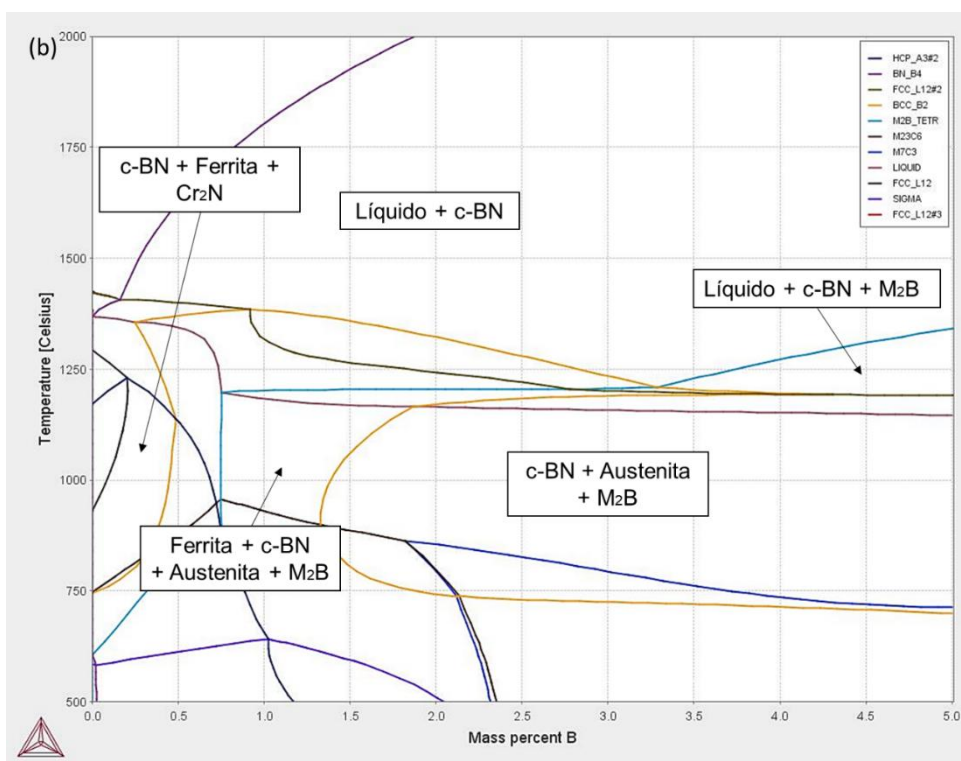
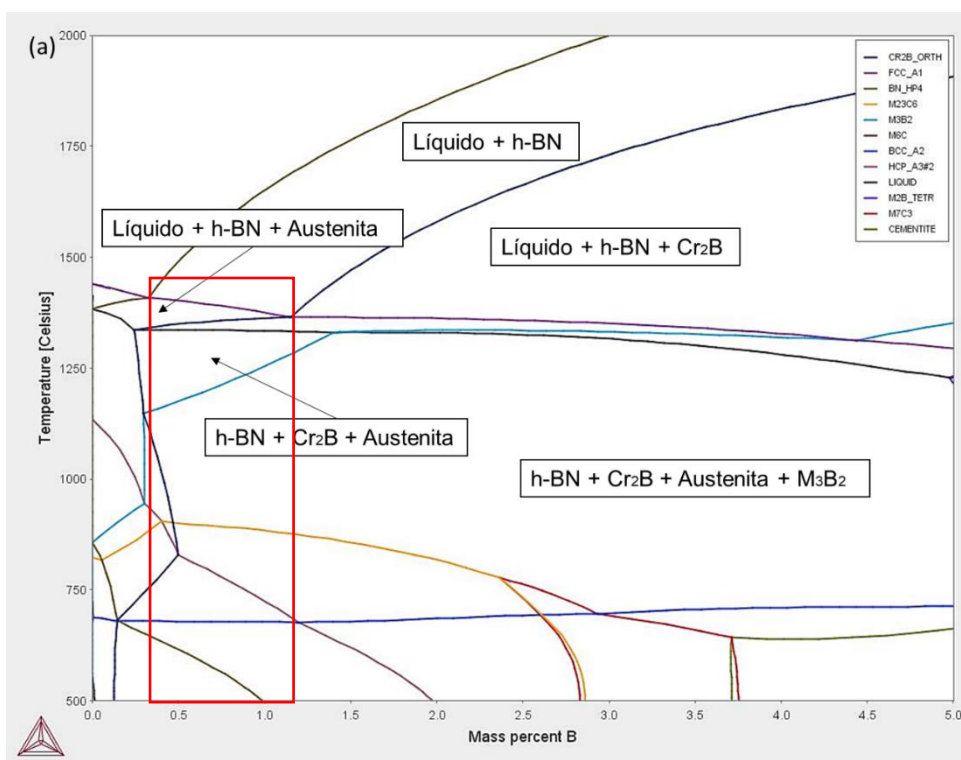


Figura 5.2 - Isopectas em função do teor de boro do aço AISI 2205 com (a) 0,5%p., (b) 1%p. e (c) 2%p. de nitrogênio.

A Figura 5.3 ilustra os diagramas isopletas em função do teor de boro, calculados para a composição do aço inoxidável supermartensítico com teores de nitrogênio em 0,5%p., 1,0%p. e 2,0%p. (Figura 5.3 (a), (b) e (c), respectivamente).

Observa-se que para o teor de nitrogênio em 0,5%p. (Figura 5.3 (a)), a faixa de formação primária do h-BN, a partir do líquido, é entre os valores de 0,35%p.–1,2%p. de boro, uma faixa ligeiramente maior do que para o aço inoxidável austenítico AISI 316 com o mesmo teor de nitrogênio. Acima de 1,2%p. de boro, ocorre a formação da fase Cr_2B em equilíbrio com o líquido antes da formação da austenita, o que não é desejado, de modo similar ao aço superduplex AISI 2205.

Para teores de nitrogênio de 1,0%p. e 2,0%p. (Figura 5.3 (b) e (c), respectivamente), observa-se a previsão da formação da fase de nitreto de boro cúbica.



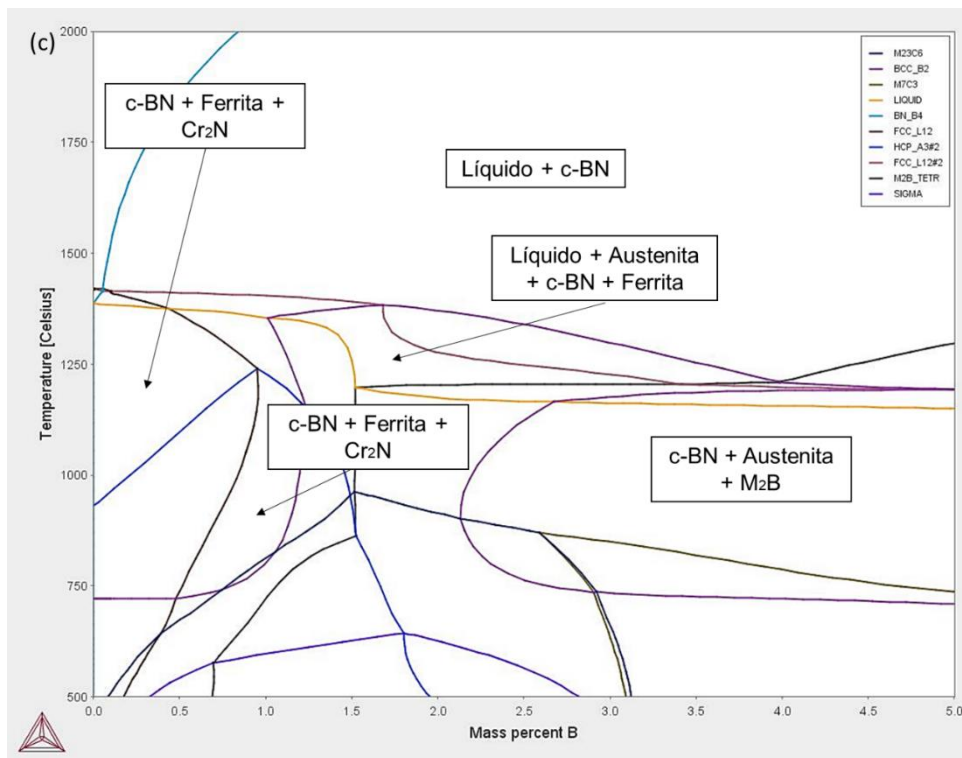


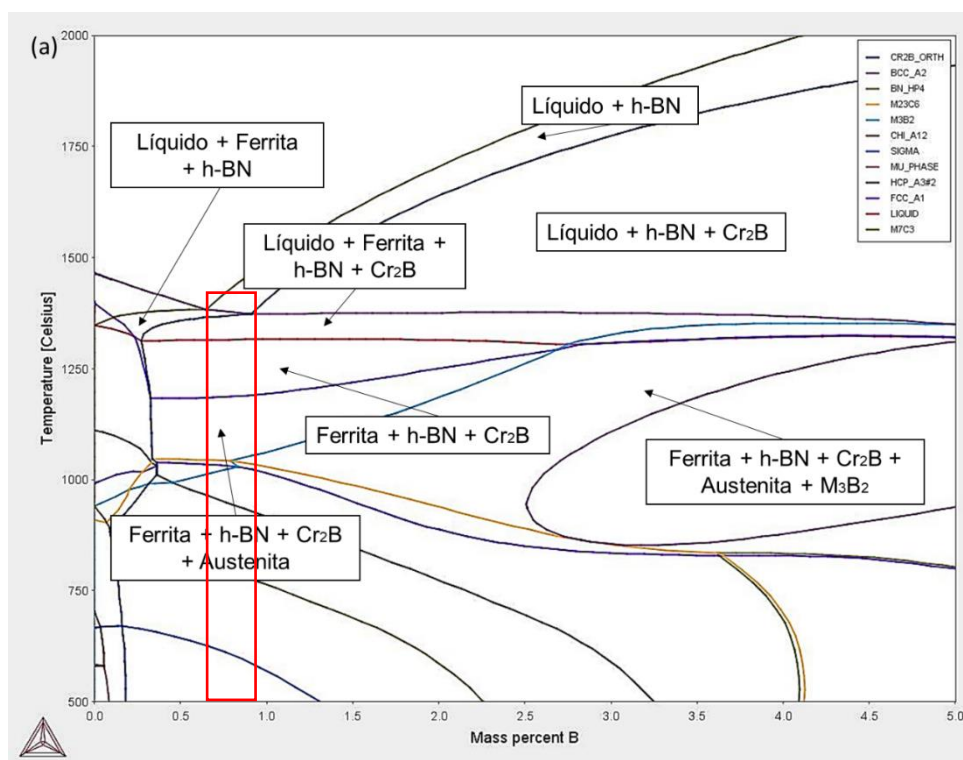
Figura 5.3 - Isopletas em função do teor de boro do aço inoxidável supermartensítico com (a) 0,5%p., (b) 1%p. e (c) 2%p. de nitrogênio.

A Figura 5.4 ilustra os diagramas isopletras em função do teor de boro do aço inoxidável ferrítico AISI 444 variando-se os teores de nitrogênio em 0,5%p., 1,0%p. e 2,0%p. (Figura 5.4 (a), (b) e (c), respectivamente).

Para o teor de nitrogênio em 0,5%p. (Figura 5.4 (a)), a faixa de formação primária do nitreto de boro hexagonal (h-BN), a partir do líquido, é entre os valores de 0,65%p.-0,9%p de boro, uma faixa bem estreita. A sequência de solidificação prevista nesta faixa de teor de nitrogênio é descrita como sendo a formação da fase primária h-BN, seguida da formação da ferrita- δ . Ao final da solidificação, tem-se a formação do boreto Cr_2B juntamente com a ferrita- δ . Acima de 0,9%p. de boro, ocorre a formação da fase Cr_2B , consumindo parte do boro do sistema.

Pode-se verificar que no caso da liga com 1%p. N (Figura 5.4 (b)), o campo de estabilidade da fase h-BN em equilíbrio apenas com o líquido estende-se para a faixa de 0,3%p. a 1,3%p. de boro. Ou seja, similarmente ao observado

para o AISI 316, aumentando o teor de nitrogênio, aumenta-se o campo de estabilidade da fase h-BN como fase primária. No caso da liga com 2%p. N (Figura 5.4 (c)), a fase h-BN passa a ser estável em altas temperaturas a partir de 0,15%p. B, sendo que esta é estável em equilíbrio com apenas o líquido até 2%p. B. Este comportamento é também similar ao observado no aço AISI 316.



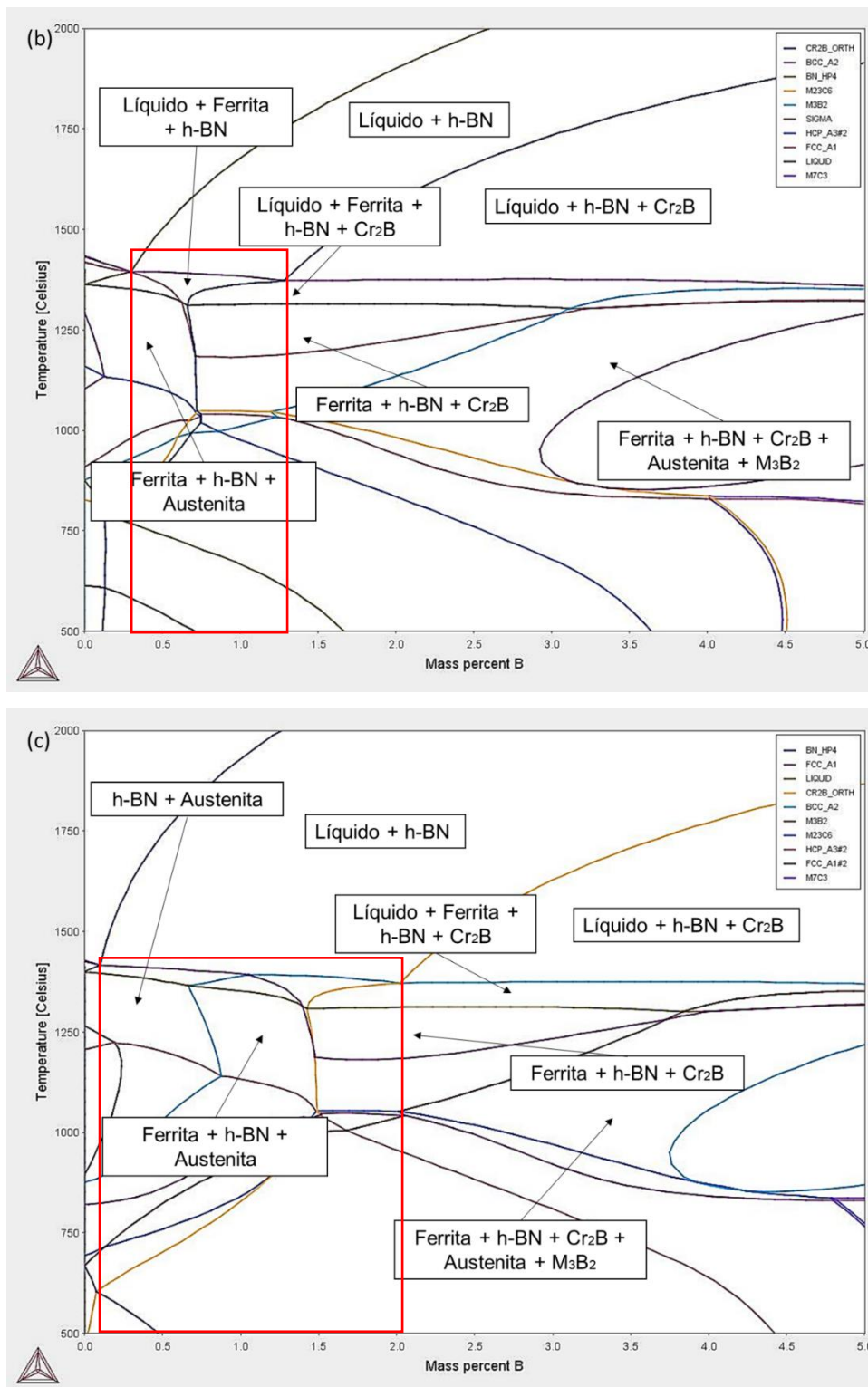


Figura 5.4 – Isopletas em função do teor de boro do aço inoxidável ferrítico AISI 444 com (a) 0,5%p, (b) 1%p. e (c) 2%p. de nitrogênio.

Analisando-se de forma crítica, os resultados de cálculos termodinâmicos dos quatro aços inoxidáveis, verifica-se que tanto o aço AISI 316 quanto o aço AISI 444 apresentam maior tendência de formação da fase de nitreto de boro hexagonal quando comparado aos aços inoxidáveis AISI 2205 e o aço supermartensítico. Neste trabalho, optou-se por estudar o aço inoxidável ferrítico AISI 444.

A escolha do aço ferrítico ao invés do austenítico, baseia-se no fato de ser conhecido que a solubilidade do nitrogênio na austenita, de aproximadamente 2,7%p. N (10 %at. N) é muito superior a solubilidade do nitrogênio na ferrita, da ordem de 0,13 %p. N (0,5 %at. N), como pode ser visto na Figura 5.5. Desta forma, imagina-se que se durante a solidificação o nitrogênio presente no líquido for segregado devido à formação de ferrita, o teor de nitrogênio no líquido poderia aumentar consideravelmente favorecendo a formação do nitreto de boro. Com esta hipótese, optou-se por estudar neste projeto com o aço inoxidável ferrítico. Contudo, vale ressaltar, que o estudo do aço inoxidável austenítico também merece atenção e deva ser realizado.

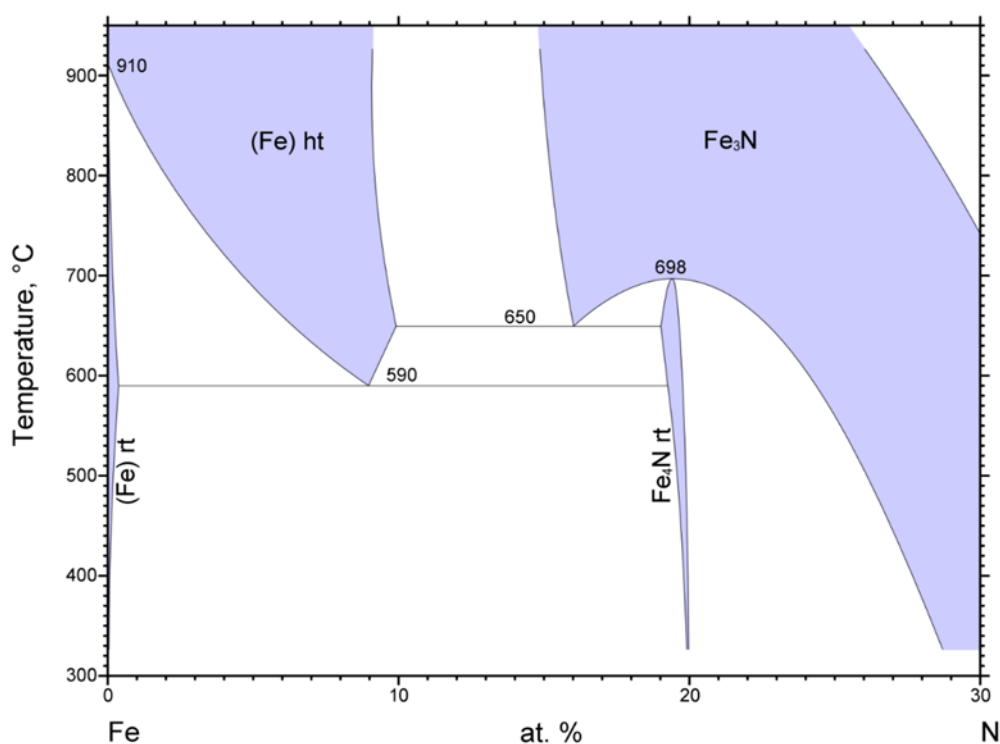
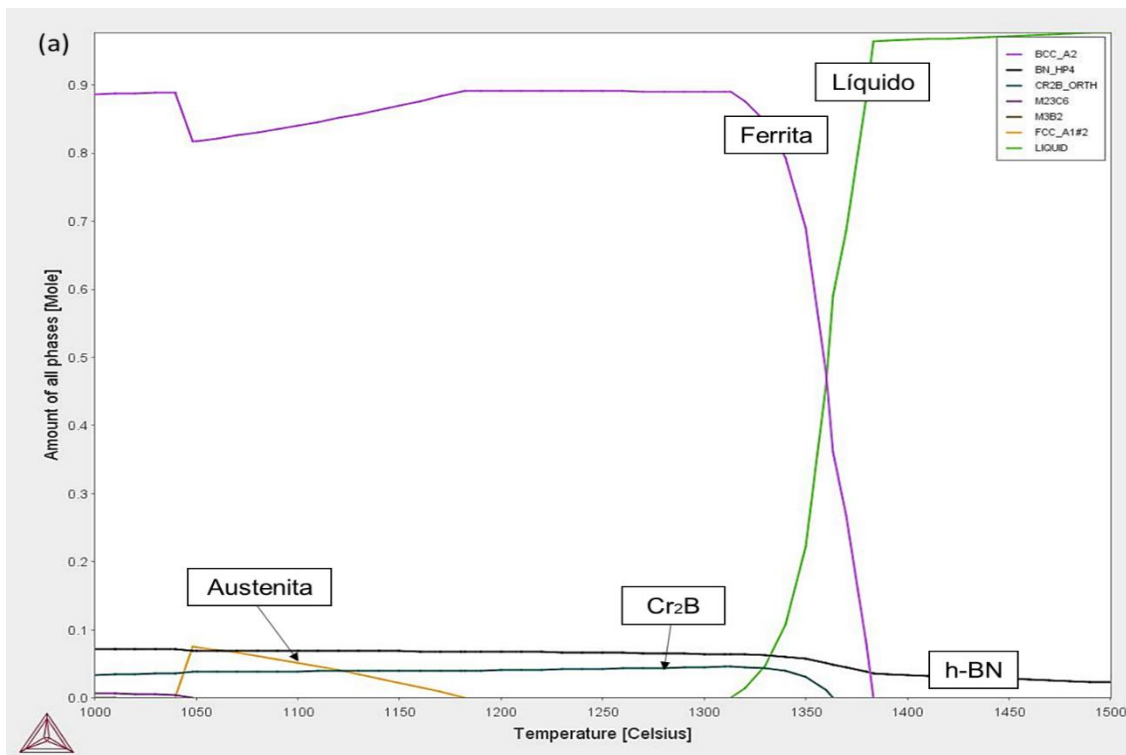


Figura 5.5 - Diagrama de fase do sistema Fe-N. Adaptado de [21].

Uma vez que o teor exato de nitrogênio no banho metálico é o mais difícil de ser controlado, determinou-se que a composição da liga a ser estudada será: Fe-20%Cr-2,5%Mo-1%Mn-1%Si-0,06%C-1%B-(1-2)%N (em %p.), denominada Fe-20Cr-1B-XN. Os teores de Mn, Si e C foram considerados, pois estes estão presentes nas matérias-primas. A escolha de 1%p. de boro deu-se pelo fato de que independentemente do teor de nitrogênio (1 ou 2%p.) a única fase primária rica em boro seria o h-BN. As Figura 5.6 (a) e (b) apresentam o gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura para esta liga com 1%p. N e 2%p. N, respectivamente. Pode-se observar que na liga contendo 1 %p. N a fase primária é o h-BN, seguido da formação de ferrita- δ (BCC_A2) e do boreto do tipo Cr_2B ao final da solidificação. Já no caso da liga com 2 %p. N, após a formação do h-BN ocorre a formação da austenita- γ (FCC_A1). Esta alteração ocorre devido o nitrogênio ser um forte elemento austenitizante.



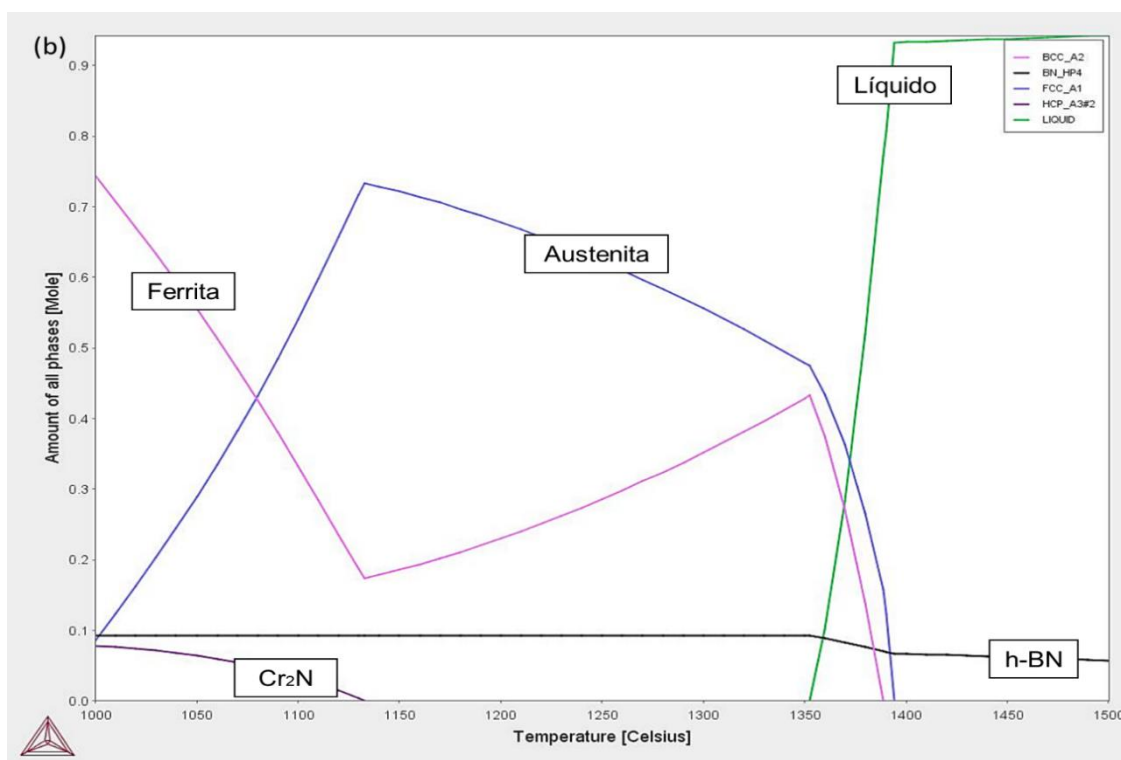


Figura 5.6 - Gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura da liga Fe-20%Cr-2,5%Mo-1%Mn-1%Si-0,06%C-1%B-X%N com (a) X = 1%p. e (b) X = 2%p.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL

A Figura 5.7 mostra a morfologia dos pós do nitreto de boro hexagonal através de imagens de MEV com elétrons secundários (SE) em diferentes aumentos.

A característica morfológica analisada pelo MEV do pó do nitreto de boro hexagonal pode ser descrita pelo formato de placas, morfologia muito similar à do grafite, a qual confere a propriedade autolubrificante do material. O tamanho do pó e distribuição granulométrica, para este estudo, não foram avaliados.

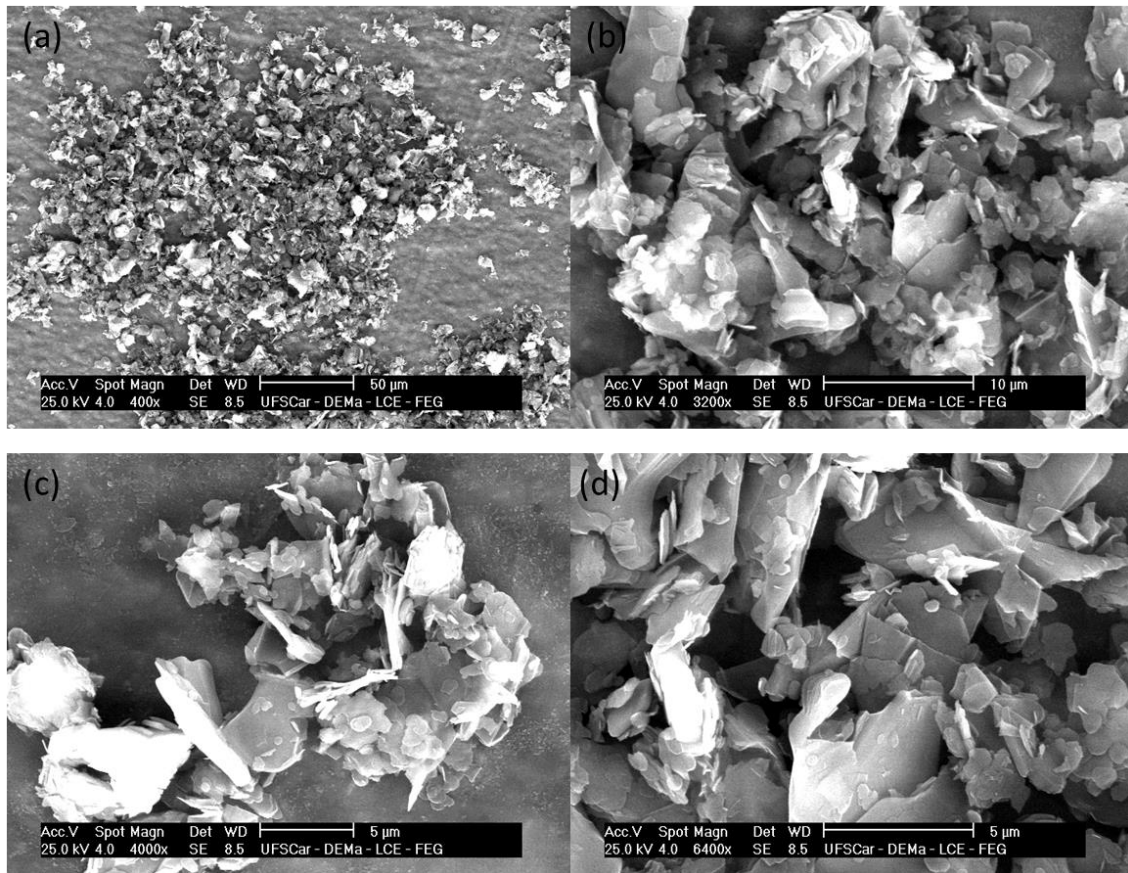


Figura 5.7 - Imagens de MEV obtidas com elétrons secundários em diferentes magnificações.

Os padrões de difração de raios-X do pó de nitreto de boro estão ilustrados na Figura 5.8. Pode-se observar que o material apresentou um pico característico como encontrado em literatura [37], em $26,75^\circ(002)$, o qual é descrito por “estrutura h-BN como grafite”. Outros picos como, $41^\circ(100)$, $44^\circ(101)$, $55^\circ(004)$ e $82^\circ(110)$, também descritos em literatura [44], são característicos de um pó que passou por um tratamento térmico elevando o grau de pureza, resultando em uma melhoria do grau de cristalinidade e tamanho de cristal, bem como diminuindo sua falha de empilhamento.

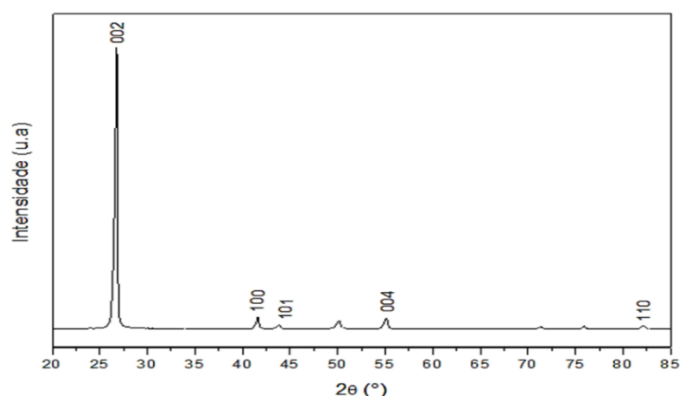


Figura 5.8 - Padrão de DRX do pó de nitreto de boro.

A técnica de Espectroscopia RAMAN é uma ferramenta útil para caracterizar materiais cerâmicos e poliméricos e uma grande quantidade de informações pode ser retirada a partir desta técnica. Para este estudo, utilizou-se a técnica como ferramenta básica para informação de caracterização estrutural como forma de estabelecer uma relação entre os picos característicos encontrados em literatura do nitreto de boro hexagonal com os encontrados pela análise. Posteriormente, a técnica de Espectroscopia RAMAN poderá ser uma ferramenta muito utilizada para caracterizar o nitreto de boro hexagonal formado *in-situ* durante a solidificação.

A Figura 5.9 mostra o pico encontrado na análise realizada, onde observa-se a presença de um único pico em 1366 cm^{-1} , o qual é característico do modo de vibração tangencial do nitreto de boro hexagonal conforme descrito na literatura [37,40].

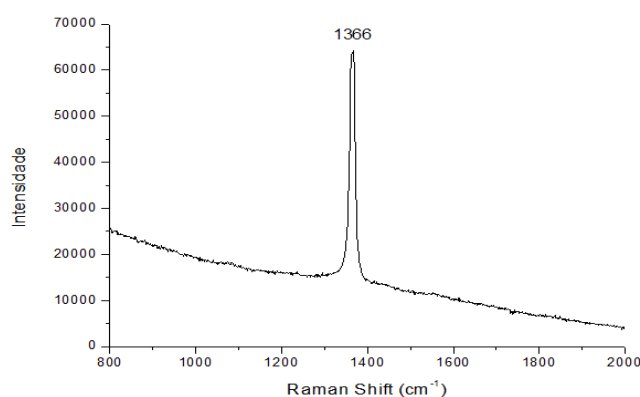


Figura 5.9 - Espectro Raman do pó de nitreto de boro hexagonal como recebido.

5.3 PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO COM NITROGÊNIO E BORO POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY

A Figura 5.10 apresenta uma foto do depósito obtido por conformação por spray da liga Fe-20Cr-2,5Mo-1B-XN através do processo de conformação por spray. O depósito teve um rendimento de, aproximadamente, 62%, ou seja, o depósito apresentou uma massa final de 62% em relação à massa inicial fundida, rendimento satisfatório para um processo de conformação por spray em escala laboratorial. O depósito apresentou um formato circular de 250 mm, com uma espessura máxima no centro de 10 mm e um diâmetro útil de 11 cm.



Figura 5.10 - Depósito obtido no processo de conformação por spray.

A Figura 5.11 ilustra os padrões de difração de raios-X relativo ao depósito e ao pó overspray. Pode-se observar que tanto o depósito quanto o pó overspray apresentaram picos referentes à formação de ferrita característico da liga. Pode-se também observar picos de baixa intensidade em 38° e 43° que podem estar associados ao boreto do tipo M_2B . Contudo, uma análise mais detalhada da microestrutura é necessária para verificar a fase formada. Vale ressaltar que o pico à 56° é um artefato que aparece no padrão de difração devido ao porta amostra utilizado.

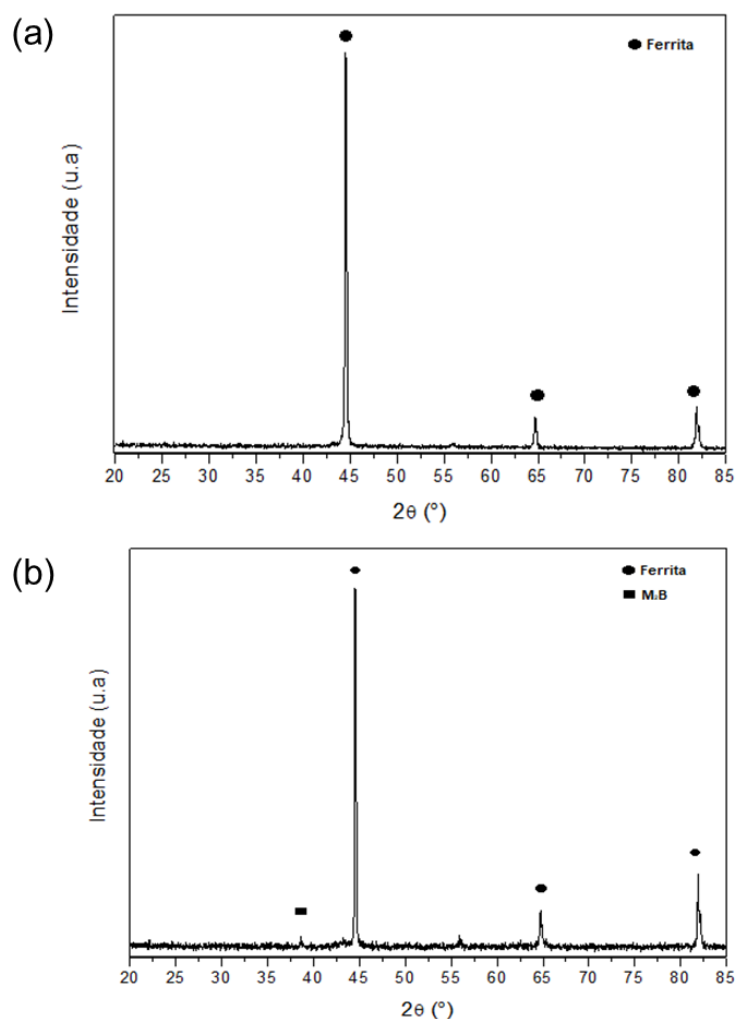


Figura 5.11 - Padrão de DRX da liga conformada por spray (a) depósito, (b) pó overspray.

A Figura 5.12 ilustra a microestrutura do depósito observada através de microscopia óptica. Observa-se que a microestrutura é composta por grãos equiaxiais com uma fase mais clara nos contornos de grão semelhantes aos boretos reportados em [5,6,8,11,12]. Observando a matriz atacada com água régia, não se percebe a formação de ripas ou placas que indicam a formação de martensita como visto no aço inoxidável ferrítico com 4%p. de boro reportado por Nascimento [5]. Vale ressaltar que o nível de porosidade observada neste depósito foi bastante baixo, como pode ser observado na imagem da Figura 5.12 (a).

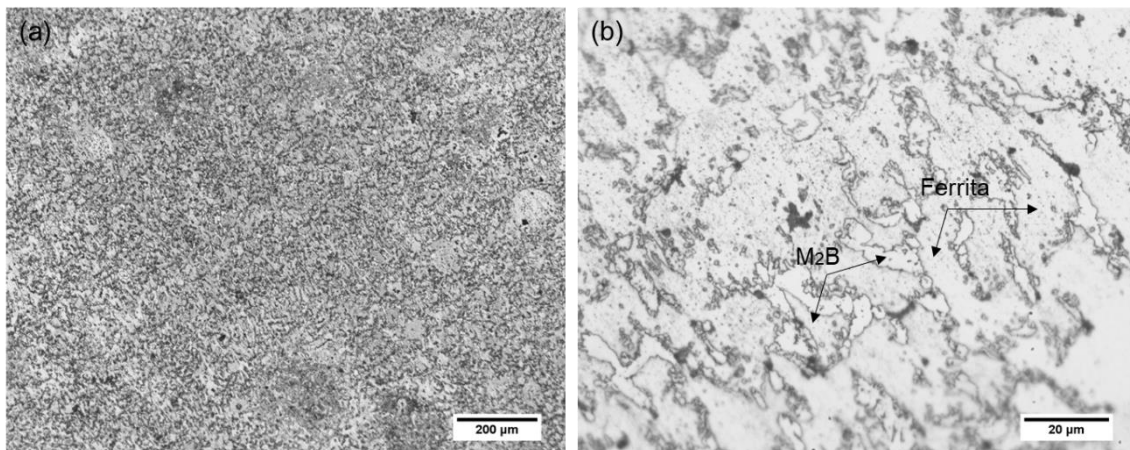


Figura 5.12 - Imagens de microscopia óptica em escalas diferentes no depósito.

A Figura 5.13 ilustra as microestruturas do depósito obtidos por imagens de MEV com elétrons secundários (SE). A microestrutura observada é de uma matriz ferrítica com a formação da fase M_2B nos contornos de grãos. Esta formação de fase no contorno de grão indica que sua formação ocorreu, em sua maioria, no final da solidificação devido ao líquido enriquecido em soluto. Nota-se a presença de poros na microestrutura do depósito, mas em pequena quantidade, contudo, estes poros se formaram após o ataque químico. Pode-se afirmar que o processo de conformação por spray possibilitou a formação de um depósito com microestruturas homogêneas de grãos equiaxiais e com intermetálicos M_2B distribuídos de maneira uniforme.

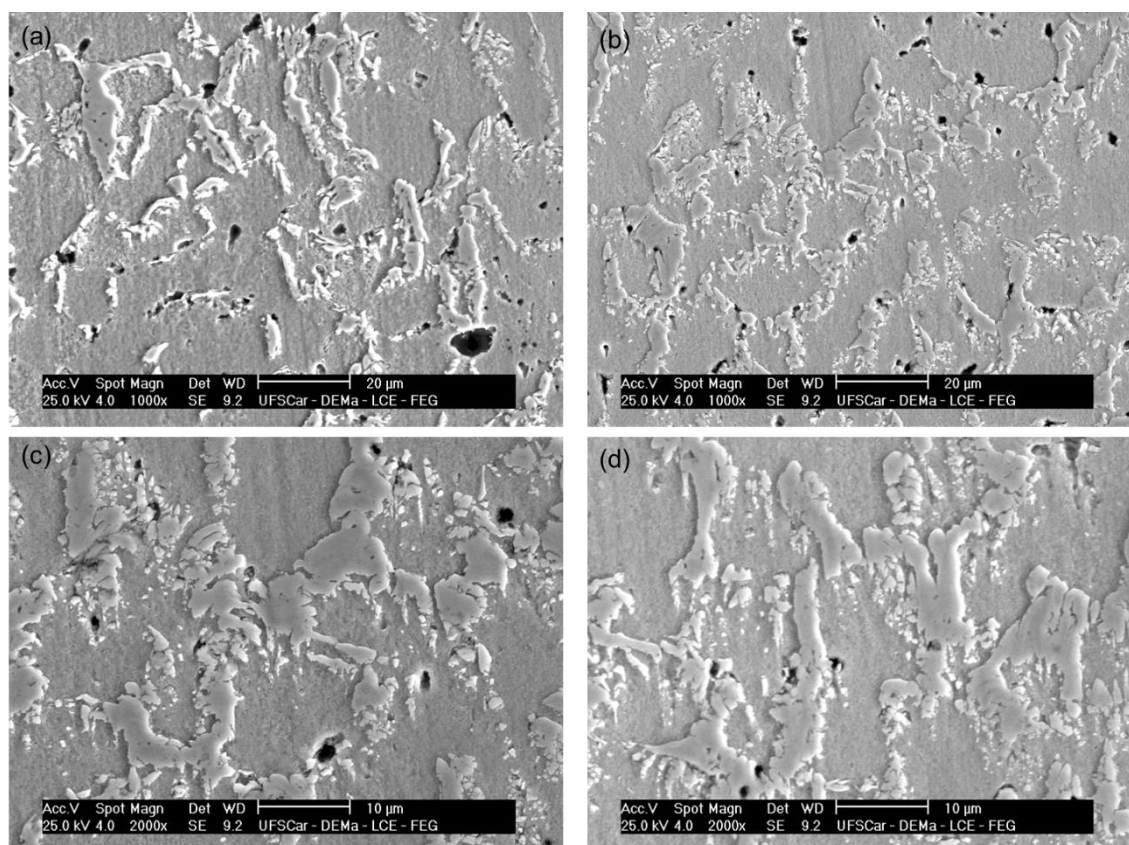


Figura 5.13 - Imagens de MEV obtidas com elétrons secundários (SE) em diferentes aumentos do depósito. Ataque: Água Régia.

A Figura 5.14 ilustra imagens de MEV realizadas a partir de elétrons retroespalhados (BSE) da microestrutura. Pode-se observar que a microestrutura ilustra a formação de boretos M_2B com as duas fases possuindo a mesma tonalidade, portanto, tendo composições químicas semelhantes em termos de cromo, ferro e/ou molibdênio. A Tabela 5.1 mostra os resultados da microanálise química por EDS do depósito realizada em três pontos da amostra, identificados na Figura 5.14, bem como o resultado do EDS geral realizado.

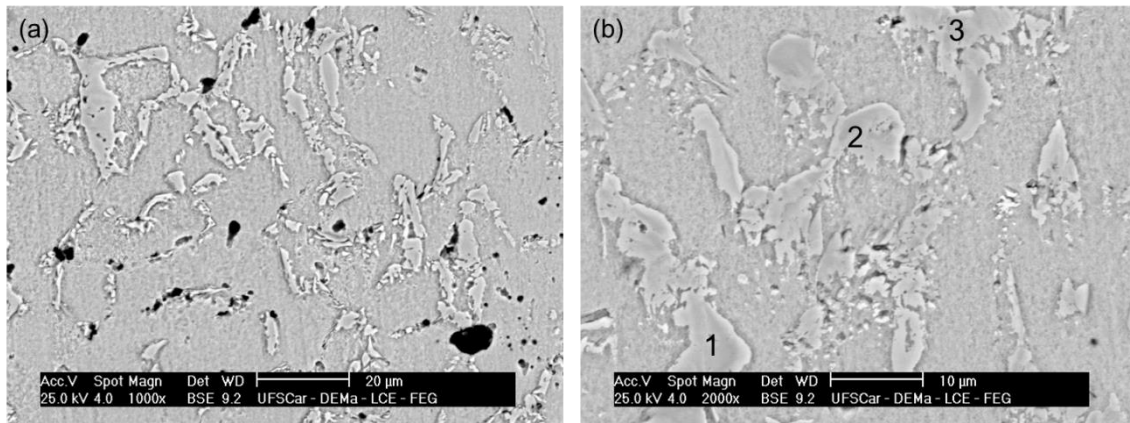


Figura 5.14 - Imagens de MEV feitas com elétrons retroespalhados (BSE) em diferentes aumentos.

Tabela 5.1 - Microanálise por EDS do depósito em diferentes regiões da amostra.

Geral	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Fe
	Composição (%)	0,56	0,5	18,165	3,356	0,09	Balanço
Ponto 1	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Fe
	Composição (%)	0,51	0,32	21,30	4,23	-	Balanço
Ponto 2	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Fe
	Composição (%)	0,48	0,59	18,63	3,75	-	Balanço
Ponto 3	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	Fe
	Composição (%)	0,42	0,20	26,86	8,06	-	Balanço

Pode-se observar que as composições químicas obtidas na microanálise por EDS são próximas aos valores ilustrados na Tabela 4.4. Esse resultado ilustra a homogeneidade química e microestrutural que pode ser obtida pelo processo de conformação por spray. O valor do teor de cromo na matriz um pouco abaixo do valor pré-determinado pelo cálculo de carga está relacionado à formação de boretos M_2B nos contornos de grão. O EDS pontual ilustrou o alto teor de cromo nos boretos, confirmando que estes são boretos do tipo M_2B rico em cromo. A Figura 5.15 ilustra o mapeamento de elementos químicos, evidenciando que os boretos M_2B são ricos em cromo, como já confirmado pelo EDS pontual realizado.

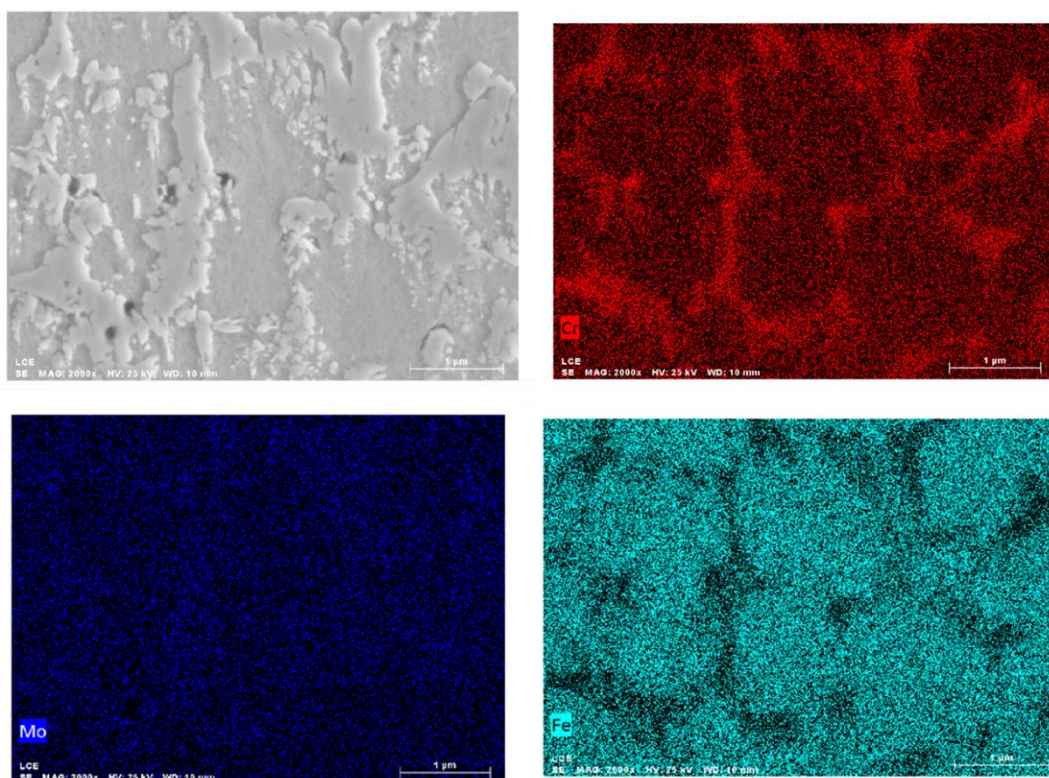


Figura 5.15 - Mapeamento de elementos químicos via análise EDS do depósito.

Sabe-se que os boretos aumentam a resistência ao desgaste da liga, porém esse decréscimo do teor de cromo na matriz ferrítica possivelmente altera o comportamento da liga em relação à resistência à corrosão.

O ensaio LECO para medição do teor de nitrogênio foi realizado no depósito e o resultado está ilustrado na Figura 5.16. O resultado LECO mostrou que o teor de nitrogênio contido livre na liga foi de 0,293%. Este valor está bem abaixo dos valores estipulados pelo cálculo de carga ilustrados na Tabela 4.4, de 1,475%p.N, porém este é um teor elevado de nitrogênio para um aço inoxidável ferrítico.

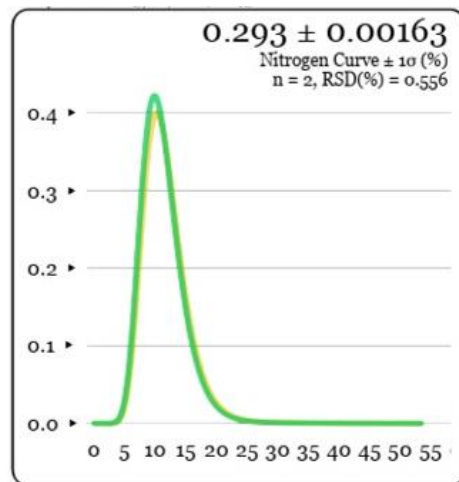


Figura 5.16 - Resultado do ensaio LECO para análise de nitrogênio contido no depósito.

5.4 PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO COM NITROGÊNIO E BORO ATRAVÉS DE FUNDIÇÃO CONVENCIONAL COM ATMOSFERA PROTETORA DE NITROGÊNIO

A Figura 5.17 apresenta uma foto da barra obtida por fundição convencional da liga Fe-20Cr-2,5Mo-1B-XN com nitrogênio e boro. Pela Figura 5.17 (b) pode-se notar que houve a formação de grandes poros, advindos da saída de N₂ do banho líquido durante o processo de solidificação. Várias bolhas relativamente grandes foram observadas ao longo da barra, como indicadas nas setas da Figura 5.17. Para análises microestruturais, obteve-se corpos de prova que não apresentavam poros evidentes.

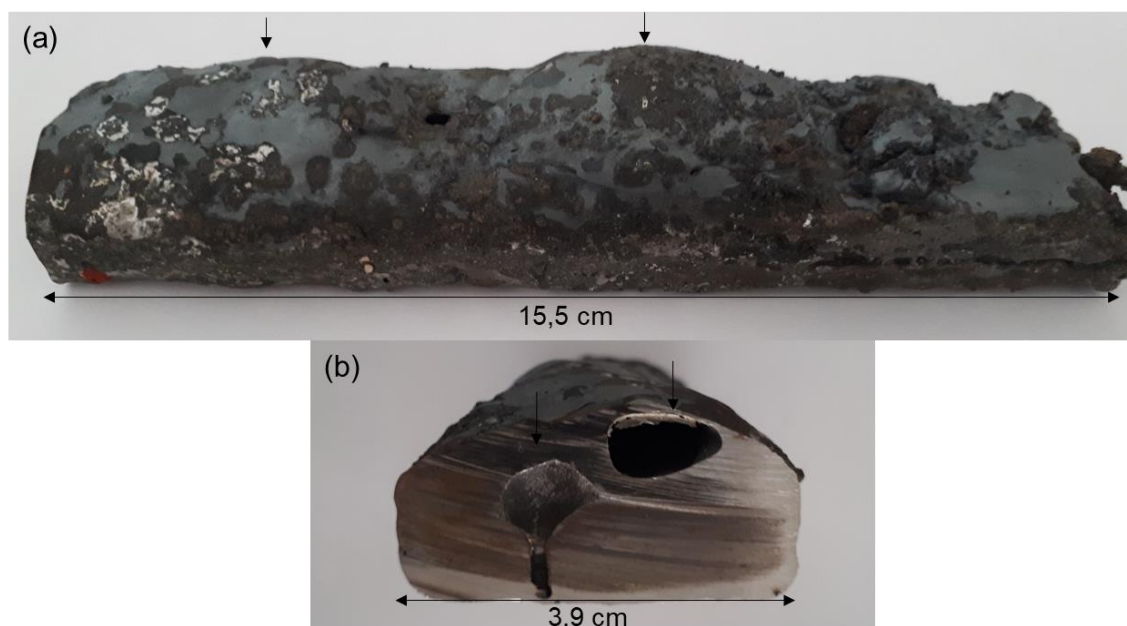


Figura 5.17 - Barra obtida por fundição convencional. (a) parte da barra vista lateral; (b) corte da barra vista frontal.

A Figura 5.18 mostra os padrões de difração de raio-X de uma amostra retirada da barra. Observa-se que a amostra apresentou picos referentes à formação de ferrita, matriz característica da liga, bem como, picos de baixa intensidade em 65° e $82,5^\circ$, os quais podem estar associados à formação de boretos do tipo M_2B e/ou M_3B_2 , fases que serão analisadas posteriormente. O pico à 56° é um artefato que aparece no padrão de difração devido ao porta amostra utilizado.

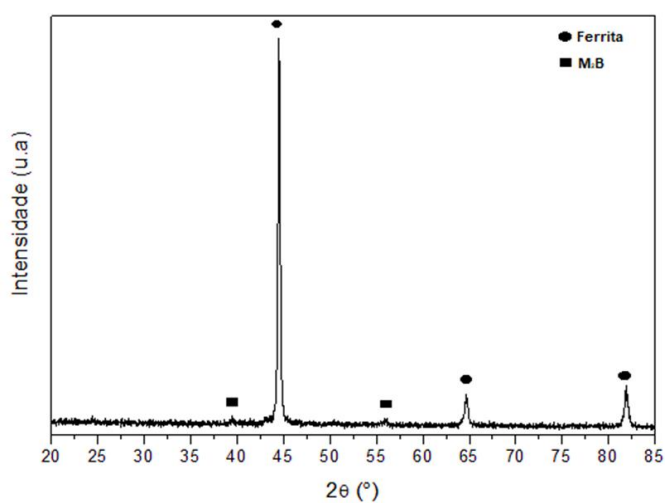


Figura 5.18 - Padrão de DRX da liga obtida por fundição convencional.

A Figura 5.19 mostra a microestrutura de uma amostra da barra observada através de microscopia óptica. A microestrutura é ferrítica, como identificado pelos padrões de DRX da Figura 5.18, e diferentemente dos boretos M_2B ilustrados na Figura 5.12 das ligas conformadas por spray que possuíam morfologia de blocos, os boretos M_2B da liga fundida mostrada na Figura 5.19 apresentam uma característica típica de microestrutura eutética, parecidos com os relatados em literatura [6,11], evidenciando uma possível formação de fase a partir de um reação eutética.

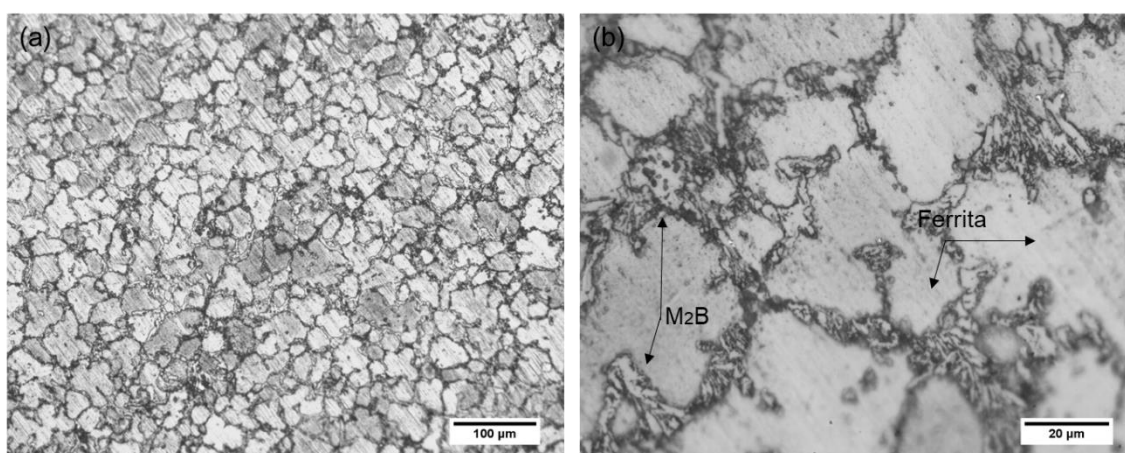


Figura 5.19 - Imagens de microscopia óptica em escalas diferentes da barra.

A Figura 5.20 apresenta as microestruturas de uma amostra da barra obtidas por imagens MEV com elétrons secundários (SE). A microestrutura observada é de uma matriz ferrítica com a formação de boretos nos contornos de grãos. Esta formação de fase no contorno de grão indica que sua formação ocorreu, em sua maioria, no final da solidificação devido ao líquido enriquecido em soluto. Nota-se que há poros em alguns pontos específicos, sua maioria no contorno de grão, e estes poros foram formados em decorrência do ataque metalográfico que foi realizado para revelar as fases. É válido dizer que o tempo de exposição da amostra ao meio agressivo do ataque metalográfico foi somente o tempo de revelar as fases, e assim que eles foram revelados, cessou-se o ataque.

A distribuição dos boretos na liga ocorreu de forma uniforme, como ilustrado na Figura 5.20, e em (c) pode-se observar que os boretos formaram-se na forma de barras agulhadas, de um tamanho superior à 20 μm.

A formação de bolhas evidenciada na Figura 5.17 indicou que havia nitrogênio em excesso no líquido, porém o mesmo se despreendeu e não ocorreu a formação do h-BN, como pode ser observado pela Figura 5.20.

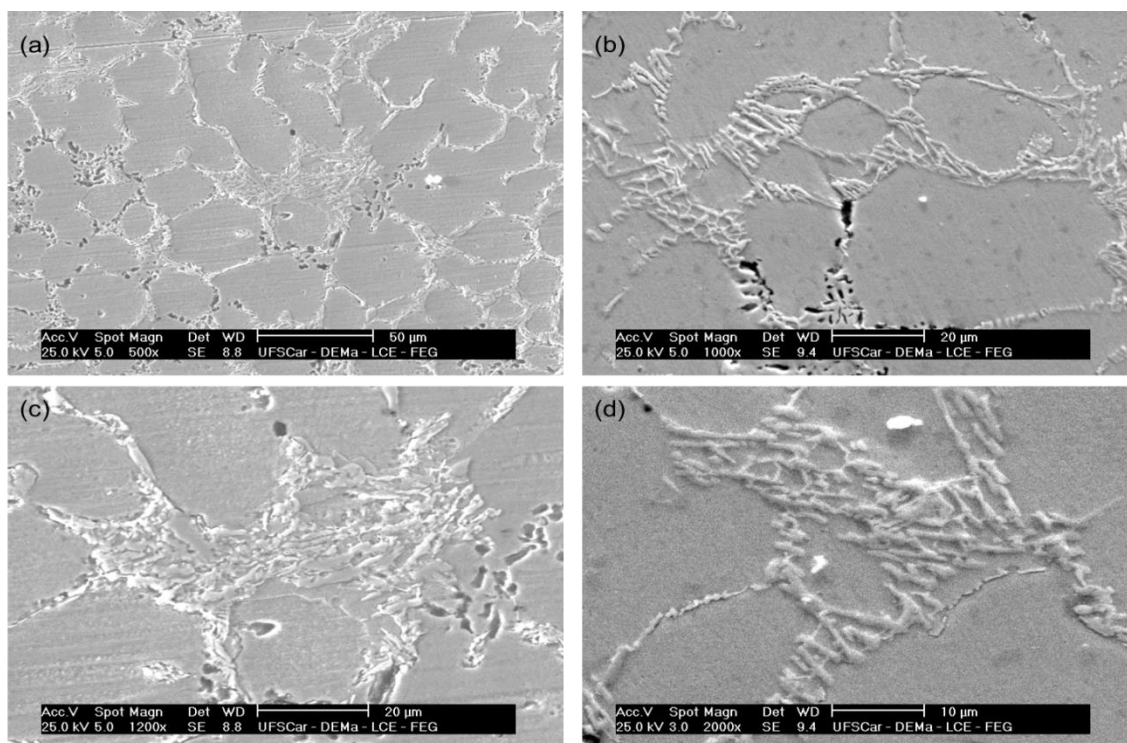


Figura 5.20 - Imagens de MEV obtidas com elétrons secundários (SE) em diferentes aumentos da barra.

A Figura 5.21 mostra imagens de MEV realizadas a partir de elétrons retroespalhados (BSE) na microestrutura. Observa-se que a microestrutura ilustra a formação de dois tipos de boretos, um com um elemento mais pesado (fase clara) caracterizado como sendo o rico em molibdênio (M_3B_2) e um outro mais escuro caracterizado como sendo um boreto rico em cromo (M_2B). Uma microanálise por EDS foi realizada em três pontos distintos como ilustrado na Figura 5.21 (b).

A Tabela 5.2 apresenta o resultado da microanálise química por EDS de uma amostra da barra realizada em três pontos distintos e na matriz. Observa-se que os valores de composição química da matriz obtidos na microanálise por EDS não são tão próximos aos valores ilustrados na Tabela 4.6. O valor de cromo pré-determinado pelo cálculo de carga foi de 20,5%p. e o valor obtido por EDS foi de 13,71%p. Esse comportamento pode ser explicado pela alta formação

de boretos no contorno de grão, em sua maioria boretos Cr_2B , evidenciados pelas análises de MO, MEV e o EDS pontual realizado.

A Figura 5.21 mostra três pontos distintos onde realizou-se o EDS pontual, onde para o Ponto 1 e Ponto 3, observa-se um valor de cromo elevado, 28,78 e 31,05 respectivamente, confirmando-se assim a formação do boreto M_2B . O Ponto 2 ilustra um valor de molibdênio elevado, 19,66, afirmando que o precipitado de cor mais clara é o M_3B_2 .

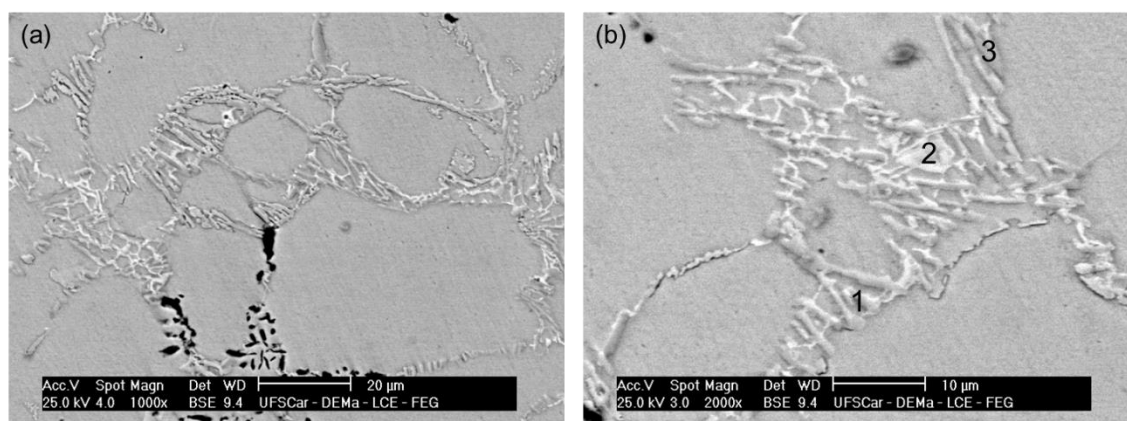


Figura 5.21 - Imagens de MEV feitas com elétrons retroespalhados (BSE) em diferentes aumentos da barra.

Tabela 5.2 - Microanálise por EDS de uma amostra da barra em três pontos distintos e na matriz.

Geral	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
	Composição (%)	0,56	0,41	13,71	2,23	Balanço
Ponto 1	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
	Composição (%)	0,02	0,19	28,78	5,56	Balanço
Ponto 2	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
	Composição (%)	0,09	0,17	20,54	19,66	Balanço
Ponto 3	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
	Composição (%)	0,12	0,14	31,05	7,06	Balanço

Não foram encontrados precipitados que indicassem a formação de h-BN nas microestruturas apresentadas nas Figura 5.19, Figura 5.20 e Figura 5.21.

O ensaio LECO para medição do teor de nitrogênio foi realizado em uma amostra do lingote e o resultado está ilustrado na Figura 5.22. O resultado LECO mostrou que o teor de nitrogênio contido livre na liga foi de 0,263%. Este valor

está abaixo dos valores estipulados pelo cálculo de carga ilustrados na Tabela 4.6, de 1,76%p.N, porém um teor próximo à 0,3%p.N é elevado de nitrogênio para um aço inoxidável ferrítico.

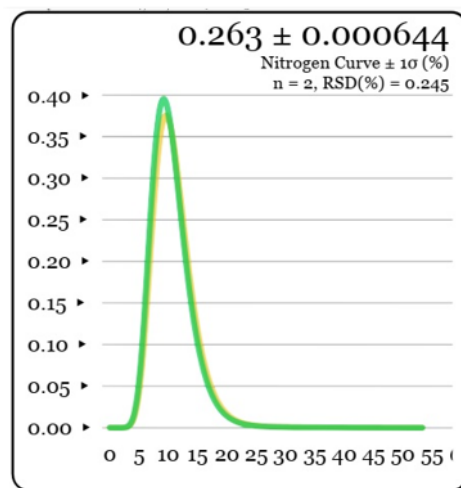


Figura 5.22 - Resultado do ensaio LECO para análise de nitrogênio de uma amostra do lingote.

5.5 PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO COM NITROGÊNIO E BORO ATRAVÉS DE FUNDIÇÃO CONVENCIONAL, BORBULHAMENTO DE NITROGÊNIO E INOCULAÇÃO DE H-BN

Para esta etapa, após análises dos resultados anteriores, optou-se por aumentar o teor de cromo no líquido na fundição, para que mesmo que ocorra a formação de boretos do tipo M_2B na liga, o teor de cromo na matriz fique em valores próximos aos relatados em literatura para os aços inoxidáveis ferríticos. Portanto, adicionou-se uma maior quantidade de Fe-Cr-Nitrogenado (matéria-prima) na composição da liga e este acréscimo fez com que os valores de nitrogênio se elevassem, como foi apresentado na Tabela 4.7. Além disso, foram realizados cálculos termodinâmicos através do Thermo-Calc visando avaliar a solubilidade do nitrogênio no líquido em função do teor de cromo.

A Figura 5.23 ilustra duas isopletras em função do teor de nitrogênio para teores de cromo em (a) 20,0%p. e (b) 30,0%p. de uma liga Fe-Cr-N. Fica claro com este resultado que com o aumento do teor de cromo aumenta a solubilidade do nitrogênio no líquido, sendo que à 1600°C, o limite de solubilidade do

nitrogênio na liga com 20,0%Cr é de, aproximadamente, 0,3%p., enquanto que para a liga com 30%p. o limite de solubilidade do nitrogênio no líquido à 1600°C é de 0,6%p.

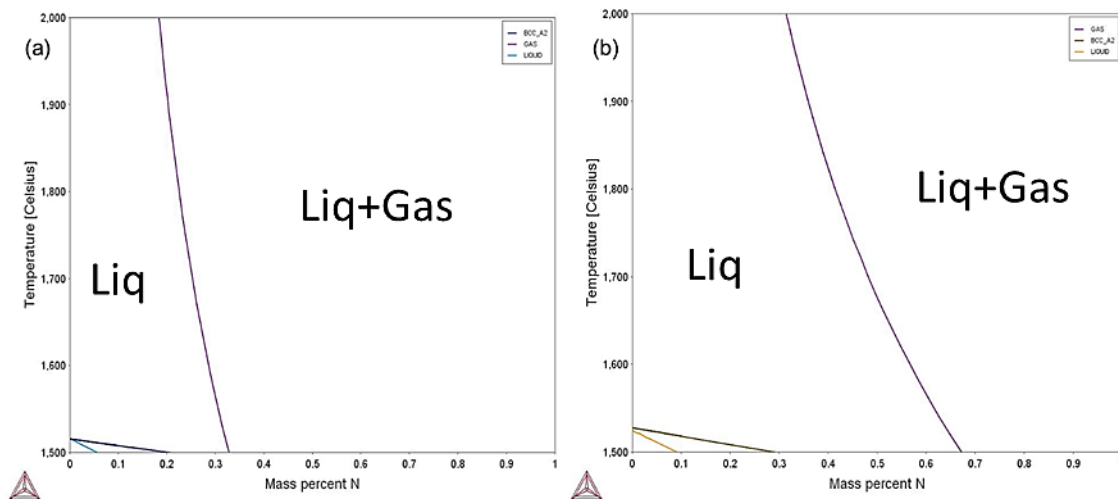


Figura 5.23 - Isopletas da liga Fe-Cr-N em função do teor de nitrogênio para (a) 20%Cr e (b) 30%Cr.

Com a finalidade de avaliar o efeito dos outros elementos de liga, a Figura 5.24 ilustra duas isopletas das ligas Fe-20Cr-2,5Mo-1B-XN e Fe-30Cr-2,5Mo-1B-XN (Figura 5.24 (a) e (b), respectivamente), onde pode ser visto um comportamento semelhante. Ou seja, o aumento do teor de cromo na liga aumenta a solubilidade do nitrogênio no líquido.

Desta forma, pode-se verificar que o aumento do teor de cromo de 20%p. para 30%p. pode ser benéfico para a formação da fase h-BN, uma vez que mais nitrogênio estará disponível em solução no líquido.

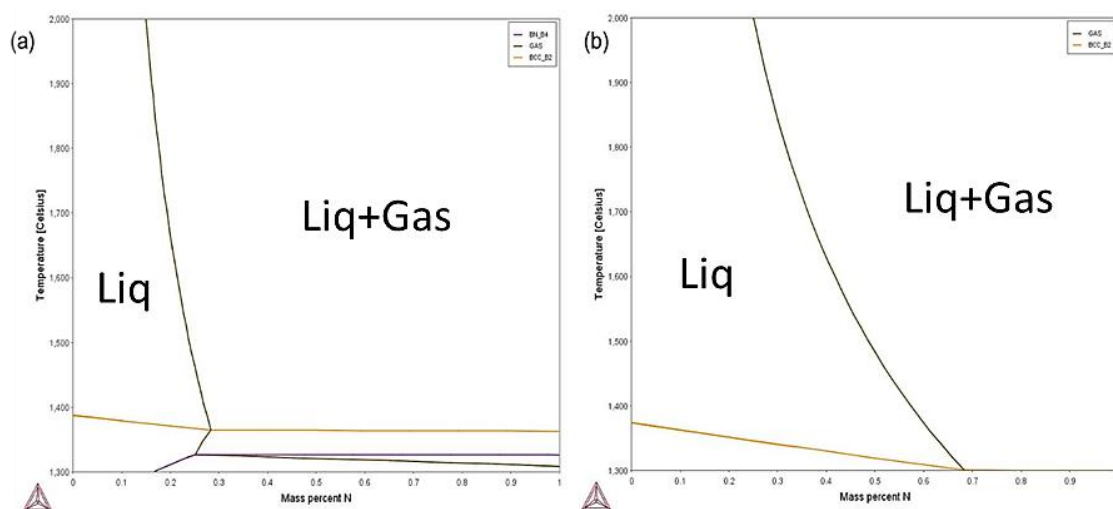


Figura 5.24 - Isopletras da liga Fe-Cr-Mo-N-B em função do teor de nitrogênio para (a) 20%Cr e (b) 30%Cr.

Analisando-se os resultados de cálculo termodinâmico, apresentado na Figura 5.25 pode-se afirmar que para o valor de nitrogênio determinado pelo cálculo de carga de 2,11%p., a faixa de formação primária do nitreto de boro hexagonal a partir do líquido está entre os valores de 0,2%p.-1,55%p. de boro, uma faixa mais estreita de formação com relação à liga com 20%p. de cromo. Acima deste valor, ocorre a formação da fase Cr_2B , consumindo parte do boro do sistema. O gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura (Figura 5.26) ilustra que para o final da formação da h-BN vindo da fase líquida em, aproximadamente, 1230°C, há a formação de Cr_2N e Cr_2B no final da solidificação, a qual consome parte do nitrogênio e boro do sistema. Outro comportamento observado neste gráfico é a ausência da formação de austenita sendo explicado pelo alto teor de cromo da liga, mesmo com uma adição maior de nitrogênio no sistema.

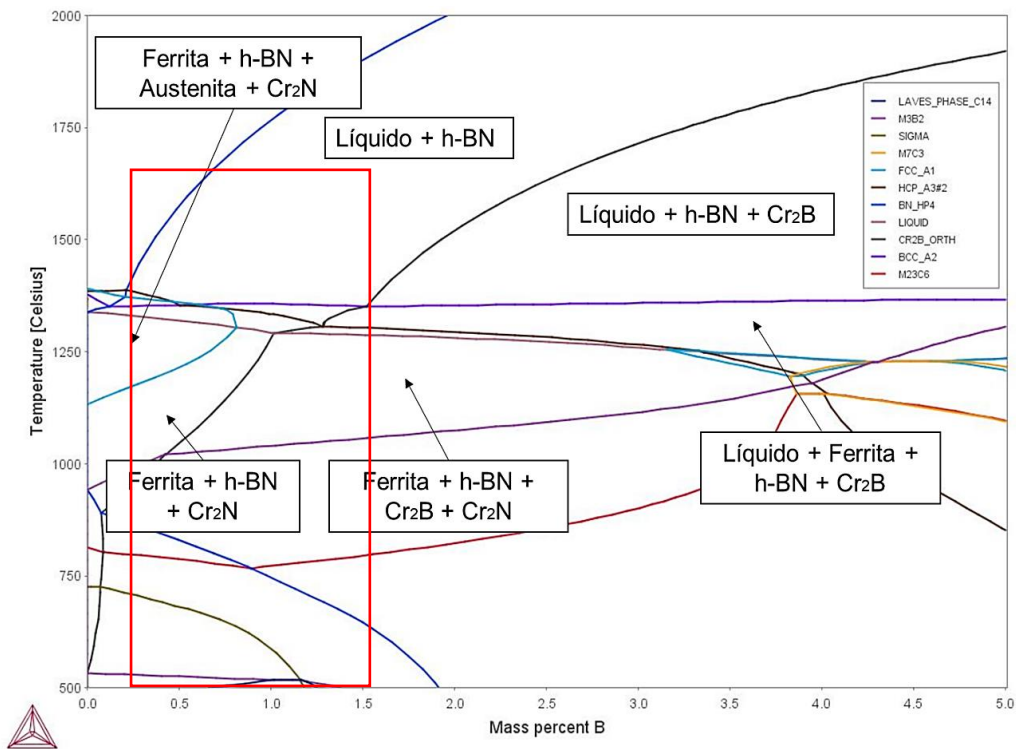


Figura 5.25 - Isopleta da liga Fe-30,35Cr-2,7Mo-0,091C-2,11N em função do teor de boro.

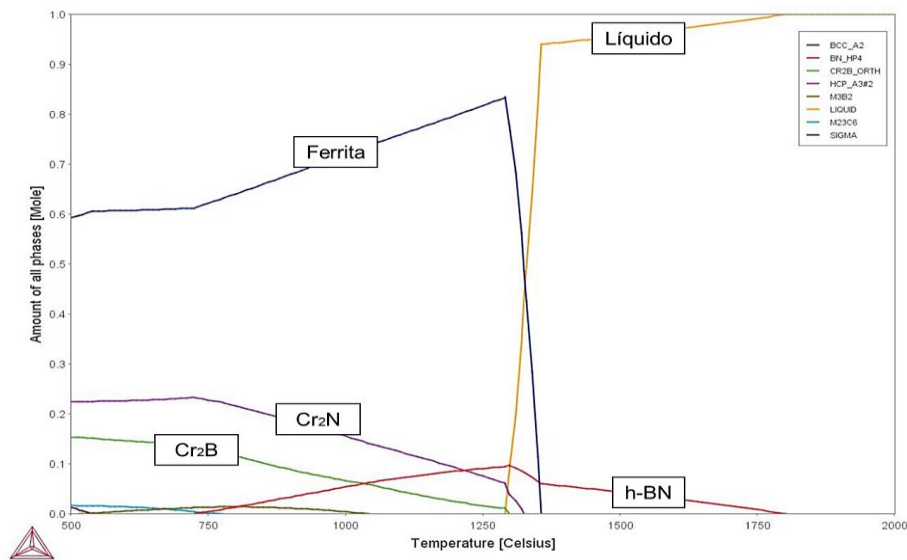


Figura 5.26 - Gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura da liga Fe-30,35Cr-2,7Mo-0,091C-1,12B-2,11N.

A Figura 5.27 apresenta uma foto da barra obtida por fundição convencional da liga Fe-30Cr-2,5Mo-1B-XN e nitreto de boro hexagonal em pó adicionado como inoculante. Pela Figura 5.27 (b) nota-se que a barra obtida pelo processo de fundição não possui porosidade aparente pela formação de bolhas por desprendimento de gás N_2 do sistema igual ao ilustrado na Figura 5.17.

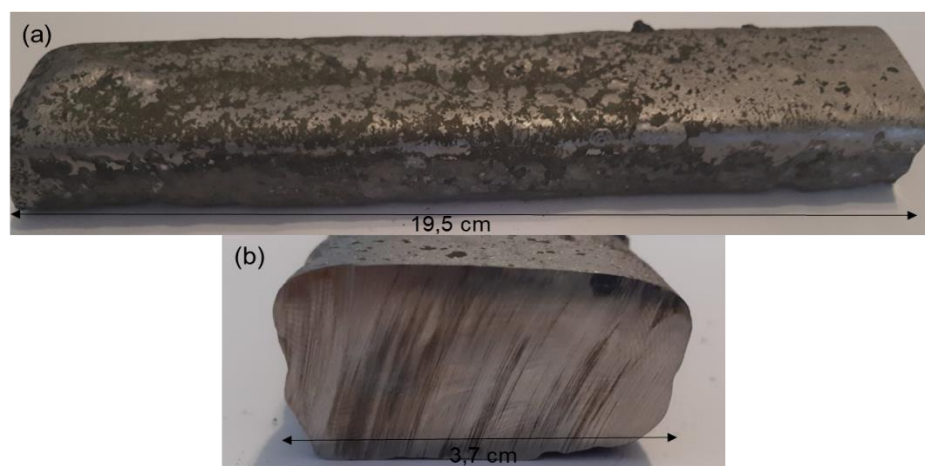


Figura 5.27 - Barra obtida por fundição. (a) parte da barra vista lateral; (b) corte da barra vista frontal.

A Figura 5.28 ilustra o padrão de Raios-X de uma amostra retirada da barra. Observa-se que a amostra apresentou picos referentes à formação de ferrita, característica da matriz, como também vários picos de baixa intensidade da fase M_2B , indicando a formação deste boreto na microestrutura. Novamente, o pico à 56° deve ser desconsiderado por ser um artefato que aparece no padrão de difração devido ao porta amostra utilizado.

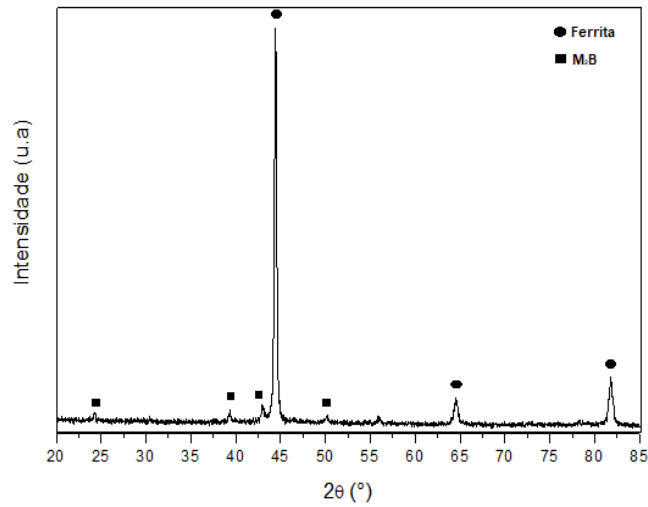


Figura 5.28 - Padrão de DRX da liga Fe-30Cr-2,5Mo-1B-XN.

A Figura 5.29 ilustra a microestrutura de uma amostra da barra observada através de microscopia óptica. A matriz é ferrítica, como já identificado pelos padrões do DRX da Figura 5.28, e em (a) e (b) é possível observar a formação de boretos M_2B com formato de agulhas nos contornos de grão. Nota-se que há poros em alguns pontos específicos, sua maioria no contorno de grão, e estes poros foram formados em decorrência do ataque metalográfico que foi realizado para revelar as fases.

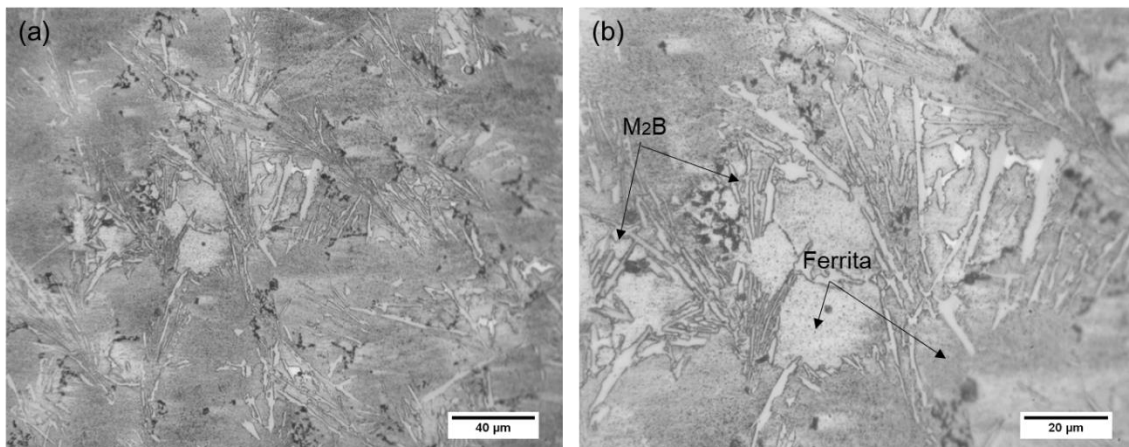


Figura 5.29 - Imagens de microscopia óptica em quatro escalas diferentes da barra.

A Figura 5.30 ilustra as microestruturas de uma amostra da barra obtidas por imagens MEV com elétrons secundários (SE) em (a) e (b), e em (c) e (d)

imagens de MEV com elétrons retroespalhados (BSE). A microestrutura observada em Figura 5.30 (a) e (b) é de uma matriz ferrítica com a formação de boretos com morfologia de agulhas nos contornos de grão, os quais possuem um tamanho médios de 20 μm e sua distribuição na matriz ocorreu de forma uniforme. Para Figura 5.30 (c) e (d), observa-se que a microestrutura ilustra a formação de dois tipos de boretos M_3B_2 e M_2B , um com um elemento mais pesado (fase clara) caracterizado como sendo o boreto rico em molibdênio (M_3B_2) e um outro mais escuro caracterizado como sendo um boreto rico em cromo (M_2B).

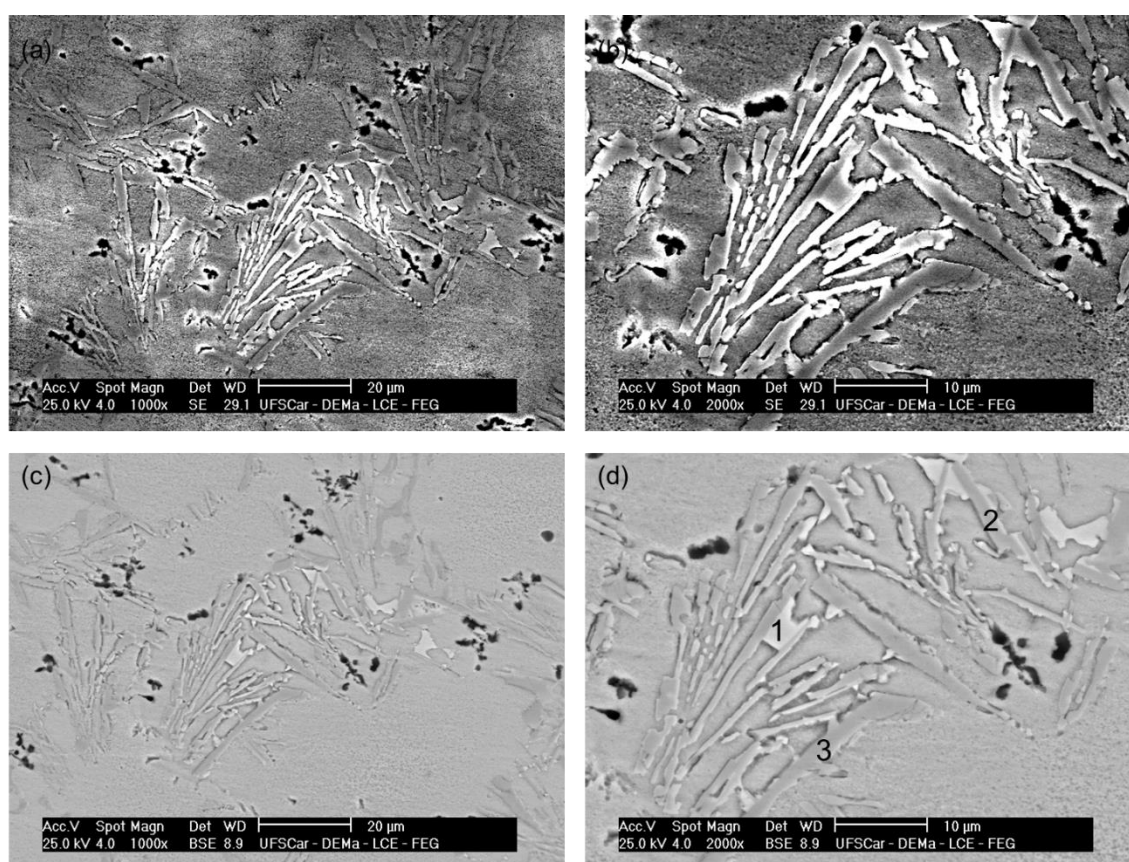


Figura 5.30 - (a) e (b) imagens de MEV obtidas com elétrons secundários (SE) em diferentes aumentos. (c) e (d) imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados (BSE) em diferentes aumentos.

A Tabela 5.3 mostra os resultados da microanálise química por EDS de uma amostra da barra realizada em três pontos distintos e o geral. Pode-se observar que os valores de composição química obtidos na microanálise por

EDS estão próximos aos valores ilustrados na Tabela 4.7. O valor de cromo pré-determinado pelo cálculo de carga foi de 30,35%p. e o valor obtido por EDS foi de 27,12%p. Estes valores mostram que mesmo com a formação de boretos M_2B no contorno de grão evidenciados pelas análises de MO e MEV, o teor de cromo na matriz ferrítica ficou em um valor satisfatório para um bom comportamento e resistência à corrosão.

A Figura 5.30 ilustra os três pontos distintos onde realizou-se o EDS pontual e seus respectivos valores estão ilustrados na Tabela 5.3. Para o ponto 1 e ponto 3, observa-se um valor de cromo elevado, 32%p. e 43,6%p. respectivamente, e um teor de molibdênio para o ponto 1 de 22,2%p., quanto que o teor de molibdênio no ponto 3 é de 3,4%p. Assim, supõe-se que o boreto marcado no ponto 1 corresponde ao M_3B_2 (fase mais clara) e o boreto marcado como ponto 2 corresponde ao M_2B (fase mais escura). O ponto 2 ilustra um teor de cromo e molibdênio intermediários, 24,7%p. e 13,6%p., respectivamente, apresentando uma coloração mais escura, indicando que corresponda ao boreto M_2B .

Portanto, verifica-se a formação de dois boretos na liga Fe-30Cr-2,5Mo-1B-XN, o M_2B rico em cromo e o M_3B_2 rico em molibdênio.

Tabela 5.3 - Microanálise EDS da liga Fe-30Cr-2,7Mo-1B-XN em três pontos distintos e na matriz.

Geral	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
	Composição (%)	0,22	0,73	27,12	5,52	Balanço
Ponto 1	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
	Composição (%)	0,13	0,97	31,99	22,20	Balanço
Ponto 2	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
	Composição (%)	0,19	0,83	24,67	13,62	Balanço
Ponto 3	Elemento	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
	Composição (%)	0,10	0,10	43,58	3,36	Balanço

A Figura 5.31 ilustra um gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura para esta liga sem considerar o teor de nitrogênio. Verifica-se que quando o teor de nitrogênio é baixo, a fase M_3B_2 é prevista de ser formada

através de reação no estado sólido em temperaturas abaixo de 1100°C. Contudo, esta fase pode ser formada ao final da solidificação devido a segregação de B, Cr, e Mo para o líquido durante a solidificação fora do equilíbrio, levando a formação da fase rica em Mo. A Figura 5.6 ilustrou que com teores elevados de nitrogênio (entre 1%p. e 2%p.), a formação da fase M_3B_2 rica em molibdênio é bem baixa, porém, se o teor de nitrogênio é consideravelmente reduzido, esta fase pode se formar como ilustrado na Figura 5.31. Este resultado indica que a manutenção do banho em temperaturas na faixa de 1520°C e 1590°C por 10 minutos com borbulhamento de N_2 não foi suficiente para manter o teor de nitrogênio no líquido elevado. Pelo contrário, pode ser que a manutenção do líquido em temperaturas elevadas por muito tempo tenha permitido a remoção do N_2 do líquido baixando seu teor, de forma que o borbulhamento não é uma técnica eficiente.

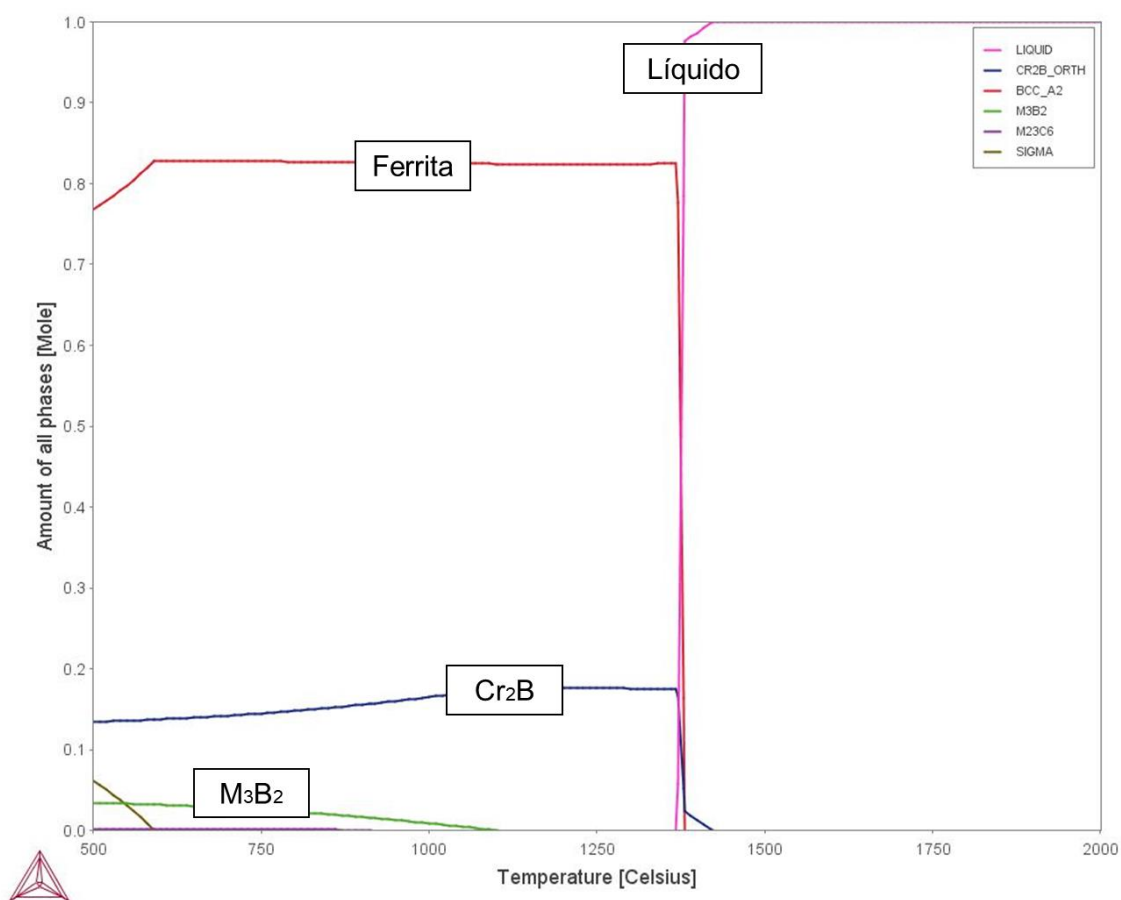


Figura 5.31 - Gráfico de estabilidade de fases em função da temperatura da liga Fe-Cr-Mo-B.

A Figura 5.32 mostra imagens MEV em SE em (a), (b) e (c) e BSE em (d) de partículas de nitreto de boro hexagonal sob a superfície da liga Fe-30Cr-2,5Mo-1B-XN. Estas partículas sob a microestrutura da matriz são oriundas do pó adicionado no cadinho de fundição como também do pó adicionado ao molde. Contudo, são poucas regiões da amostra que apresentaram a presença desta fase neste formato, não sendo uma característica típica de todo o lingote fundido. Isto era esperado uma vez que a grande maioria do pó inoculante adicionado, após o vazamento, ou ficou no próprio molde ou flutuou para a superfície do lingote. Este comportamento pode ser justificado pela baixa molhabilidade do h-BN no líquido, como já descrito no item 3.4.

Não foram encontrados precipitados que indicassem a formação *in-situ* do nitreto de boro hexagonal na microestrutura.

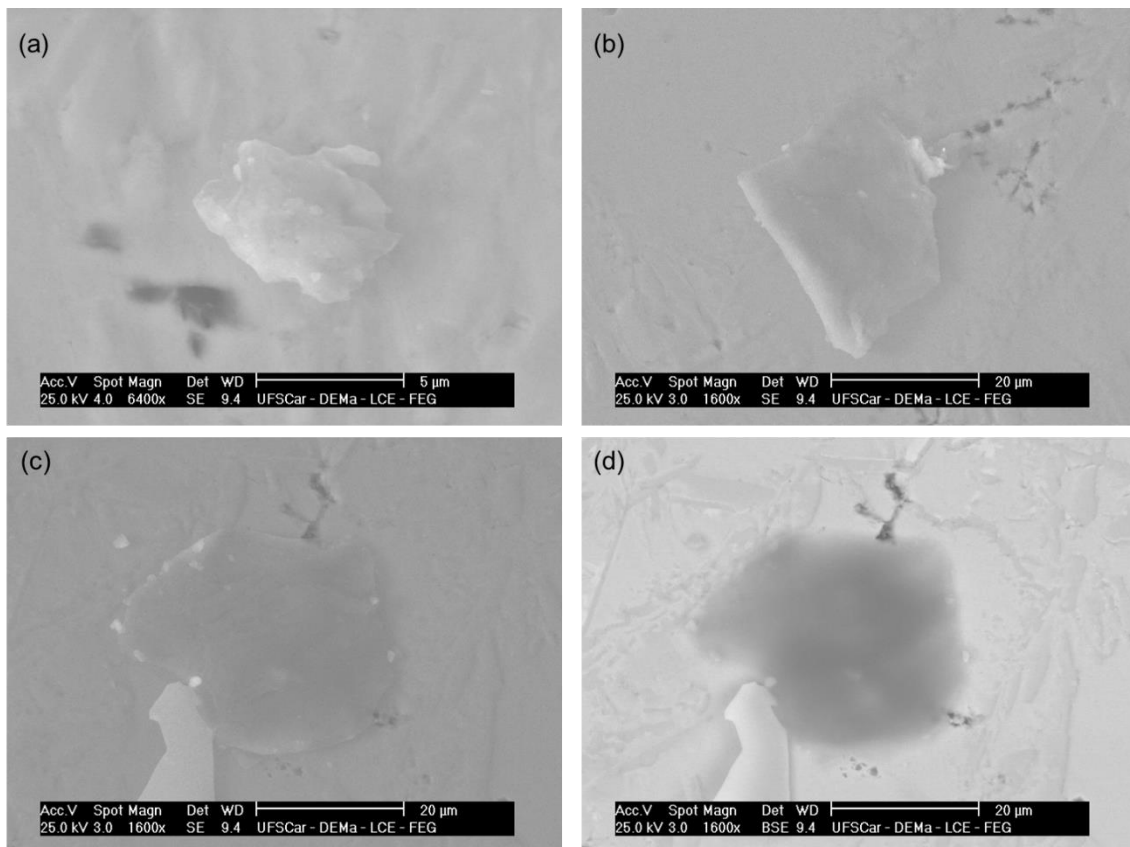


Figura 5.32 - Imagens MEV em SE em (a), (b) e (c) e BSE em (d) do nitreto de boro hexagonal na liga Fe-30Cr-2,5Mo-1B-XN.

6 DISCUSSÃO

O processo de conformação por spray proporcionou a obtenção do aço inoxidável ferrítico modificado com boro e nitrogênio com uma microestrutura homogênea e uniforme, composta pela matriz ferrítica com os boretos M_2B solidificados durante o resfriamento na forma de blocos pela microestrutura. Mesmo o processo de conformação por spray sendo realizado com a adição de nitrogênio por meio de uma das matéria-prima (Fe-Cr-Nitrogenado), ele não foi suficiente para conseguir manter o nitrogênio elevado na liga e favorecer a formação de fases com nitrogênio. Foi realizado um ensaio de medição de nitrogênio livre na liga (Ensaio LECO) que detectou um teor de nitrogênio de 0,293%p.N, porém constatou-se pelas análises microestruturais de MO e MEV bem como a microanálise EDS que nenhuma fase rica em nitrogênio foi encontrada. Outro indício do desprendimento do nitrogênio da liga é a formação da matriz ferrítica, pois como foi apresentado neste trabalho, o nitrogênio é um forte elemento estabilizador da fase austenita.

O processo de fundição convencional com atmosfera protetora de N_2 para o aço inoxidável ferrítico modificado com boro e nitrogênio resultou em um lingote com macro bolhas, demonstrando que parte do nitrogênio inserido na liga saiu na forma de gás N_2 acarretando uma estrutura final com diversos poros. A microestrutura obtida possui matriz ferrítica, com dois tipos de boretos solidificados durante o resfriamento, uma fase M_2B rica em cromo e uma fase M_3B_2 rica em molibdênio, ambos presentes nos contornos de grãos. Foi realizado um ensaio de medição de nitrogênio livre na liga (Ensaio LECO) que detectou um teor de nitrogênio de 0,263%p.N, teor elevado para um aço inoxidável ferrítico.

O processo de fundição convencional com borbulhamento de N_2 e adição de inoculante h-BN foi uma estratégia adotada para aumentar a probabilidade de formação *in-situ* da fase h-BN. Para esta rota aumentou-se o teor de cromo e de nitrogênio adicionando uma matéria-prima rica nestes elementos (Fe-Cr-Nitrogenado). Resultados de cálculo termodinâmico indicaram que o aumento do teor de cromo aumenta a solubilidade do nitrogênio no líquido,

o que poderia ser interessante para favorecer a formação do nitreto de boro. Contudo, a microestrutura resultante foi de uma matriz ferrítica com dois tipos de boretos, M_2B rico em cromo e o M_3B_2 rico em molibdênio, ambas contidas no contorno de grão. Este comportamento foi analisado com o auxílio do Thermo-Calc, evidenciando que a redução do teor de nitrogênio no banho associado com a segregação de B e Mo durante a solidificação levou a formação da fase M_3B_2 . Este resultado mostrou que a estratégia de manter o banho em temperaturas elevadas (entre 1520°C e 1590°C) por 10 minutos com borbulhamento de N_2 para aumentar o teor de nitrogênio em solução no líquido não foi eficaz. Isso pode ser notado pela ausência de bolhas na barra produzida por este processo. No processo em que a liga apenas foi fundida e vazada sem a manutenção da temperatura e sem borbulhamento de nitrogênio, houve a presença de grandes poros causados pela saída do nitrogênio na forma de gás. Isso deve ter ocorrido, pois, como a liga foi vazada imediatamente após atingir a temperatura de vazamento, não houve tempo hábil para que o nitrogênio em excesso inserido através do Fe-Cr-Nitrogênio fosse completamente removido. Assim, o nitrogênio foi segregado e removido durante a solidificação, resultando em grandes bolhas. A ausência de porosidade na liga que foi borbulhada deve estar associada a manutenção do banho por 10 minutos em temperatura elevada, que permitiu que o nitrogênio supersaturado saísse do líquido, mesmo com o borbulhamento de N_2 .

A estratégia de inocular a fase h-BN através da utilização do pó do h-BN comercial também não foi eficaz. O h-BN foi adicionado como inoculante no fundo do cadinho e no molde para induzir a formação *in-situ* do h-BN na microestrutura, porém, com a baixa molhabilidade do nitreto de boro no ferro/aço, esta formação não ocorreu e apenas uma pequena fração do h-BN utilizada como inoculante foi incorporada na microestrutura. Este resultado indica que mesmo a adição de h-BN para a produção de um compósito (ou seja, adição mecânica ao invés da formação *in-situ*) é bastante complicada, uma vez que a baixa molhabilidade do h-BN no ferro líquido não permite a mistura do mesmo. Além disso, a baixa densidade do h-BN faz com que se misturado forçadamente, o pó de h-BN flote para a superfície do banho.

A formação de boretos nas três rotas de processamento é benéfico, pois como apresentado em literatura, a formação destes boretos nos aços inoxidáveis ferríticos, em quantidades elevadas, aumenta a resistência ao desgaste da liga.

O estudo dos cálculos termodinâmicos pelo método CALPHAD utilizando o Thermo-Calc para analisar a sequência de formação de fases é importante para prever e entender o processo de solidificação e formação microestrutural de determinada liga. Nesta pesquisa, as simulações resultaram em uma liga escolhida devido à sua probabilidade de formação do nitreto de boro hexagonal como fase primária em determinada composição no equilíbrio. Entretanto, pode-se constatar que a formação do h-BN na microestrutura de um aço inoxidável ferrítico é um processo complexo, que depende de diferentes fatores, dentre eles a determinação de uma composição química que favoreça a formação e de uma rota de processamento que mantenha o nitrogênio no líquido e mantenha os teores satisfatórios de cromo na matriz.

7 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

- Os resultados obtidos pelos cálculos termodinâmicos realizados pelo método CALPHAD utilizando o software Thermo-Calc ilustram que esta ferramenta é ótima para predição da sequência de solidificação de fases. Sua utilização como ponto de partida para determinação de composição química da liga base e possíveis rotas de processamento foi essencial para este projeto.

- As três rotas de processamento utilizadas no projeto foram rotas que produziram ligas com composição química similar à predição realizada pelo cálculo de carga, com microestrutura homogênea, ilustrando que são alternativas viáveis para produção das ligas desejadas.

- A liga Fe-20Cr-2,5Mo-1B-XN foi produzida por conformação por spray, onde as fases formadas foram a matriz ferrítica e o boreto do tipo M_2B . Não foram encontradas fases que indicassem a formação da h-BN na liga.

- A liga Fe-20Cr-2,5Mo-1B-XN foi produzida por fundição convencional com atmosfera protetora de nitrogênio. As fases formadas foram a matriz ferrítica, com a presença de dois tipos de boretos, M_2B rico em cromo e M_3B_2 rico em molibdênio. Não foram encontradas fases que indicassem a formação da h-BN na liga.

- A liga Fe-30Cr-2,5Mo-1B-XN foi produzida por fundição convencional com borbulhamento de nitrogênio e adição de inoculante h-BN. As fases formadas foram a ferrita (matriz) e dois tipos de boretos, M_2B rico em cromo e M_3B_2 rico em molibdênio. Não foram encontradas fases que indicassem a formação da h-BN na liga.

As três rotas apresentadas, sendo elas conformação por spray, fusão convencional com atmosfera protetora de nitrogênio e fusão convencional com borbulhamento de gás N_2 e inoculação com h-BN comercial, demonstraram ser rotas viáveis para obtenção de ligas com microestrutura homogênea, porém em nenhuma delas pode-se encontrar fases que indicassem a formação do h-BN na liga. Sendo que a maior dificuldade se encontra em manter o teor de nitrogênio elevado no líquido para permitir a formação desta fase.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar rotas de processamento que consigam manter o teor elevado de nitrogênio no líquido para favorecer a formação do nitreto de boro hexagonal, como demonstrado pelos cálculos termodinâmicos;
- Estudar técnicas de caracterização que possibilitem a identificação da fase h-BN em diferentes ligas à base de ferro, à exemplo a Espectroscopia RAMAN;
- Avaliar a resistência ao desgaste e os valores de coeficiente de atrito nos aços inoxidáveis que tenham boretos formados e a fase h-BN, visando encontrar a melhor combinação entre composição química, rota de processamento e desempenho;
- Avaliar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis que possuam ambas fases, boretos e h-BN, determinando qual é a alteração do comportamento corrosivo com a inserção destas fases.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COOPERNICK, A. C.; JHONSON, W. Hardbands Halt Deepwater Wear. **Hart's E&P Magazine**, p. 4, 2000.
- [2] BARBOSA, R. L. Análise de Forças de Contato e Desgaste Interno em Riser Marinho Devido ao Contato com Tubos de Perfuração. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Oceânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2007.
- [3] SOYAMA, J. et al. Microstructure Formation and Abrasive Wear Resistance of a Boron-Modified Superduplex Stainless Steel Produced by Spray Forming. **Journal of Materials Research**, Cambridge, v. 31, n. 19, p. 2987–2993, 2016.
- [4] LOPES, T. P. Utilização de Simulação Termodinâmica para Desenvolvimento de Aços Inoxidáveis Modificados com Boro Conformados por Spray: Aplicações e Limitações. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos**. São Carlos, 2017.
- [5] NASCIMENTO, A. R. C. Efeito da Adição de Boro na Microestrutura e na Resistência ao Desgaste do AISI 430 Conformado por Spray. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos**. São Carlos, 2014.
- [6] ZEPON, G. Desenvolvimento do Aço Inoxidável Supermartensítico Resistente ao Desgaste por Conformação por Spray para Aplicação em “Risers.” **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos**. São Carlos, 2013.
- [7] ZEPON, G. Spray Forming of wear and corrosion resistant bimetallic pipes: from the alloy design to the semi-industrial process. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos**. São Carlos, 2016.
- [8] BERALDO, L. G. Avaliação da Resistência ao Desgaste de Aços Inoxidáveis Conformados por Spray. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos**. São Carlos, 2011.
- [9] SIGOLO, E. Avaliação da Resistência ao Desgaste de Revestimentos de Aços Inoxidáveis Modificados com Boro e Fabricados por Plasma com Arco

Transferido (PTA). **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos**. São Carlos, 2016.

[10] LOPES, T. P. et al. Thermodynamic Calculations for the Investigation of Phase Formation in Boron-Modified Ferritic Stainless Steel. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 38, n. 3, p. 343–349, 2017.

[11] ZEPON, G. et al. Design of wear resistant boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process. **Materials and Design**, v. 83, p. 214–223, 2015.

[12] ZEPON, G. et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Spray-Formed Boron-Modified Supermartensitic Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 48, n. 4, p. 2077–2089, 2017.

[13] COSTA E SILVA, A.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2a. Edição. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

[14] BHADOSHIA, H.; HONEYCOMBE, R. . **Steels: Microstructure and Properties**. 3a. Edição. Londres: Butterworth-Heinemann, 2006.

[15] SMITH, W. F. **Principles of Materials Science and Engineering**. 3a. Edição. New York: McGraw-Hill, 1998.

[16] PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. **Handbook of Stainless Steel**. 1a. Edição. New York: McGraw-Hill Company, 1977.

[17] DEMO, J. J. Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels. In: **ASM Handbook**. USA: ASM International, 2004. p. 1616–1662.

[18] ASM. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. Ohio: 2005.

[19] SEDRIKS, A. J. . **Corrosion of Stainless Steels**. 2a. Edição. New York: John Wiley & Sons, 1996.

[20] LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. . **Stainless Steel**. 1a. Edição. Les Editions de Physique, 1993.

[21] ASM INTERNATIONAL. **ASM Alloy Phase Diagram Database**. Disponível em: <www.asminternational.org/web/guest/home>. Acesso em: 20 jan. 2020.

[22] CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de**

Materiais: Uma Introdução. 8ª. Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

[23] HONEYCOMBE, R.; BHADSHIA, H. **Steels: Microstructure and Properties.** 3a. Edição. Inglaterra: Butterworth-Heinemann, 2006.

[24] LACOMBE, P. et al. **Stainless Steels.** 2a. Edição. França: Les Editions de Physique, 2000.

[25] ZEPON, G. et al. Solidification Sequence of Spray-Formed Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 47, n. 2, p. 842–851, 2016.

[26] ZEPON, G. et al. Microstructure and Wear Resistance of Spray-Formed Supermartensitic Stainless Steel. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 16, n. 3, p. 642–646, 2013.

[27] SIGOLO, E. et al. Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred Arc. **Surface and Coatings Technology**, v. 302, p. 255–264, 2016.

[28] SOYAMA, J. et al. Wear Resistant Duplex Stainless Steels Produced by Spray Forming. **Metals and Materials International**, v. 25, n. 2, p. 456–464, 2018.

[29] GRANT, P. S. Spray forming. **Progress in Materials Science**, v. 39, n. 4–5, p. 497–545, 1995.

[30] KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. Processing of glass former alloys by spray forming. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 41, n. 7, p. 513–523, 2010.

[31] GRANT, P. S. Solidification in Spray Forming. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 38 A, n. 7, p. 1520–1529, 2007.

[32] MATHUR, P.; APELIAN, D.; LAWLEY, A. Analysis of the Spray Deposition Process. **Acta Metallurgica**, v. 37, n. 2, p. 429–443, 1989.

[33] LIN, Y.; ZHOU, Y.; LAVERNIA, E. J. Mechanisms of Grain Size Evolution During Aluminum Spray Forming. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 39, n. 6, p. 862–869, 2008.

[34] LAVERNIA, E. J.; WU, Y. **Spray Atomization and Deposition.** 1a. Edição .

USA: John Wiley & Sons, 1996.

[35] HENEIN, H. Why is Spray Forming a Rapid Solidification Process? **Materials Science & Engineering Technology**, v. Volume 7, p. 555–561, 2010.

[36] LAVERNIA, E. Evolution of Microstructure During Spray Atomization and Deposition. **International Journal of Rapid Solidification**, v. Volume 5, p. 47–85, 1989.

[37] FERREIRA, T. H. Nanoestruturas de Nitreto de Boro: Síntese, Caracterização e Purificação. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear**. Belo Horizonte, 2010.

[38] OLIVEIRA, M. M. DE O. J. Lubrificação Sólida em Meio Fluido. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia**. 2013.

[39] ERTUĞ, B. Powder Preparation , Properties and Industrial Applications of Hexagonal Boron Nitride. In: **Sintering Applications**. 1a Edição. Turquia: IntechOpen, 2013. p. 24.

[40] HAUBNER, R. et al. Boron Nitrides: Properties, Synthesis and Applications. **High Performance Non-Oxide Ceramics II**. 1a. Edição. Austria: Springer, 2007. v. 102, p. 1–45, 2007.

[41] YAN, D. S. **Wetting of Ceramics by Molten Metals**. 425 f. University of New South Wales. 1977.

[42] PARUCKER, M. L. Desenvolvimento de Materiais Compósitos de Baixo Coeficiente de Atrito com Partículas de Lubrificante Sólido Dispersas em Matriz Metálica a Base de Níquel. **Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina**. Santa Catarina, 2008.

[43] ASTM. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. v. 07, n. December, p. 51–66, 2012.

[44] MATOVIĆ, B. et al. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Hexagonal Boron Nitride Powders: XRD and Luminescence Properties. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 16655–16658, 2016.