

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

DESENVOLVIMENTO DE VIDRO METÁLICO DE ELEVADA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO E AO DESGASTE UTILIZANDO FERRO-GUSA COMO
PRECURSOR

Caio Lucas Gueiros Pedrosa Martins

São Carlos-SP
2023

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

DESENVOLVIMENTO DE VIDRO METÁLICO DE ELEVADA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO E AO DESGASTE UTILIZANDO FERRO-GUSA COMO
PRECURSOR

Caio Lucas Gueiros Pedrosa Martins

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

Orientador: Dr. Walter José Botta Filho

Coorientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: (CNPq - Processo: 161113/2021-4)

São Carlos-SP
2023

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação de mestrado aos meus amados pais, cujo amor, apoio e sacrifícios foram a base para a minha jornada acadêmica. A vocês, meu eterno agradecimento e gratidão.

VITAE

Bacharel em Ciências e Tecnologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2018).

Bacharel em Engenharia de Materiais Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2020).



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

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Caio Lucas Gueiros Pedrosa Martins, realizada em 01/08/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Sousa (UFBA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos aos meus orientadores, Walter José Botta Filho e Guilherme Yuuki Koga, por terem aceitado o desafio de me orientar neste trabalho. Agradeço pela paciência, dedicação e pelos valiosos ensinamentos que compartilharam ao longo dessa jornada.

Também sou imensamente grato aos técnicos do DEMa, em especial ao Beto, Rover, Diego Coimbra e a todos os outros que desempenharam um papel fundamental na conclusão desta etapa.

Não posso deixar de mencionar e agradecer a todos os professores do DEMa, que sempre estiveram disponíveis para tirar minhas dúvidas e contribuíram para o meu crescimento acadêmico.

Agradeço a Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) por toda infraestrutura que me foi cedida para realização da pesquisa.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 161113/2021-4

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

Agradeço também aos meus amigos do departamento, em especial ao David, Bacurau, Victor, Pedro, Lucas e a todos os membros do grupo da 5ª série/Mezanino. Vocês foram essenciais para minha rápida adaptação em São Carlos e sem o apoio e companheirismo de vocês, o caminho teria sido muito mais difícil.

Por último, mas não menos importante, expresso minha profunda gratidão aos meus familiares, em especial aos meus pais, pelo apoio incondicional que sempre me deram. Agradeço também aos meus avós por todo o suporte. E um agradecimento especial à minha namorada, Jéssica, por todo o apoio que me deu mesmo à distância.

RESUMO

Os vidros metálicos possuem propriedades excepcionais, como alta resistência mecânica, estabilidade térmica e excelentes propriedades magnéticas. Neste estudo, buscamos desenvolver um vidro metálico altamente resistente à corrosão e ao desgaste a partir do ferro-gusa, uma liga ferrosa com alto teor de impurezas e baixo valor agregado. Duas ligas foram produzidas: $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$, compostas por ferro-gusa e elementos de pureza comercial, utilizando um forno a arco elétrico. As ligas foram processadas por *melt-spinning* para obter fitas metálicas, e por centrifugação em coquilha de cobre para obter placas de 1 mm de espessura. As ligas foram caracterizadas por difração de raios-X, calorimetria exploratória de varredura, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microdureza Vickers, ensaios eletroquímicos e ensaios tribológicos. Enquanto as ligas processadas por centrifugação não se vitrificaram devido à taxa de resfriamento mais lenta, alcançamos alta dureza nessas ligas, superando 1000 HV, resultando em uma resistência ao desgaste significativa. Por outro lado, a liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$, produzida por *melt-spinning*, foi completamente vitrificada. A natureza vítrea foi confirmada por difração de raios-X, incluindo radiação de sincrotron, e microscopia eletrônica de transmissão. A temperatura de transição vítrea foi de aproximadamente 553°C, com início da cristalização em 574°C e um intervalo de temperatura de líquido super-resfriado de 21°C. A liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ demonstrou maior dureza em comparação ao ferro-gusa (1070 vs. 666 HV0.1, respectivamente) e maior estabilidade em meio rico em cloreto do que o aço inoxidável 444, avaliada pela janela de passivação antes da corrosão por pites (1253 vs. 738 mV, respectivamente) e facilidade de repassivação durante a varredura reversa. Esses resultados contribuem para a produção de ligas vítreas resistentes, duras e acessíveis, capazes de atender a aplicações exigentes.

Palavras-chave: Ferro-gusa; Vidro metálico; Corrosão; Desgaste.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF HIGH CORROSION AND WEAR RESISTANCE METALLIC GLASS USING PIG IRON AS A PRECURSOR

Metallic glasses exhibit exceptional properties such as high mechanical strength, thermal stability, and excellent magnetic properties. In this study, our aim was to develop a high corrosion and wear-resistant metallic glass from pig iron, a ferrous alloy with high impurity content and low added value. Two alloys, $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ and $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$, composed of pig iron and commercially pure elements, were produced using an electric arc furnace. The alloys were processed via melt-spinning to obtain metallic ribbons and through centrifugal casting into copper molds to produce 1 mm thick plates. Characterization of the alloys involved X-ray diffraction, exploratory scanning calorimetry, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Vickers microhardness, electrochemical, and tribological tests. While the alloys processed by centrifugal casting did not vitrify due to slower cooling rates, they exhibited high hardness, surpassing 1000 HV, resulting in significant wear resistance. On the other hand, the $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ alloy produced by melt-spinning successfully formed a fully vitrified structure. This vitreous nature was confirmed through X-ray diffraction, including synchrotron radiation, and transmission electron microscopy. The glass transition temperature was approximately 553°C, with crystallization initiation at 574°C and a supercooled liquid region of 21°C. The $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ alloy demonstrated higher hardness compared to pig iron (1070 vs. 666 HV_{0.1}, respectively) and greater stability in chloride-rich environments than the stainless steel 444, as evaluated by the passivation window before pitting corrosion (1253 vs. 738 mV, respectively) and easiness of re-passivation during the reverse scan. These results contribute to the production of resistant, hard, and cost-effective metallic glass alloys capable of meeting demanding applications.

Keywords: Pig iron; Metallic glasses; Corrosion; Wear.

PUBLICAÇÕES

MARTINS, C. L. G. P.; KOGA, G. Y. ; SOUZA, C. A. C. ; BOLFARINI, C. ; KIMINAMI, C. S. ; BOTTA, W. J. . Desenvolvimento de vidro metálico de elevada resistência à corrosão e ao desgaste utilizando ferro gusa como precursor. In: 24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 CBECIMAT), Águas de Lindóia – SP, 2022.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivos gerais.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Vidros metálicos.....	3
2.2 História dos vidros metálicos	3
2.3 Formação da estrutura vítrea - Conceitos.....	5
2.4 Desgaste.....	8
2.4.1 Resistência ao desgaste de vidros metálicos.....	9
2.5 Corrosão nos vidros metálicos	13
2.7 Ferro-gusa.....	19
2.6.1 Obtenção do Ferro-Gusa.....	21
2.6.2 Vidros metálicos partindo do ferro-gusa	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Materiais	29
3.2 Métodos	31
3.2.1 Produção da liga $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$ e $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$	31
3.2.2 Processamento	31
3.2.2.2 <i>Melt-spinning</i>	32
3.2.3 Caracterizações	33
4 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	37

4.1	Ferro-gusa	37
4.2	Processamento por fundição centrífuga.....	40
4.2.1	Ferro-gusa processado na centrífuga.....	41
4.4.2	$Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$ processado na centrífuga.....	42
4.4.3	$Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ processado na centrífuga.....	46
4.5	Dureza	48
4.4	Desgaste.....	49
4.4.1	Ferro-gusa.....	50
4.4.2	Ferro-gusa processado	52
4.4.3	$Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$ processado.....	54
4.4.4	$Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ processado	56
4.4.5	Coefficiente de fricção.....	58
4.4.6	Taxa específica de desgaste.....	59
4.5	Processamento <i>melt-spinning</i>	61
4.5.1	Caracterização de fases	62
4.5.2	Caracterização térmica	63
4.5.3	Caracterizações avançadas	65
4.5.4	Caracterização eletroquímica.....	66
5	CONCLUSÕES	71
6	SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS	73
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Classificação de elementos comuns na formulação de vidros metálicos. Adaptado de [13].....	5
Tabela 2.2 Classificação típica dos vidros metálicos com elemento base. Adaptado de [13].....	5
Tabela 2.3 Tipos de Ferro-Gusa. Adaptado de [44].	20
Tabela 2.4 Composição do ferro-gusa	24
Tabela 2.5 Tabela 4 Composição das ligas estudadas (at.%). Adaptado de [57]	25
Tabela 2.6 Os valores de diferentes parâmetros obtidos no experimento de corrosão realizado nas diferentes amostras de fita das três ligas. Adaptado de [53]	26
Tabela 2.7 Parâmetros eletroquímicos dos diferentes revestimentos e aço macio. Adaptado de [54]	27
Tabela 3.1 Composição dos elementos para produção da liga (%m)	30
Tabela 3.2 Parâmetros do <i>melt-spinning</i>	33
Tabela 3.3 Composição em massa do ferro-gusa e do SS444	35
Tabela 4.1 Composição em fração mássica das regiões 1 e 2 da liga Fe ₆₈ Cr ₈ (C,B) ₂₄	45
Tabela 4.2 Composição química das regiões da trilha desgastada	52
Tabela 4.3 Composição química das regiões da trilha desgastada do ferro-gusa processado.....	54
Tabela 4.4 Composição química de regiões da trilha desgastada da liga Fe ₆₈ Cr ₈ (C,B) ₂₄	56
Tabela 4.5 Composição química das regiões da trilha da liga Fe ₆₂ Cr ₈ Nb ₄ Mo ₄ (C,B) ₂₂	58

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Histórico do desenvolvimento de vidros metálicos de grande volume. Adaptado de [2].	4
Figura 2.2 Variação do volume específico em função da temperatura para um metal cristalino e vítreo. Adaptado de [14].	6
Figura 2.3 Curva de DSC de um vidro metálico a base de ouro. Adaptado de [15].	7
Figura 2.4 Caracterizações microestrutural, térmica e mecânica dos revestimentos: a) imagem de campo claro obtida por MET, b) padrão de difração de elétrons com indexação de fases, c) curva de DSC e d) correlação entre taxa de desgaste e microdureza Vickers. Adaptado de [32].	12
Figura 2.5 a) avaliação microestrutural e b) mecânica da cunha produzida por fundição centrífuga. Adaptado de [32].	13
Figura 2.6 Gráfico apresentando número de trabalhos e citações publicadas ao longo de 20 anos a respeito da corrosão de vidros metálicos a base de ferro e revestimentos vítreos a base de ferro. Adaptado de [37].	14
Figura 2.7 Gráfico comparativo entre a densidade de corrente de corrosão por potencial de corrosão de revestimento vítreos a base de ferro, outras ligas vítreas e aços inoxidáveis. Adaptado de [37].	16
Figura 2.8 Micrografia pós ensaio de corrosão. a) fita amorfa, b) fita tratada termicamente em 620 °C, c) 700 °C, d) 800 °C, e-f) lingote. [43].	17
Figura 2.9 Valores de dureza e densidade de corrente de corrosão correspondente a cada microestrutura. Adaptado de [33].	18
Figura 2.10 Curvas de polarização a pH 5,5 e 25 °C para a composição Fe ₆₀ Cr ₈ Nb ₈ B ₂₄ nas seguintes condições: fitas as-cast (A), fitas recozidas a 450 °C (B), fitas recozidas a 550 °C (C), fitas recozidas a 640 °C (D) e revestimentos obtidos por LVOF (E) e deposição por spray. As curvas (G) e (H) são comparativas e trata-se do aço inoxidável 430 e 316L, respectivamente. [44].	19
Figura 2.11 Gráfico comparativo da produção entre os estados produtores de ferro-gusa [48].	20

Figura 2.12 Impostos pagos pela indústria de ferro-gusa em Minas Gerais.[45]	21
Figura 2.13 Esquema do alto forno [49].	22
Figura 2.14 Reação de Boudouard. Adaptado de [47].	23
Figura 2.15 Padrão de DRX do ferro-gusa bruto, do bastão obtido por sucção, da fita obtida por <i>melt-spinning</i> e a fita obtida por <i>melt-spinning</i> e recozida. Adaptado de [53].	25
Figura 2.16 Padrão de DRX comparativo entre as ligas e as variações nos parâmetros do <i>melt-spinning</i> . Adaptado de [53].	26
Figura 2.17 Padrão de DRX obtido da liga $Fe_{68,3}C_{6,9}Si_{2,5}B_{6,7}P_{8,8}Cr_{2,2}Mo_{2,2}Al_{2,1}$ (\varnothing 4 e \varnothing 5). Adaptado de [55]	28
Figura 3.1 Fluxograma metodológico e descrição das caracterizações	29
Figura 3.2 Ferro-gusa utilizado como precursor	30
Figura 3.3 Esquematização da chapinha obtida através da fundição centrífuga	32
Figura 3.4 Molde de cobre que será utilizado na fundição centrífuga	32
Figura 4.1 Micrografia ótica do ferro gusa - a)50x, b)200x.....	37
Figura 4.2 Micrografia do ferro-gusa apresentando microestrutura mesclada (200x)	39
Figura 4.3 Microestrutura obtida por MEV do ferro-gusa	40
Figura 4.4 Padrão de DRX do ferro-gusa bruto, ferro-gusa centrifugado, $Fe_{68}Cr_8$ (C,B) ₂₄ e $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$	41
Figura 4.5 Micrografia obtida por MEV do ferro-gusa processado	42
Figura 4.6 Micrografia obtida por MEV da liga $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$. a) 1330x e b) 1300x	43
Figura 4.7 Mapeamento de EDS da liga $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$	44
Figura 4.8 Micrografia ótica da liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ (Magnificação: 200x)	46
Figura 4.9 Micrografia obtida por MEV da liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$	47
Figura 4.10 Dureza do ferro-gusa bruto, ferro-gusa centrifugado, $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$ centrifugado e $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ centrifugado.	48
Figura 4.11 Trilha desgastada do ferro-gusa bruto. a)70x e b)280x.....	51

Figura 4.12 Micrografia da trilha desgastada do ferro-gusa processado na centrífuga	53
Figura 4.13 Trilha desgastada da liga $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$. a)70x e b)560x.....	55
Figura 4.14 Trilha desgastada da liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$. a)70x e b)560x	57
Figura 4.15 Coeficiente de fricção em função da distância de deslizamento das ligas em estudo.	59
Figura 4.16 Imagens tridimensionais das trilhas desgastadas. a)ferro-gusa bruto, b)ferro-gusa centrifugado, c) $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$ e $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$. ..	60
Os resultados indicam que a dureza do material tem um impacto significativo na taxa de desgaste, apresentando uma correlação inversa entre elas, conforme previsto na lei de Archard. Muito embora nem sempre o material com a maior dureza apresentará a menor taxa, pois essa correlação é válida para composições químicas semelhantes e mesmo mecanismo de desgaste.	
Figura 4.17 Correlação entre taxa de desgaste específica e dureza das ligas estudadas.....	61
Figura 4.18 Difratoograma das ligas processadas por <i>melt-spinning</i>	62
Figura 4.19 Difratoograma da liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ processada no <i>melt-spinning</i>	63
Figura 4.20 Curva de DSC da liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$	64
Figura 4.21 Técnicas avançadas de caracterização. a) imagem de MET de campo escuro, b) campo claro com padrão de difração de elétrons, c) padrão de difração de elétrons obtido por sincrotron e d) curva intensidade x 2θ obtido por sincrotron.	66
Figura 4.22 Comportamento eletroquímico da liga vítrea. a) curvas de polarização da liga vítrea e b) relação entre gap de passivação e dureza.....	69

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ΔT_x** : Intervalo de estabilidade do estado líquido super-resfriado
- AM**: Metais alcalinos e alcalinos terrosos
- ASTM**: American Standard for Testing of Materials
- BMGs**: Bulk Metallic Glasses
- BSE**: Elétrons retroespalhados
- CALTECH**: Instituto de tecnologia da Califórnia
- CCDM**: Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
- CO**: Monóxido de carbono
- CO₂**: Dióxido de carbono
- DEMa**: Departamento de engenharia de materiais
- DRX**: Difractometria (ou Difração) de Raios-X
- DSC**: Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura)
- EDS**: Energy Dispersive Spectrometry (Espectrometria por Dispersão de Energia)
- ECS**: Eletrodo de Calomelano Saturado
- GPa**: Giga Pascal
- H₂**: Hidrogênio
- HV**: Dureza Vickers
- HVOF**: High Velocity Oxygen Fuel (Aspersão Térmica por Oxicombustível de Alta Velocidade)
- IUPAC**: União Internacional de Química Pura e Aplicada
- K**: Kelvin
- LCE**: Laboratório de caracterização estrutural
- LHM**: Laboratório de Hidrogênio em Metais
- MET**: Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV**: Microscopia Eletrônica de Varredura
- MO** Microscopia Óptica
- NaCl**: Cloreto de sódio
- NASA**: National Aeronautics and Space Administration
- NM**: Não metais e metaloides
- PIB**: Produto interno bruto

RE: Terras raras

SINDIFER: Sindicato Da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais

SM: Semimetais

SS: Stainless steel (aço inoxidável)

TFA: Tendência de formação de estrutura amorfa

T_g: Temperatura de transição vítrea

T_i: Temperatura de fusão para ligas

TM: Metais de transição

T_m: Temperatura de fusão

T_{rg}: Temperatura de transição vítrea reduzida

T_x: Temperatura de cristalização

UFSCar: Universidade Federal De São Carlos

VMGM: Vidro metálico de grande volume

Z: Número atômico

1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos são comumente cristalinos, ou seja, seus átomos apresentam um ordenamento de longo e curto alcance, isto é, são ordenados de forma periódica tridimensionalmente.

No final dos anos 50, um grupo de pesquisadores da Caltech conseguiu suprimir a cristalização de uma liga Au-Si através de uma alta taxa de resfriamento (10^6 K/s) a partir da liga fundida [1].

Diante dessa descoberta, no final da década de 80, foram divulgados estudos relatando a obtenção de vidros metálicos com espessuras acima de 1 milímetro, por meio da solidificação em moldes metálicos, com taxa de solidificação entre 10 e 100 K/s[2], ampliando seu campo de aplicação comercial.

Os vidros metálicos se destacam por apresentarem excelentes combinações de propriedades, como alta resistência mecânica, excelente propriedade magnética, elevada resistência à corrosão e ao desgaste entre outras, em virtude da ausência de defeitos cristalinos e de sua estrutura herdada de seu líquido parental super-resfriado. Tais materiais encontraram aplicações em núcleos de transformadores, sensores, microengrenagens e equipamentos esportivos, como tacos de golfe, componentes de raquetes de tenis, de esquis etc.

Essa classe de materiais, por possuir excelente resistência à corrosão e ao desgaste, apresenta potencial de aplicação em áreas sujeitas a efeitos tribocorrosivos, ou seja, efeito sinérgico entre ação tribológica e eletroquímica, presente em indústrias, como mineração, agrícola, química e alimentícia.

A produção de vidros metálicos é largamente realizada partindo de elementos de alta pureza, pois, a presença de impurezas pode facilitar a cristalização da liga. Portanto, é de grande interesse o desenvolvimento de ligas vítreas partindo de elementos de pureza comercial ou até mesmo precursores com alto teor de impureza e abundantes, como é o caso do ferro-gusa devido seu baixo custo.

O desenvolvimento da presente dissertação utilizará o ferro-gusa como precursor, uma liga ferrosa com alto teor de impureza, a qual é obtida em alto-

forno via processo de redução do minério de ferro. O Brasil tem um destaque mundial na produção dessa liga, sendo em 2020 o segundo maior exportador, ficando atrás apenas da Rússia [3]. Partindo do ferro-gusa como liga base, pretende-se criar uma liga com elevada formação de fase vítrea a partir de adição de elementos de liga como Cr, B, Mo e Nb, com intuito de aumentar a facilidade de formação de fase vítrea e modificar as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste. A liga será processada por meio de solidificação rápida, através de fundição por centrifugação visando obter peças com espessura de 1 milímetro, bem como pela obtenção de fitas vítreas por meio do *melt-spinning*. Serão realizadas caracterizações de fases, térmica, microestrutural, química, mecânica, tribológica e eletroquímica. Ao final do projeto, pretende-se avaliar o potencial de obtenção de ligas com elevada fração de fase vítrea partindo-se do ferro-gusa, modificado com pequenas adições de ligas economicamente acessíveis, que resultem em microestruturas capazes de conferir elevada resistência à corrosão aliada com resistência ao desgaste.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos gerais

Partindo do ferro-gusa como liga base, definimos como plano de pesquisa a obtenção de uma liga com elevada capacidade de formação de fase vítrea a partir de adição de elementos de liga como Cr, B, Mo e Nb, com intuito de aumentar a facilidade de formação de fase vítrea (GFA, do inglês *glass forming ability*) e modificar as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste. As ligas selecionadas foram processadas por meio de solidificação rápida, tanto através de fundição por centrifugação visando obter peças com espessura de 1 milímetro, bem como por *melt-spinning* para obtenção de fitas vítreas. As seguintes caracterizações foram realizadas: fases, térmica, microestrutural, química, mecânica, tribológica e eletroquímica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros metálicos

Os vidros metálicos são uma classe de materiais vítreos formados a partir do resfriamento rápido da fase líquida da liga metálica, com intuito de suprimir a cristalização e estabilizar o líquido super-resfriado, o qual é um estado metaestável presente entre as temperaturas de transição vítrea e fusão [1].

Vidros metálicos têm ganhado destaque por apresentarem diversas propriedades de grande interesse da engenharia, dentre elas a elevada resistência mecânica, sendo 3 GPa para as ligas a base de níquel e 4 GPa para ligas a base de ferro [4; 5], e Inoue e coautores [6] obtiveram uma liga a base de cobalto com resistência de 6 GPa. Além disso, os vidros metálicos também apresentam atraentes características associadas à deformação elástica, os materiais cristalinos geralmente deformam na faixa de 0,2% na região elástica, enquanto essas ligas sem ordenação de longo alcance apresentam deformações elásticas acima de 2% [7]. A homogeneidade química e a inexistência de defeitos cristalinos como contornos de grãos resultam na elevada resistência à corrosão apresentadas por alguns vidros metálicos [8; 9]

2.2 História dos vidros metálicos

Klement e coautores [1] em 1960 no instituto de tecnologia da Califórnia (CALTECH) obtiveram a primeira liga vítrea. Tal feito foi realizado através de um experimento com uma liga $Au_{75}Si_{25}$ que foi resfriada com elevadas taxas de resfriamento (10^6 K/s) por meio da técnica de *melt-spinning*, de modo que não houve tempo suficiente para ocorrer o processo de cristalização, e foram obtidas fitas com 0,02 mm de espessura.

No final da década de 60 foi desenvolvido um vidro metálico ($Pd_{78}Cu_6Si_{16}$) formado com menores taxas de resfriamento (10^3 K/s). Além disso, por apresentar espessura superior a 1 mm, foi considerado como um vidro metálico de grande volume (VMGV), comumente conhecido como BMGs (do inglês *Bulk Metallic Glass*) [10].

Kui, Greer e Turnbull [11] desenvolveram uma esfera maciça totalmente vítrea com diâmetro de 10 mm, utilizando a liga $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ submetida a uma técnica de resfriamento contínuo utilizando fusão em fluxo, o qual é capaz de restringir a cristalização por heterogeneidades catalíticas.

A partir dos anos 90 foram desenvolvidas diversas ligas vítreas de maior espessura [2]. A figura 2.1 correlaciona a espessura do vidro metálico com o ano de desenvolvimento.

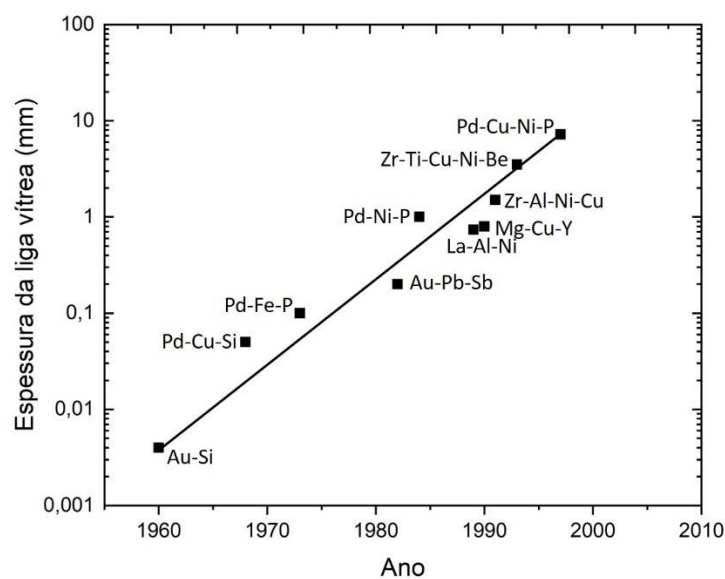


Figura 2.1 Histórico do desenvolvimento de vidros metálicos de grande volume. Adaptado de [2].

Com o desenvolvimento de novas ligas metálicas vítreas, surgiu a necessidade de classificar esses materiais. Takeuchi e Inoue [12] criaram uma classificação para as ligas metálicas vítreas, sendo em seguida aprimorada por Cheng e Ma [13], onde inicialmente os elementos constituintes foram agrupados em alcalinos e alcalinos terrosos (AM), semimetais (SM) dos grupos IIIA e IVA, metais de transição (TM) acrescidos dos metais de transição dos grupos IVB ao VIIB (ETM), metais de transição dos grupos VIIIB, IB, IIB (LTM), metais de terras raras (RE) e os não metais, conforme apresentado na tabela 2.1. Além disso, todos os vidros metálicos apresentam elementos de pelo menos dois grupos distintos, conforme apresentado na tabela 2.2.

Tabela 2.1 Classificação de elementos comuns na formulação de vidros metálicos. Adaptado de [13]

Abreviação	Descrição	Exemplos
AM	Metais dos grupos IA e IIA	Mg, Ca, Be
SM	Metais dos grupos IIIA e IVA	Al, Ga
TM	Metais dos grupos IVB ao VIIB	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn
ETM	Metais dos grupos IVB ao VIIB	Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag, Au, Zn
LTM	Metais dos grupos IVB ao VIIB	Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag, Au, Zn
RE	Sc, Y, Lantanídeos	Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd
NM	Não metais e metaloides	B, C, P, Si, Ge

Tabela 2.2 Classificação típica dos vidros metálicos com elemento base. Adaptado de [13]

Protótipo	Metal base	Exemplos
LTM + NM	LTM	Ni-P, Pd-Si, Au-Si-Ge, Pd-Ni-Cu-P, Fe-Cr-Mo-P-C-B
ETM + LTM	ETM ou LTM	Zr-Cu, Zr-Ni, Ti-Ni, Zr-Cu-Ni-Al, Zr-Ti-Cu-Ni-Be
SM + RE	SM ou RE	Al-La, Ce-Al, Al-La-Ni-Co, La-(Al/Ga)-Cu-Ni
AM + LTM	AM	Mg-Cu, Ca-Mg-Zn, Ca-Mg-Cu

2.3 Formação da estrutura vítrea - Conceitos

A formação de um metal com estrutura vítrea pode ser representada por meio de uma curva de volume específico em função da temperatura, conforme mostra a Figura 2.2.

Observando a Figura 2.2, quando um metal no estado líquido é resfriado, há uma redução no seu volume até a temperatura de fusão do metal (T_m) ou temperatura *liquidus* (T_l) para ligas, a partir deste ponto há uma queda vertiginosa no volume específico do material, devido ao processo de nucleação e crescimento dos cristais. Com o prosseguimento da solidificação do metal abaixo da T_m , ocorrerá uma diminuição lenta no volume do metal, o qual depende do coeficiente de expansão do mesmo. Por outro lado, a formação de uma estrutura vítrea é diferente, pois o líquido formador de fase vítrea pode ser significativamente super-resfriado devido uma elevada taxa de resfriamento. O volume da fase continua a reduzir, em contrapartida há um aumento da viscosidade do líquido que abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) a viscosidade torna-se tão elevada (10^{12} Pa s) que há o “congelamento” do

líquido super-resfriado, sendo esse chamado de material vítreo [9], cuja estrutura resultante assemelha-se ao líquido parental.

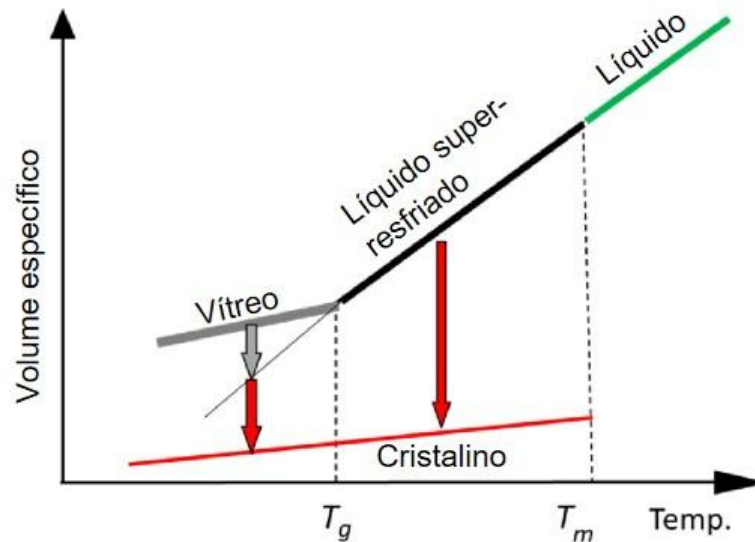


Figura 2.2 Variação do volume específico em função da temperatura para um metal cristalino e vítreo. Adaptado de [14].

Os dados das temperaturas de transições são obtidos por meio de análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC – do inglês *differential scanning calorimetry*), como ilustrado na figura 2.3, para uma liga vítrea a base de ouro [15]. É possível observar três transformações bem definidas no processo: Temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de cristalização (T_x) e a temperatura *liquidus* (T_l). Além disso, com essa técnica permite-se classificar um material como amorfo ou vítreo, ou seja, em materiais amorfos, a cristalização ocorrerá antes da temperatura de transição vítrea, enquanto que nas ligas vítreas, a cristalização ocorre em temperatura superior a T_g , possuindo um intervalo de temperatura de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g$), sendo o tamanho desse intervalo um indicador da estabilidade do líquido super-resfriado e, portanto, sua resistência a cristalização, ou seja, quanto maior o ΔT_x , mais difícil será sua cristalização [9].

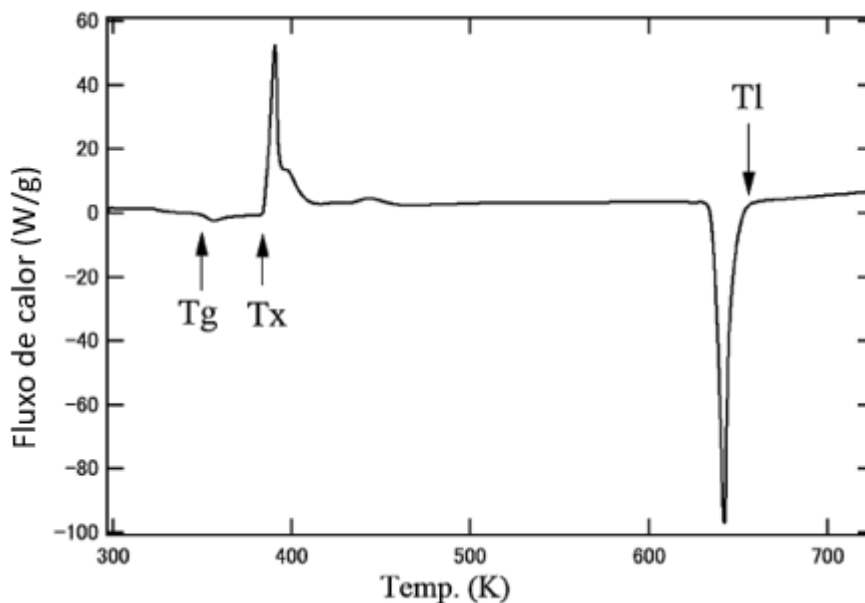


Figura 2.3 Curva de DSC de um vidro metálico a base de ouro. Adaptado de [15].

Turnbull [16] sugeriu baseado em conceito cinético de cristalização e viscosidade do fundido, uma outra forma de determinar a tendência de formação vítrea dos metais, correlacionando a razão entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura *liquidus* (T_l), onde uma liga que apresente um alto valor de T_g e baixo valor de T_l apresentará uma fácil formação vítrea. Esta razão é designada como temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}), e está demonstrada na equação 2.1.

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad (2.1)$$

Turnbull indicou que $T_{rg} \geq 2/3$ suprime completamente a nucleação homogênea da fase cristalina, sendo tipicamente o valor de $T_{rg} \cong 0,4$ comumente encontrado em ligas vítreas [16].

Uma descrição mais quantitativa da tendência de formação vítrea (TFV) pode ser obtida usando o parâmetro P_{HS} (eq. 2.2), onde ΔH^C é a entalpia de mistura e $\Delta S_\sigma/k_B$ é a variação de entropia devido a diferença dos raios atômicos normalizada pela constante de Boltzmann [17].

$$P_{HS} = \Delta H^C \frac{\Delta s_\sigma}{k_B} \quad (2.2)$$

No entanto, o parâmetro P_{HS} é insuficiente para prever a TFV em sistemas multicomponentes. Análises indicaram que a incorporação da entropia configuracional no parâmetro P_{HS} resultou em descrição mais quantitativa para a previsão da TFV em sistemas multicomponentes, sendo esse novo parâmetro chamado de P_{HSS} (eq. 2.3) [19].

$$P_{HSS} = P_{HS} \frac{\Delta S_c}{R} \quad (2.3)$$

Onde $\Delta S_c/R$ é a entropia configuracional normalizada pela constante universal dos gases.

Além disso, o critério de tendência de formação vítrea nos metais está associado a parâmetros cinéticos e termodinâmicos do material, os quais restringem os processos de nucleação e crescimento [19; 20].

Inoue [21] propôs três regras empíricas para a produção de ligas vítreas com base em observações, que são:

1. Liga multicomponente, contendo pelo menos três elementos;
2. Diferença de 12% no raio atômico entre os elementos da liga;
3. Entalpia de mistura negativa entre os elementos da liga.

Considerando essas regras, a primeira é baseada nos aspectos termodinâmicos e cinéticos da formação vítrea, sendo chamado de princípio da confusão [22], a segunda é baseada em aspectos topológicos (empacotamento atômico) e a terceira regra é essencial para que ocorra a mistura dos átomos e para a formação de uma fase vítrea homogênea.

2.4 Desgaste

A norma ASTM G40-22 [23] define o desgaste como alteração superficial por perda progressiva de material em virtude do movimento relativo entre a superfície e ou mais substâncias de contato.

Zum Gahr [24] classifica o desgaste em diversos tipos: por fricção ou adesão, de origem triboquímica, por fadiga superficial, ou erosão e abrasão.

2.4.1 Resistência ao desgaste de vidros metálicos

Os vidros metálicos podem apresentar elevada resistência ao desgaste e elevada dureza, em virtude da ausência de discordâncias e planos preferenciais de escorregamento [25].

Boswell [26] realizou o primeiro ensaio de desgaste de vidros metálicos utilizando um equipamento pino-sobre-disco com ligas a base de paládio. A resistência ao desgaste de um vidro metálico aumentou com o aumento da distância de deslizamento. Testes de desgaste foram realizados com ligas contendo 0%, 5%, 30% e 100% em volume de material cristalino. Inicialmente, a taxa de desgaste diminuiu à medida que a dureza aumentou. Além disso, um aumento adicional na fração de volume cristalino levou a um aumento da taxa de desgaste, apesar do aumento da dureza. Uma vez que se pensa que a taxa de desgaste abrasivo é determinada não apenas pela resistência à indentação, mas também pela facilidade de nucleação e propagação de fissuras.

Miyoshi e Buckley [27] estudaram o coeficiente de atrito de três tipos de ligas vítreas a base de ferro deslizando contra alumina em velocidades relativamente baixas (0,033 - 0,17 mm/s) e cargas reduzidas (0,1 - 2,5 N) no vácuo. As ligas foram $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$, $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ e $\text{Fe}_{81}\text{Ni}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$. Verificou-se que o coeficiente de atrito aumentou com o aumento da temperatura para 350 °C em vácuo. Isto foi devido a um aumento na adesão resultante da segregação superficial de óxido bórico e/ou óxido de silício. O comportamento de desgaste de $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ foi comparado com o aço inoxidável 304, onde a liga vítrea demonstrou uma superior resistência ao desgaste. Durante o processo de deslizamento, cristalitos de 10 a 150 nm de tamanho foram encontrados na superfície de desgaste.

Zhang [28] mostrou que a liga vítrea a base de zircônio, Vit 105, sofreu nanocristalização após ser laminada a frio. Outro estudo avaliou a cristalização superficial induzida pelo atrito gerado durante o ensaio de desgaste em uma liga vítrea a base de zircônio. Neste caso, o aquecimento ocasionado pelo atrito é responsável pela mudança nas propriedades tribológicas do material, podendo nuclear nanocristais quando o material ultrapassa a temperatura de transição vítrea, aproximando-se da temperatura de cristalização [29].

Pesquisadores do departamento de engenharia de materiais (DEMa) da UFSCar desenvolveram uma série de estudos focados em ligas ferrosas com elevada resistência ao desgaste solidificadas rapidamente, utilizando composições contendo boro e nióbio.

No estudo realizado por Berger e seus colaboradores [30], foi investigada a resistência ao desgaste de revestimentos compostos por aço inoxidável superduplex modificado com 3% em massa de boro, produzidos por meio da técnica HVOF. Os resultados mostraram que esses revestimentos foram capazes de atingir uma fração vítrea de até 60%. Um dos principais fatores que contribuíram para a alta resistência ao desgaste desses revestimentos foi a presença de boretos duros, como M_2B e M_3B dispersos na matriz vítrea.

Observou-se que os revestimentos que apresentaram uma maior quantidade de boretos nanocristalinos tiveram uma perda volumétrica menor, o que indica uma maior resistência ao desgaste.

Koga e coautores [31] realizaram a produção de revestimentos por meio da técnica HVOF utilizando a liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ (em % atômica), utilizando apenas elementos precursores comerciais, como AISI 430, Fe-B e Fe-Nb. O resultado foi a obtenção de um revestimento com aproximadamente 66% de fase vítrea e uma dureza de 838 $HV_{0,3}$. A microestrutura desse revestimento consiste em uma matriz vítrea com pequenas frações dispersas de ferrita e boretos do tipo M_2B . Esse revestimento demonstrou uma baixa taxa de desgaste, graças à sua significativa fração vítrea e à presença dos boretos dispersos. Esses fatores contribuem para a formação de um compósito metal-cerâmica com uma elevada resistência ao desgaste. Os resultados indicam que a presença da fase vítrea em larga escala, juntamente com a dispersão de boretos, desempenha um papel crucial na obtenção de propriedades de resistência ao desgaste superiores.

Luana e seus colaboradores [32] realizaram a produção de revestimentos utilizando a técnica de fusão em leito de pó, utilizando pós atomizados a gás com tamanho de partícula variando entre 53-106 μm e composição nominal de $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ (em % atômica). Esses pós foram depositados sobre um

substrato de aço 1020. No estudo, foram utilizados quatro diferentes níveis de aporte térmico ($C1 < C2 < C3 < C4$), o que permitiu obter revestimentos com espessura variando entre 500-700 μm e uma porosidade de cerca de 3% em volume.

A análise microestrutural dos revestimentos revelou uma composição complexa, apresentando boretos do tipo M_2B -tetragonal, ferrita e uma fase vítrea remanescente, como demonstrado na figura 2.4. Essa combinação estrutural confere aos revestimentos uma resistência excepcional ao desgaste. Além disso, os revestimentos produzidos por L-PBF exibiram uma dureza superior a 1000 HV, indicando sua alta resistência e capacidade de resistir a forças abrasivas. Evidenciando ainda mais a eficácia desses revestimentos, a taxa de desgaste específica foi medida em aproximadamente $8,40 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Comparativamente, o substrato de aço AISI 1020, com uma dureza de ~ 114 HV, apresentou uma taxa de desgaste muito maior, com um valor aproximado de $1,91 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Essa diferença acentuada reforça a superioridade dos revestimentos produzidos em L-PBF em termos de desempenho contra o desgaste, como apresentado na figura 2.4d.

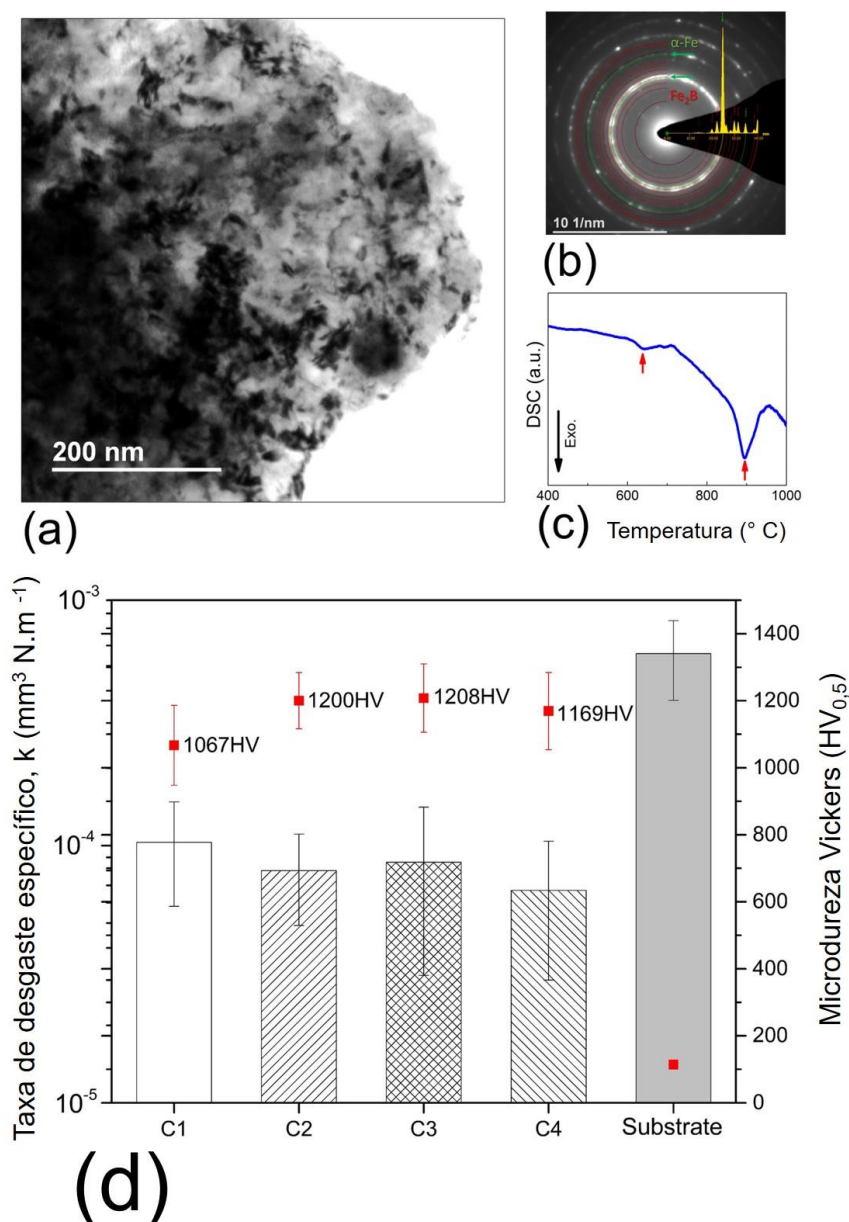


Figura 2.4 Caracterizações microestrutural, térmica e mecânica dos revestimentos: a) imagem de campo claro obtida por MET, b) padrão de difração de elétrons com indexação de fases, c) curva de DSC e d) correlação entre taxa de desgaste e microdureza Vickers. Adaptado de [32].

Koga e colaboradores [33], avaliaram a resistência ao desgaste da liga $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$ produzida em formato de cunha (Fig. 2.5a) através de fundição centrífuga. Dessa forma, ocorreram diferentes taxas de resfriamento ao longo da peça, sendo a ponta (Tip) a região que houve maior fração de fase vítrea, aproximadamente 90%. Ligeiramente acima (A1), houve uma redução de fase

vítrea, apresentando 70% de fase vítrea, enquanto o resto da cunha (A3 e A4) apresentaram estruturas totalmente cristalinas. Observou-se que as regiões vítreas e cristalinas apresentaram uma excelente resistência ao desgaste, entretanto, a região A1 houve a formação de fases nanocristalinas, garantindo uma menor taxa de desgaste, além de uma elevada dureza, como apresentado na Figura 2.5b.

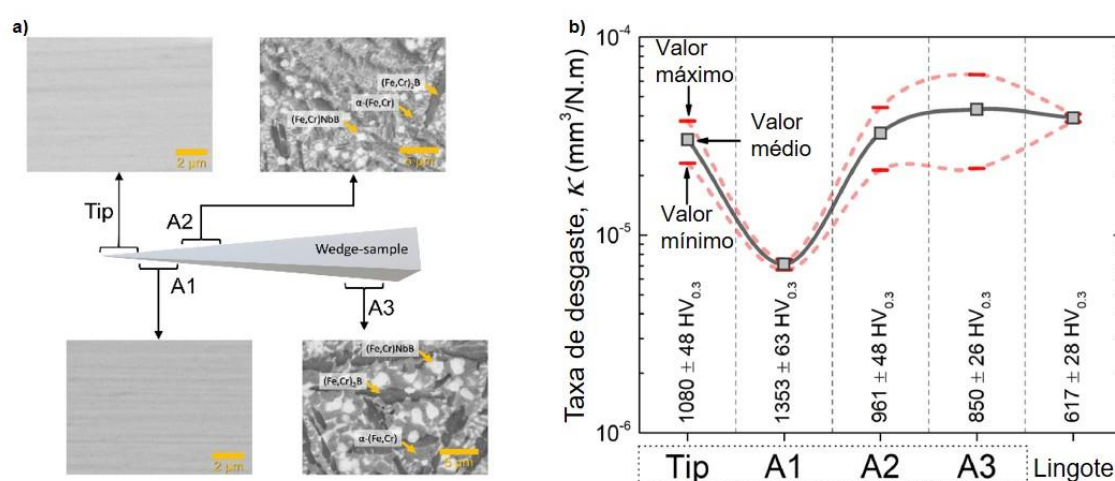


Figura 2.5 a) avaliação microestrutural e b) mecânica da cunha produzida por fundição centrífuga. Adaptado de [32].

2.5 Corrosão nos vidros metálicos

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) [34], a corrosão é uma reação interfacial irreversível de um material (metal, polímero ou cerâmico) com o ambiente que resulta no consumo do material ou na dissolução de um componente do ambiente. Frequentemente, mas não necessariamente, a corrosão resulta em efeitos deletérios ao uso do material adotado.

Os problemas relacionados com a corrosão são frequentes e afetam boa parte das atividades, como a indústria automobilística, aeronáutica, petroquímica, naval, construção civil e etc. [35]. O custo global anual relativo à corrosão é de cerca de 2.5 trilhões de dólares, sendo equivalente a 3.4% do PIB (Produto Interno Bruto) global. Entretanto, se medidas de controle fossem adotadas corretamente, esse custo teria uma redução de até 35% [36].

O desenvolvimento de ligas com resistência a corrosão para redução de custos envolvidos é, portanto, essencial para a mitigação tanto dos custos diretos (ex. substituição de peças) como dos indiretos (ex. danos ambientais).

Os vidros metálicos têm ganhado destaque recentemente com inúmeras publicações devido sua excelente resistência a corrosão. Nayak, Kumar e Laha [37], publicaram um artigo de revisão focado nas propriedades de corrosão dos metais vítreos a base de ferro, onde mapearam o número de citação e publicações ao longo de 20 anos, conforme a Figura 2.6.

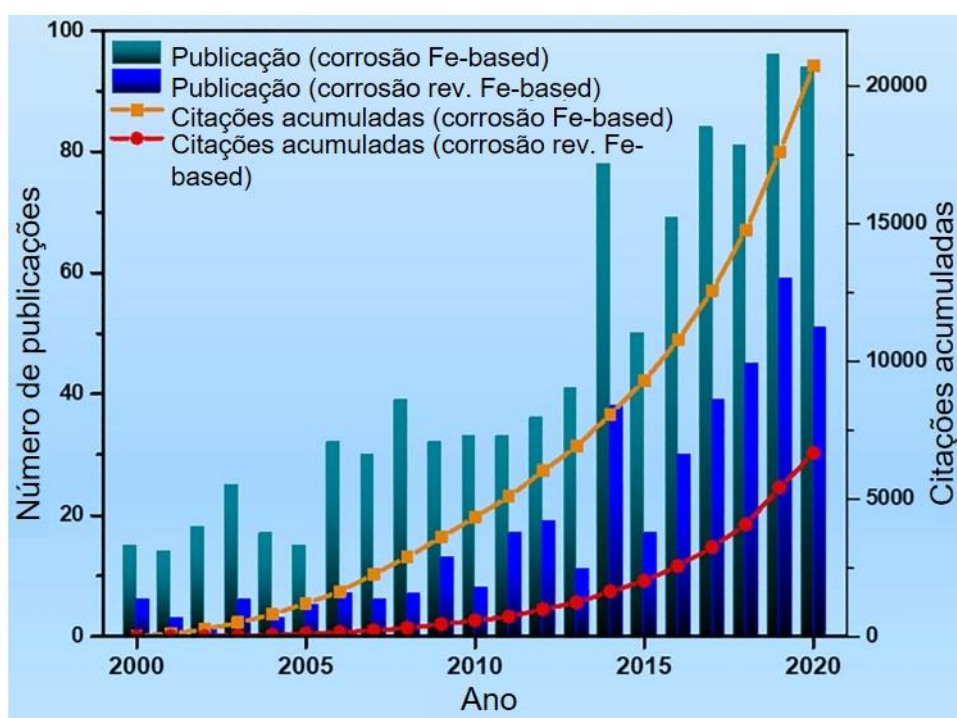


Figura 2.6 Gráfico apresentando número de trabalhos e citações publicadas ao longo de 20 anos a respeito da corrosão de vidros metálicos a base de ferro e revestimentos vítreos a base de ferro. Adaptado de [37].

Os metais com estrutura vítrea apresentam resistência à corrosão superior que o seu análogo cristalino, devido os seguintes fatores [8; 9]:

1. Apresenta excelente homogeneidade química, devido ao processo de obtenção desses materiais serem realizadas através de solidificação rápida, não havendo tempo suficiente para ocorrência de

difusão no estado sólido, congelando-se a estrutura do líquido super-resfriado.

2. A liga vítrea não apresenta defeitos cristalinos, como contornos de grão e discordâncias, ou precipitados de segunda fase cristalinas que podem atuar como par galvânico.

3. São necessárias quantidades menores de elementos de liga passivantes tais como cromo para alcançar filme passivo de equivalentes composicionais cristalinos.

O primeiro estudo para avaliar a resistência à corrosão desses materiais foi realizado em 1974, onde avaliou-se a influência do Cr na resistência a corrosão da liga Fe-13P-7C, resultando no desaparecimento de pites em soluções 1M NaCl e 1M H₂SO₄ devido à formação de uma fina camada passiva estável e homogênea [38].

A resistência à corrosão dos vidros metálicos a base de ferro é aprimorada com a adição de elementos de liga, como Cr, Mo e Nb devido a formação de filmes óxidos estáveis na superfície do material, além disso a adição de Mo e Nb na liga apresenta um efeito sinérgico tanto na resistência a corrosão quanto na *GFA*, devido a criação de novos pares com entalpia de mistura negativa, bem como a presença de Nb₂O₅ tem o efeito de aumentar a capacidade protetora do filme passivo e diminuir sua dissolução ativa, o que pode ser mais eficaz na presença de íons de Mo que cercam os defeitos de vacância na superfície do filme. [8; 39; 40]. Dessa forma, em ligas a base Fe-Cr haverá uma excelente resistência à corrosão devido à formação de uma fina camada passiva de oxi-hidróxido de cromo na superfície, similar aos aços inoxidáveis, contudo, estudos apontam que haverá a formação da camada passiva com 5 %at de Cr, reduzindo o custo relativo a elementos de liga [41].

Nayak e parceiros [37] compararam o potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) de alguns revestimentos vítreos a base de ferro com revestimentos vítreos de outros materiais (Fig. 2.6), onde é possível observar a proximidade dos revestimentos contendo o ferro como precursor com os recobrimentos obtidos por aços inoxidáveis, sendo, portanto,

uma vantagem comercial a utilização desses revestimentos devido seu baixo custo em relação aos aços inoxidáveis.

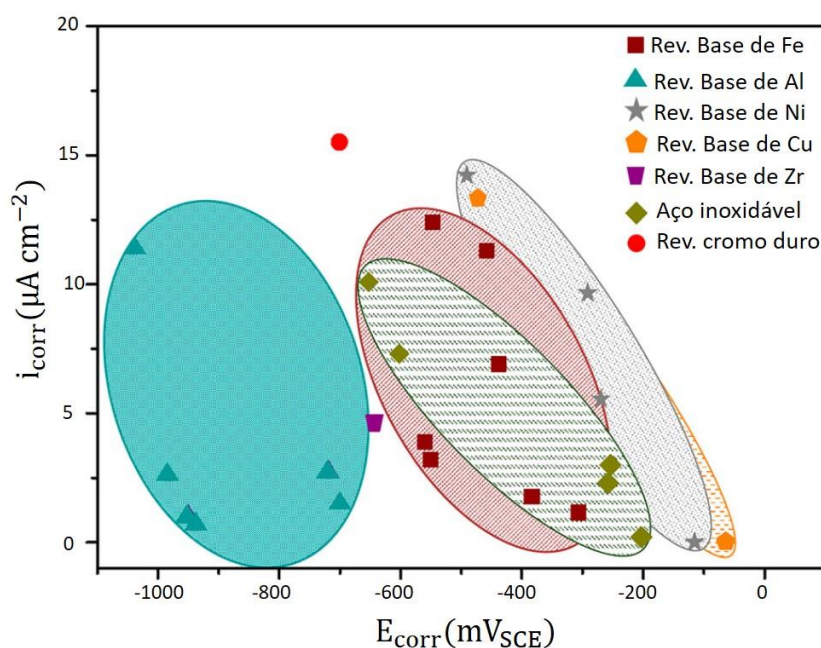


Figura 2.7 Gráfico comparativo entre a densidade de corrente de corrosão por potencial de corrosão de revestimento vítreos a base de ferro, outras ligas vítreas e aços inoxidáveis. Adaptado de [37].

Em 2003, a agência de projetos de pesquisa avançada de defesa dos Estados Unidos da América criou um projeto para desenvolver revestimentos de vidros metálicos altamente resistente à corrosão para diversos setores, como naval, militar e nuclear, onde a liga vítrea $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{17.7}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ (SAM2X5) apresentou elevada resistência a corrosão, demonstrando estabilidade do filme passivo em água do mar a 90 °C, similar a liga de níquel de alta performance Hastelloy® (C-22), e superior ao aço inoxidável 316L, além de custar 5x menos que a liga C-22 [42].

Pesquisadores do DEMa-UFSCar têm grande destaque em publicações a respeito da resistência a corrosão de ligas ferrosas contendo nióbio, cromo e boro vítreas.

Coimbrão e colaboradores [43] avaliaram a resistência à corrosão da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ (%at.) totalmente vítrea, parcialmente cristalina e cristalina em solução rica em cloreto. A liga vítrea apresentou uma excelente resistência

a corrosão, pois, a presença de elementos como cromo e molibdênio levou a formação de uma camada passiva estável que reveste e protege a superfície do material. A liga parcialmente cristalina também apresentou resistência à corrosão, devido a formação de um filme passivo estável, mesmo apresentando a cristalização das fases χ (chi) e do tipo M₂₃B₆ (M = Fe, Cr, Mo e Nb), as quais apresentaram composição química muito próxima da matriz, indicando um processo adifusional durante a cristalização. Por fim, a liga cristalina não apresentou resistência a corrosão devido a partição elementar durante a cristalização, principalmente do cromo, gerando uma estrutura não homogênea, a qual favorece a formação de pites. [43]

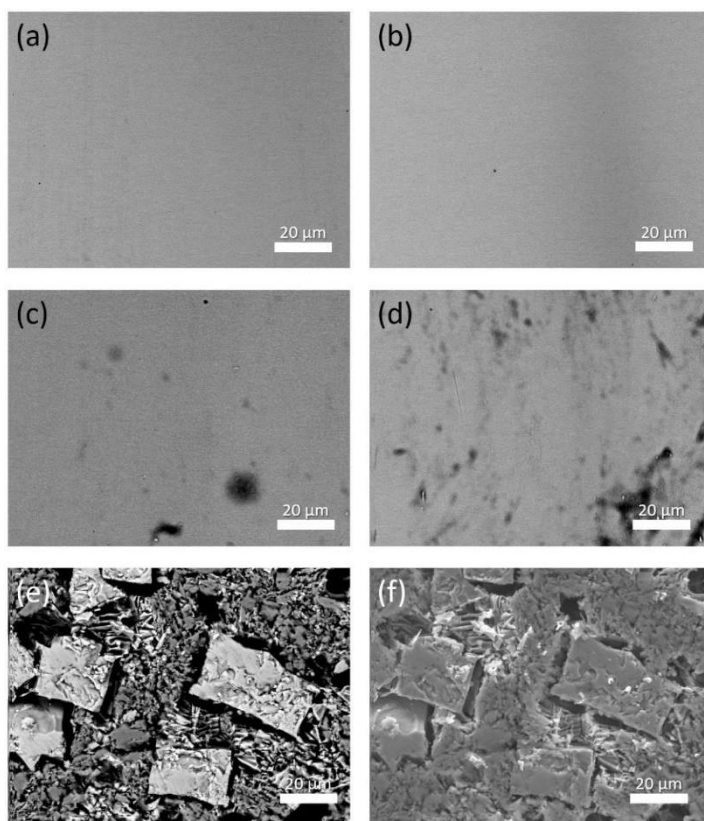


Figura 2.8 Micrografia pós ensaio de corrosão. a) fita amorfa, b) fita tratada termicamente em 620 °C, c) 700 °C, d) 800 °C, e-f) lingote. [43]

Koga *et al.*[33] Avaliaram o efeito da cristalização nas propriedades eletroquímicas e de desgaste, onde foi constatado que a liga Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ pode exibir alta dureza e alta resistência à corrosão quando está completamente amorfa. Além disso, a microestrutura amorfa/cristalina apresenta um aumento ainda maior na dureza, embora a resistência à corrosão

seja ligeiramente reduzida, ela ainda permanece elevada. A microestrutura nanocristalina melhora a dureza, porém sua grande desvantagem é a baixa resistência à corrosão resultante. As ligas microcristalinas $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, especialmente aquelas obtidas após recozimento a $1100\text{ }^{\circ}C$ por 6 horas, exibiram os menores valores de dureza e a pior resistência à corrosão em comparação com as microestruturas completamente amorfas e amorfas/nanocristalinas, conforme ilustrado na figura 2.9.

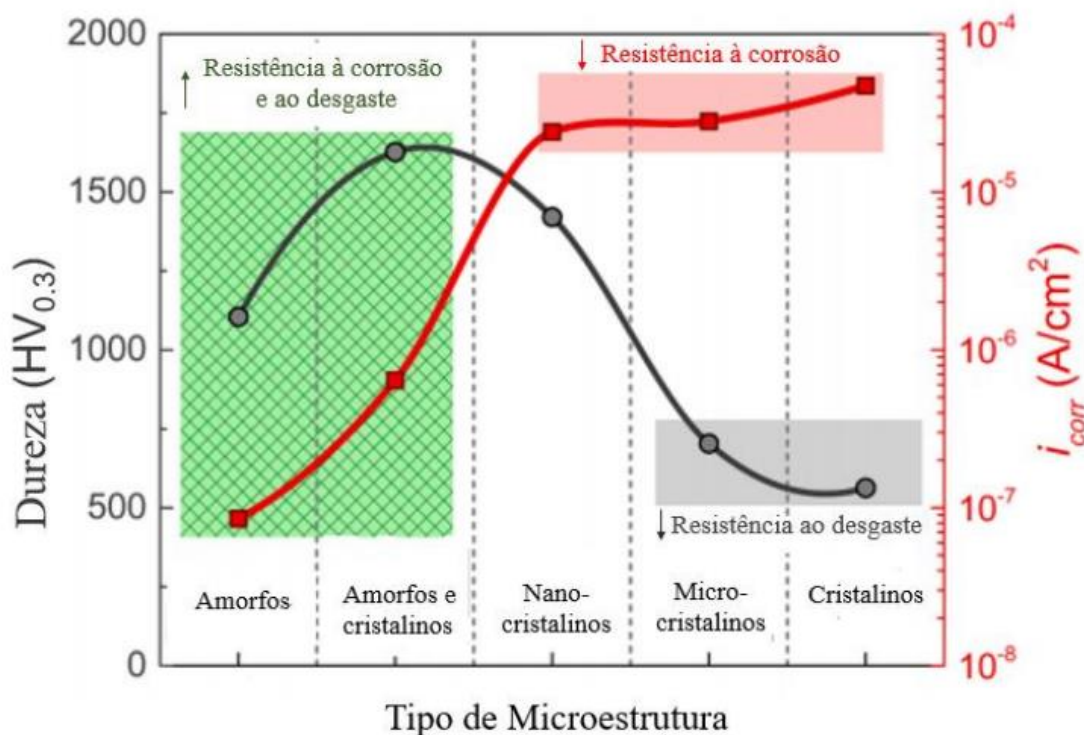


Figura 2.9 Valores de dureza e densidade de corrente de corrosão correspondente a cada microestrutura. Adaptado de [33].

Koga e coautores [44] investigaram o efeito da cristalização nas propriedades eletroquímicas de fitas vítreas com composição $Fe_{60}Cr_{8}Nb_{8}B_{24}$ (%at.). Com base nas curvas de polarização potenciodinâmica (Fig. 2.10), observa-se que as fitas completamente vítreas (A, B e C) exibiram excelente resistência à corrosão, apresentando um patamar de passivação superior ao do aço inoxidável 316L (H) e 430 (G). No entanto, quando as fitas foram recozidas a $640\text{ }^{\circ}C$, ocorreu a formação de fases cristalinas, resultando em uma redução na resistência à corrosão. No entanto, o material ainda exibiu um platô de passivação. Essa deterioração é explicada pelo fato de que qualquer

segregação de fase, ou mesmo heterogeneidade superficial simples, como diferentes orientações de grãos, pode potencialmente causar acoplamento galvânico local ou instabilidade no filme passivo, resultando em uma diminuição significativa na resistência à corrosão.

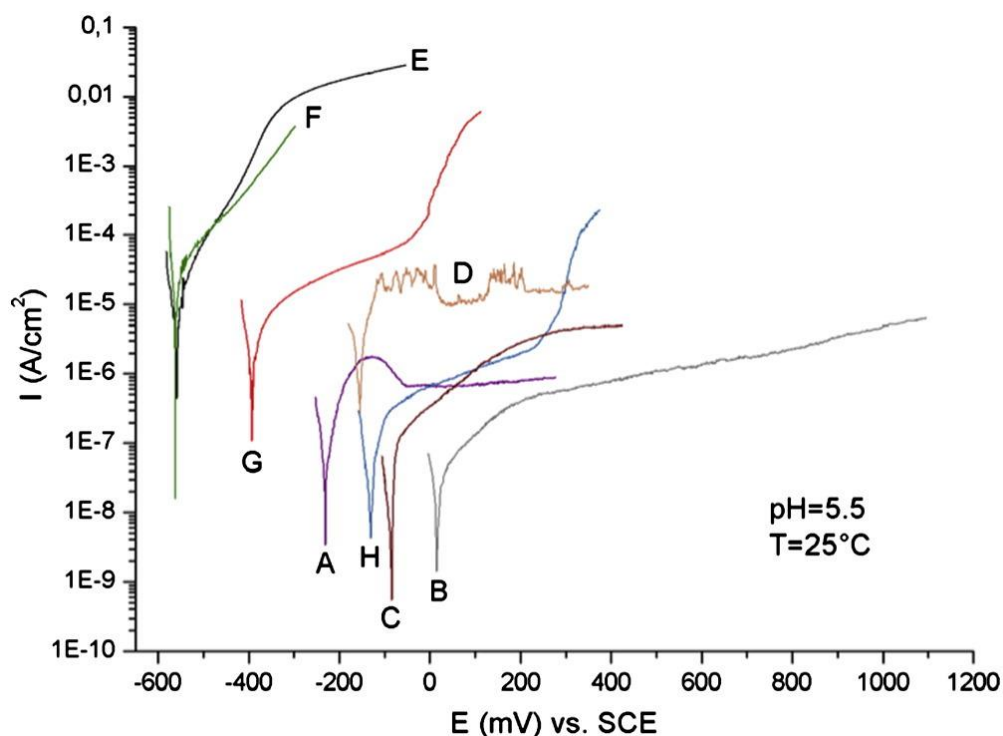


Figura 2.10 Curvas de polarização a pH 5,5 e 25 °C para a composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ nas seguintes condições: fitas as-cast (A), fitas recozidas a 450 °C (B), fitas recozidas a 550 °C (C), fitas recozidas a 640 °C (D) e revestimentos obtidos por LVOF (E) e deposição por spray. As curvas (G) e (H) são comparativas e trata-se do aço inoxidável 430 e 316L, respectivamente. [44]

2.7 Ferro-gusa

O ferro-gusa é um produto siderúrgico obtido em alto forno por meio da reação entre o minério de ferro e o carvão, de origem vegetal ou mineral [43]. Além disso, sua composição consiste basicamente de pelo menos 92% de ferro e de 3,5% até 4,5% de carbono em peso [44], e comercialmente é vendido sob três diferentes composições, conforme a tabela abaixo:

Tabela 2.3 Tipos de Ferro-Gusa. Adaptado de [44].

TIPO DE FERRO-GUSA	C	SI	MN	S	P
BÁSICO	3,4-4,5	≤1,25	≤1	≤0,05	0,08-0,15
FUNDIÇÃO	3,5-4,1	2,5-3,5	0,5-1,2	≤0,04	≤0,12
ALTA PUREZA	3,7-4,7	0,05-1,5	≤0,05	≤0,025	≤0,035

O ferro-gusa básico apresenta aplicações siderúrgicas, sendo largamente utilizado em usinas semi-integradas, ou seja, baseadas em aciarias elétricas. Essas usinas possuem como principal insumo as sucatas, porém, a utilização do ferro-gusa na carga metálica favorece maior produtividade e a produção de um aço com qualidade superior, visto que a sucata apresenta alto teor de contaminantes [43]. O ferro-gusa de fundição e o de alta pureza são utilizados pela indústria de fundição, sendo utilizado principalmente para produção do ferro fundido cinzento. Já o gusa de alta pureza é utilizado na produção de ferro fundido nodular [43; 44].

De acordo com o Sindicato Da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais (SINDIFER) há cinco polos industriais de produção de ferro-gusa no Brasil, sendo o estado de Minas Gerais o grande produtor nacional, contando com 51 unidades produtivas, sendo responsável por 77,5% da produção nacional (Fig. 2.11) [45].

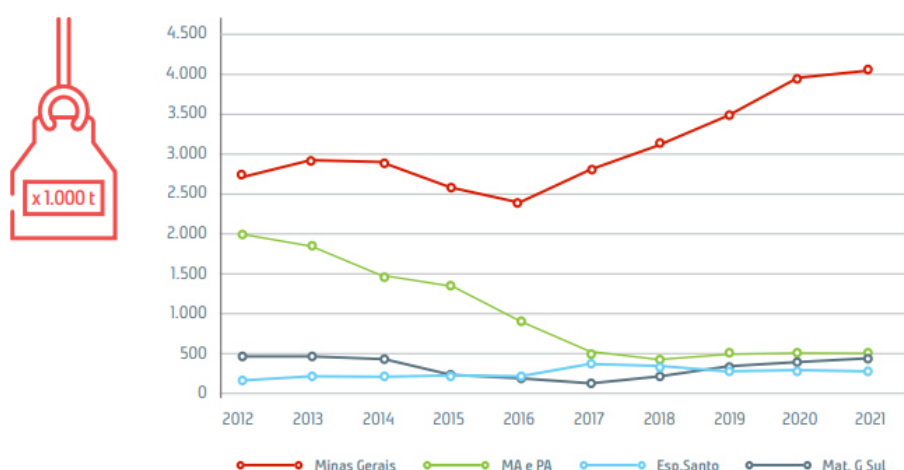


Figura 2.11 Gráfico comparativo da produção entre os estados produtores de ferro-gusa [48].

Além disso, essa indústria tem uma vital importância econômica nacional, visto que em 2021, apenas no estado de Minas Gerais foram recolhidos aproximadamente 1 bilhão de reais em impostos federais e estaduais [45], conforme é apresentado na Figura 2.12.

Impostos pagos pela indústria de Ferro-Gusa em Minas Gerais | X R\$1.000,00

Ano	Imp. Estad.	Impostos Federais			TOTAL
	ICMS	PIS	COFINS	IPI	
2012	291.780,00	26.968,50	124.218,50	81.722,70	524.689,70
2013	310.767,70	35.160,80	156.489,70	82.634,00	585.352,20
2014	193.405,00	31.069,00	132.207,70	80.585,40	437.267,10
2015	89.428,20	18.196,40	78.249,60	53.285,60	239.159,80
2016	84.076,60	15.414,00	70.998,00	46.709,20	217.197,80
2017	114.678,12	21.018,62	96.836,26	63.713,11	296.246,11
2018	207.169,37	37.981,05	174.943,03	115.094,10	535.187,55
2019	157.805,00	27.052,00	126.214,00	83.035,00	394.106,00
2020	154.582,68	25.443,89	117.483,24	92.181,96	389.691,77
2021	351.940,46	66.999,02	308.578,36	158.334,09	885.851,93

Fontes: SEFAZ/MG e Empresas

Figura 2.12 Impostos pagos pela indústria de ferro-gusa em Minas Gerais.[45]

O relatório do mercado global de ferro-gusa apontou que em 2021 essa indústria movimentou 60,5 bilhões de dólares e estimativas apontam que até 2030 chegará em 132,5 bilhões de dólares [46].

2.6.1 Obtenção do Ferro-Gusa

A obtenção do ferro-gusa ocorre em um reator químico, comumente chamado de alto forno (Figura 2.13) e esse processo ocorre através da redução do minério de ferro. O alto-forno é dividido em quatro zonas distintas [47; 48] :

- Zona granular: Local onde a carga metálica (pelota e/ou sinter e/ou minério), agente redutor (coque ou carvão vegetal) e fundente (calcário) são divididos em camadas alternadas e em contra-corrente aos gases.

- Zona de amolecimento e fusão: Nesta zona ocorre o início do amolecimento e fusão dos fundentes e carga metálica. Essa região é formada pelas camadas de coque e camadas de massas parcialmente fundidas de minério de ferro, que são impermeáveis ao fluxo gasoso, sendo comumente chamada de camada coesiva. Dessa forma, o fluxo gasoso preferencialmente passará pelas camadas de coque.
- Zona de gotejamento: Nesta zona o metal e a escória, ambos no estado líquido, escoam através de interstícios do agente redutor na forma sólida, gotejando sobre o cadinho.
- Zona de combustão: Região gasosa ocasionada devido a elevada energia cinética da injeção de ar quente. Nesta região ocorre a queima do coque gerando energia e gases redutores.

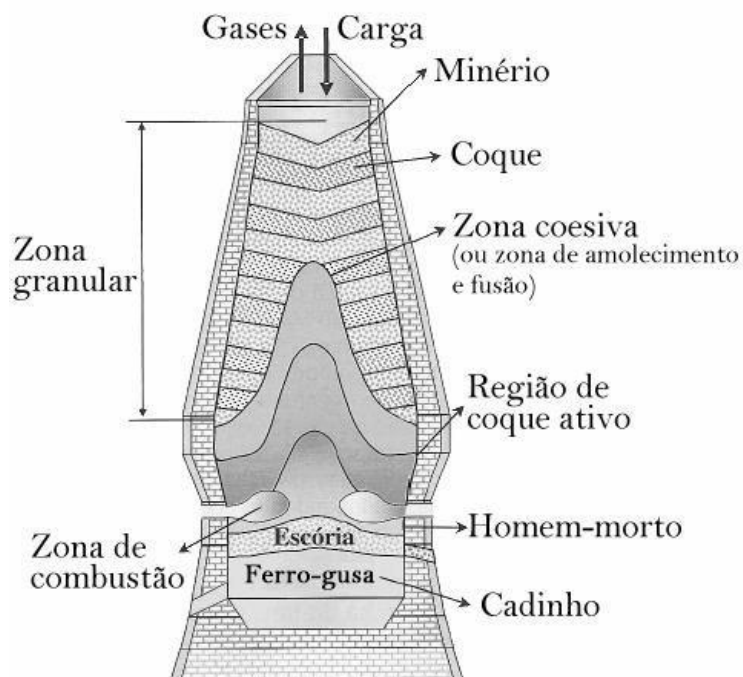


Figura 2.13 Esquema do alto forno [49].

A injeção de gás oxigênio em contato com o coque aquecido promove a formação de dióxido de carbono (CO_2) segundo a equação (2.3) exotérmica, gerando grande quantidade de energia térmica para o processo [50]. O CO_2 reagirá instantaneamente com o coque, formando monóxido de carbono (CO)

de acordo com a equação 2.4, sendo um processo endotérmico e conhecido como reação de *Boudouard* [47]. A figura 2.14 apresenta o equilíbrio entre o CO_2 e CO , onde acima de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ todo o dióxido de carbono é convertido em CO .

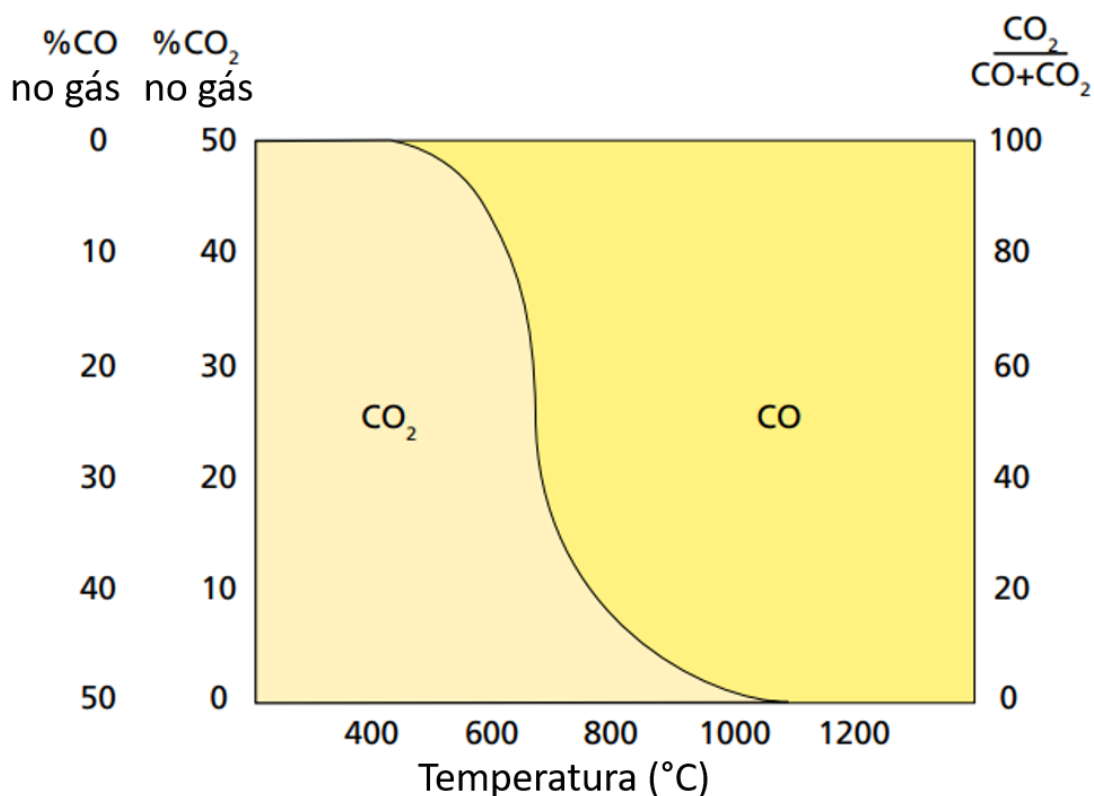
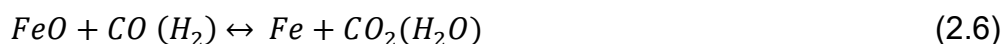
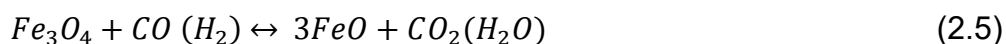
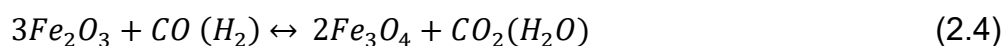


Figura 2.14 Reação de Boudouard. Adaptado de [47].

A umidade presente no ar soprado reage com o coque, formando gases redutores como H_2 e CO . As reações químicas que ocorrem no processo de redução do minério de ferro são [47; 50] :



As reações de redução do ferro são classificadas em redução direta ou indireta (redução pelo gás) [51], onde as equações 2.4 a 2.6 são indiretas.

Caso ainda haja presença da Wustita (FeO), esta será reduzida por redução direta na região onde as temperaturas superam 1100 °C (eq. 2.7) [47].

2.6.2 Vidros metálicos partindo do ferro-gusa

Uma limitação observada para o desenvolvimento dos BMGs, está relacionada às condições de fabricação e ao grau de pureza dos elementos utilizados. Isso decorre da natureza estrutural dos BMGs, que é metaestável, e a presença de certos elementos estranhos, mesmo em quantidades muito pequenas, pode inibir a vitrificação [52].

Pesquisas recentes têm-se mostrado satisfatórias a produção dessa nova classe de materiais com elementos de baixa pureza, como o ferro-gusa por exemplo. Mahata e colaboradores [53] avaliaram a tendência a formação vítrea de ligas baseadas em ferro-gusa (composição apresentada na tabela 2.4). Nesse estudo, avaliaram que o acréscimo de boro, fosforo e cromo causaram um efeito benéfico na capacidade formação vítrea, resultando em uma variação de 102% no P_{HSS} .

Tabela 2.4 Composição do ferro-gusa

Composição em fração mássica	Composição em fração atômica
Carbono – 3,5	Carbono – 14,04
Fosforo – 1,4	Fosforo – 2,18
Silício – 2	Silício – 3,43
Manganês – 0,5	Manganês – 0,44
Ferro – 92,6	Ferro – 79,91

Além disso, com base no padrão de raios-X (Figura 2.15) realizado com o ferro-gusa bruto e os processados por sucção e *melt-spinning*, é possível observar que a amostra produzida por *melt-spinning* apresentou um amplo halo indicando vitrificação total da fita, enquanto que o material processado por sucção na forma de bastão com 2 mm apresentou um amplo halo não-cristalino, com pico cristalino sobreposto da fase de carboneto de ferro. Tal padrão de DRX indica que a amostra sofreu uma vitrificação parcial.

A formação da fase de carboneto de ferro cristalino pode ser atribuída a uma taxa de resfriamento que não é suficiente para se transformar em vidro em toda a espessura do bastão fundido.

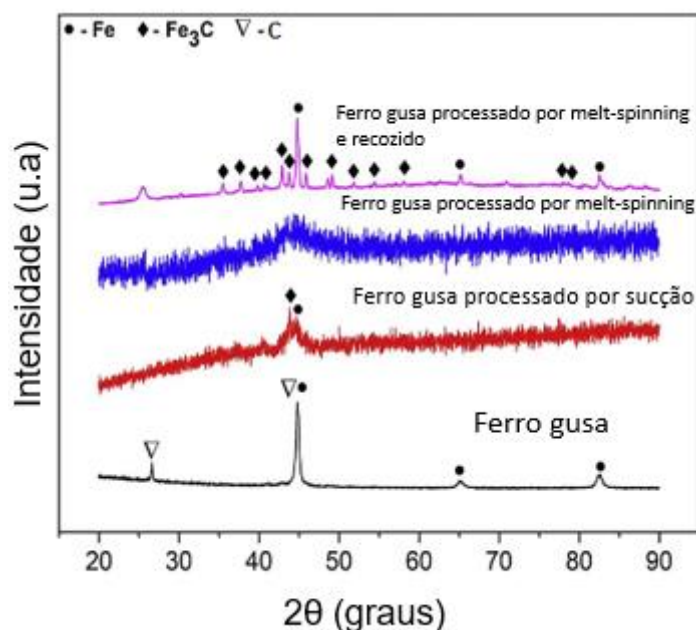


Figura 2.15 Padrão de DRX do ferro-gusa bruto, do bastão obtido por sucção, da fita obtida por *melt-spinning* e a fita obtida por *melt-spinning* e recozida. Adaptado de [53].

Rai e colaboradores [53] avaliaram a tendência de formação vítrea do ferro-gusa, bem como a resistência à corrosão desse material e os seus derivados ligados com elementos que favorecem o aumento da resistência à corrosão, como demonstrado na Tabela 2.4.

Tabela 2.5 Tabela 4 Composição das ligas estudadas (at.%). Adaptado de [57]

Ligas	Fe	C	P	Si	B	Mn	Cr	Mo	Nb
Liga 1	79,91	14,04	2,18	3,43	-	0,44	-	-	-
Liga 2	67,28	6,44	7,55	4,37	9,01	1,46	2,44	1,45	-
Liga 3	71,66	5,61	9,11	5,16	5,61	1,29	-	0,4	2,8

Com base nesse estudo, foi possível avaliar que a liga 1 (ferro-gusa) teve um aumento na formação vítrea com o incremento na taxa de resfriamento, enquanto que para as outras ligas esse parâmetro não causou influência significativa nessa propriedade, como demonstrado na figura 2.16.

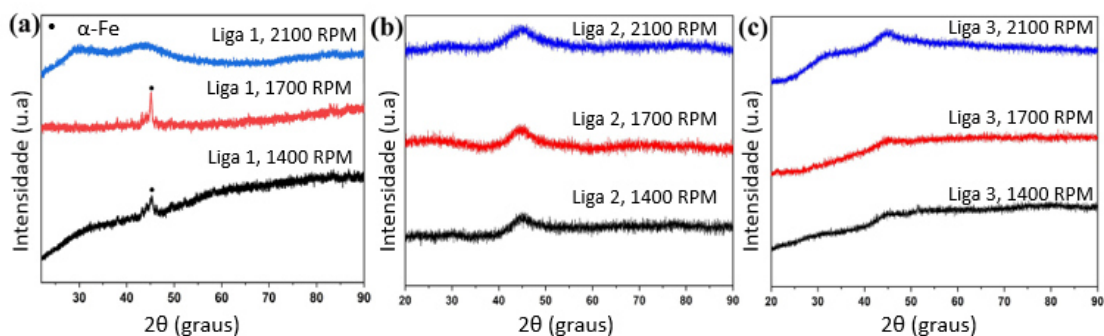


Figura 2.16 Padrão de DRX comparativo entre as ligas e as variações nos parâmetros do *melt-spinning*. Adaptado de [53].

Ensaio eletroquímico demonstraram a influência do cromo na resistência à corrosão da liga com o ferro-gusa como precursor, onde houve uma significativa redução na taxa de corrosão (liga 2), muito embora, o resultado obtido não tenha sido excelente quando comparado com o aço inoxidável 304, como demonstrado na tabela 2.5.

Tabela 2.6 Os valores de diferentes parâmetros obtidos no experimento de corrosão realizado nas diferentes amostras de fita das três ligas. Adaptado de [53]

Amostra	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão (mm/ano)
1400-1	-646	13,5	0,162
1700-1	-635	12,7	0,148
2100-1	-374	5,93	0,069
1400-2	-374	2,75	0,032
1700-2	-371	2,8	0,032
2100-2	-346	2,08	0,024
1400-3	-546	6,29	0,073
1700-3	-596	8,17	0,095
2100-3	-556	12,1	0,141
MS	-404	18,11	0,211
304 SS	-310	0,56	0,006

Sarkar [54] produziu um revestimento compósito (vítreo + cristalino) por HVOF (*high velocity oxy-fuel*) a partir do ferro-gusa e avaliou o comportamento eletroquímico do mesmo. Inicialmente foi preparado o pó do ferro-gusa por atomização a água, em seguida o material foi depositado no substrato de aço, variando a taxa de deposição em 30, 40 e 50 g/min. Dessa forma, foi possível

obter uma camada única de revestimento de espessura entre 19 até 37 μm com dureza de 800 HV, enquanto que o revestimento de aço inoxidável apresentou uma dureza de 600 HV. A alta dureza dos revestimentos a partir do ferro-gusa pode ser atribuído principalmente a cristalização parcial e presença de carbonetos nanocristalinos na matriz vítrea. Com relação ao comportamento eletroquímico, é interessante observar que os revestimentos compósitos utilizando o gusa apresentam correntes de densidade (E_{corr}) ou taxa de corrosão em meio rico em cloreto comparável com os revestimentos de aço inoxidável e significativamente inferior quando comparado com revestimentos galvanizados (Tabela 2.6). Dessa forma, esse revestimento é capaz de fornecer proteção sacrificial aos aços por tempos mais longos que os revestimentos galvanizados.

Tabela 2.7 Parâmetros eletroquímicos dos diferentes revestimentos e aço macio. Adaptado de [54]

Amostras	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{m cm}^{-2}$)	Taxa de corrosão (mm/ano)
aço macio	-645	21	9,4
Revestimento aço inoxidável	-545	10	4,4
30 g/min	-670	8	3,5
40 g/min	-752	5	2,3
50 g/min	-742	4	1,6
Revestimento galvanizado	-1007	116	68

Partindo do ferro-gusa com adições de ligas ferrosas de pureza comercial como Fe-Cr, Fe-B, Fe-Si e Fe-P, foi possível produzir uma liga completamente vítrea com diâmetro de 4 mm (Fig. 2.17). A liga $\text{Fe}_{68,3}\text{C}_{6,9}\text{Si}_{2,5}\text{B}_{6,7}\text{P}_{8,8}\text{Cr}_{2,2}\text{Mo}_{2,2}\text{Al}_{2,1}$ (at.%) apresentou excelentes resultados mecânicos, como módulo de Young (E) de 181 GPa e tensão de escoamento de 3270 MPa, sendo viável a utilização como material de engenharia para aplicações estruturais e funcionais avançadas [55].

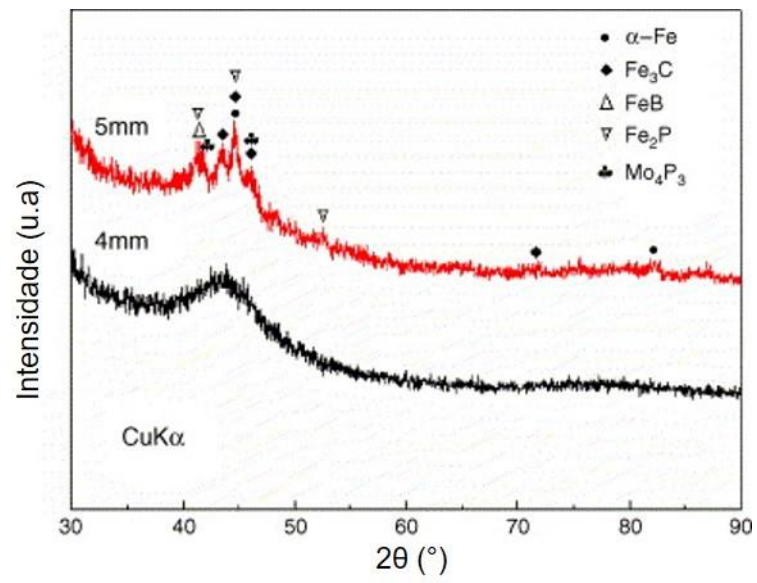


Figura 2.17 Padrão de DRX obtido da liga $\text{Fe}_{68,3}\text{C}_{6,9}\text{Si}_{2,5}\text{B}_{6,7}\text{P}_{8,8}\text{Cr}_{2,2}\text{Mo}_{2,2}\text{Al}_{2,1}$ (\varnothing 4 e \varnothing 5). Adaptado de [55]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental para o desenvolvimento da presente dissertação de mestrado consistiu nas seguintes etapas: **i.** preparação da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ (%at.); **ii.** Processamento do ferro-gusa e das ligas produzidas através de *melt-spinning* e fundição centrífuga; **iii.** Caracterização química, térmica, de fases, microestrutural, mecânica, eletroquímica e tribológica. O fluxograma das etapas e o detalhamento das caracterizações que foram efetuadas são apresentados na Figura 3.1

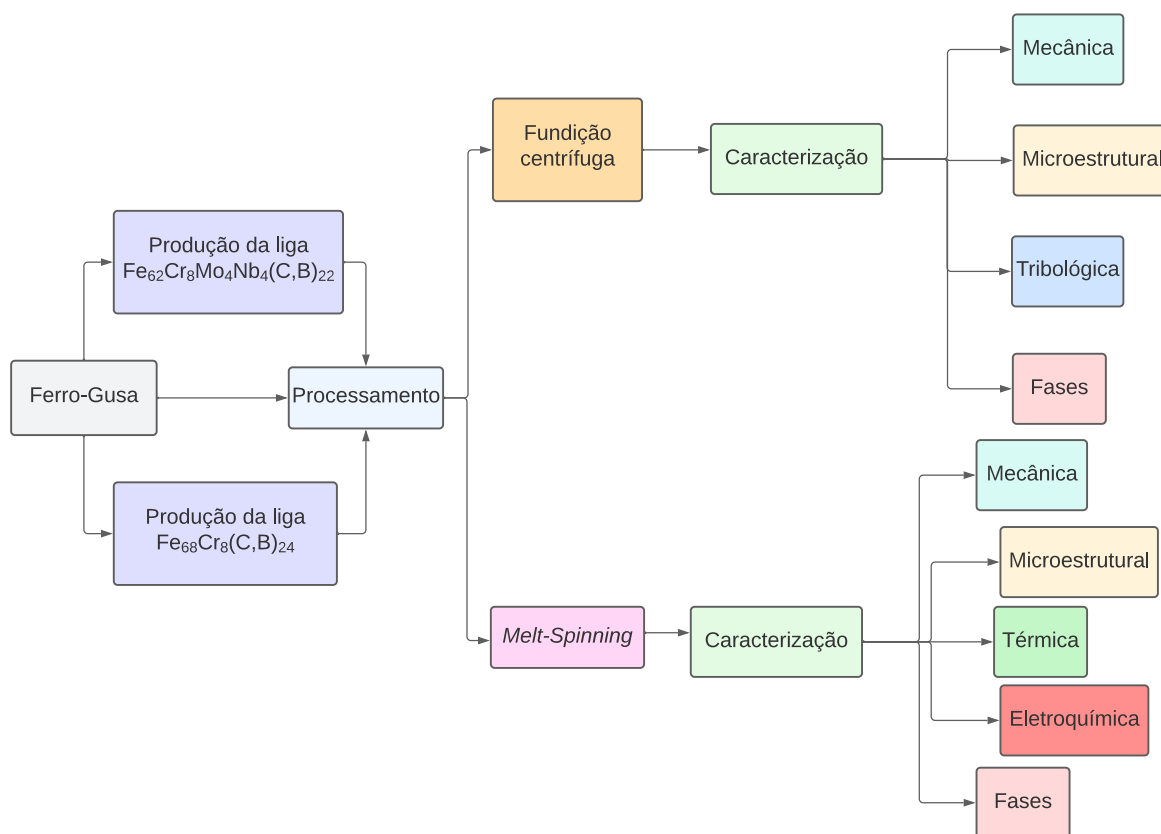


Figura 3.1 Fluxograma metodológico e descrição das caracterizações

3.1 Materiais

A metodologia adotada para este trabalho de dissertação envolveu o estudo das ligas $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$. Essas ligas foram selecionadas devido a vastos estudos realizados no Departamento de

Engenharia de Materiais (DEMa) com os sistemas FeCrNbB e FeCrNbMoB, visando investigar suas propriedades e comportamento.

Utilizando o ferro-gusa como metal precursor juntamente com adições de elementos de pureza comercial, como Fe-B, Fe-Nb, Fe-Mo e Cr, foi possível obter ligas com a composição desejada.

A tabela 3.1 apresenta as composições em fração mássica de todas as matérias-primas para produção das ligas.

Tabela 3.1 Composição dos elementos para produção da liga (%m)

Elementos	C	Si	Mn	Cr	Nb	Mo	P	S	B	Fe	Outros
Gusa	4,18	0,29	0,31	0,022	-	-	0,062	0,01	-	94,99	0,135
Cromo	-	0,83	-	98	-	-	-	-	-	-	1,62
Fe-B	0,33	0,57	-	-	-	-	0,034	-	16,54	82,94	0,044
Fe-Nb	0,10	1,10	-	-	66,40	-	0,10	-	-	31,30	1
Fe-Mo	0,03	2,23	-	-	-	62,58	0,10	0,03	-	34,69	0,42
Grafite	99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1

O ferro-gusa que foi utilizado foi fornecido pela Aperam South America e a peça apresenta uma forma geométrica de tronco de pirâmide, como é apresentado na Figura 3.2.



Figura 3.2 Ferro-gusa utilizado como precursor

3.2 Métodos

3.2.1 Produção da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$

As ligas foram produzidas no laboratório de materiais nanocristalinos (Labnano) no DEMa/UFSCar utilizando o forno a arco elétrico da marca Edmund Bühler e mini forno a arco elétrico da Edmund Bühler, modelo MAM1. Dessa forma, foram preparados botões com 42g, com intuito de processá-los por centrifugação e por solidificação rápida por *melt-spinning*.

Além disso, as ligas foram produzidas em atmosfera inerte de argônio, e foram realizadas sete homogeneizações durante a produção das ligas.

3.2.2 Processamento

3.2.2.1 Fundição centrífuga

As ligas $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$, juntamente com o ferro-gusa bruto, foram processadas inicialmente utilizando o método de fundição centrífuga com o objetivo de verificar a possibilidade de obter fase vítrea com taxas de resfriamento da ordem de 10^2 K/s. Para esse propósito, utilizou-se uma centrífuga da marca Linn High Term, modelo Titancast 700 VAC, localizada no laboratório de preparação de ligas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

Por meio desse método, foi produzida uma chapa com as seguintes dimensões: 33x45x1 mm, conforme ilustrado na Figura 3.3. O material foi solidificado em um molde de cobre, como mostrado na Figura 3.4.

A chapa obtida por meio do processo de fundição centrífuga serviu como base para as análises subsequentes, permitindo a avaliação das características estruturais e comportamentais das ligas estudadas.

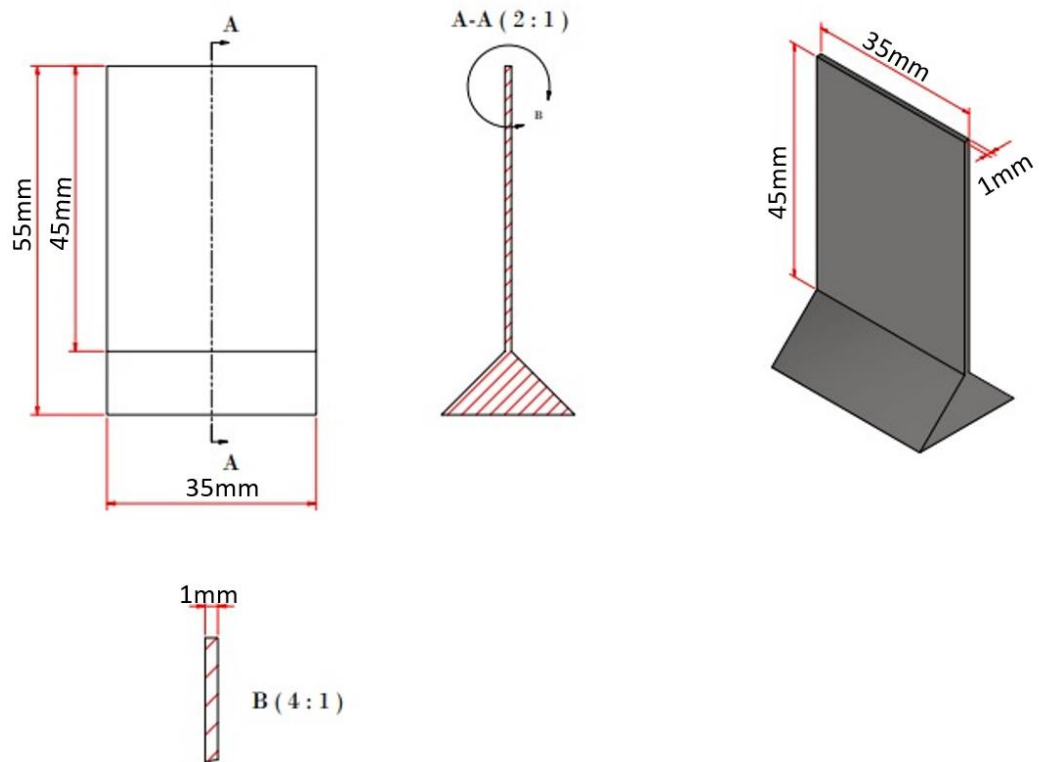


Figura 3.3 Esquematização da chapinha obtida através da fundição centrífuga

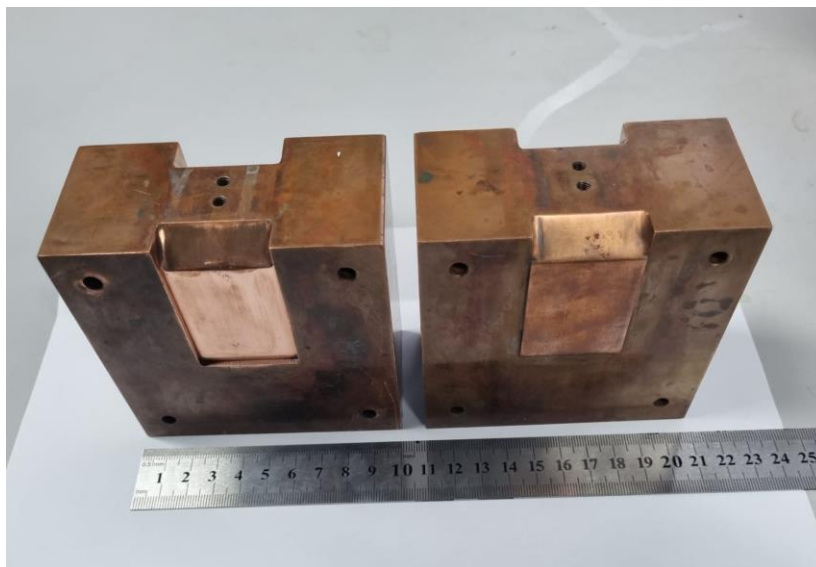


Figura 3.4 Molde de cobre que será utilizado na fundição centrífuga

3.2.2.2 Melt-spinning

Amostras em formato de fitas foram obtidas por solidificação rápida com taxas de resfriamento na ordem de 10^6 K/s, utilizando um equipamento *melt-spinning* da marca Edmund Bühler, modelo D-7400 presente no LabNano.

Para isso, foram utilizados os seguintes parâmetros, conforme a tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros do *melt-spinning*

Pressão da câmara (mbar)	200
Pressão do cadinho (mbar)	400
Frequência de rotação da roda de cobre (Hz)	60
Velocidade tangencial da roda de cobre (m/s)	36,7

3.2.3 Caracterizações

Os detalhes das diferentes etapas de caracterização do ferro-gusa e das ligas $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ produzidas por centrifugação e *melt-spinning* são descritos a seguir.

3.2.3.1 Caracterização microestrutural

A técnica de Microscopia Ótica (MO) foi empregada para avaliar a microestrutura dos materiais investigados. Para esse propósito, utilizou-se o microscópio Olympus BX41M – L ED equipado com câmera digital, disponível no DEMa-UFSCar.

Antes das análises microestruturais, foram realizados procedimentos metalográficos para preparar as amostras, visando obter imagens de alta qualidade. Inicialmente, as amostras passaram por etapas de lixamento, começando com lixa 240 e progredindo até 1500 mesh. Em seguida, foi realizado o polimento utilizando alumina em suspensão com granulometria média de 1 μm . Por fim, para revelar os grãos e diferenciar as fases, foi realizado um ataque químico com Nital 2%.

Para complementar a análise microestrutural, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) da marca Philips, modelo XL-30, equipado com Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar.

Para avaliar a formação de fases vítreas e nanocristalinas nos materiais processados, foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para esse fim, utilizou-se o Microscópio Eletrônico de

Transmissão da marca FEI, modelo Tecnai FEG G2F20 operando a 200kV. Esse equipamento está localizado no LCE-DEMa/UFSCar.

3.2.3.3 Caracterização de fases

Visando avaliar a formação de fases vítreas e cristalinas das ligas processadas, foi utilizada a técnica de difração de raios-x (DRX), com um difratometro Bruker, modelo D8 advance ECO com radiação Cu-K α cuja emissão característica localiza-se na faixa de 1,54Å. O equipamento encontra-se disponível no LCE.

Ademais, o ensaio foi efetuado com parâmetros de varredura num intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $2^\circ/\text{min}$. Além disso, para a indexação dos picos de raios-x foi utilizado o software X'Pert High Score Plus, bem como referências bibliográficas.

O experimento de difração de raios-X usando luz sincrotron foi realizado na linha de feixe P07 do PETRA III, localizada no centro Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) em Bahrenfeld, Hamburgo, Alemanha. A linha de feixe operou com uma energia fixa de 87 keV, fornecendo um raio-X com um comprimento de onda de 0,14 Å.

3.2.3.4 Caracterização térmica

A caracterização térmica dos materiais foi realizada por meio da técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), a fim de determinar parâmetros térmicos, como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_x), que são fundamentais para avaliar a tendência à formação vítrea. Para essa finalidade, utilizou-se o equipamento DSC Netzsch, modelo 404, disponível no Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) do DEMa/UFSCar. O ensaio foi conduzido com uma taxa de aquecimento de 20 K/min, em atmosfera de argônio de alta pureza, e uma massa aproximada de 15 mg do material analisado.

3.2.3.5 Caracterização mecânica

A determinação da resistência mecânica das amostras produzidas foi avaliada por meio do ensaio de microdureza Vickers, realizado em diferentes regiões do objeto. Para isso, utilizou-se o microdurômetro Vickers da marca Shimadzu, localizado no Laboratório de Solidificação (LabSol) do DEMa. O procedimento experimental foi baseado na norma ASTM-E92.

3.2.3.6 Caracterização eletroquímica

A avaliação da resistência à corrosão dos materiais em estudo foi realizada de acordo com a norma ASTM G61 (Método de Teste Padrão para Realização de Medidas de Polarização Potenciodinâmica Cíclica para Avaliação da Suscetibilidade à Corrosão Localizada de Ligas à Base de Ferro, Níquel ou Cobalto).

Foram realizadas medidas eletroquímicas em triplicata utilizando um potenciostato Gamry 600+, em uma célula de três eletrodos, com uma malha de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado como referência, em uma solução de NaCl 0,6 M. O eletrodo de trabalho foi deixado em circuito aberto por 1 hora para atingir valores de potencial estáveis. Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica foram medidas a partir de -0,3 V em relação ao OCP até 10^{-3} A cm⁻², com uma taxa de varredura para frente e para trás de 1 mV s⁻¹. Ligas de aço inoxidável 444 de qualidade comercial (444 SS) e ferro-gusa também foram analisados para fins de comparação (composição apresentada na tabela 3.3).

Tabela 3.3 Composição em massa do ferro-gusa e do SS444

Liga	Composição (%m.)								
	Cr	Mo	Mn	C	Ni	Si	S	P	Fe
Ferro-gusa	0.02	-	0.31	4.18	-	0.29	0.01	0.06	Bal.
Aço inoxidável 444	17.61	1.85	0.12	0.01	0.18	0.49	0.0005	0.03	Bal.

3.2.3.7 Caracterização tribológica

O ensaio de desgaste foi realizado por meio da técnica de desgaste linear deslizante, utilizando o equipamento Plint & Partners TE 67/R, de acordo com a norma ASTM G133 (Método de Teste Padrão para Desgaste por Deslizamento Linear Recíproco de Esfera em Superfície Plana). Os parâmetros utilizados foram os seguintes: força normal de 25N, velocidade de deslizamento de 0,1m/s, frequência de oscilação de 5Hz e comprimento de ciclo de 10mm, totalizando uma distância percorrida de 100m.

Além disso, como contra-corpo, foi utilizado um pino de alumina de alta pureza, com uma dureza de $1560 \pm 70\text{HV}_{0,3}$. O coeficiente de atrito foi determinado pelo equipamento para toda a distância de deslizamento, e a taxa de desgaste específica, k (mm^3/Nm) foi obtida por meio da Equação 3.2, onde V é o volume do material removido (mm^3), L é a distância de deslizamento total (100m) e F é a força normal.

$$k = \frac{v}{LF} \quad (3.1)$$

Após o procedimento experimental, as superfícies desgastadas foram analisadas por MEV-EDS.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Ferro-gusa

Com base nas micrografias realizadas (Fig. 4.1), é possível observar uma microestrutura eutética do ferro-gusa que se assemelha muito ao ferro fundido branco eutético. Na imagem, podemos notar um fundo cinza, que representa a matriz cementita, enquanto a parte mais escura corresponde a perlita.

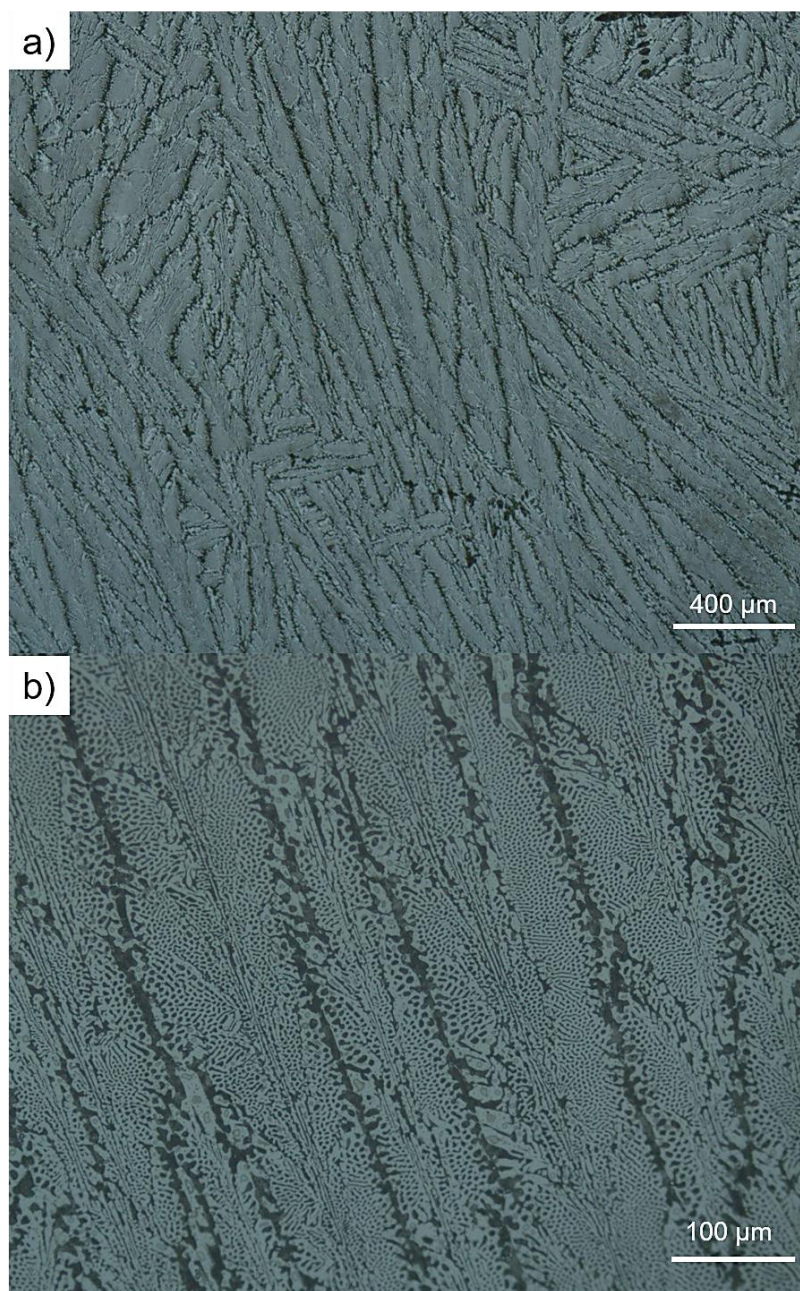


Figura 4.1 Micrografia ótica do ferro gusa - a)50x, b)200x

Ao observar a figura 4.2, podemos notar claramente as diferenças nas regiões de alta taxa de resfriamento, próximas à parede do molde, e nas regiões de baixa taxa de resfriamento, mais distantes da parede do molde. Essas diferenças resultam em microestruturas distintas, cada uma com suas propriedades específicas.

Nas regiões de alta taxa de resfriamento, onde não há tempo suficiente para decomposição da cementita em grafita, a matriz cementita permanece estável. Como resultado, a microestrutura exibe uma maior concentração dessa fase além da presença da perlita, sendo microestrutura característica do ferro fundido branco.

Por outro lado, nas regiões de baixa taxa de resfriamento, onde há mais tempo para a decomposição da cementita, ocorre a desestabilização dessa fase. Isso possibilita a formação de grafita, que se apresenta na imagem como veios. Nesses locais, podemos observar uma microestrutura composta por perlita e grafita, característica do ferro fundido cinzento resfriado ao ar.

Portanto, o ferro-gusa analisado apresenta microestruturas características tanto do ferro fundido cinzento quanto do ferro fundido branco, resultando em uma microestrutura mesclada. Essa mescla de microestruturas reflete as diferentes taxas de resfriamento experimentadas durante a solidificação do ferro-gusa em moldes, fornecendo uma diversidade estrutural dentro do material.

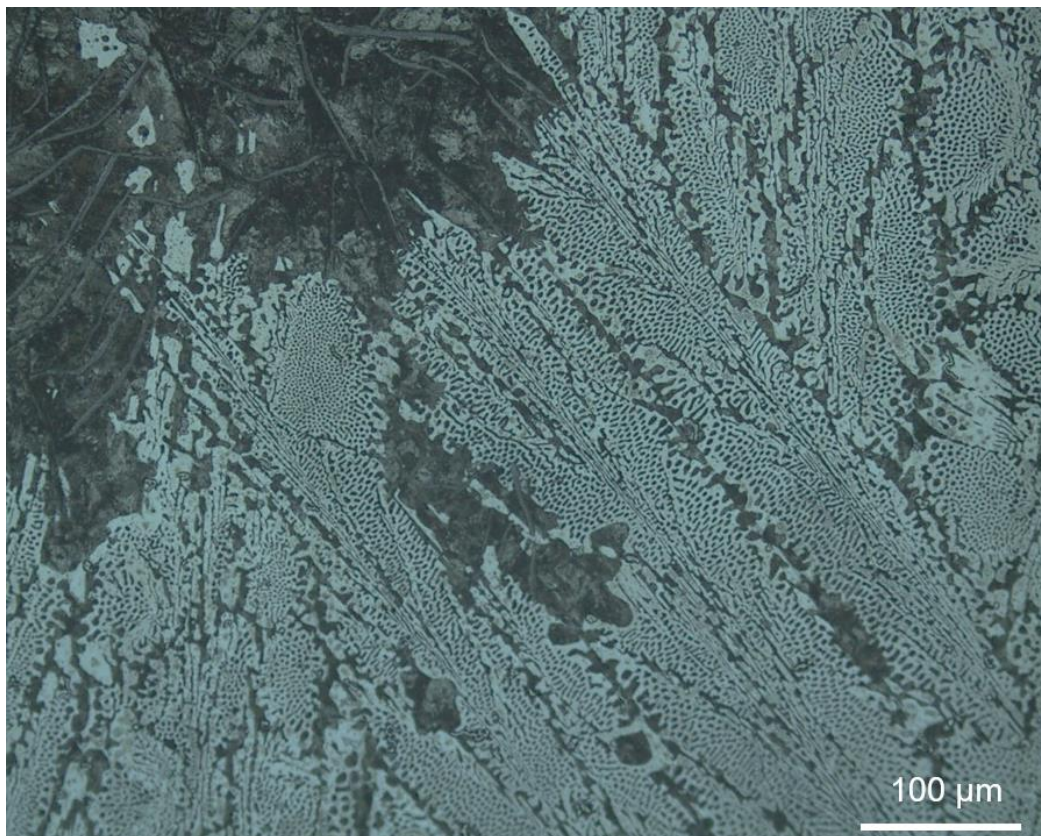


Figura 4.2 Micrografia do ferro-gusa apresentando microestrutura mesclada (200x)

Ao analisar as imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura, representadas na Figura 4.3, podemos observar que nas regiões próximas à grafita ocorre a presença de perlita. Essa observação é coerente com o processo de desestabilização da cementita durante a solidificação do ferro-gusa.

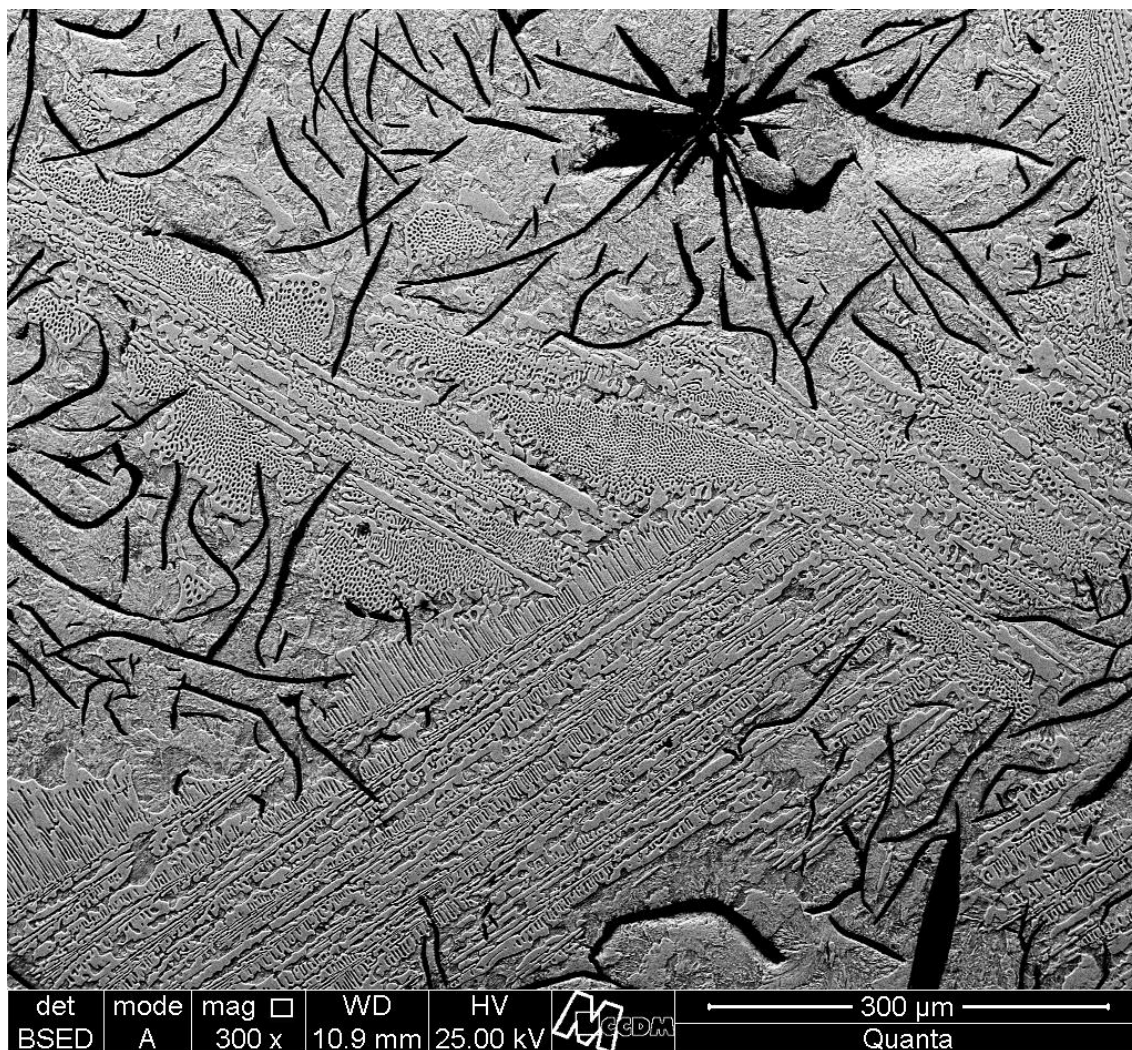


Figura 4.3 Microestrutura obtida por MEV do ferro-gusa

4.2 Processamento por fundição centrífuga

A figura 4.4 apresenta o padrão de DRX do ferro-gusa bruto e do ferro-gusa, $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ solidificados rapidamente através da fundição centrífuga, com base nesse resultado, observa-se que os materiais não sofreram vitrificação devido à taxa de resfriamento não ser elevada o suficiente (10^2 K/s), formando conseqüentemente fases cristalinas, tais como carboboretos e carbonetos. A identificação das fases será descrita separadamente para cada liga.

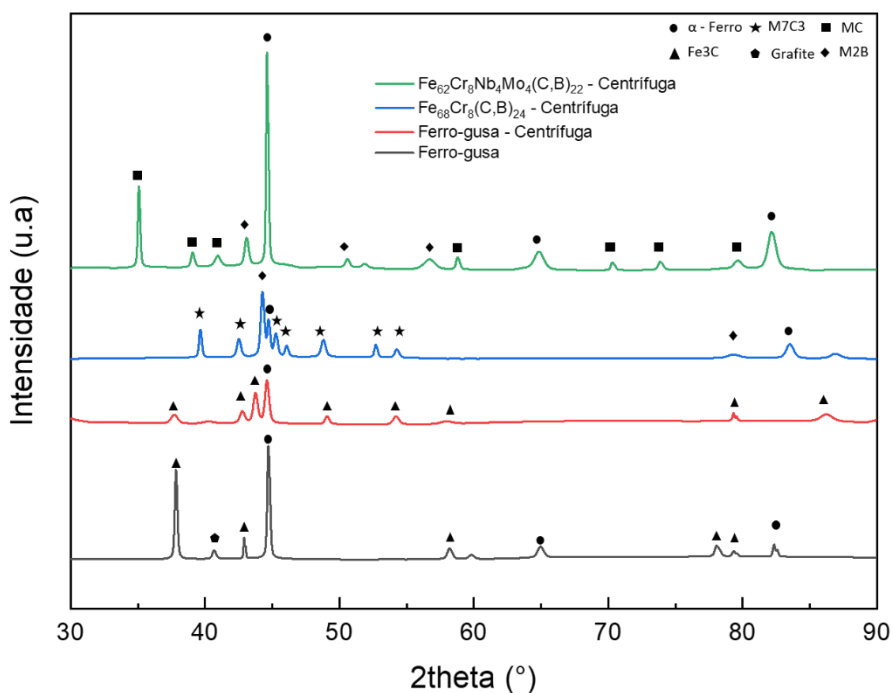


Figura 4.4 Padrão de DRX do ferro-gusa bruto, ferro-gusa centrifugado, $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$

4.2.1 Ferro-gusa processado na centrífuga

Com base no padrão de DRX apresentado na Figura 4.4, observa-se que o ferro-gusa processado por fundição centrífuga em coquilha de cobre não sofreu vitrificação. No entanto, foi evidenciada a formação de uma microestrutura refinada, indicada pelo alargamento da base do pico em $\sim 44^\circ$. Além disso, foram encontradas apenas as fases ferrita e cementita.

A análise da figura 4.5 revela a formação de uma microestrutura refinada no ferro-gusa. Por meio da micrografia ótica, é possível observar uma matriz de cementita (região clara) e algumas regiões remanescentes de ledeburitas refinadas. No entanto, a presença de ripas de cementita indica uma composição hipereutética, sugerindo a falta de homogeneização do ferro-gusa. Essa falta de homogeneização resulta em locais com teores de carbono mais elevados.

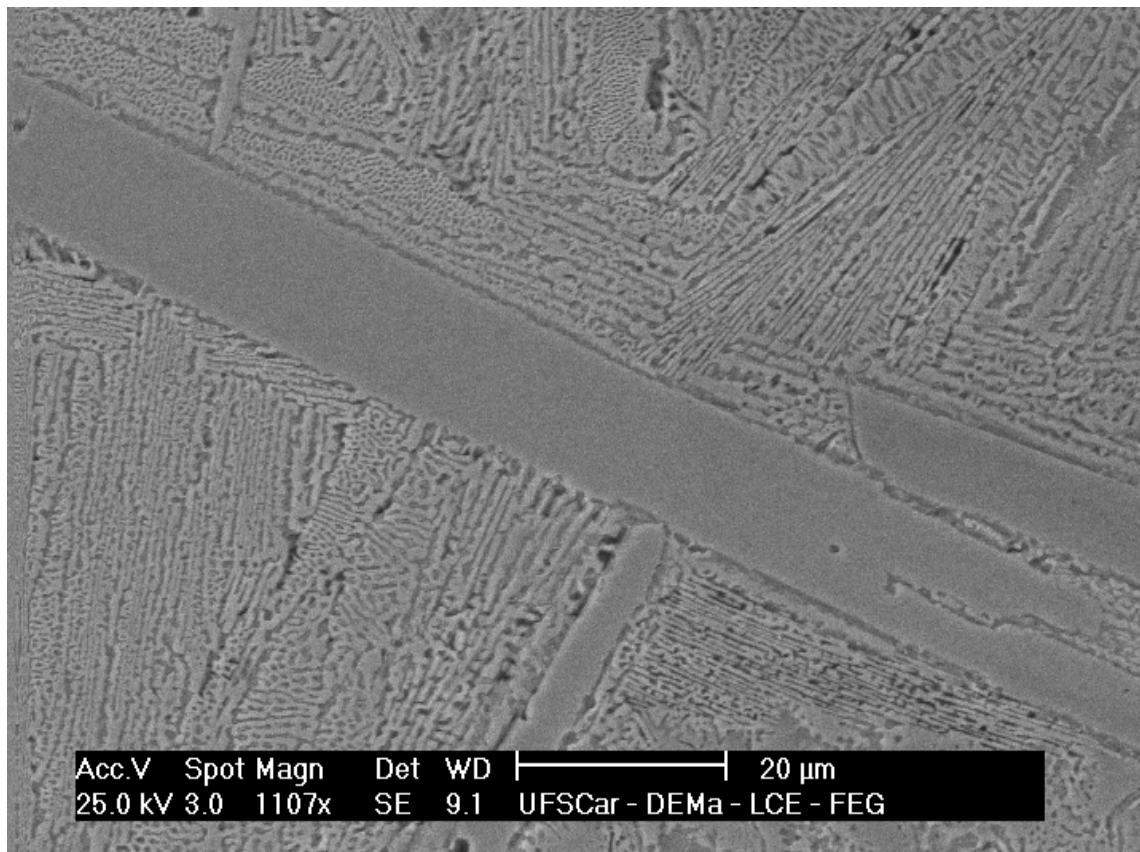


Figura 4.5 Micrografia obtida por MEV do ferro-gusa processado

4.4.2 $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ processado na centrífuga

A microestrutura observada (Figura 4.6) da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ consiste em uma grande quantidade de carboboretos primários hexagonais do tipo $\text{M}_7(\text{C},\text{B})_3$, inseridos em uma matriz rica em ferro, como foram previstos no padrão de DRX (Fig. 4.4). Essa estrutura caracteriza-se como hipereutética, uma vez que os carboboretos são as primeiras fases a se formarem abaixo da temperatura liquidus, enquanto o líquido remanescente solidifica em uma reação eutética, resultando em uma matriz composta por uma fase rica em ferro e baixo teor de cromo, juntamente com carbonetos eutéticos.

Em comparação com o ferro-gusa processado, a adição de um teor elevado de cromo resultou na transformação dos carbonetos do tipo M_3C para M_7C_3 . Esses carbonetos metaestáveis contribuem para o aumento da resistência ao desgaste das ligas e são intencionalmente gerados em ferros fundidos de alto cromo para proteger a matriz dúctil em aplicações que demandam alta resistência ao desgaste [56], como atividades de mineração e

setores agroindustriais. Essa modificação na microestrutura do material é uma estratégia eficiente para melhorar suas propriedades tribológicas e prolongar sua vida útil em condições de desgaste severo.

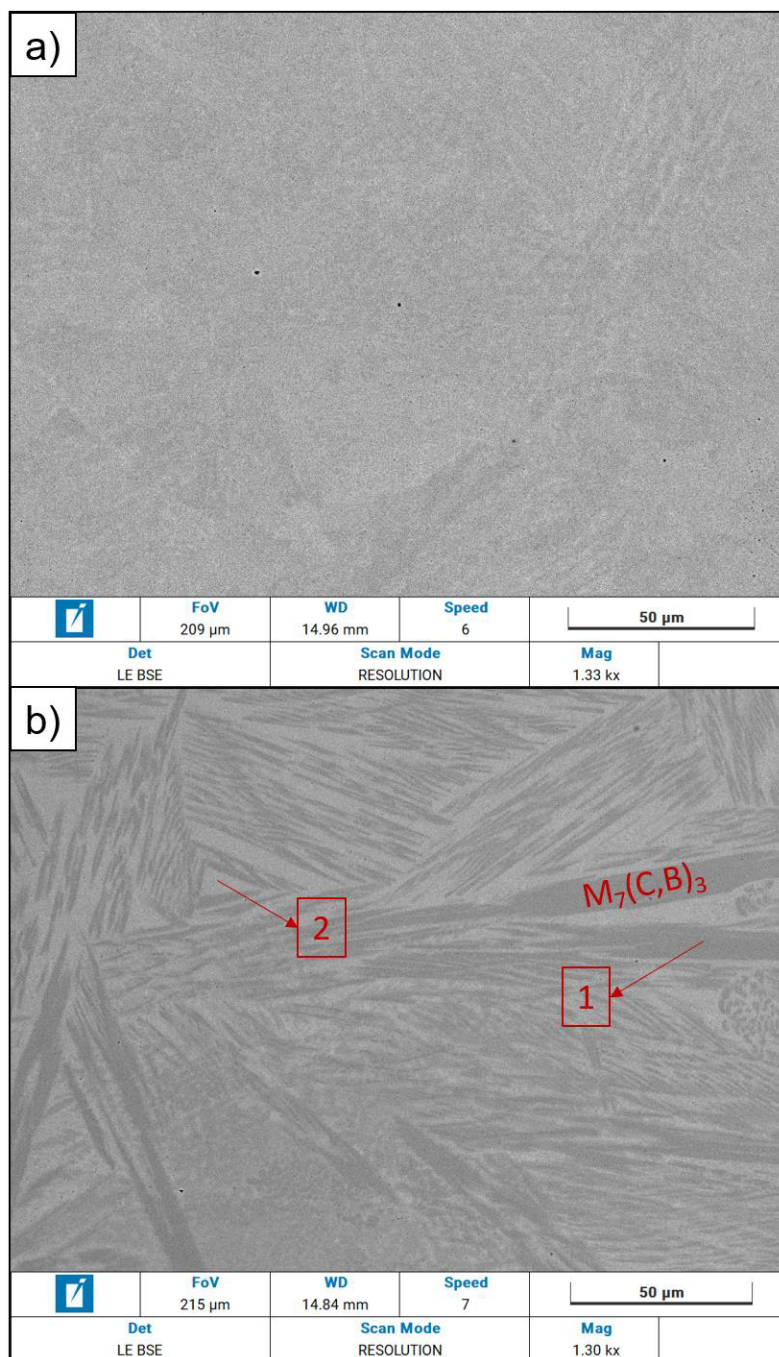


Figura 4.6 Micrografia obtida por MEV da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$. a) 1330x e b) 1300x

Além disso, devido a variação na taxa de resfriamento no molde, houve a formação de regiões com elevado refinamento microestrutural (4.5a),

enquanto em outras regiões houve um tamanho maior de grãos (4.5b). Com o objetivo de determinar a composição química das fases presentes, um mapeamento de EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia) foi conduzido, como ilustrado na Figura 4.7.

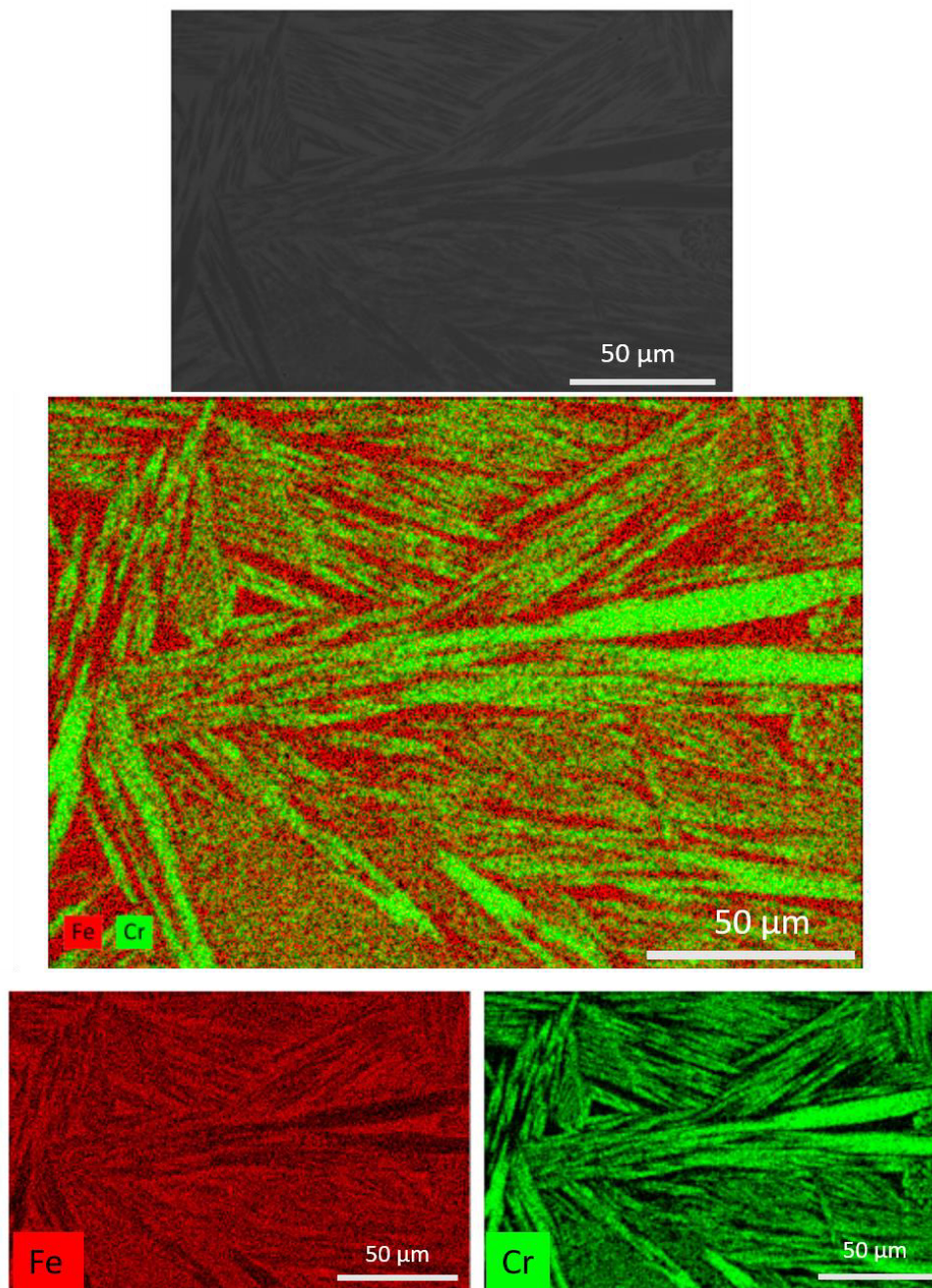


Figura 4.7 Mapeamento de EDS da liga Fe₆₈Cr₈(C,B)₂₄

Com base no mapeamento de EDS, observou-se uma maior concentração de cromo nas regiões de fases escuras, indicando a formação de um carboboreto rico em cromo, provavelmente $M_7(C,B)_3$, e a formação de uma matriz com baixa concentração de cromo. É importante destacar que a técnica EDS não é capaz de detectar boro, mas estudos indicam que o boro pode ter uma solubilidade de até 37%at. na fase M_7C_3 , sugerindo a formação de um carboboreto [57].

Além disso, foram realizadas análises pontuais de EDS nas regiões 1 e 2, conforme ilustrado na Figura 4.6b para avaliar a quantidade de cromo presente nas fases e estão representados na tabela 4.1. No entanto, é importante ressaltar que essa técnica não é a mais recomendada para fins quantitativos.

Tabela 4.1 Composição em fração mássica das regiões 1 e 2 da liga

$Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$.

Região	Ferro	Cromo	Carbono	Alumínio	Silício	Fósforo
Região 1	79,80	13,53	6,46	-	0,21	-
Região 2	88,87	4,52	5,09	0,88	0,61	0,03

4.4.3 $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ processado na centrífuga

A análise por micrografia ótica da liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ processado na centrífuga apresentada figura 4.8 revela de forma clara a formação de precipitados em toda a matriz ferrítica, indicando a presença de precipitados ricos em nióbio, possivelmente do tipo NbC, como observado no padrão de DRX da liga (Fig. 4.4).

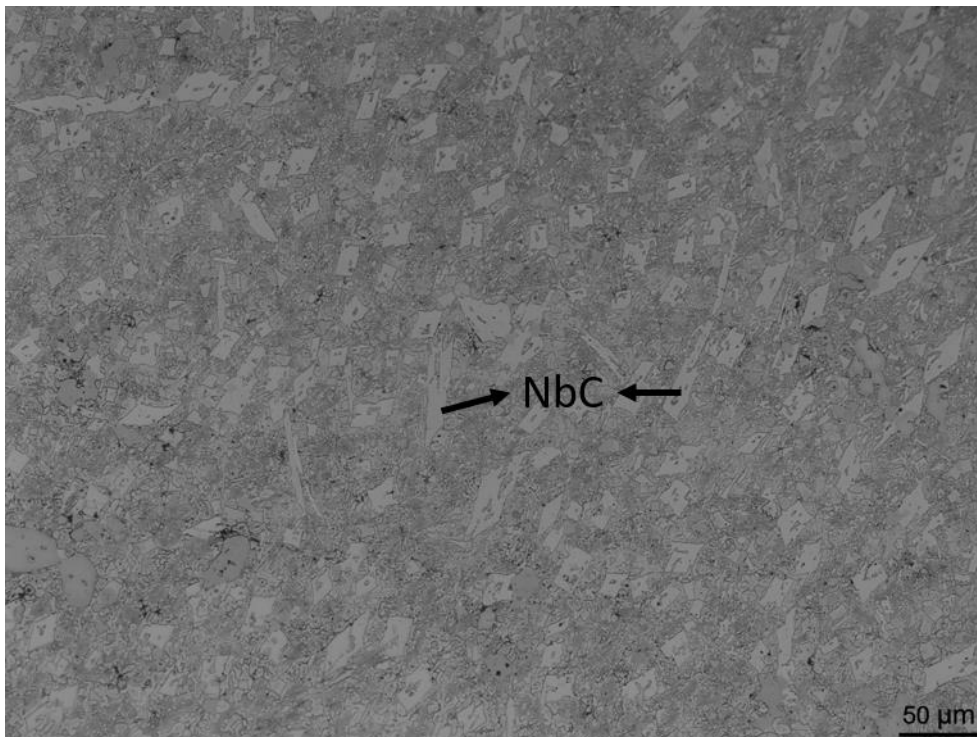


Figura 4.8 Micrografia ótica da liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ (Magnificação: 200x)

Com base na micrografia obtida por MEV da liga apresentada na figura 4.9, é possível observar a presença de carbonetos de nióbio na forma de pétalas, bem como pequenos carbonetos de nióbio dispersos em uma matriz rica em ferro, apresentando dimensões nanométricas, podendo levar a interação com discordâncias resultando no endurecimento do material, além da presença de carbonetos do tipo M_2B . Essas fases exibem uma elevada dureza, conferindo-lhes eficácia na resistência ao desgaste.

Durante o resfriamento da poça fundida durante a produção da liga, o NbC começa a se solidificar e formar partículas. À medida que a temperatura diminui, a poça fundida começa a solidificar. Nesse momento, muitas partículas de NbC são envolvidas pela interface líquido-sólido. No entanto, devido às

baixas taxas de difusão dos átomos de Nb e C na fase sólida, a taxa de crescimento do NbC é reduzida significativamente durante o resfriamento subsequente.

Isso resulta em partículas de NbC menores, com tamanhos da ordem de centenas de nanômetros, e uma distribuição dessas partículas na matriz. Essas partículas de NbC que não são envolvidas pela interface líquido-sólido permanecem na fase líquida e continuam crescendo até o final da solidificação.

O período de crescimento dessas partículas de NbC que não foram envolvidas pela interface dura mais tempo, permitindo que elas atinjam tamanhos maiores. Essas partículas maiores de NbC são distribuídas na matriz de estruturas em forma de pétala.

A formação das estruturas em forma de pétala ocorre devido a fatores relacionados à direção cristalina e à energia interfacial dos planos de cristal do NbC. O crescimento do NbC é mais rápido na direção cristalina $\langle 100 \rangle$, revelando o plano de cristal $\{111\}$. [58]

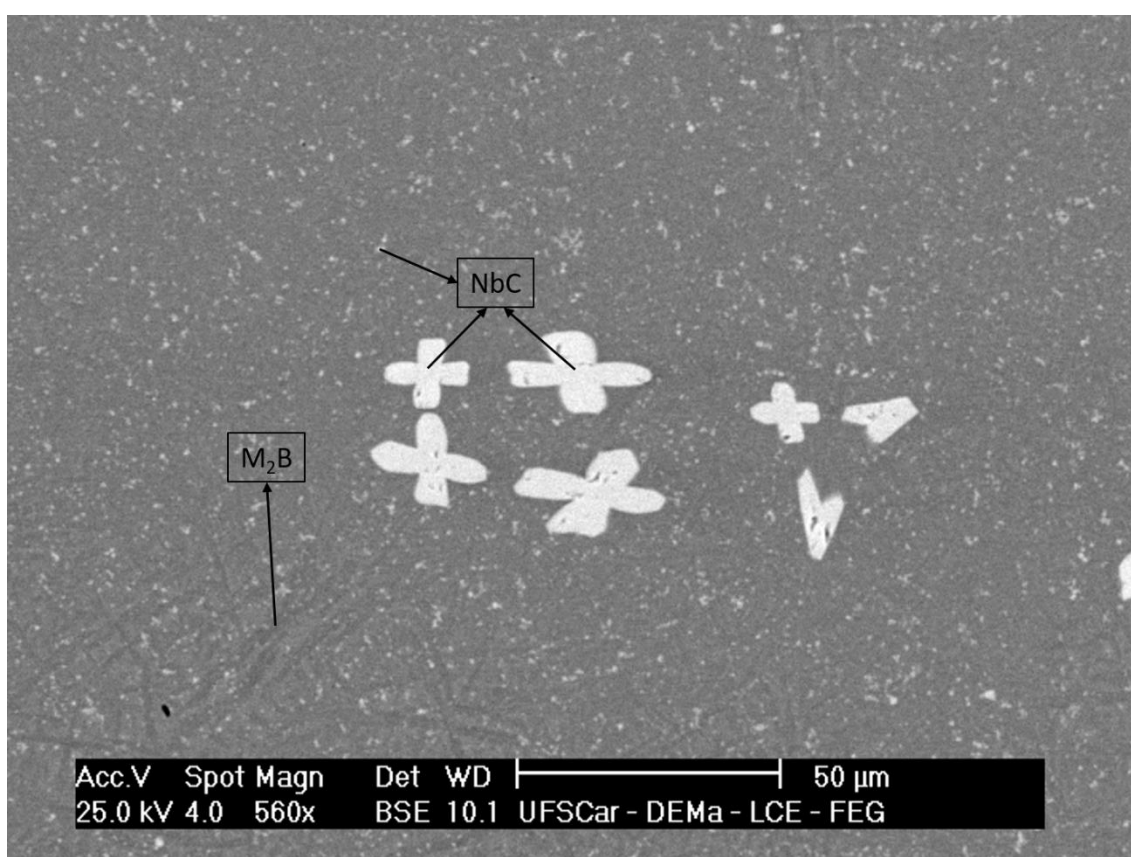


Figura 4.9 Micrografia obtida por MEV da liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$

4.5 Dureza

A figura 4.10 apresenta os valores de microdureza Vickers obtidos para o ferro-gusa, gusa processado por centrifuga, $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ processada por centrifuga e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ processada centrifuga.

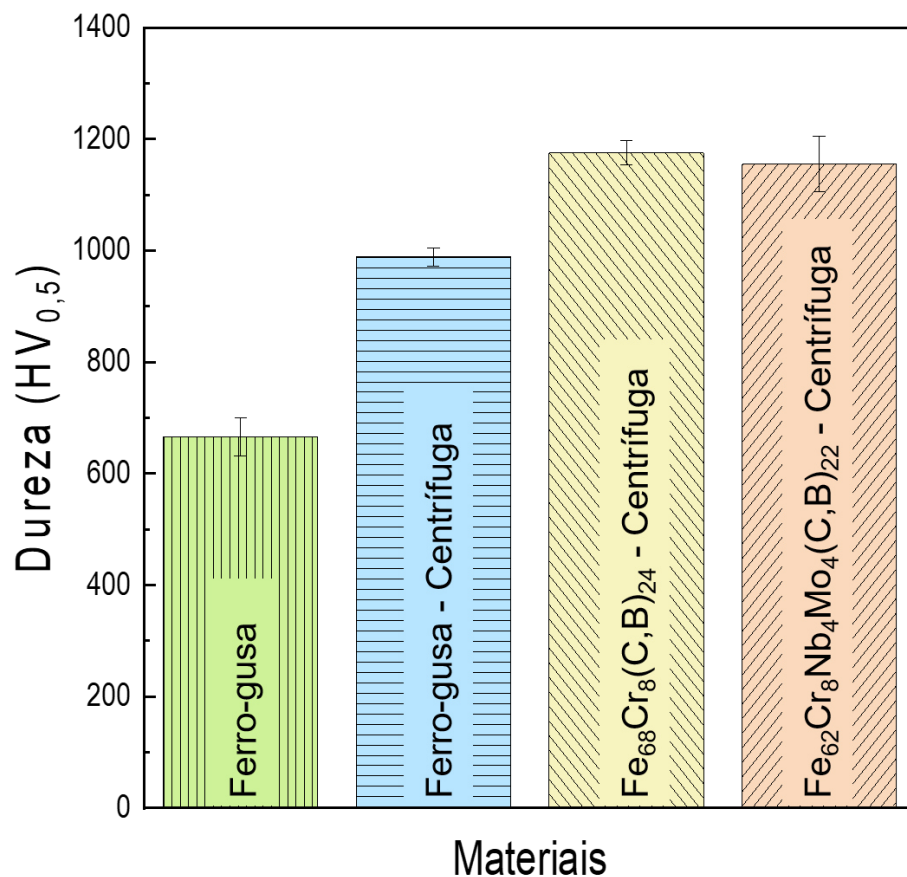


Figura 4.10 Dureza do ferro-gusa bruto, ferro-gusa centrifugado, $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ centrifugado e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ centrifugado.

Com base nos dados de dureza dos materiais analisados, verificou-se que o ferro-gusa bruto de fusão apresentou a menor dureza, aproximadamente 666 ± 34 HV, devido à presença da matriz composta por cementita, um carboneto, o material base já apresenta uma elevada dureza. Com a solidificação rápida do gusa, a dureza aumentou para 988 ± 16 HV, representando um aumento de 49% em relação ao ferro-gusa bruto. Esse

incremento pode ser atribuído ao refinamento microestrutural, pois os contornos de grão atuam como barreiras ao deslizamento de discordâncias.

Por sua vez, a liga $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$ processada por fundição centrífuga apresentou um aumento significativo na dureza, atingindo cerca de 1175 ± 22 HV, representando um incremento de 76% em relação ao ferro-gusa bruto. Esse aumento expressivo pode ser atribuído tanto ao refinamento microestrutural quanto à formação de fases duras, como o carboboreto do tipo $M_7(C,B)_3$. Esse carboboreto possui uma dureza aproximada de 1500 HV, contribuindo de forma expressiva para o endurecimento da liga[59].

Adicionalmente, a liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ processada por fundição centrífuga também apresentou um aumento significativo na dureza, apresentando 1155 ± 50 HV. Isso se deve ao aumento na densidade de contornos de grão e à precipitação de fases duras. Nesse caso, houve formação tanto de boretos duros, como o M_2B , quanto de carbonetos duros, como o carbeto de nióbio (NbC), que apresenta uma dureza de 2400 HV[60].

Observa-se que a liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ mesmo apresentando precipitados de NbC apresentou uma dureza inferior que a liga $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$, e isso está relacionado com um elevado refinamento microestrutural presente na liga $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$, onde a componente de endurecimento por refino de grão foi mais preponderante no aumento da dureza do material.

Esses resultados demonstram que tanto o refinamento microestrutural quanto a formação de fases duras são responsáveis pelo aumento expressivo da dureza nas ligas estudadas, contribuindo para melhorar suas propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e durabilidade.

4.4 Desgaste

Visando obter as características das ligas processadas por fundição centrífuga, foram analisadas as trilhas realizadas no ferro-gusa bruto, ferro-gusa processado, $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$ e $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$.

4.4.1 Ferro-gusa

Com base nas micrografias obtidas das trilhas no ferro-gusa (conforme apresentada na Figura 4.11), é possível constatar que a profundidade do desgaste foi significativamente reduzida devido à notável dureza desse material. Esses materiais, conhecidos por sua alta concentração de carbono, como os ferros fundidos, são amplamente empregados em aplicações que demandam resistência excepcional ao desgaste. Além disso, a presença dispersa de grafita na matriz do ferro-gusa contribui para a lubrificação local quando ocorre desgaste, ampliando ainda mais sua capacidade de resistência.

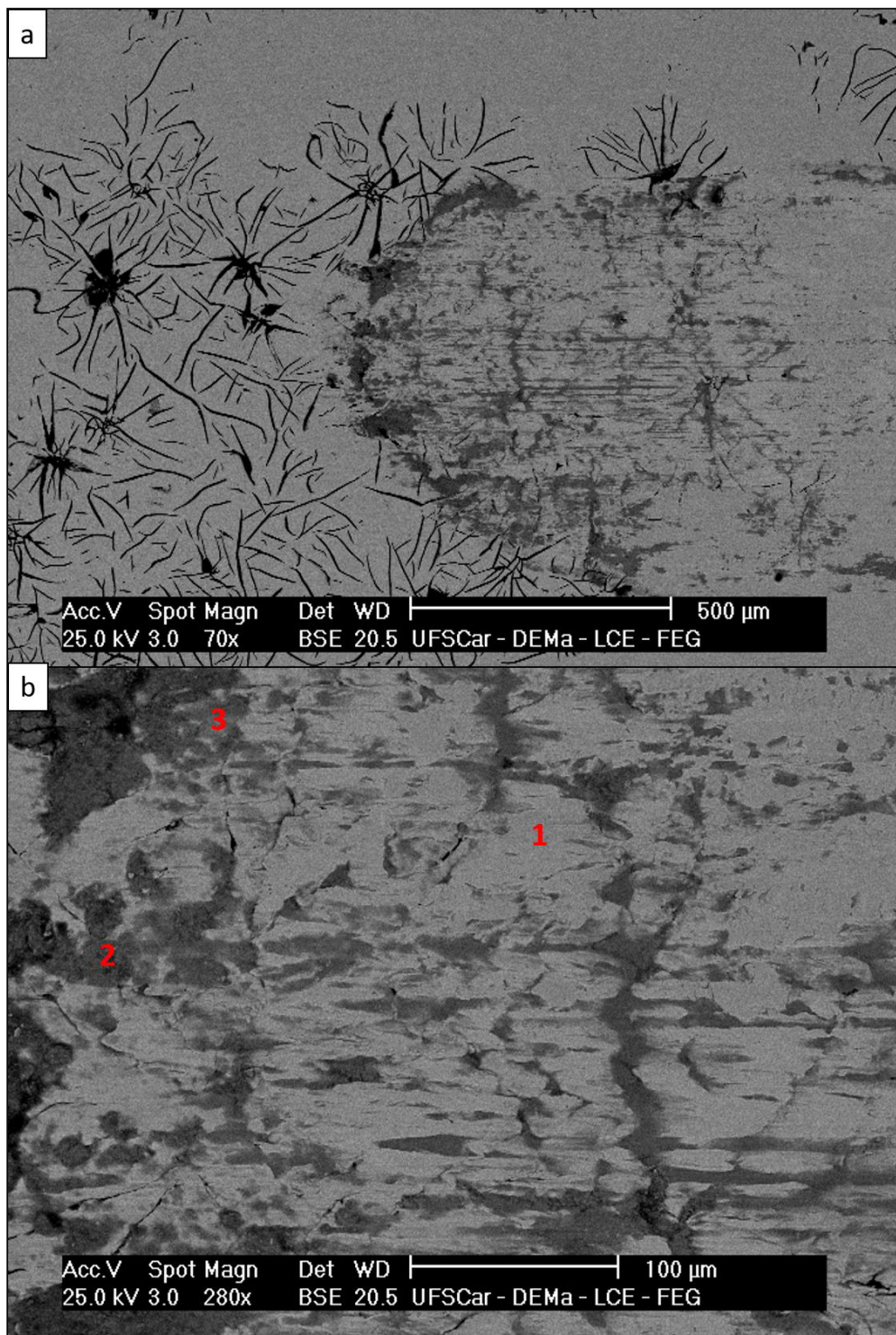


Figura 4.11 Trilha desgastada do ferro-gusa bruto. a)70x e b)280x

Ao analisar as micrografias das trilhas no ferro-gusa, torna-se evidente que tanto a região com microestrutura típica do ferro fundido branco quanto do ferro fundido cinzento fora desgastada. A presença de grafita caracteriza o ferro fundido cinzento, enquanto o ferro fundido branco apresenta uma

microestrutura distinta. Além disso, a utilização de imagens com elétrons retroespalhados (BSE) permitiu a obtenção de diferentes tonalidades de cor com base no número atômico (Z) dos elementos presentes. Nesse contexto, as regiões mais escuras correspondem a áreas oxidadas, em que o número atômico é menor devido presença do oxigênio.

A análise microscópica sugere que o desgaste sofrido pelo material foi do tipo oxidativo e abrasivo. O desgaste abrasivo ocorreu devido à atuação do pino de alumina na superfície da amostra, resultando na remoção de material. Além disso, observou-se a formação de óxidos na amostra, indicando um processo intenso de oxidação durante o ensaio. É importante ressaltar que a massa final da amostra não apresentou mudanças significativas em algumas trilhas e até mesmo aumentou em outras, evidenciando um severo processo oxidativo no material, além disso, a presença do alumínio nos detritos indicam um elevado desgaste no pino de alumina. Dados de EDS das regiões analisadas da figura 4.11b estão representadas na tabela 4.2

Tabela 4.2 Composição química das regiões da trilha desgastada

Região	Ferro	Carbono	Alumínio	Oxigênio	Silício
Região 1	91,82	8,18	-	-	-
Região 2	63,66	21,07	1,26	10,99	1,88
Região 3	55,99	14,60	0,57	28,28	0,40

4.4.2 Ferro-gusa processado

A análise das trilhas no ferro-gusa processado na centrífuga, conforme apresentado na figura 4.12, revelou um desgaste mínimo, sem penetração profunda no material, devido à sua elevada dureza de aproximadamente 1000 HV. Através das micrografias, pode-se observar que o desgaste ocorreu de forma oxidativa e abrasiva. As imagens em BSE revelam uma região intensamente oxidada na trilha desgastada. Além disso, foi constatado um aumento de massa ao final do ensaio tribológico, evidenciando a ocorrência de oxidação no material. Houve também desgaste do tipo abrasivo, resultante da remoção de material devido à força exercida pelo pino sobre a superfície do material.

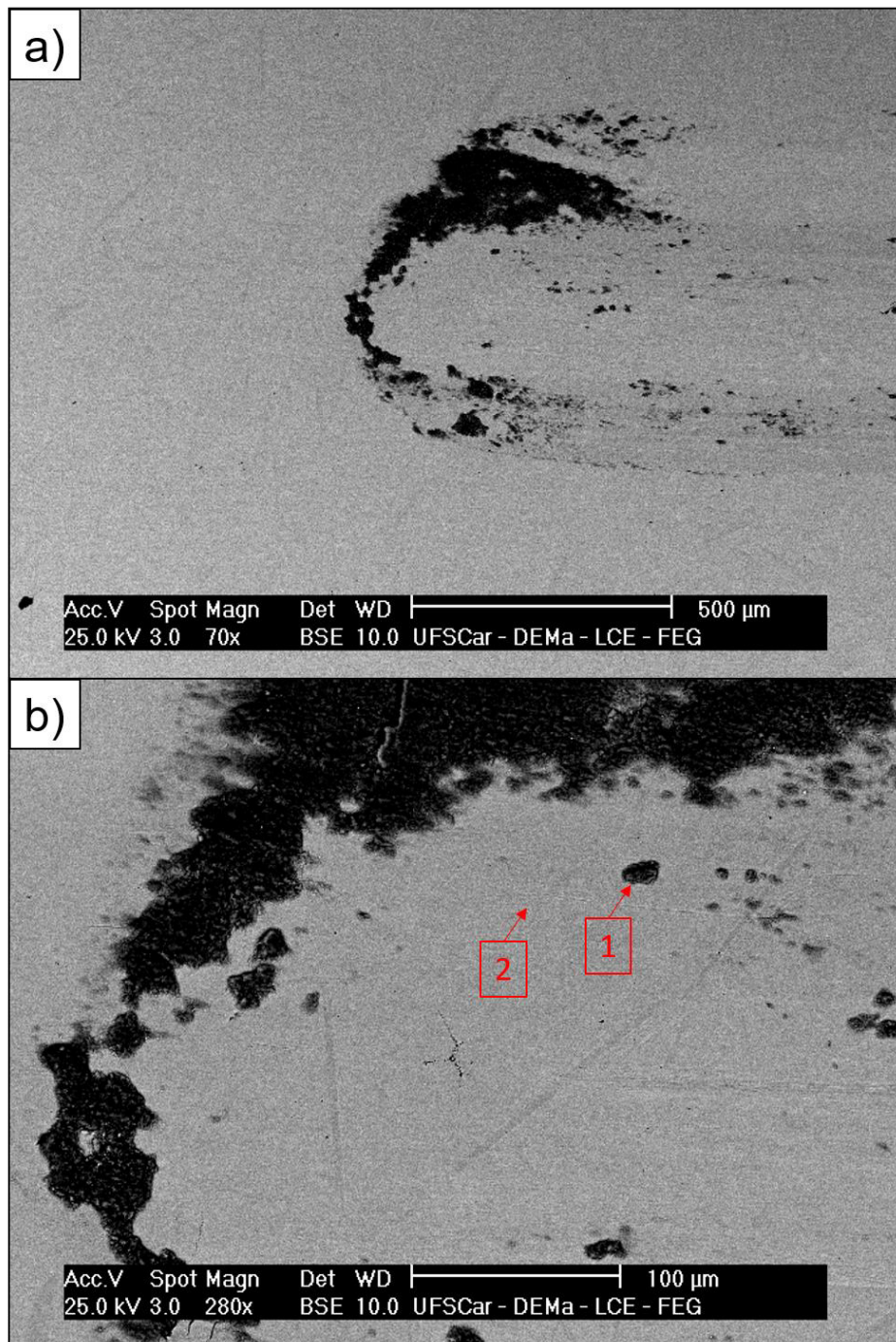


Figura 4.12 Micrografia da trilha desgastada do ferro-gusa processado na centrífuga

Com base nos dados pontuais de EDS apresentados na tabela 4.3, foi observado um maior teor de alumínio na região oxidada em comparação com a matriz. Essa diferença na composição química indica que houve um desgaste acentuado no pino de alumina durante o processo de tribologia. O aumento da

concentração de alumínio na região oxidada sugere que ocorreu uma reação de abrasão do pino devido à elevada dureza da superfície da amostra.

Tabela 4.3 Composição química das regiões da trilha desgastada do ferro-gusa processado.

Região	Ferro	Oxigênio	Alumínio	Silício
Região 1	85,18	13,27	0,15	1,40
Região 2	99,35	-	0,05	0,59

4.4.3 $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ processado

Com base na micrografia da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ apresentada na figura 4.13, pode-se observar que o desgaste superficial é relativamente baixo devido à elevada dureza da liga, que é cerca de 1175 HV. No entanto, é possível identificar um intenso processo oxidativo na trilha de desgaste, indicando um desgaste do tipo oxidativo. Isso significa que houve reações de oxidação na superfície do material devido à interação com o ambiente de desgaste.

Além disso, devido ao atrito entre o pino de alumina e a superfície da liga, houve uma perda de material, caracterizando um desgaste abrasivo. Esse tipo de desgaste ocorre quando o atrito entre as duas superfícies resulta na remoção de material da superfície do material mais macio, nesse caso, causado pelo atrito do pino de alumina com a liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$.

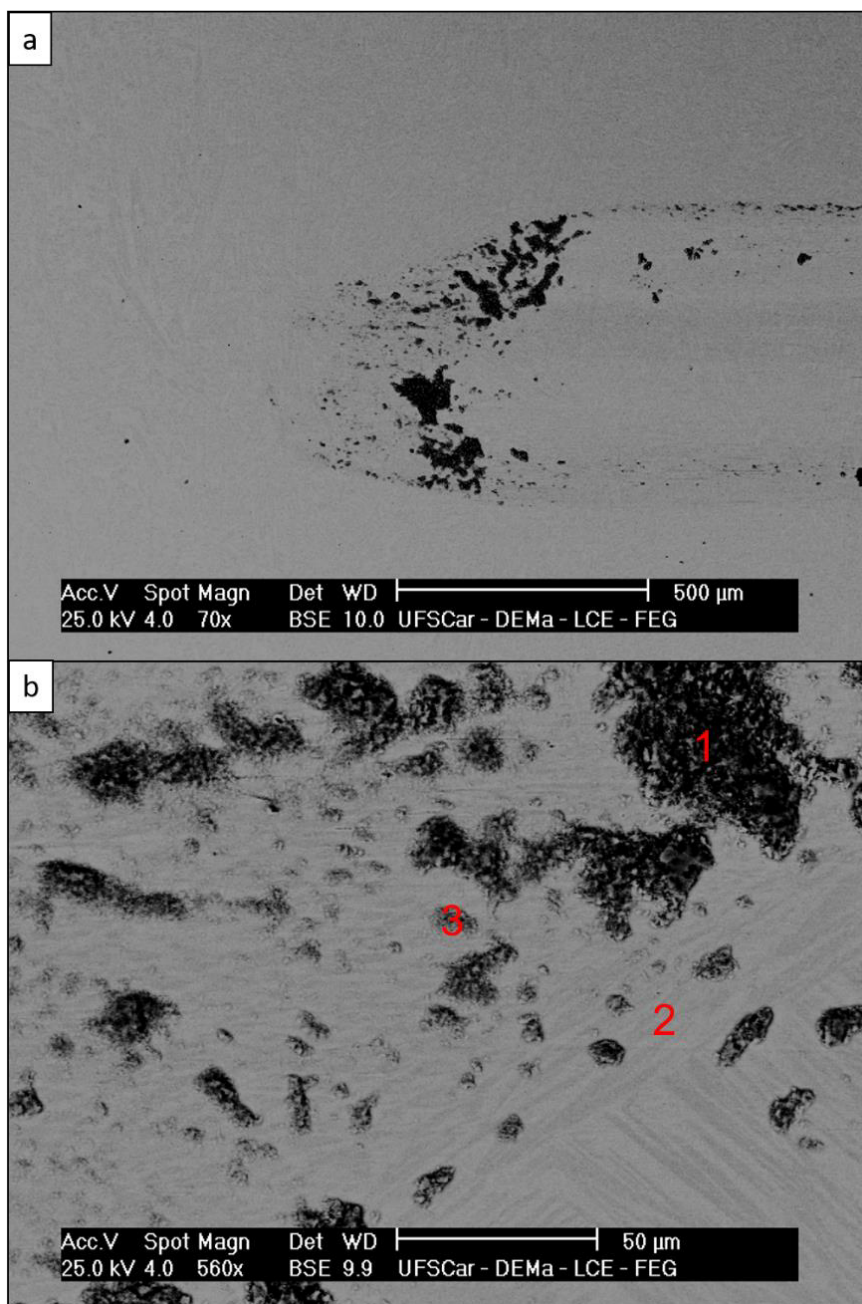


Figura 4.13 Trilha desgastada da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$. a)70x e b)560x.

Com base nos dados pontuais de EDS apresentados na tabela 4.4, é possível observar que há um maior teor de alumínio na região oxidada em comparação com a matriz da liga. Essa diferença na composição química indica que houve um desgaste acentuado no pino de alumina durante o processo de tribologia.

O aumento da concentração de alumínio na região oxidada sugere que ocorreu uma reação de desgaste do tipo abrasivo entre o pino de alumina e a

superfície da amostra. Esse desgaste ocorre devido à elevada dureza da superfície da liga $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$, resultando na remoção de material do pino de alumina.

Tabela 4.4 Composição química de regiões da trilha desgastada da liga $Fe_{68}Cr_8(C,B)_{24}$

Região	Ferro	Cromo	Oxigênio	Alumínio	Silício
Região 1	73,56	7,78	17,08	0,68	0,90
Região 2	86,40	13,05	-	0,28	0,27
Região 3	78,52	11,02	9,26	0,40	0,80

4.4.4 $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ processado

Com base na análise da liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ processada (figura 4.14), observa-se um pequeno desgaste superficial devido à sua elevada dureza. Além disso, é evidente um intenso processo oxidativo na superfície da amostra, indicando um desgaste do tipo oxidativo. Esse tipo de desgaste está relacionado à interação da amostra com o ambiente, resultando na formação de óxidos na superfície.

Além do desgaste do tipo oxidativo, também é observado desgaste do tipo abrasivo devido ao atrito entre a superfície da amostra e o pino de alumina durante o ensaio tribológico. Esse desgaste abrasivo resulta na remoção de material da superfície da amostra.

É importante destacar que foram observadas trincas na trilha desgastada, indicando fratura frágil do material. Esse comportamento pode ser explicado pela rápida solidificação do material durante o processamento, que resulta em elevadas tensões residuais. Além disso, a presença de uma microestrutura refinada em muitos casos contribui para a diminuição da deformação plástica do material. Nesse caso, as discordâncias têm menos espaços para se movimentar antes de encontrarem um novo contorno de grão, o que aumenta a propensão à fratura frágil.

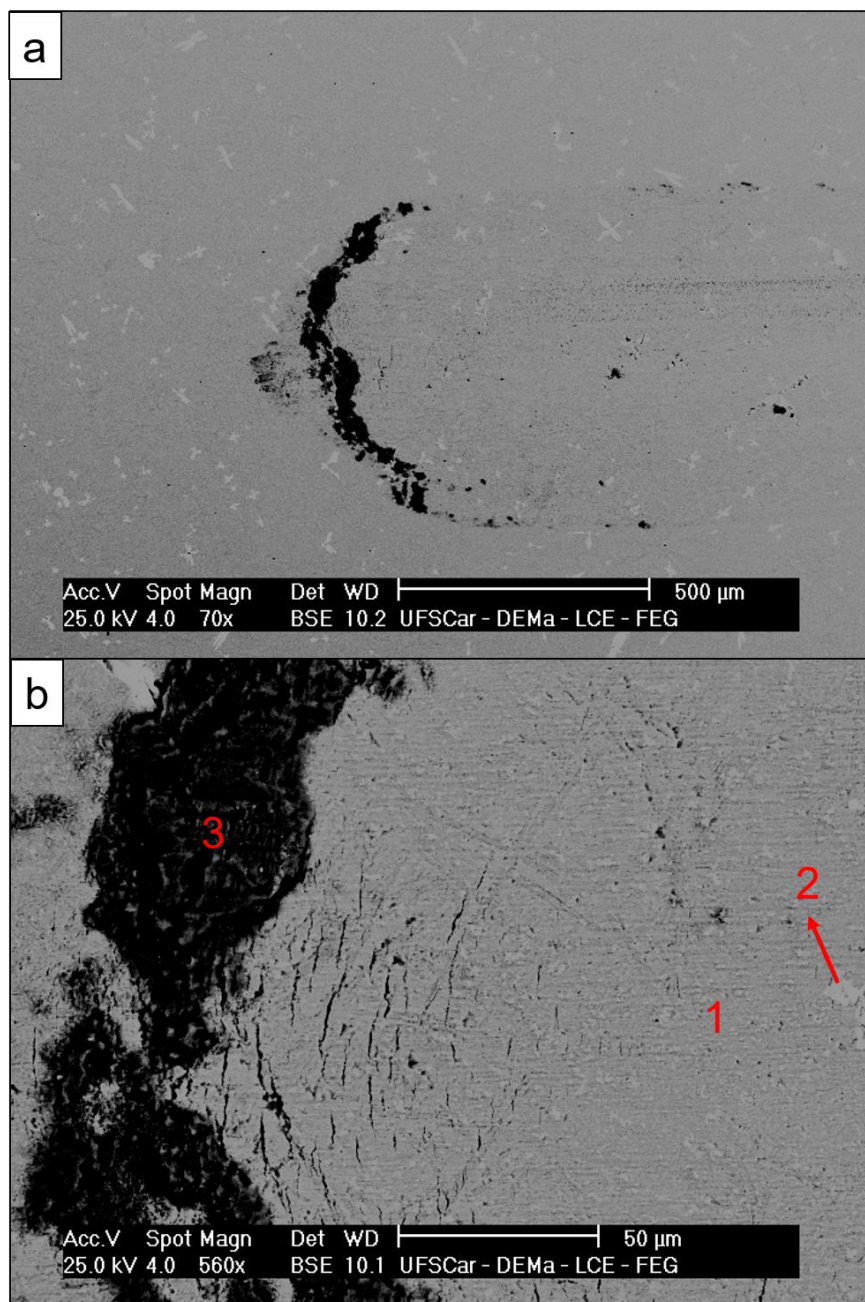


Figura 4.14 Trilha desgastada da liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$. a)70x e b)560x

É observado um aumento no teor de alumínio na região oxidada da trilha desgastada (tabela 4.5), indicando desgaste do pino de alumina e consequente transferência de alumínio para os detritos desgastados. Essa observação é consistente com os resultados anteriores das outras ligas analisadas.

No entanto, é importante destacar que a alta presença de alumínio não está limitada apenas à região oxidada. Também é observada uma alta

concentração de alumínio tanto na matriz da liga (1) quanto nos carbonetos presentes na microestrutura (2). Esse resultado sugere uma elevada contaminação de alumínio na liga, que pode ser atribuída ao uso de elementos de liga de baixa pureza comercial durante o processo de fabricação.

Tabela 4.5 Composição química das regiões da trilha da liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$

Região	Ferro	Cromo	Nióbio	Molibdênio	Oxigênio	Alumínio	Silício
Região 1	79,30	10,46	0,88	4,69	-	2,64	2,02
Região 2	33,74	6,25	54,75	-	-	0,84	1,62
Região 3	55,55	7,68	3,78	3,79	23,33	3,88	1,76

4.4.5 Coeficiente de fricção

Com base nos coeficientes de fricção dos materiais analisados, conforme apresentados na Figura 4.15, observou-se que o ferro-gusa apresentou o melhor desempenho, o que pode ser explicado pela presença de grafita em sua microestrutura. Durante o processo de desgaste, a grafita atua como agente lubrificante, reduzindo o atrito entre o pino de alumina e a superfície da amostra. Essa lubrificação proporciona um coeficiente de fricção mais baixo, resultando em um melhor comportamento tribológico do ferro-gusa.

Quanto ao ferro-gusa processado, embora não tenha sido detectada a presença de grafita em sua microestrutura, foi observado um coeficiente de fricção baixo. Suspeita-se que em algumas regiões possa haver pequenas quantidades de grafita, o que contribui para a lubrificação do sistema e, conseqüentemente, para a redução do atrito.

Por outro lado, as ligas produzidas apresentaram coeficientes de fricção elevados. Isso pode ser explicado pela presença das fases duras, que provavelmente foram arrancadas do material durante o desgaste, resultando em um aumento do atrito. Essas fases duras podem agir como abrasivos, causando um atrito mais intenso e elevando o coeficiente de fricção.

Em resumo, os resultados indicam que a presença de grafita promove uma redução significativa do coeficiente de fricção nos materiais analisados,

enquanto a presença de fases duras pode levar a um aumento do atrito e, conseqüentemente, a um maior coeficiente de fricção.

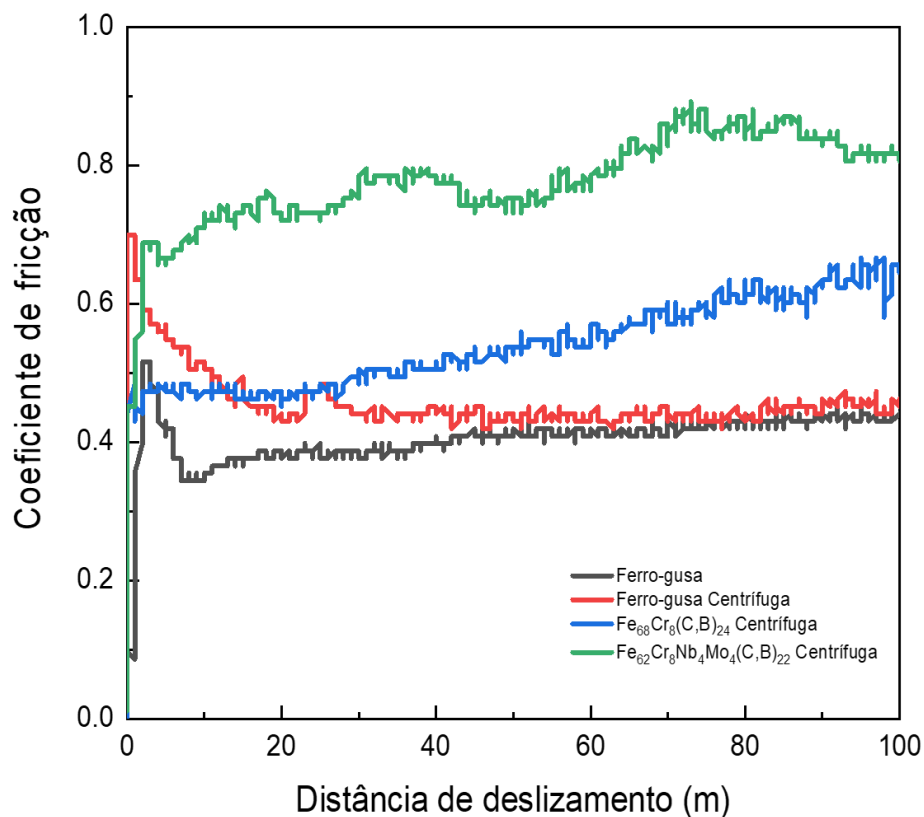


Figura 4.15 Coeficiente de fricção em função da distância de deslizamento das ligas em estudo.

4.4.6 Taxa específica de desgaste

Com o auxílio da microscopia confocal, foi possível obter informações detalhadas sobre a profundidade das trilhas de desgaste, permitindo uma análise da taxa de desgaste específica de cada material analisado. Essa técnica confocal é capaz de fornecer imagens tridimensionais da superfície desgastada, permitindo uma avaliação precisa da extensão do desgaste em profundidade, conforme apresentado na Figura 4.16.

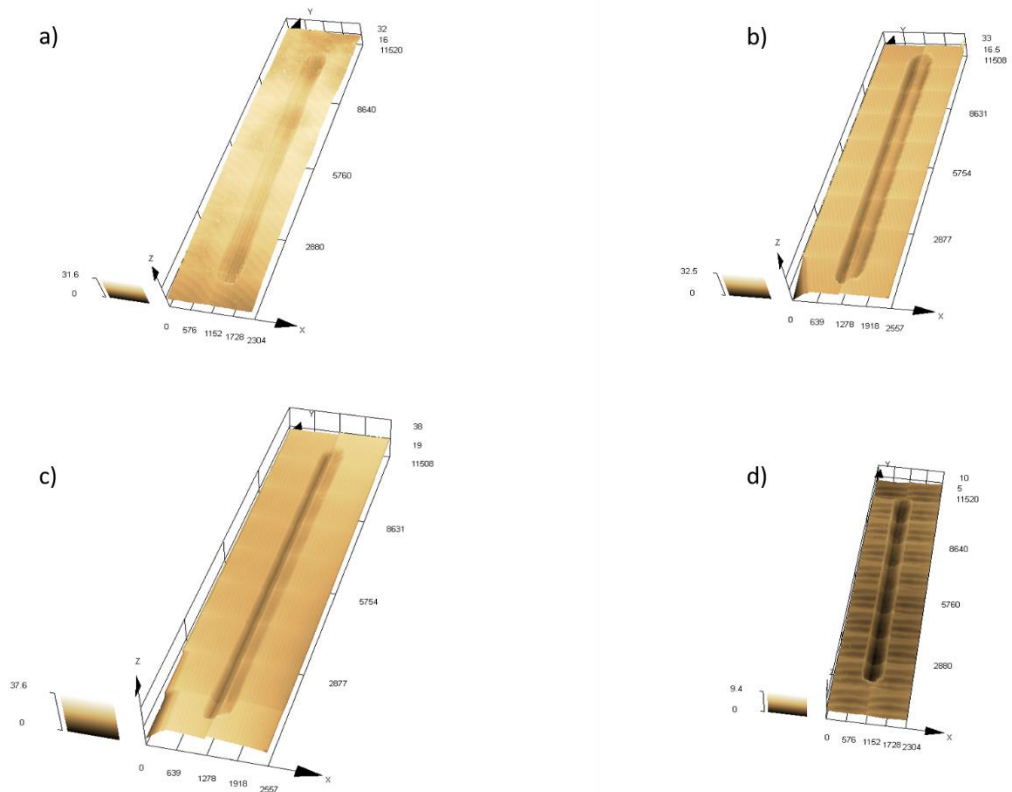


Figura 4.16 Imagens tridimensionais das trilhas desgastadas. a)ferro-gusa bruto, b)ferro-gusa centrifugado, c) $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$.

A figura 4.17 apresenta os valores da taxa de desgaste específica, bem como dureza das ligas estudadas. O ferro-gusa, foi verificado uma taxa de desgaste de $5,5 \cdot 10^{-5} \pm 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, um valor considerado baixo de desgaste. Materiais com essa microestrutura são amplamente utilizados em aplicações que requerem resistência ao desgaste.

Com relação ao ferro-gusa processado, devido ao refinamento de grão e conseqüente aumento da dureza, observou-se uma redução na taxa de desgaste para cerca de $3,7 \cdot 10^{-5} \pm 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Essa melhoria no desempenho tribológico está relacionada às mudanças microestruturais ocorridas no material processado.

A presença de fases duras, como os carboboretos formados na microestrutura da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$, resultou em um considerável aumento da dureza do material. Isso se refletiu em uma redução significativa na taxa de desgaste, que foi de aproximadamente $1,5 \cdot 10^{-5} \pm 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$,

representando uma redução de 72% em comparação com o ferro-gusa bruto. Essa melhoria é atribuída à proteção da matriz dúctil pelas fases duras presentes na microestrutura.

A liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ apresentou a melhor resistência ao desgaste entre as ligas analisadas, com uma taxa de desgaste de aproximadamente $9,8 \cdot 10^{-6} \pm 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Isso pode ser atribuído à presença de precipitados duros, como os carbonetos de nióbio e os boretos, que desempenham um papel crucial na proteção da matriz dúctil contra o desgaste.

Os resultados indicam que a dureza do material tem um impacto significativo na taxa de desgaste, apresentando uma correlação inversa entre elas, conforme previsto na lei de Archard. Muito embora nem sempre o material com a maior dureza apresentará a menor taxa, pois essa correlação é válida para composições químicas semelhantes e mesmo mecanismo de desgaste.

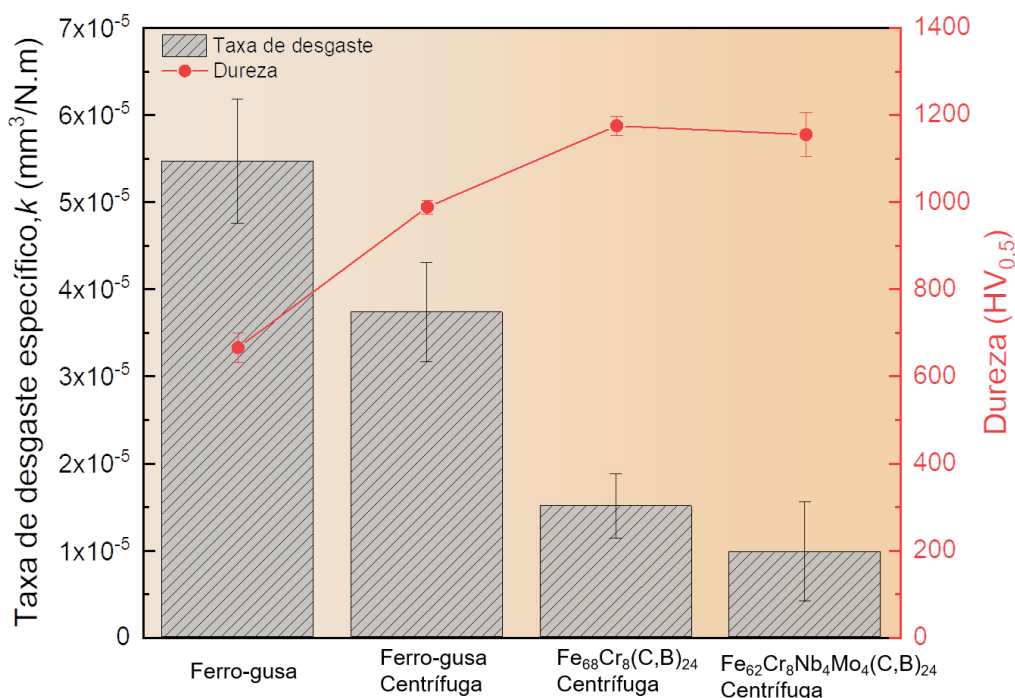


Figura 4.17 Correlação entre taxa de desgaste específica e dureza das ligas estudadas

4.5 Processamento *melt-spinning*

Com base na análise do padrão de DRX das ligas, como ferro-gusa, $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ processadas por *melt-spinning*

apresentado na figura 4.18, observou-se que a liga contendo nióbio e molibdênio apresenta um halo difuso no padrão de DRX, característico dos materiais amorfos ou vítreos. Por outro lado, as outras ligas apresentam picos cristalinos distintos.

Devido à fragilização das ligas cristalinas após o *melt-spinning*, apenas a liga vítrea foi estudada em maior profundidade. Essa decisão foi tomada levando em consideração a necessidade de compreender os efeitos da vitrificação nas propriedades e no comportamento tribológico e eletroquímico do material.

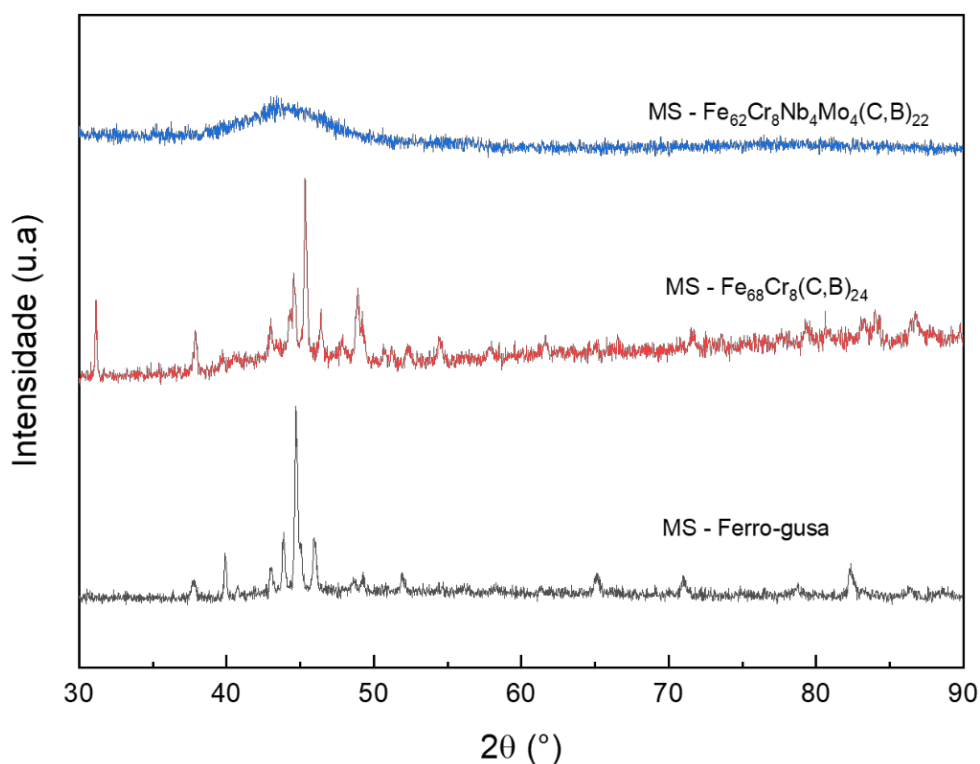


Figura 4.18 Difratograma das ligas processadas por *melt-spinning*.

4.5.1 Caracterização de fases

Com base na análise do padrão de DRX da liga vítrea $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C,B})_{22}$, apresentado na figura 4.19, observa-se a presença de um único halo difuso em torno de $\sim 44^\circ$, indicando que a liga foi vitrificada com

sucesso. Não foram observados picos cristalinos distintos no padrão DRX analisado, corroborando a natureza vítrea do material.

Uma possível explicação para a vitrificação dessa liga está relacionada à adição do elemento nióbio. O nióbio possui um raio atômico relativamente grande e apresenta uma energia de mistura negativa com os outros elementos presentes na liga (por exemplo, Nb-Fe: -16 kJ/mol, Nb-C: -102 kJ/mol, Nb-B: -54 kJ/mol, Nb-Cr: -7 kJ/mol e Nb-Mo: -6 kJ/mol), além de um efeito sinérgico com o molibdênio presente na composição na GFA. Esses fatores aumentam a tendência de formação de uma estrutura vítrea na liga.

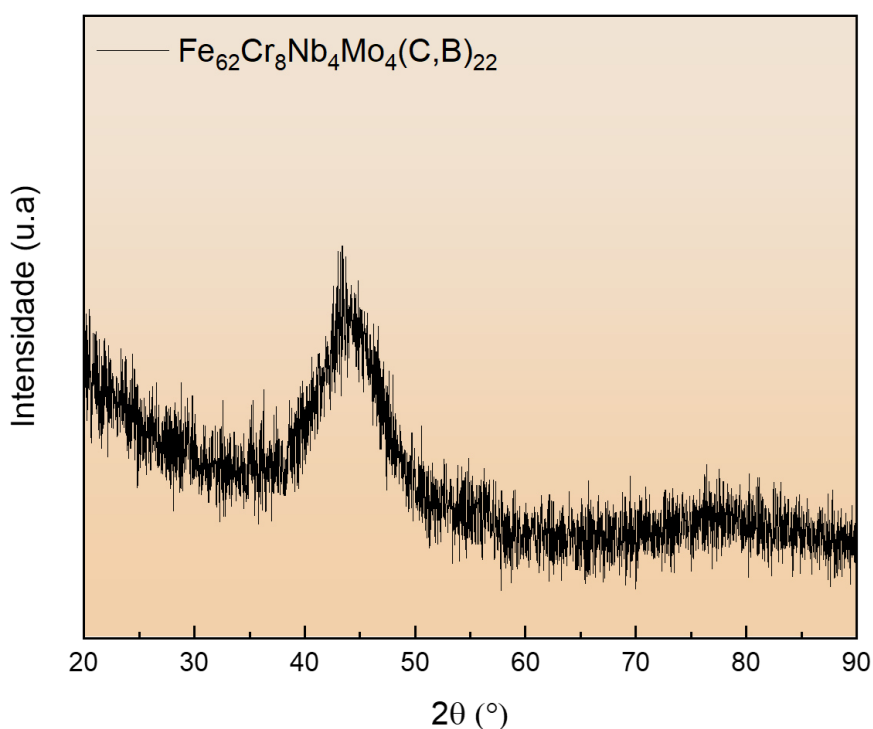


Figura 4.19 Difratograma da liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ processada no *melt-spinning*.

4.5.2 Caracterização térmica

A caracterização térmica da liga também forneceu evidências da formação de uma liga vítrea, sendo possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_x) do material. Através

dos resultados obtidos na análise de DSC (Fig. 4.20), observa-se que em torno de 553 °C ocorre uma inflexão na curva no sentido endotérmico, característica das transições vítreas. Além disso, foi observada uma reação exotérmica em torno de 574 °C, indicando a cristalização da liga nessa temperatura.

Com base nos valores de T_g e T_x , é possível calcular o intervalo temperatura de líquido super-resfriado (ΔT_x), que é amplamente utilizado para avaliar a capacidade de formação de uma estrutura vítrea. O ΔT_x é definido como a diferença entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização ($\Delta T_x = T_x - T_g$). No caso dessa liga, o intervalo de temperatura de líquido super-resfriado foi determinado como 21 °C.

Esses resultados fornecem informações valiosas sobre as propriedades térmicas da liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C,B})_{22}$, confirmando a sua formação como uma liga vítrea e demonstrando a capacidade do material de ser super-resfriado e mantido em um estado amorfo em uma ampla faixa de temperatura.

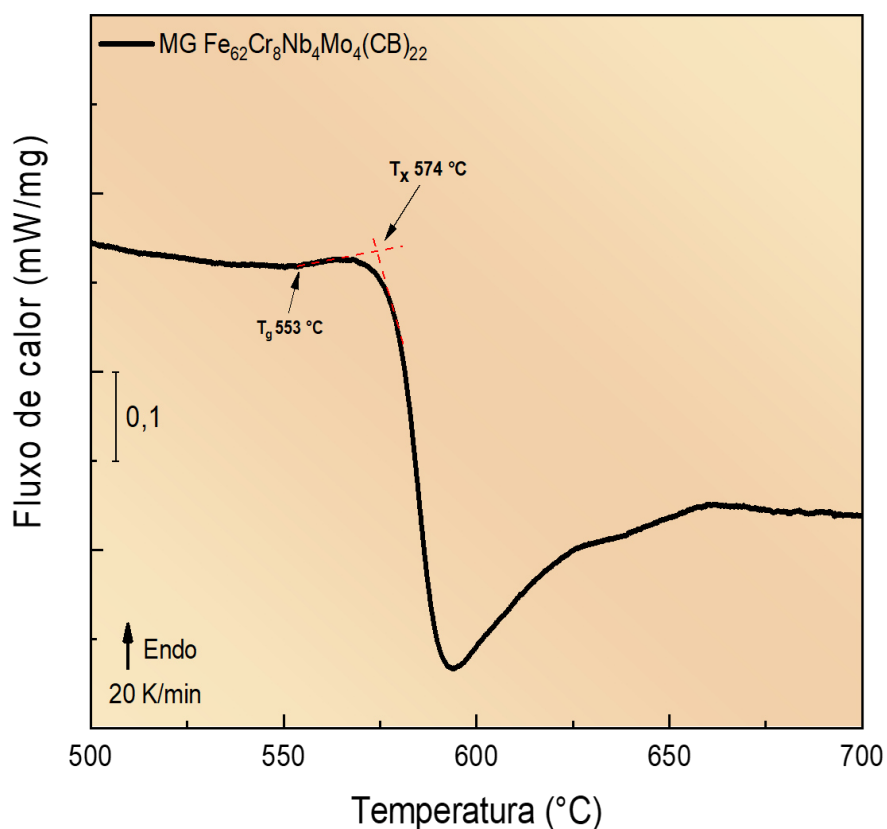


Figura 4.20 Curva de DSC da liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C,B})_{22}$

4.5.3 Caracterizações avançadas

As técnicas avançadas de caracterização, como a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a difração de raios-X usando luz síncrotron, foram empregadas para comprovar a vitrificação da liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$. A análise por MET permitiu a observação direta da estrutura da matriz, enquanto a difração de raios-X utilizando luz síncrotron proporcionou informações detalhadas sobre a natureza vítrea do material.

Com base nas imagens obtidas por MET, conforme ilustrado na Figura 4.21, é possível verificar que a matriz da liga está completamente vítrea. A micrografia em campo escuro (Figura 4.21a) e a micrografia em campo claro (Figura 4.21b) revelam uma estrutura homogênea e amorfa, sem a presença de fases cristalinas distintas.

Para uma análise mais detalhada, a difração de raios-X utilizando luz síncrotron foi empregada. O padrão de difração de elétrons bidimensional obtido por síncrotron (Figura 4.21c) confirma a vitrificação da amostra. Nesse padrão de difração, os anéis difusos indicam a natureza amorfa da estrutura, não sendo observados pontos característicos de fases cristalinas. Integrando esse padrão de difração de elétrons, foi possível obter um gráfico intensidade \times 2θ (Figura 4.21d), que demonstra a ausência de picos cristalinos característicos e reforça a estrutura vítrea do material.

A utilização de técnicas avançadas de caracterização, como a MET e a difração de raios-X utilizando luz síncrotron, fortalece ainda mais a comprovação da vitrificação da liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$, proporcionando informações fundamentais sobre a sua estrutura e ajudando a compreender as propriedades peculiares desse material vítreo.

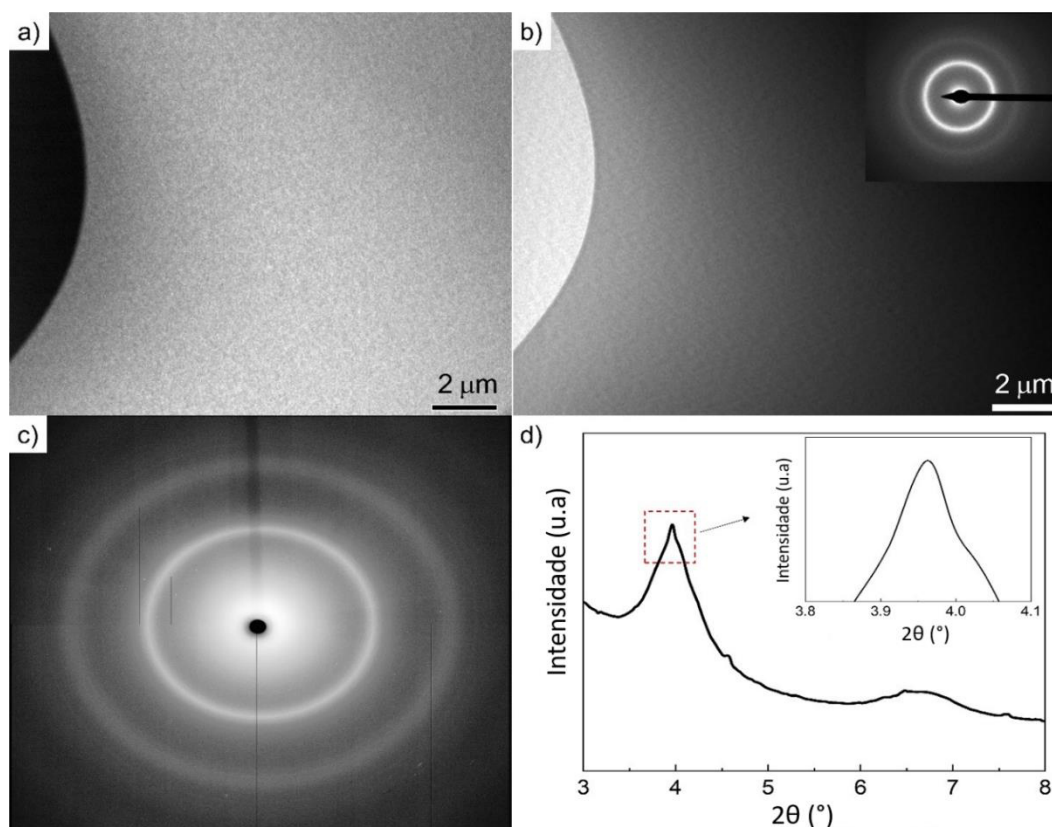


Figura 4.21 Técnicas avançadas de caracterização. a) imagem de MET de campo escuro, b) campo claro com padrão de difração de elétrons, c) padrão de difração de elétrons obtido por síncrotron e d) curva intensidade x 2θ obtido por síncrotron.

4.5.4 Caracterização eletroquímica

A Figura 4.22a apresenta as curvas de polarização de todas as amostras em solução de NaCl 0,6 M. O ferro-gusa é altamente suscetível à corrosão por pites, e não foi observada ocorrência de passivação, visto que a densidade de corrente aumentou de forma monótona ao longo da polarização anódica. No entanto, a liga vítreo apresentou um patamar de passivação ampliada ao longo da polarização anódica, sendo o intervalo entre o potencial de pite e o potencial

de corrosão ($\Delta E = E_{pit} - E_{corr}$) tão alto quanto 1253 mV, muito superior ao 444 SS (738 mV), um aço inoxidável ferrítico contendo aproximadamente 17,5% em massa de Cr, 1,85% em massa de Mo e adição de Nb (~0,17% em massa). A notável resistência à corrosão da liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$, mesmo com alto teor de C e baixo teor de Cr, provém de sua natureza vítrea que permite a homogeneização de ambos C e Cr dentro da estrutura, garantindo a passivação rápida e eficiente devido à alta atividade superficial. Ademais, a introdução dos elementos Mo e Nb promove uma interação sinérgica significativa, aprimorando de maneira substancial a resistência eletroquímica da liga em questão. Isso ocorre devido ao papel fundamental desempenhado pelo Nb_2O_5 , que amplifica a capacidade protetora do filme passivo enquanto reduz sua taxa de dissolução ativa. Este efeito é ainda mais acentuado na presença de íons de Mo, os quais circundam os defeitos de vacância existentes na superfície do filme de maneira altamente eficaz [39]. É possível notar, adicionalmente, uma notável redução na histerese durante o processo de reversão da varredura na liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$. Esse fenômeno sugere uma rápida retomada do estado passivo assim que a corrosão por pites é iniciada. Nesse contexto, o potencial de repassivação (E_{prot}) se aproxima consideravelmente do potencial de pites (E_{pit}), estabelecendo uma proximidade marcante em comparação à ampla histerese observada no caso da liga 444 SS. Essa discrepância na histerese é atribuída à presença de sulfetos de manganês na liga 444 SS, que desempenham o papel de centros de nucleação para a formação de pites, comprometendo assim o potencial de pites (E_{pit}).

O ferro-gusa é considerado um material duro devido ao alto teor de carbonetos. O 444 SS, por sua vez, é considerado um dos aços inoxidáveis ferríticos mais resistentes à corrosão por pite, pois, além do Cr, contém adição de Mo e Nb. A Figura 4.22b destaca que a liga $Fe_{62}Cr_8Nb_4Mo_4(C,B)_{22}$ possui um conjunto único de propriedades, com dureza 1,5 vezes superior ao ferro fundido, devido à ausência de discordâncias e planos preferenciais de deslizamento. Bem como, estabilidade da região passiva 1,7 vezes maior do que a apresentada pelo 444 SS, com uma capacidade superior de repassivação assim que a corrosão por pite é iniciada e a varredura é revertida.

Dada a combinação dos atributos da liga vítrea, como ser composto por cerca de 50% em massa de ferro fundido de baixo custo, possuir dureza superior a 1000 HV_{0,1} e uma janela de passivação superior a 1000 mV, ele se destaca como um candidato proeminente para aplicações exigentes que requerem ligas resistentes à corrosão e ao desgaste.

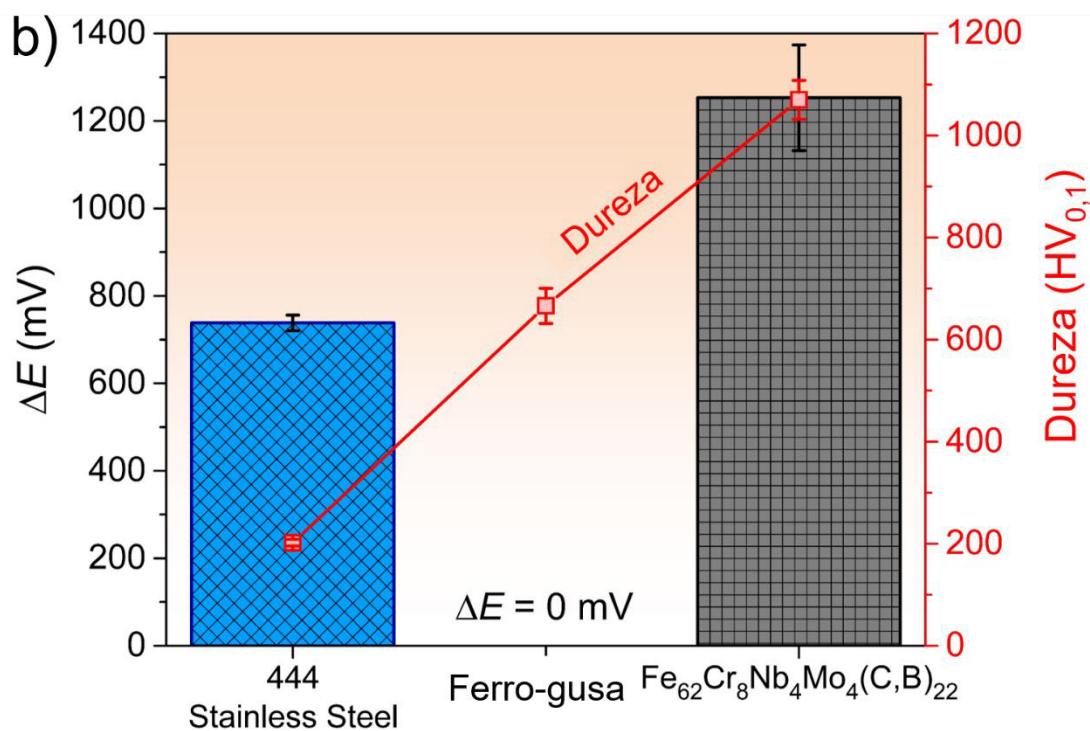
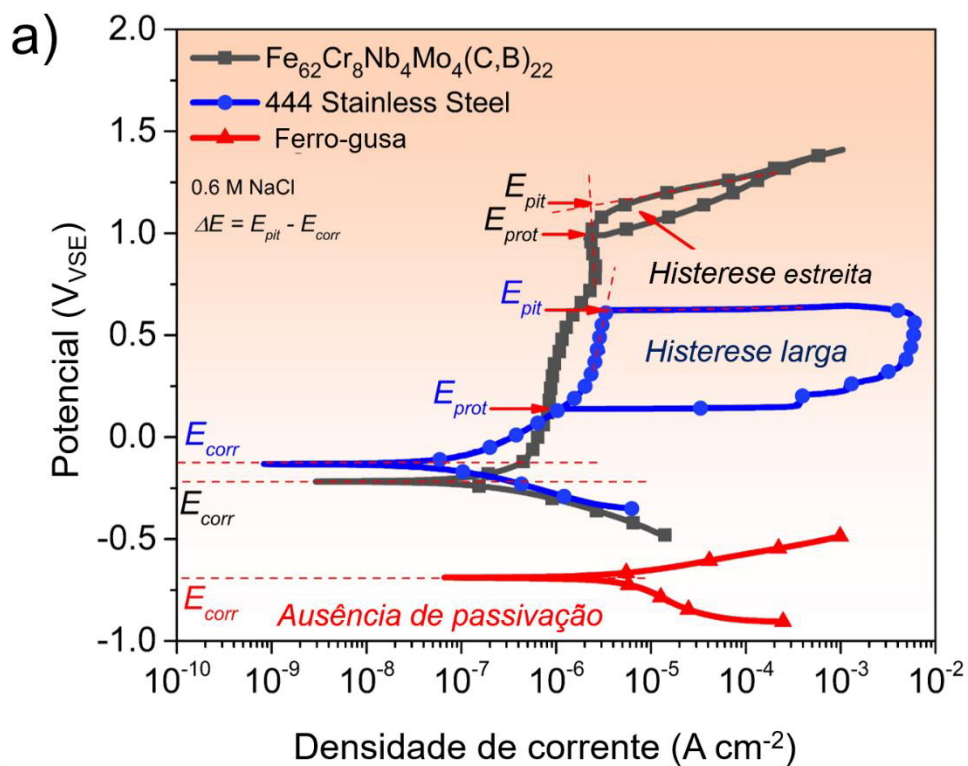


Figura 4.22 Comportamento eletroquímico da liga vítrea. a) curvas de polarização da liga vítrea e b) relação entre gap de passivação e dureza

5 CONCLUSÕES

- A partir do design de liga foram produzidas as ligas $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_3(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ a partir do ferro-gusa e elementos de purezas comerciais, as quais após processamento por centrifugação apresentaram um aumento na dureza de 76% e 73%, respectivamente, quando comparado com o ferro-gusa utilizado como liga base.
- As ligas $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_3(\text{C},\text{B})_{24}$ e $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ centrifugadas com microestruturas cristalinas demonstraram uma elevada resistência ao desgaste, apresentando uma taxa de desgaste da ordem de $10^{-5} - 10^{-6}$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$.
- A liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ processada no *melt-spinning* apresentou um halo no padrão de DRX, indicando que houve a vitrificação do material. Além disso, técnicas avançadas de caracterização, tais como MET e DRX com luz síncrotron, comprovaram a vitrificação do material.
- A liga vítrea $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ superou a dureza do ferro-gusa (por um fator de 1,5) e apresentou uma estabilidade prolongada da região passiva durante a polarização anódica, 1,7 vezes maior do que a apresentada pelo aço inoxidável 444, além de uma rápida repassivação quando o escaneamento é revertido.
- Considerando o conjunto de propriedades, a liga vítrea $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_8\text{Nb}_4\text{Mo}_4(\text{C},\text{B})_{22}$ apresenta-se como um material de baixo custo que promete resistência em aplicações exigentes, com durabilidade rigorosa contra desgaste e corrosão.

6 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar o efeito de diferentes tratamentos térmicos na fita vítrea visando a cristalização, e correlacionar a microestrutura com o comportamento eletroquímico.
- Atomizar as ligas visando depositar em substrato de aço por técnicas de aspersão e avaliar o comportamento eletroquímico e tribológico dos revestimentos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. **Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys**. *Nature* 1960 187:4740, v. 187, n. 4740, p. 869–870, 1960a. DOI: 10.1038/187869b0
- [2] LÖFFLER, J. F. **Bulk metallic glasses**. *Intermetallics*, v. 11, n. 6, p. 529–540, jun. 2003b. DOI: 10.1016/S0966-9795(03)00046-3
- [3] **Pig Iron in Brazil | OEC - The Observatory of Economic Complexity**. Disponível em: <<https://oec.world/en/profile/bilateral-product/pig-iron/reporter/bra>>. Acesso em: 13 ago. 2022c.
- [4] ARGON, A. S. **Mechanisms of inelastic deformation in metallic glasses**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 43, n. 10, p. 945–961, 1 jan. 1982d. DOI: 10.1016/0022-3697(82)90111-1
- [5] LIU, F. X. et al. **Specimen-geometry effects on mechanical behavior of metallic glasses**. *Intermetallics*, v. 14, n. 8–9, p. 1014–1018, ago. 2006e. DOI: 10.1016/J.INTERMET.2006.01.043
- [6] INOUE, A. et al. **Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties**. *Nature materials*, v. 2, n. 10, p. 661–663, 2003f. DOI: 10.1038/NMAT982
- [7] MILLER, M.; LIAW, P. **Bulk metallic glasses: An overview**. [s.l.] Springer US, 2008g. DOI: 10.1007/978-0-387-48921-6
- [8] HASANAEIMI, V.; SADEGHILARIDJANI, M.; MUKHERJEE, S. **Electrochemical and Corrosion Behavior of Metallic Glasses**. *Electrochemical and Corrosion Behavior of Metallic Glasses*, 10 fev. 2021h. DOI: 10.3390/BOOKS978-3-03943-723-8
- [9] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Iron-based bulk metallic glasses**. [s.l.: s.n.]. v. 58 DOI: 10.1179/1743280412Y.0000000007
- [10] CHEN, H. S.; TURNBULL, D. **Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses**. *Acta Metallurgica*, v. 17, n. 8, p. 1021–1031, 1969j. DOI: 10.1016/0001-6160(69)90048-0

- [11] KUI, H. W.; GREER, A. L.; TURNBULL, D. **Formation of bulk metallic glass by fluxing**. Applied Physics Letters, v. 45, n. 6, p. 615, 4 jun. 1998k. DOI: 10.1063/1.95330
- [12] TAKEUCHI, A.; INOUE, A. **Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element**. MATERIALS TRANSACTIONS, v. 46, n. 12, p. 2817–2829, dez. 2005l. DOI: 10.2320/MATERTRANS.46.2817
- [13] CHENG, Y. Q.; MA, E. **Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses**. Progress in Materials Science, v. 56, n. 4, p. 379–473, 2011m. DOI: 10.1016/J.PMATSCI.2010.12.002
- [14] ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. **The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 471, p. 490–495, set. 2017n. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019
- [15] MATSUURA, M. et al. **Structural features of the extraordinary low glass transition temperature for Au₆₅Cu₁₈Si₁₇ bulk metallic glass**. Materials Transactions, v. 54, n. 8, p. 1351–1355, 2013o. DOI: 10.2320/MATERTRANS.MF201307
- [16] TURNBULL, D. **Under What Conditions Can A Glass Be Formed?** Contemporary Physics, v. 10, n. 5, p. 473–488, 1 set. 1969p. DOI: 10.1080/00107516908204405
- [17] BHATT, J. et al. **Optimization of bulk metallic glass forming compositions in Zr-Cu-Al system by thermodynamic modeling**. Intermetallics, v. 15, n. 5–6, p. 716–721, maio 2007q. DOI: 10.1016/J.INTERMET.2006.10.018
- [18] RAMAKRISHNA RAO, B. et al. **Prediction of Glass Forming Ability Using Thermodynamic Parameters**. Transactions of the Indian Institute of Metals, v. 65, n. 6, p. 559–563, 19 dez. 2012r. DOI: 10.1007/s12666-012-0215-9
- [19] JOHNSON, W. L. **Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials**. Progress in Materials Science, v. 30, n. 2, p. 81–134, 1 jan. 1986s. DOI: 10.1016/0079-6425(86)90005-8

- [20] LEUZZI, L.; NIEUWENHUIZEN, T. M. **Thermodynamics of the glassy state**. *Thermodynamics of the Glassy State*, p. 1–365, 1 jan. 2007t. DOI: 10.1201/9781420012439/THERMODYNAMICS-GLASSY-STATE-LUCA-LEUZZI-TH-NIEUWENHUIZEN
- [21] INOUE, A. **High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates (Overview)**. *Materials Transactions, JIM*, v. 36, n. 7, p. 866–875, 1995u. DOI: 10.2320/MATERTRANS1989.36.866
- [22] GREER, A. L. **Confusion by design**. *Nature*, v. 366, n. 6453, p. 303–304, 1993v. DOI: 10.1038/366303A0
- [23] ASTM. **ASTM G40-22. Standard Terminology Relating to Wear and Erosion**. [s.l.: s.n.].
- [24] ZUM GAHR, K.-H. **Microstructure and wear of materials**. [s.l.] Elsevier, 1987x.
- [25] GREER, A. L.; RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. **Wear resistance of amorphous alloys and related materials**. <http://dx.doi.org/10.1179/095066001225001067>, v. 47, n. 2, p. 87–112, 2013y. DOI: 10.1179/095066001225001067
- [26] BOSWELL, P. G. **The wear resistance of a liquid quenched metallic glass**. *Journal of Materials Science* 1979 14:6, v. 14, n. 6, p. 1505–1507, jun. 1979z. DOI: 10.1007/BF00549329
- [27] MIYOSHI, K.; BUCKLEY, D. H. **Microstructure and surface chemistry of amorphous alloys important to their friction and wear behavior**. *Wear*, v. 110, n. 3–4, p. 295–313, 1 ago. 1986aa. DOI: 10.1016/0043-1648(86)90105-5
- [28] ZHANG, P. N. et al. **Microstructural evolution during annealing and rolling Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ bulk metallic glass**. *Materials Science and Engineering A*, v. 499, n. 1–2, p. 374–378, 15 jan. 2009ab. DOI: 10.1016/J.MSEA.2008.09.004
- [29] RAHAMAN, M. L.; ZHANG, L. C.; RUAN, H. H. **Understanding the friction and wear mechanisms of bulk metallic glass under contact sliding**. *Wear*, v. 304, n. 1–2, p. 43–48, 15 jul. 2013ac. DOI: 10.1016/J.WEAR.2013.04.022

- [30] BERGER, J. E. et al. **Wear and corrosion properties of HVOF coatings from Superduplex alloy modified with addition of boron.** Surface and Coatings Technology, v. 309, p. 911–919, 15 jan. 2017ad. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.10.062
- [31] KOGA, G. Y. et al. **Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors.** Surface and Coatings Technology, v. 309, p. 938–944, 15 jan. 2017ae. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.10.057
- [32] RODRIGUES, L. C. M. et al. **Wear-resistant Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ glass former coatings – From powder production by gas atomization to coating build-up by Laser Powder Bed Fusion.** Surface and Coatings Technology, v. 441, p. 128482, 15 jul. 2022af. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2022.128482
- [33] KOGA, G. Y. et al. **Challenges in optimizing the resistance to corrosion and wear of amorphous Fe-Cr-Nb-B alloy containing crystalline phases.** JNCS, v. 555, p. 120537, 1 mar. 2021ag. DOI: 10.1016/J.JNONCRY SOL.2020.120537
- [34] corrosion. Em: The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014ah. DOI: 10.1351/GOLDBOOK.C01351
- [35] GENTIL, VICENTE. **Corrosão Gentil.** [s.l: s.n.].
- [36] BOWMAN, E. et al. **Project Manager.** 2016aj.
- [37] NAYAK, S. K.; KUMAR, A.; LAHA, T. **Fe-based metallic glass coatings by thermal spraying: a focused review on corrosion properties and related degradation mechanisms.** <https://doi.org/10.1080/09506608.2022.2084670>, 2022ak. DOI: 10.1080/09506608.2022.2084670
- [38] NAKA, M.; HASHIMOTO, K.; MASUMOTO, T. **CORROSION RESISTIVITY OF AMORPHOUS IRON ALLOYS CONTAINING CHROMIUM.** Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals, v. 38, n. 9, p. 835–841, 1974al. DOI: 10.2320/JINSTMET1952.38.9_835
- [39] SOUZA, C. A. C.; RIBEIRO, D. V; KIMINAMI, C. S. **Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: An overview.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 442, p. 56–66, 2016am. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009

- [40] BOTTA, W. J. et al. **Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys**. Journal of Alloys and Compounds, v. 586, n. SUPPL. 1, p. S105–S110, 15 fev. 2014an. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2012.12.130
- [41] SHI, M.; PANG, S.; ZHANG, T. **Towards improved integrated properties in FeCrPCB bulk metallic glasses by Cr addition**. Intermetallics, v. Complete, n. 61, p. 16–20, 1 jun. 2015ao. DOI: 10.1016/J.INTERMET.2015.02.010
- [42] FARMER, J. et al. **Iron-Based amorphous metals: High-performance corrosion-resistant material development**. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, v. 40, n. 6, p. 1289–1305, 28 mar. 2009ap. DOI: 10.1007/S11661-008-9779-8/FIGURES/22
- [43] COIMBRÃO, D. D. et al. **Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ alloy**. Journal of Alloys and Compounds, v. 826, p. 154123, 15 jun. 2020aq. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2020.154123
- [44] KOGA, G. Y. et al. **Corrosion properties of Fe–Cr–Nb–B amorphous alloys and coatings**. Surface and Coatings Technology, v. 254, p. 238–243, 15 set. 2014ar. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2014.06.022
- [45] GERAL -RUDINEI TONETO JUNIOR COORDENAÇÃO GERAL ADJUNTA -MARCELO PINHO, C. et al. **Equipe de Coordenação do Projeto Economia de Baixo Carbono-2ª Fase**. [s.d.].
- [46] **Pig Iron | International Iron Metallics Association**. Disponível em: <<https://www.metallics.org/pig-iron.html>>. Acesso em: 9 ago. 2022at.
- [47] **Anuário Estatístico – Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais**. Disponível em: <<http://sindifer.com.br/sndfr/anuario-estatistico/>>. Acesso em: 10 ago. 2022au.
- [48] **Global Merchant Pig Iron Market Share Likely to Reach At a CAGR of 9% By 2030 - Custom Market Insights - EIN Presswire**. Disponível em: <https://www.einnews.com/pr_news/585036737/global-merchant-pig-iron-market-share-likely-to-reach-at-a-cagr-of-9-by-2030-custom-market-insights>. Acesso em: 10 ago. 2022av.

- [49] GEERDES, M.; CHAIGNEAU, R.; LINGIARDI, O. **Modern Blast Furnace Ironmaking : An Introduction (Fourth Edition, 2020)**. v. 4th ed, 2020aw.
- [50] **Alto Forno Parte 2**. . [s.l: s.n.]. . Acesso em: 10 ago. 2022ax.
- [51] CAROLINE, C.; BARBIERI, T. **Avaliação da combustibilidade de carvão brasileiro para injeção em altos-fornos em simulador de PCI E em termobalança**. [s.l: s.n.].
- [52] TREPTOW, R. S.; JEAN, L. **The Iron Blast Furnace: A Study in Chemical Thermodynamics**. Journal of Chemical Education, v. 75, n. 1, p. 43–47, 1998az. DOI: 10.1021/ED075P43
- [53] BISWAS, A. K. (ANIL K. **Principles of blast furnace ironmaking : theory and practice**. p. 528, 1981ba.
- [54] STOICA, M. **Fe-Based Bulk Metallic Glasses**. [s.l.] Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017bb. DOI: 10.1007/978-3-658-17018-9
- [55] MAHATA, N. et al. **Glassy blast furnace pig iron and design of other glassy compositions using thermodynamic calculations**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 484, p. 95–104, 15 mar. 2018bc. DOI: 10.1016/J.JNONCRY SOL.2018.01.029
- [56] RAI, P. K. et al. **Experimental validation of glass forming ability of melt spun ribbons of pig iron and its derivative compositions and their corrosion behavior**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 532, p. 119883, 15 mar. 2020bd. DOI: 10.1016/J.JNONCRY SOL.2019.119883
- [57] SARKAR, K. et al. **Composite (glass + crystalline) coatings from blast furnace pig iron by high velocity oxy-fuel (HVOF) process and their electrochemical behavior**. Surface & Coatings Technology, v. 372, p. 72–83, 25 ago. 2019be. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2019.05.025
- [58] LI, H.; YI, S. **Fabrication of bulk metallic glasses in the alloy system Fe–C–Si–B–P–Cr–Mo–Al using hot metal and industrial ferro-alloys**. Materials Science and Engineering: A, v. 449–451, p. 189–192, 25 mar. 2007bf. DOI: 10.1016/J.MSEA.2006.02.262
- [59] BUYTOZ, S. **Microstructural properties of M7C3 eutectic carbides in a Fe–Cr–C alloy**. Materials Letters, v. 60, n. 5, p. 605–608, 1 mar. 2006bg. DOI: 10.1016/J.MATLET.2005.09.046

- [60] AUBAKIROV, D. R. et al. **Influence of boron- and barium-containing modifiers on the structure of low-chromium cast iron.** Heliyon, v. 8, n. 11, p. e11496, 1 nov. 2022bh. DOI: 10.1016/J.HELIYON.2022.E11496
- [61] CAO, Y. BIN et al. **Formation behavior of in-situ NbC in Fe-based laser cladding coatings.** Materials Characterization, v. 119, 2016bi. DOI: 10.1016/j.matchar.2016.08.005
- [62] LIN, C. M. et al. **The effects of additive elements on the microstructure characteristics and mechanical properties of Cr–Fe–C hard-facing alloys.** Journal of Alloys and Compounds, v. 498, n. 1, p. 30–36, 21 maio 2010bj. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2010.03.127
- [63] WU, L. et al. **The phase stability and mechanical properties of Nb–C system: Using first-principles calculations and nano-indentation.** Journal of Alloys and Compounds, v. 561, p. 220–227, 5 jun. 2013bk. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2013.01.200