

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

CONFORMAÇÃO POR SPRAY DA LIGA AMORFIZÁVEL A BASE DE
FERRO $[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$

Régis Daniel Cava

São Carlos

2012

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

**CONFORMAÇÃO POR SPRAY DA LIGA AMORFIZÁVEL A BASE DE
FERRO [(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄**

Régis Daniel Cava

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

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2012

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

C376cs Cava, Régis Daniel.
Conformação por spray da liga amorfizável a base de ferro $[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ / Régis Daniel Cava. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
124 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Ligas (Metalurgia). 2. Ligas de ferro. 3. Conformação por spray. 4. Metal amorfo. 5. Caracterização microestrutural. I. Título.

CDD: 620.16 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Roberto Cava e Maria Olívia Ferrão Cava, aos meus irmãos Gabriel e Roberta Cava, à minha esposa Luciana e minha filha Lílity e aos meus tios Emídio Ferrão e José Natal Ferrão pelo grande incentivo, encorajamento, companheirismo e compreensão ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Dedico ainda este trabalho aos meus tios Roque Cava e Nelson Cava e Reginaldo Cava “*in memoriam*” pelos ensinamentos que recebi durante nosso curto tempo de convivência.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2008), Bacharel em engenharia de Materiais pela UFSCar (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
RÉGIS DANIEL CAVA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 29 DE OUTUBRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA



DR. CLAUDEMIRO BOLFINI

Orientador

PPG-CEM - UFSCAR



DR. ALBERTO MOREIRA JORGE Jr.

PPG-CEM - UFSCAR



DR. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI

PPG-CEM - UFSCAR



DR CARLOS TRIVEÑO RIOS

PROPG-UFABC - UFABC



DR. MARCELO FALCÃO DE OLIVEIRA

EESC-USP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Claudemiro Bolfarini pela amizade, incentivo, ensinamentos, compreensão e paciência nos momentos difíceis e, acima de tudo, pela sábia orientação.

Ao PPG-CEM, ao DEMa e à UFSCar pela oportunidade e suporte para a realização do doutorado.

Ao CNPq pelo suporte financeiro através das bolsas de doutorado/doutorado sanduíche concedidas no país e no exterior.

Aos técnicos Helena, Vitor e Diego do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCE) e ao Prof. Alberto pela amizade e ensinamentos na área de microscopia eletrônica e preparação de amostras.

Ao Dr. Volker Uhlenvinkel, Dr. Nils Ellendt e ao Msc. Christoph Meyer da Universidade de Bremen – Alemanha pela amizade, total colaboração com o projeto e pela oportunidade de estágio doutoral em seu instituto.

Aos técnicos Beto, do laboratório de fundição, Leomar e Sílvio da oficina mecânica pela amizade e colaboração e incentivo com o trabalho.

Aos amigos: Marcos Antônio Benavides (Chê), Fábio Henrique Casarini Gerônimo (Braney) e Carlos Henrique de Oliveira (Rocky) e Lucas Bussolan pelo incentivo e apoio em todos os momentos no decorrer deste trabalho.

Ao aluno de IC Rafael Formenton pela amizade e pelo grande esforço e dedicação a esse trabalho.

Aos meus pais Roberto e Maria Olívia, meus irmãos Gabriel e Roberta, meus tios Emídio e Natal Ferrão, minha esposa Lucina e minha filha Lílity pelo suporte, paciência e carinho em toda minha jornada.

RESUMO

O uso de metais amorfs tornou-se um grande Mercado na indústria de micro-componentes e/ou peças milimétricas apresentando excelentes propriedades magnéticas e mecânicas e alta tendência de formação de fase amorfa como a recém desenvolvida liga amorfizável a base de ferro com composição $[(Fe_xCo_{1-x})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$, $x = 0.1-0.5$ at.%. No entanto, essas propriedades são atingidas quando esse material é processado por técnicas que impõe e mantém altas taxas de resfriamento (10^3-10^6 K/s), fatores limitantes para obtenção de peças amorfas com dimensão de centímetros. Nesse estudo a liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ foi processada por conformação por spray como uma rota alternativa para obtenção de depósitos de grandes dimensões. O estudo conduziu deposições sobre rolos de cobre rotativos, gerando uma condição de co-laminação produzindo grandes fitas. Em uma segunda etapa, foram realizadas deposições em escala industrial usando substratos cilíndricos e planos pré-aquecidos movendo-se longitudinalmente em várias velocidades, produzindo depósitos com diferentes espessuras. Em uma terceira deposição, camadas subseqüentes foram depositadas devido ao movimento de “ida e vinda” do substrato cilíndrico. As microestruturas de todos os materiais obtidos foram avaliadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura e difração de Raios-X. Os pós de todos os experimentos e as fitas obtidas por co-laminação apresentaram microestrutura totalmente amorfa. O primeiro e segundo depósitos exibiram uma camada amorfa de 1- 2,5 mm de espessura formada em contato direto com o substrato. As regiões média/central dos depósitos apresentaram uma mistura de fases cristalinas e amorfa ou fases totalmente cristalinas dependendo da espessura do depósito. O terceiro depósito foi formado por ~10 camadas com ~2 mm de espessura cada apresentando microestrutura totalmente amorfa ou uma mistura de fases cristalinas e amorfa. Esses resultados sugerem que esse processo apresenta-se como um potencial promissor para a produção desse tipo de liga em grandes volumes e tamanhos, expandindo o uso desses materiais.

ABSTRACT

SPRAY FORMING OF IRON BASED $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ GLASS FORMING ALLOY

The use of amorphous metals becomes a large market in the industry of micro-components and/or millimetric machine parts, presenting excellent magnetic and mechanical properties and high glass forming ability such as the recent developed iron based alloys in the $[(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ compositions, where $x = 0.1-0.5$ at.%. Wherever, these properties are reached when this material is processed by techniques that impose and maintain higher cooling rates (10^3-10^6 K/s), limiting factors in order to obtain amorphous parts with centimeters in dimension. In this study, the $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alloy was processed by spray forming as an alternative route to obtain amorphous deposits with large sizes. The study conducted depositions onto rotating copper rollers generating a co-lamination condition, producing larger ribbons. In a second step, depositions in industrial scale were performed using preheated cylindrical and flat substrates moving longitudinally at various speeds, producing deposits with different thickness. In a third deposition, subsequent layers were deposited due the “came and back” longitudinal movement of the cylindrical substrate. The microstructure of all materials were evaluated by optical and scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction. The powders of all experiments and the spray-co-laminated ribbons presented fully amorphous microstructure. The first and second deposits exhibited a 1 to 2.5 mm thickness amorphous layer formed in direct contact with the substrate. The median/central regions (10 to 15 mm thickness) presented a mix of crystalline and amorphous phases or fully crystalline microstructure depending the thickness of the deposit. The third deposit was formed by ~10 layers with ~2 mm thickness each presenting fully amorphous or a mix of crystalline and amorphous phases. These results suggesting that this process is a promising potential for the production of amorphous alloys in large volumes and sizes, expanding the use of these materials.

PUBLICAÇÕES

- R. D. Cava; L. C. R. Aliaga; C. Trivenõ Rios; V. Uhlenwinkel; N. Ellendt; C. S. Kiminami; C. Bolfarini; “Microstructure Characterization and Kinetics of Crystallization Behavior of Tubular Spray Formed Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb₄ Bulk Metallic Glass”, HTM - Journal of Heat Treatments and Materials, 69 (2014) 5; p. 312-321, DOI:10.3139/105.110236.
- R. D. Cava, V. Uhlenwinkel, C. Bolfarini, N. Ellendt, R.F.M. Santos, “Spray Forming of Iron based [(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄ glass forming alloy”, Proceedings of the 5th International Conference on Spray Deposition and Melt Atomization, Bremen - Alemanha, 23 a 25 de setembro de 2013, DOI: 10.13140/2.1.4428.7048.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Conformação por Spray	3
2.2. Controle dos Parâmetros de Processo voltados para a Conformação por Spray de Ligas Amorfas	7
2.3. Metais amorfos e metais vítreos	23
2.4. Conformação por spray de ligas amorfizáveis	28
3. OBJETIVO	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1. Elaboração das ligas $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ e 380	41
4.2. Conformação por spray	43
4.3. Refusão da liga $Fe_4Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	49
4.4. Produção de fitas solidificadas rapidamente	50
4.5. Caracterização dos materiais	51
4.5.1. Caracterização Microestrutural dos Depósitos	51
4.5.2. Caracterização Microestrutural dos Pós	51
4.5.3. Tratamento Térmico	52
4.5.4. Análises por difração de difração de Raios-X	52
4.5.5. Análises por calorimetria diferencial de varredura – DSC	52
4.6. Fluxograma da metodologia	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1. Processamento por centrifugação e melt-spinning	55
5.2. Conformação por spray em escala experimental	56
5.2.1. Processamento da liga de alumínio A380	56
5.2.2. Processamento da liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$	58
5.3. Conformação por spray em escala industrial	59
5.3.1. Primeiro experimento	59
5.3.1.1. Microestrutura do primeiro depósito	63
5.3.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão	72

5.3.1.3. Desenvolvimento da cristalização	73
5.3.1.4. Análise dos pós de overspray do primeiro experimento	76
5.3.2. Segundo experimento	82
5.3.2.1. Microestrutura do segundo depósito	87
5.3.2.2. Análise dos pós de overspray do segundo experimento	91
5.3.3. Terceiro experimento	94
5.3.3.1. Microestruturas do terceiro depósito	99
5.3.3.2. Análises térmicas dos materiais	103
5.3.3.3. Análises por difração de raios-X do depósito do terceiro experimento	111
5.3.4. Comparação entre os processos em escala experimental e industrial	113
6. CONCLUSÕES	117
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Resultados obtidos das medidas de porosidade realizadas e dos cálculos de fração sólida e de diâmetro médio de partícula	20
Tabela 4.1: Composição nominal em peso da liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_{4.0}$..	42
Tabela 4.2: Composição química de todos os materiais utilizados na obtenção da liga	43
Tabela 4.3: Parâmetros de processamento para os experimentos em escala industrial	48
Tabela 5.1: Distribuição granulométrica, fração cumulativa, diâmetro mássico médio e desvio padrão para os pós de overspray do primeiro experimento	77
Tabela 5.2: Distribuição granulométrica, fração cumulativa, diâmetro mássico médio e desvio padrão para os pós de overspray do segundo experimento	92
Tabela 5.3: Comparação da fração volumétrica e da espessura máxima de fase amorfa obtidas para diversas ligas a base de Ferro e Alumínio processadas por conformação por spray em diversas condições. “Fa” é a fração volumétrica de fase amorfa presente no depósito e “e” é a espessura obtida em milímetros.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação esquemática do processo de conformação por spray	3
Figura 2.2: Esquema da deposição das partículas durante a C.S	4
Figura 2.3: Esquema do formato das partículas após o impacto	5
Figura 2.4: Esquema do histórico térmico de uma gota	11
Figura 2.5: Fração solidificada das gotas metálicas em função da distância axial para diferentes temperaturas de superaquecimento	12
Figura 2.6: Fração volumétrica em função do diâmetro das gotas (d) para diferentes valores de razão gás-metal RGM adotadas	13
Figura 2.7: Velocidade axial das gotas metálicas em função da distância axial (distância do bocal atomizador)	14
Figura 2.8: Tempo de vôo das gotas na direção axial	14
Figura 2.9: Evolução da temperatura das gotas sem super resfriamento	15
Figura 2.10: Evolução da temperatura das gotas sem super resfriamento	15
Figura 2.11: Espessura do depósito em função do tempo e da distância radial (centro do substrato)	16
Figura 2.12: Foto de um depósito típico obtido através de conformação por spray ilustrando a geometria de uma distribuição Gaussiana	16
Figura 2.13: Temperatura do depósito em função da distância axial	17
Figura 2.14: Taxa de resfriamento em função do diâmetro das partículas simulada por FEM durante a etapa de atomização da liga Fe _{6,5} %Si	18
Figura 2.15: Evolução da temperatura em função do tempo Comparação dos valores simulados com os obtidos experimentalmente para a liga Fe _{6,5} %Si ..	19
Figura 2.16: Fase formadas na fundição convencional da liga A380	21
Figura 2.17: Correlação entre taxa de resfriamento, espaçamento dos braços dendríticos secundários e comprimento das agulhas de β -Al ₅ FeSi	22
Figura 2.18: Microestrutura da liga A380 conformada por spray	23
Figura 2.19: Curvas de DSC para metais amorfos e vítreos	24
Figura 2.20: Gráfico teórico da Taxa Crítica de Resfriamento para formação de fase amorfa R_c (K/s) e dimensão máxima obtida t (mm) em função do Intervalo de Líquido Super-resfriado ΔT_x (K) para BMG's à base de Fe	26
Figura 2.21: Relação entre o módulo de Young (E) e a) tensão de fratura por compressão (σ_f); b) a dureza Vickers (Hv) para ligas amorfas à base de Fe na forma de cilindros fundidos comparadas aos materiais convencionais	27

Figura 2.22: a) Relação entre a permeabilidade máxima ($\mu_{\text{máx}}$) e magnetização de saturação (B_s) para ligas a base de Fe; Dados de outras ligas ferromagnéticas moles para comparação	28
Figura 2.23: Overspray da liga $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ processada por conformação por spray	28
Figura 2.24: a) Microestruturas do depósito da liga $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ depositada com RGM = $10 \text{ m}^3/\text{Kg}$	30
Figura 2.25: Variação da temperatura no depósito e substrato para as ligas $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ e $\text{Al}_{83}\text{Y}_5\text{La}_5\text{Ni}_5\text{Co}_2$ antes, durante e após o processo.....	32
Figura 2.26: Análise superficial dos pós de overspray da liga $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$ de 5-20 μm através de MEV, apresentando pós esféricos com superfícies lisa (amorfo) e rugosa (cristalina) e detalhes da microestrutura	34
Figura 2.27: Curvas de DSC da fita amorfa, dos pós de overspray e do depósito da liga $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$	34
Figura 2.28: Microestruturas de diferentes regiões do depósito a) borda (1 mm espessura) parcialmente amorfa (~75% do Volume) e com alta fração de porosidade (%P = 10%); b) detalhe, mostrando a fase primária $\alpha\text{-Fe}$ e intermetálicos Fe_{23}B_6 ; c) Região central do depósito com estrutura totalmente cristalina apresentando porosidades esféricas e irregulares (%P = 10%), e d) detalhe das fases em equilíbrio grãos de $\alpha\text{-Fe}$ e intermetálicos FeB e FeNbB	36
Figura 2.29: Microestruturas do depósito da liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ processada por conformação por spray apresentando regiões totalmente amorfas e outras com presença de fases cristalinas de acordo com as regiões do depósito	38
Figura 2.30: a) Partículas de overspray com superfície lisa, indicando amorfização para todas as faixas granulométricas analisadas, confirmando a alta GFA dessa composição; b) difratogramas de Raios-X e curvas de DSC para as faixas indicadas	39
Figura 4.1: Material utilizado na obtenção da liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$..	43
Figura 4.2: Equipamento de conformação por spray presente no laboratório de fundição do DEMa/UFSCar.....	44
Figura 4.3: Equipamento industrial de conformação por spray utilizado para realização dos experimentos.....	46
Figura 4.4: Equipamento de fusão por centrifugação mostrando o material a ser processado e detalhes do equipamento	50
Figura 4.5: Distribuição das Impurezas presentes em 1kg $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$	50

Figura 4.6: Fluxograma da primeira etapa do trabalho, apresentando as etapas de elaboração da liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ para posterior processamento por conformação por spray	53
Figura 4.7: Fluxograma da segunda etapa do trabalho, apresentando seqüência de análises realizadas nos materiais obtidos por conformação por spray em escala experimental e industrial	54
Figura 5.1: Microestruturas obtidas por MEV no modo SE para a liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ após ser refundida por centrifugação e composição química por EDS (% peso) das fases identificadas na figura	55
Figura 5.2: Curva de DSC obtida para a liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ após ser processada por melt-spinning.....	56
Figura 5.3: Roletes de cobre e fita após processamento. Microestruturas da liga A380 após conformação por spray sobre substrato de cobre rotativo.....	57
Figura 5.4: Fita amorfa obtida através da deposição sobre roletes de cobre e difratograma de raios-X indicando a estrutura amorfa do material obtido. Os dobramentos ocorridos após o material passar por entre os rolos, indicam que este encontrava-se ainda no estado viscoso, permitindo sua deformação.....	59
Figura 5.5: a) Depósito do 1º experimento mostrando fraturas ocorridas na etapa de resfriamento; b) detalhes das camadas formadas sobre o substrato de cobre; c) detalhe do destacamento entre a primeira camada (amorfa) e subsequente camada cristalina; d) depósito preparado para usinagem de corpos de prova indicando o posicionamento dos três termopares.....	60
Figura 5.6: Evolução da temperatura durante as etapas de deposição e resfriamento do material do primeiro experimento	62
Figura 5.7: Micrografia ótica da porção inicial do 1º depósito apresentando alta porosidade; b) e c) d) Micrografias obtidas por MEV/EDS e composição química (% em peso)	63
Figura 5.8: Difratograma de Raios-X da porção inicial de deposição do depósito do 1º experimento	64
Figura 5.9: Microestruturas da parcela inicial do depósito do 1º experimento apresentando detalhes dos extremos da amostra: a base, com aspecto de fluido viscoso solidificado; e o topo da amostra, apresentando gotas cristalinas embebidas na matriz amorfa e composições químicas obtidas por MEV/EDS	65
Figura 5.10: a) Desenho esquemático da região analisada do 1º depósito apresentando micrografias com detalhes da região cristalizada e interface amorfo/cristalino	67
Figura 5.11: Difratograma de Raios-X da amostra cristalina retirada do depósito do 1º experimento	69

Figura 5.12: Microestruturas de uma amostra cristalina retirada da porção central do 1º depósito mostrando a formação em camadas com diferentes refinamentos microestruturais e gotas embebidas na matriz e análises químicas (% em peso) obtidas por MEV/EDS	71
Figura 5.13: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão no modo STEM para a amostra da região inicial de deposição do 1º depósito e análises químicas por EDS e respectivos padrões de difração	73
Figura 5.14: Cristalização <i>in situ</i> do material amorfo do 1º depósito, mostrando a formação de fases cristalinas e respectivos padrões de difração.....	74
Figura 5.15: Curva esquemática do tratamento térmico realizado em uma amostra amorfa do 1º depósito e detalhamento da microestrutura através de MEV/EDS	75
Figura 5.16: Difratoograma de raios-X obtido para a amostra amorfa da região inicial de deposição do primeiro depósito após tratamento térmico	76
Figura 5.17: Distribuição granulométrica para os pós do primeiro experimento	77
Figura 5.18: Micrografias obtidas por MEV/EDS da superfície dos pós do 1º experimento com diâmetros médios abaixo de 20 µm e entre 20-25 µm	78
Figura 5.19: Micrografias por MEV apresentando o aspecto superficial dos pós de <i>oversprays</i> do 1º experimento com diâmetros médios entre 53-90 µm e entre 90-150 µm	79
Figura 5.20: Difratoogramas de difração de raios-X obtidos para todas as faixas granulométricas dos pós do 1º experimento	80
Figura 5.21: Aspecto geral da seção transversal dos pós do 1º experimento com diâmetro entre 20-150 µm mostrando as diferentes microestruturas formadas durante o processamento	81
Figura 5.22: Desenho esquemático do depósito do 2º experimento apresentando a posição dos termopares e detalhes do processamento; além do aspecto geral do depósito, apresentando fraturas e derramamento de material durante a deposição	83
Figura 5.23: Evolução da temperatura <i>versus</i> tempo durante as etapas de deposição e resfriamento para o depósito do 2º experimento	84
Figura 5.24: <i>Flash's</i> do vídeo realizado durante a deposição do 2º depósito e seus respectivos tempos/posição do substrato frente ao cone de spray e perfil de temperatura da interface depósito/substrato <i>versus</i> posição/tempo de processamento	86
Figura 5.25: Desenho esquemático da posição de retirada da amostra do depósito do 2º experimento e caracterização microestrutural em função da espessura da amostra	88

- Figura 5.26:** Difratoograma de Raios-X obtido para a camada amorfa do depósito do 2º experimento. Observa-se um halo amorfo onde sobrepõem-se picos de difração de fases cristalinas 90
- Figura 5.27:** Gráfico da fração cumulativa em massa *versus* faixas granulométricas para o overspray do segundo experimento 92
- Figura 5.28:** Difratoogramas obtidos para os oversprays em todas as faixas granulométricas analisadas do segundo experimento 93
- Figura 5.29:** Depósito do 3º experimento mostrando as porções onde foram depositadas múltiplas camadas, compreendendo a metade do depósito, e a segunda, com apenas duas camadas, e a divisão do substrato em 5 regiões, com seus respectivos comprimentos. Os pontos coloridos sobre o substrato indicam a posição dos termopares 95
- Figura 5.30:** Evolução da temperatura da interface substrato/depósito obtidas em três diferentes posições longitudinais durante e após a atomização do terceiro experimento 96
- Figura 5.31:** *Flash's* do vídeo realizado durante a deposição do 3º depósito e seus respectivos tempos/posição do substrato frente ao cone de spray e perfil de temperatura da interface depósito/substrato *versus* posição/tempo de processamento 97
- Figura 5.32:** Microestruturas da seção transversal das regiões A e D do 3º depósito apresentando suas respectivas posições no substrato e espessuras mínima e máxima medidas 99
- Figura 5.33:** Microestruturas da seção transversal de amostras das regiões C e BC do 3º depósito apresentando diferentes espessuras 100
- Figura 5.34:** Microestruturas da região B do 3º depósito, apresentando diversas camadas depositadas e diferentes graus de cristalização 103
- Figura 5.35:** Curvas de aquecimento até a fusão obtidas por DSC a 10K/min e 20K/min para amostras da região A do terceiro depósito 104
- Figura 5.36:** Curvas obtidas por DSC para as regiões amorfas de todos os experimentos e para a fita obtida por melt-spinning, T_g, T_x e as energias totais de cristalização para cada amostra 105
- Figura 5.37:** Termogramas obtidos por DSC para amostras da Região C, apresentando duas diferentes parcelas dessa região: a primeira, na qual a microestrutura apresenta-se quase completamente amorfa (~74 %) e a segunda, onde fases cristalinas se formaram junto com a fase amorfa 106
- Figura 5.38:** Região de retirada das amostras da região B mostrando a formação de diversas camadas nessa região e termogramas obtidos por DSC para diversas camadas com respectivas energias totais de cristalização, referentes à fração amorfa remanescente em cada camada e comparação com o termograma da fita de melt-spinning 108

- Figura 5.39:** Fotografia da região de retirada das amostras da região BC e termogramas de diferentes camadas dessa região mostrando as energias totais de cristalização e a fração amorfa em cada camada, sumarizadas na tabela anexa 110
- Figura 5.40:** Difratoogramas de raios-X para todas as regiões do depósito do 3º depósito 111
- Figura 5.41:** Curvas de DSC para obtidas a 20K/min para os pós do primeiro experimento nas faixas granulométricas abaixo de 20 μm , entre 25-53 μm entre 53-90 μm 112

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- ASTM** – American Standart for Testing of Materials
B_s – magnetização de saturação
BSE – “Back-Scattered Electrons” (Elétrons Retro-Espalhados)
CFC – estrutura cúbica de face centrada
CS – Conformação por Spray
d₅₀ – diâmetro médio mássico de partícula (m)
Dema – Departamento de Engenharia de Materiais
DRX – Difração de Raios-X
DSC – “Diferential Scanning Calorimetry” (Calorimetria Diferencial de Varredura)
e – espessura (mm)
E – Módulo de Young, (GPa)
E_c – Energia de ativação para cristalização da liga
F_a – Fração volumétrica de fase amorfa
f_s – Fração Sólida da Gota (%)
g – grama
GFA – “Glass Forming Ability” (Habilidade ou Facilidade de Amorfização)
h – hora (1h = 60min)
H_v – Dureza Vickers (Hv)
Hz – Hertz
JCPDS – “Joint Co mmittee on Powder Diffraction Standards”
M – Fluxo Mássico de Metal (kg/min)
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
Mesh – Pontos por Polegada
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
Q – taxa de resfriamento utilizada na determinação da energia de cristalização
R_c – Taxa de Resfriamento Mínima Requerida para a Amorfização Completa do Metal ou Liga (K/s)
RGM – Razão entre as Taxas de Fluxo Mássico do Gás e do Metal
SE – “Secondary Electrons” (Elétrons Secundários)
t_{máx} – Dimensão Máxima Amorfa Obtida (m)
T_{amb} – Temperatura Ambiente (°C ou K)
T_d – Temperatura da Gota (°C ou K)
T_e – Temperatura Eutética (°C ou K)
T_f – Temperatura de Fusão (°C ou K)
T_g – Temperatura do Gás (°C ou K)
T_g – Temperatura de Transição Vítreá (°C ou K)
T_g/T_m – Temperatura de Transição Vítreá Reduzida
T_l – Temperatura Líquidus (°C ou K)
T_m – Temperatura de Início da Fusão (°C ou K)
T_x – Temperatura de Início da Cristalização (°C ou K)
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos
V_{g(0,z)} – Velocidade do Gás no Centro do Cone de Atomização
z – Distância Axial a partir do Bocal Atomizador (m)
%at – Porcentagem Atômica

%P – Porcentagem de Poros ou Porosidade (%)

%wt – Porcentagem em Peso

ΔT_x – Intervalo de Líquido Super-Resfriado

ρ – Densidade (kg/m^3 ou g/cm^3)

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Os materiais amorfos têm despertado grande interesse desde a descoberta da possibilidade de formação desse tipo de estrutura em ligas metálicas por resfriamento rápido a partir do metal líquido (da ordem de 10^6 K/s) por Duwez em 1960 [1], atraindo a atenção de pesquisadores de todo o mundo devido suas propriedades especiais. Existe a possibilidade de deformá-los plasticamente como se fossem polímeros, com ligas que atingem até 15.000% de alongamento [2], permitindo a produção “near net shape” de peças complexas, aliada a excelentes propriedades mecânicas (limite de resistência da ordem de 4GPa) e/ou magnéticas (com magnetoestricção e perdas magnéticas praticamente nulas). Essas características tornaram essas ligas uma nova referência para a pesquisa e o desenvolvimento de materiais metálicos com propriedades muito superiores aos materiais cristalinos convencionais que atualmente são utilizados para essas aplicações.

No entanto, esses materiais necessitam de condições especiais de processamento, exigindo taxas de resfriamento elevadas (10^3 – 10^6 K/s, dependendo do material) e a manutenção de sua temperatura em determinados níveis para que formas de grande volume amorfo possam ser produzidas. Por isso, esses materiais são processados, na atualidade, por duas técnicas principais: “melt-spinning”, onde um fluxo de metal fundido toca uma roda de cobre girando em alta velocidade, produzindo fitas com espessuras da ordem de microns e longos comprimentos; e por injeção do metal fundido em moldes de cobre resfriados, produzindo peças de diversos formatos e pequenas dimensões, como carcaças de celulares, partes especiais de tacos de golfe, pequenas engrenagens etc [2].

Por outro lado, a conformação por spray (CS) é um processo no qual um fluxo de metal líquido é atomizado através da injeção de um gás inerte em alta velocidade, gerando gotas de vários tamanhos, as quais são impelidas velozmente em direção a um substrato posicionado a certa distância do bocal de atomização que interrompe a trajetória das gotas coletando-as no estado sólido, semi-sólido ou totalmente líquido, gerando um depósito coerente e

quase que totalmente denso [3]. Esse processo pode ser considerado uma técnica de resfriamento semi-rápido, apresentando perspectivas de aplicação em várias ligas de interesse industrial, graças aos resultados promissores apresentados em termos de refinamento microestrutural [4,5,6]. As taxas de resfriamento relativamente altas envolvidas no processo (até 10^5 K/s) têm viabilizado até mesmo a formação de fases amorfas [7,8] o que torna esse processo uma rota possível para a obtenção de grandes volumes desses materiais, com alta capacidade de produção, que pode atingir até 1200 kg/h em equipamentos industriais.

Dessa forma, justifica-se no escopo do presente projeto o estudo da viabilidade do uso da técnica conformação por spray para a produção de depósitos amorfos de grande volume, utilizando como base para estudo a liga formadora de fase amorfa a base de ferro $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ (peso), procurando vencer uma grande barreira para a ampliação do uso de metais amorfizáveis através da produção de peças com dimensões superiores àquelas que normalmente são encontradas nos produtos obtidos pelos processos clássicos de solidificação rápida, como fitas e peças em dimensões micro ou milimétricas.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Conformação por Spray

A conformação por spray é um processo metalúrgico utilizado na produção de pré-formas de metais, ligas e compósitos. Combina as vantagens dos produtos produzidos através de fundição convencional com a dos gerados por metalurgia do pó, obtendo-se microestruturas refinadas e segregação reduzida [3]. Durante o processo, um fluxo contínuo de metal é desintegrado através da colisão com um jato de gás inerte com velocidade de ~ 200 m/s, gerando um cone de spray de gotas metálicas que são rapidamente resfriadas pela enorme diferença de temperatura entre o gás adjacente e a superfície das gotas, com perda de calor por convecção gerando taxas de resfriamento da ordem de 10^3 K/s [3]. A trajetória das gotas é interrompida por um substrato que as coleta e promove sua solidificação em uma pré-forma coerente e próxima da densidade teórica. A figura 2.1 mostra um esquema do processo.

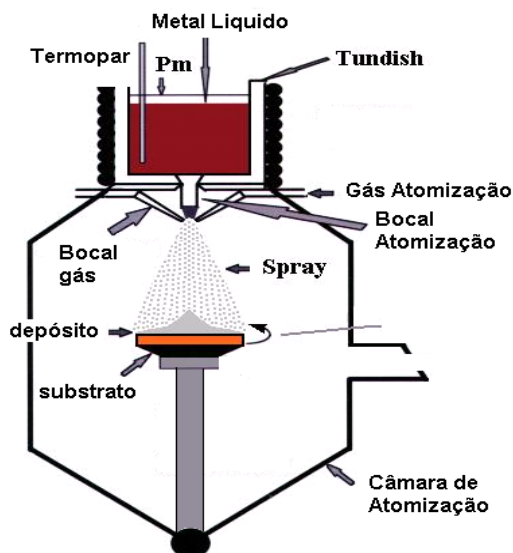


Figura. 2.1: Representação esquemática do processo de conformação por spray.

Com base na grande faixa de distribuição de diâmetros de partículas de spray (5-500 μm) — que depende do tipo de material atomizado, da razão

mássica entre gás e metal (RGM), e da velocidade do gás na área de atomização — as partículas atingem o substrato com velocidades na faixa de 70 à 140 m/s.

As propriedades do material obtido dependem diretamente do estado térmico das gotas antes do choque com o substrato ou camada do depósito, sendo observado por Afonso [4], durante processamento da liga $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_{3,5}\text{Nb}_{3,5}\text{B}_9\text{Cu}_1$, que a formação de fase amorfa foi encontrada apenas nos pós de *overspray*, enquanto o depósito apresentou-se totalmente cristalino em função da grande fração de gotas líquidas presente no spray. Essa fração depende dos parâmetros de processamento, como o superaquecimento da liga, distância entre o tubo de atomização e o substrato (distância de vôo), composição da liga, e a razão entre as vazões mássicas de gás e de metal – RGM [5, 6].

A distribuição radial do fluxo de massa através do spray formado durante a atomização tem um formato gaussiano [5,6], com um pico central e decaimento assintótico, originando uma variação do tamanho médio e temperatura das gotas [5]. A figura 2.2 ilustra a situação próxima ao substrato durante a formação do depósito por esse processo.

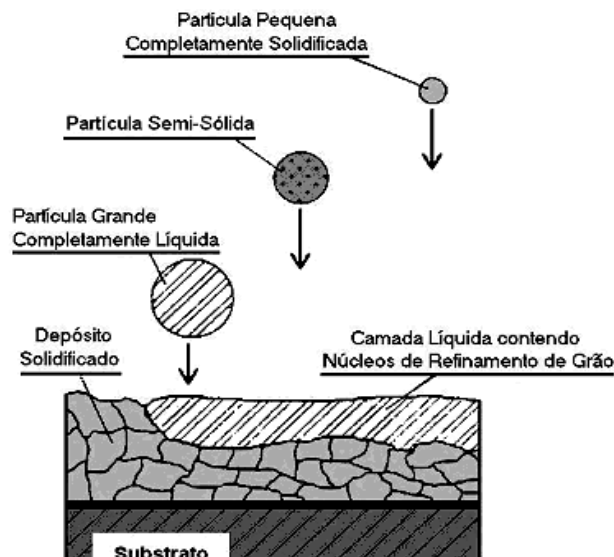


Figura 2.2: Esquema da deposição das partículas durante a C.S. [5].

Gotas pequenas depositam-se num estado completamente solidificado com temperatura próxima a do gás de atomização, e não se deformam com o impacto. Gotas grandes depositam-se totalmente líquidas e se espalham sobre o substrato, enquanto gotas de tamanho intermediário depositam-se parcialmente sólidas ou num estado super-resfriado, podendo sofrer refusão ou deformação [5,9,10]. A figura 2.3 mostra o formato das gotas após o impacto na superfície do substrato/depósito.

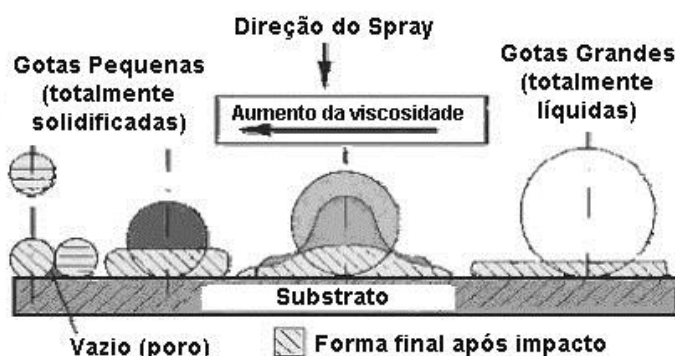


Figura 2.3: Esquema do formato das partículas após o impacto [5].

As gotas grandes são importantes para a homogeneidade do depósito, pois formam placas de líquido sobre o substrato, colaborando com o preenchimento de poros entre as partículas solidificadas antes da colisão e no refinamento microestrutural, através da quebra de braços dendríticos [8].

Em um trabalho bastante detalhado, Grant [3] descreve os principais aspectos deste processo, que pode ser resumido da seguinte forma:

— Vantagens: (i) *microestrutura refinada*: A microestrutura característica dos depósitos consiste tipicamente de grãos refinados em formato equiaxial (10-100 μm), geralmente com baixos níveis de segregação de solutos e refinamento de dispersóides intermetálicos (0,5-15 μm), precipitados secundários e fases eutéticas. As ligas depositadas freqüentemente apresentam alguma solução sólida estendida e fases metaestáveis. Em alguns casos, pode ocorrer refinamento microestrutural com pequena segregação, que pode ser homogeneizada através de tratamentos térmicos, permitindo o processamento termomecânico de ligas convencionais de fundição difíceis de serem trabalhadas; (ii) *Near net shape*: A conformação por spray evita o uso de

técnicas como metalurgia do pó e operações de produção de pós como peneiramento, desgaseificação e consolidação, permitindo obter em uma única operação uma microestrutura típica de metalurgia do pó a partir do líquido. Além disso, problemas associados com a manipulação do pó, tal como a combustão ou a contaminação por formação de óxidos superficiais, que inibem a ligação de partículas durante a consolidação e prejudicam as propriedades mecânicas, são também fortemente reduzidas; (iii) *Compósitos de matriz metálica*: Introdução de partículas cerâmicas junto ao gás de atomização durante o processo de deposição para produção de matrizes metálicas reforçadas com partículas homoganeamente distribuídas.

Uma grande variedade de materiais podem ser processados pela conformação por spray, mesmo os que são difíceis de serem produzidas por outros métodos, incluindo ligas de Al, Pb, Cu, Mg, Ni, Ti, Co além dos aços.

— Desvantagens: (i) *Porosidade*: Os depósitos obtidos por esse processo sempre apresentam alguma porosidade e processos como extrusão, laminação a quente ou a frio, ou mesmo HIP (High Isostatic Pressing) podem ser necessários para aumentar a densidade do produto. (ii) *Overspray*: O rendimento do processo na conversão da matéria-prima no produto final (depósito) é geralmente entre 60-80%, devido a não incorporação na superfície do substrato/depósito da totalidade das gotas produzidas durante a atomização, resultando numa quantidade de pós (*overspray*) não densificados, influenciando diretamente no rendimento do processo.

Um parâmetro importante do processo é a razão entre as vazões mássicas de gás e de metal (RGM). Um aumento dessa relação leva ao aumento da velocidade das gotículas atomizadas, que por sua vez, leva a perdas elevadas de calor por convecção para o gás de atomização e, portanto, elevadas taxas de resfriamento ($10^3 - 10^4$ K/s). Além disso, altas RGM levam também a deposição de grande fração de gotas totalmente solidificadas, influenciando na porosidade e na temperatura do depósito durante o processo.

2.2. Controle dos Parâmetros de Processos voltados para a Conformação por Spray de Ligas Amorfas

A distribuição dos tamanhos de gota produzidos na atomização de líquidos através de um jato de gás é um parâmetro de grande interesse tecnológico, com vasta aplicação em processos de metalurgia do pó, plasma spray e fenômenos associados ao processo de conformação por spray.

Vários autores tentaram obter o tamanho das gotas através da análise teórica da formação dos ligamentos e sua sucessiva quebra em gotas menores; porém, os resultados teóricos obtidos não se aproximaram suficientemente dos experimentais. Maior sucesso foi obtido pela utilização de uma expressão empírica, com base em um trabalho pioneiro de Lubanska [11] para determinar o diâmetro médio das gotas formadas. Levando-se em conta que estas podem ter sua geometria aproximada para uma esfera, tem-se a relação:

$$d_m = K_{Lb} \cdot d_0 \left[\frac{(1 + GMR)}{We} \cdot \frac{\eta_m}{\eta_g} \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

Na equação, d_m é o diâmetro médio mássico das gotas, η_m e η_g são viscosidade cinemática do metal e do gás respectivamente, d_0 é o diâmetro do bocal de saída do metal líquido, GMR é a razão entre as taxas de fluxo mássico do metal e do gás e K_{Lb} é a constante de ajuste e é determinada para condições particulares do sistema de atomização, e We é o número de Weber.

Contudo, Lubanska [11] observa que este valor encontra-se entre 40 a 50 para uma grande gama de bocais atomizadores estudados, os quais apresentam diâmetro do bocal de saída do metal líquido na faixa entre ¼ in (\cong 6,4 mm) a 7,8 in (\cong 22,2 mm).

$$P(d) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(d) - \ln(d_m))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.2)$$

$P(d)$ é a densidade da probabilidade de uma gota de diâmetro d e σ é o desvio padrão.

➤ Vôo das gotas

A trajetória das gotas individuais em sua queda pela câmara de atomização é determinada pela transferência de energia cinética do gás para as gotas. Contudo, esta transferência é um fenômeno bastante complexo para que se possa ser modelado, já que esta é dada basicamente dentro de um sistema turbulento e caótico [12,13]. Portanto, para a formulação do modelo de vôo devem-se adotar algumas considerações, mostradas abaixo:

- As gotas assumem geometria esférica que não muda ao longo do tempo;
- Ignora-se a influência da flutuação da velocidade do gás devido à turbulência;
- A concentração das gotas no gás é suficientemente baixa de modo que se pode desprezar a interação gota/gota.

O conhecimento da velocidade do gás é um pré-requisito para se obter a velocidade da gota na atomização. Observa-se que sua velocidade é máxima na saída no bocal de atomização, decrescendo exponencialmente com a distância percorrida, dada a transferência de momento para as gotas e para o gás inicialmente existente na câmara. Grant et al. [3] analisaram diversos tipos de atomizadores e, através de várias análises teóricas e experimentais, chegaram a seguinte expressão para a velocidade axial do gás no centro do cone de atomização:

$$V_g(0,z) = V_{gi} \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_v}\right) \quad (2.3)$$

Onde :

$V_g(0,z)$ - velocidade do gás no centro do cone de atomização;

z - distância axial a partir do bocal atomizador;

V_{gi} - velocidade inicial do gás na direção axial;

λ_v - coeficiente de decaimento exponencial.

Este balanço de forças é formulado para uma esfera rígida imersa em um gás que está fluindo a uma alta velocidade e resulta na equação abaixo para a direção axial [14].

$$\frac{dV_d}{dt} = g \cdot \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_d}\right) + \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{d\rho_g}{dt} \cdot U_r \cdot (V_g - V_d) \cdot c_{dragz} \quad (2.4)$$

Onde :

V_d - velocidade da gota na direção axial;

V_g - velocidade do gás na direção axial;

u_d - velocidade da gota na direção radial;

g - aceleração da gravidade;

ρ_d – densidade da gota;

ρ_g – densidade do gás;

U_r - velocidade relativa entre o gás e a gota, dado pela expressão:

$$U_r = \left[(V_d - V_g)^2 + (u_d - u_g)^2 \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

c_{dragz} - Coeficiente de arraste que varia com o número de Reynolds, sendo que para a faixa : $0,1 < Re < 4000$ este coeficiente é dado para a direção axial e radial respectivamente com precisão de 7% por:

$$c_{dragz} = 0.28 + \frac{21 + 6 \cdot \sqrt{Re_z}}{Re_z} \quad (2.6)$$

Re_z - Número de Reynolds para a direção axial dado por:

$$Re_z = \rho_g \cdot \frac{|V_d - V_g|}{\mu_g} \quad (2.7)$$

➤ Temperatura e fração sólida

Fazendo-se um balanço de energia na gota, onde o calor removido por convecção em sua superfície é igual ao aumento de energia interna, tem-se que:

$$\left(\begin{array}{l} \text{fluxo de calor} \\ \text{por unidade} \\ \text{de área} \end{array} \right) \cdot (\text{área}) + \left(\begin{array}{l} \text{fluxo de calor} \\ \text{por unidade} \\ \text{de volume} \end{array} \right) \cdot (\text{volume}) = 0 \quad (2.8)$$

O fluxo de calor por unidade de área é dado pela clássica lei de Newton e relaciona o coeficiente de transferência de calor com a diferença de temperatura entre a gota e o meio ambiente [13,14]:

$$q_A = h(T_d - T_g) \quad (2.9)$$

Onde :

q_A - fluxo de calor por unidade de área;

T_d - temperatura da gota;

T_g - temperatura do gás;

O fluxo de calor por unidade de volume deve representar o fenômeno de transformação de fase, dado pela liberação do calor latente do material que compõe a gota [14]:

$$q_V = \rho_d \left(c_d \frac{\delta T_d}{\delta t} - L \cdot \frac{\delta f_s}{\delta t} \right) \quad (2.10)$$

Onde :

q_V - fluxo de calor por unidade de volume;

c_d - calor específico do metal da gota;

L - calor latente de fusão do metal da gota;

t - tempo;

f_s - fração sólida da gota;

A Figura 2.4 mostra um esquema do histórico térmico de uma gota em queda após a atomização, onde T_v é a temperatura de vazamento da liga, T_l a temperatura *liquidus*, T_n a temperatura de super-resfriamento e T_e a temperatura eutética.

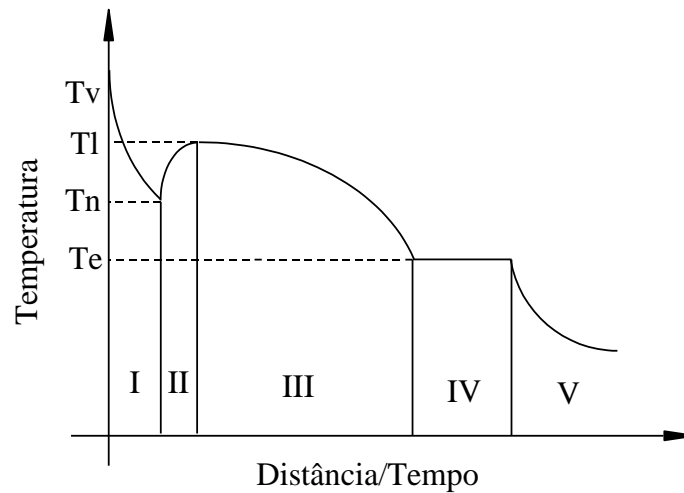


Figura 2.4: Esquema do histórico térmico de uma gota [15].

Pode-se observar que existem cinco regiões diferentes em que a gota passa ao decorrer de seu resfriamento, que serão comentadas separadamente:

- A) Região I: resfriamento no estado líquido;
- B) Região II: nucleação e recalescência;
- C) Região III: solidificação e segregação;
- D) Região IV: solidificação eutética;
- E) Região V: resfriamento no estado sólido.

No caso de ligas amorfas o perfil térmico não obedece ao gráfico acima no caso de amorfização da gota metálica durante o resfriamento na etapa de atomização do metal. Isso ocorre, porque, com o super-resfriamento do metal, a temperatura diminui bruscamente ficando mais baixa que a temperatura de transição vítrea (T_g) da liga, atingindo o estado amorfo e evitando a cristalização da mesma. Assim o perfil de temperatura da gota metálica não passa pelas etapas descritas no gráfico acima, pois T_n encontra-se abaixo de T_g .

A temperatura de superaquecimento em que a liga metálica vai ser vazada para a atomização é um parâmetro muito importante na conformação por spray. Quanto maior a temperatura de superaquecimento, maior será o intervalo de temperatura que as partículas atomizadas terão que vencer para alcançar o super-resfriamento desejado. Portanto, deve-se avaliar

corretamente a temperatura de fusão da liga, através de análise térmica (DTA ou DSC) para se controlar qual será o superaquecimento adequado. A Figura 2.5 abaixo mostra a relação entre a fração solidificada das gotas metálicas em função da distância axial para diferentes temperaturas de superaquecimento. No caso de ligas amorfizáveis deve-se tomar certos cuidados, pois este tipo de material apresenta, dependendo da composição química da liga, uma viscosidade alta no estado líquido. Então, a temperatura do metal líquido deve atingir uma temperatura tal que a viscosidade do líquido seja suficiente para que todo o metal passe pelo bocal de atomização sem se solidificar levando ao entupimento do mesmo e a interrupção do processo.

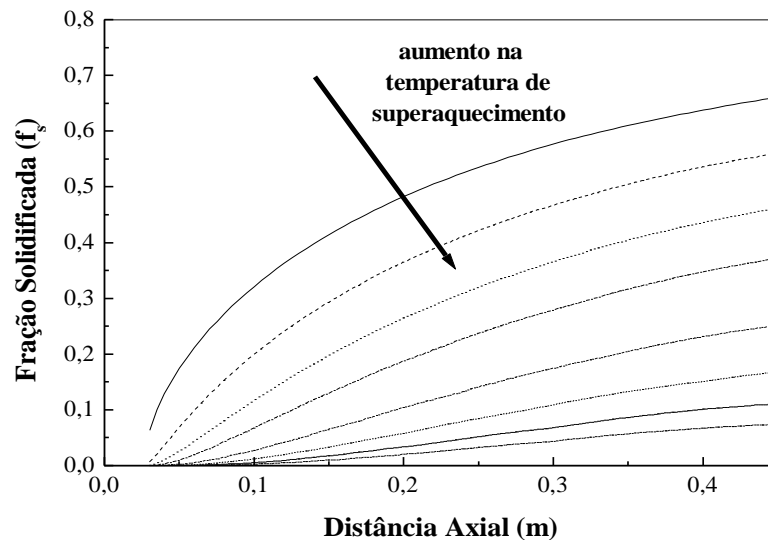


Figura 2.5: Fração solidificada das gotas metálicas em função da distância axial para diferentes temperaturas de superaquecimento [13,14].

A Figura 2.6 mostra gráficos que relacionam a fração volumétrica em função do diâmetro das gotas (d) para diferentes valores de razão gás-metal RGM adotados [13, 14].

Quanto maior o valor da RGM, a curva de distribuição de tamanho de partículas e o tamanho médio de partícula deslocam-se para esquerda, ou seja, em direção a um menor tamanho de partícula. Isto ocorre, pois com o aumento da RGM, ocorre um aumento do fluxo mássico de gás em relação ao fluxo mássico de metal, resultando numa maior energia potencial do gás para a quebra do fluxo do metal e a pulverização do mesmo em gotas micrométricas.

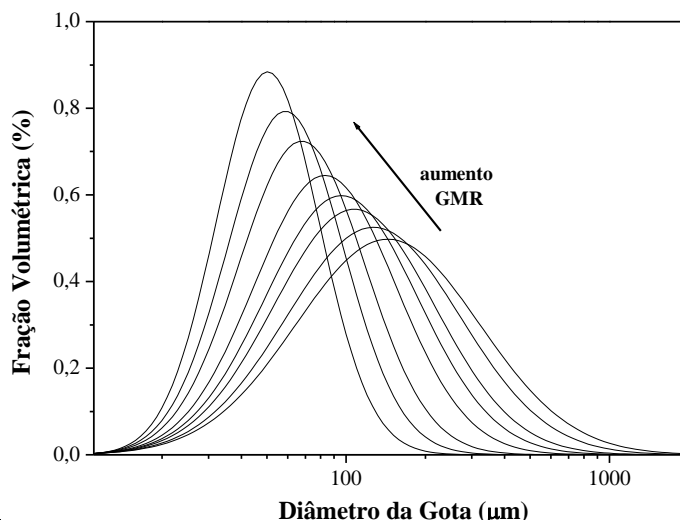


Figura 2.6: Fração volumétrica em função do diâmetro das gotas (d) para diferentes valores de razão gás-metal RGM adotadas [14].

A velocidade das gotas durante o vôo depende diretamente do diâmetro que a mesma possui após entrar em contato com o gás na etapa de atomização. As gotas sofrem uma grande aceleração durante o vôo rumo ao substrato e esta aceleração diminui conforme a velocidade destas se aproxima da velocidade do gás, e posteriormente decresce. Pode-se observar que, independentemente da distância axial, as gotas de menor tamanho possuem maiores velocidades, devido a maior facilidade de arraste pelo gás [13, 14].

A Figura 2.7 mostra gráficos resultantes das equações 2.3 e 2.4, onde se tem a evolução da velocidade axial das gotas em função da distância axial no centro do cone de atomização para diferentes diâmetros de gotas. Observa-se que todas as gotas sofrem uma grande aceleração no início da suas quedas e que esta aceleração diminui conforme a velocidade das gotas se aproxima da velocidade do gás. Para gotas de $20\mu\text{m}$, a velocidade máxima é atingida quando sua velocidade se equipara com a do gás, e posteriormente esta decresce. Pode-se observar também que as gotas menores possuem as maiores velocidades em qualquer distância axial. Estes resultados são fisicamente consistentes, pois a variação da velocidade das gotas, ou seja, sua aceleração é função da diferença entre suas velocidades e a velocidade do gás.

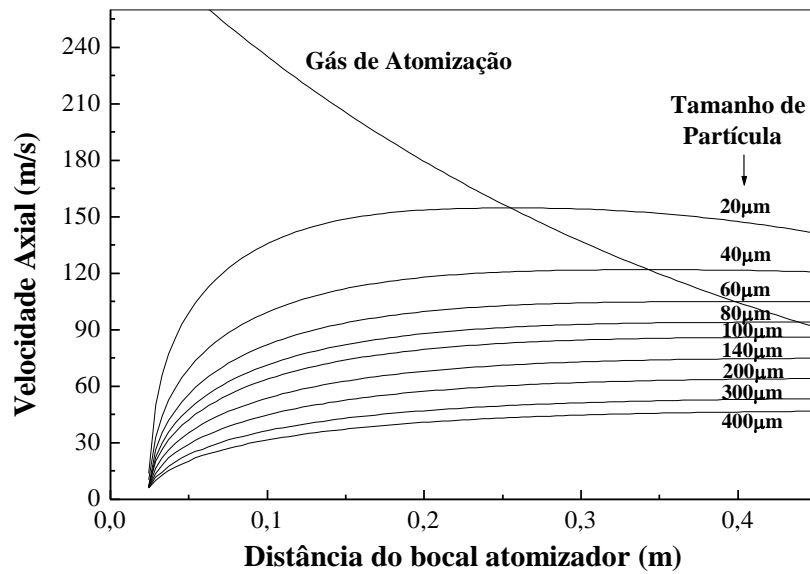


Figura 2.7: Velocidade axial das gotas metálicas em função da distância axial (distância do bocal atomizador) [14].

Assim, o máximo da aceleração deve ser exatamente no início da queda, onde a diferença entre a velocidade das gotas e a do gás é máxima, e a aceleração deve decrescer com a evolução da distância axial, sendo mínima quando a diferença entre as velocidades for igual a zero. As gotas menores também devem sofrer uma maior aceleração e, conseqüentemente, devem possuir as maiores velocidades devido a suas menores inércias em relação às gotas maiores, fato que pode ser observado na Figura 2.7.

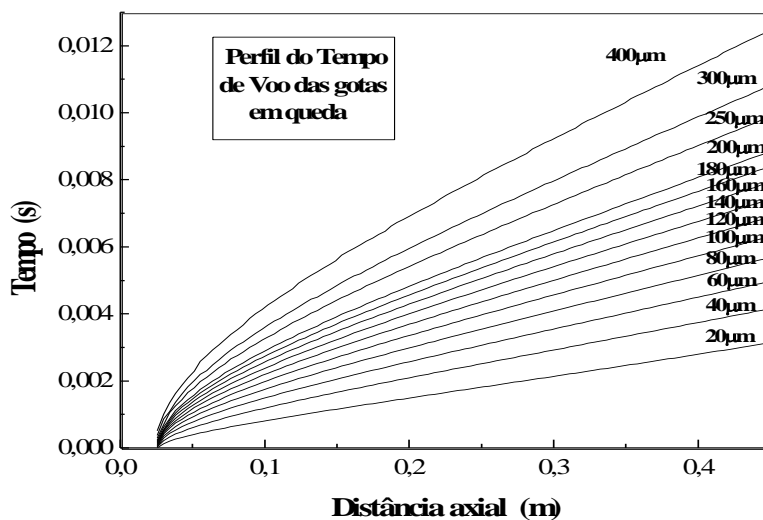


Figura 2.8: Tempo de vôo das gotas na direção axial [14].

Na Figura 2.8 o tempo de vôo é comparado com a distância axial para vários diâmetros de gotas. Analisando essa figura pode-se concluir que o tempo de vôo é maior quanto maior for o tamanho da gota. Este resultado é fisicamente consistente, pois as menores gotas sofrem uma maior aceleração e, conseqüentemente, possuem uma velocidade maior, conforme pode ser discutido anteriormente, resultando, portanto em um menor tempo de vôo.

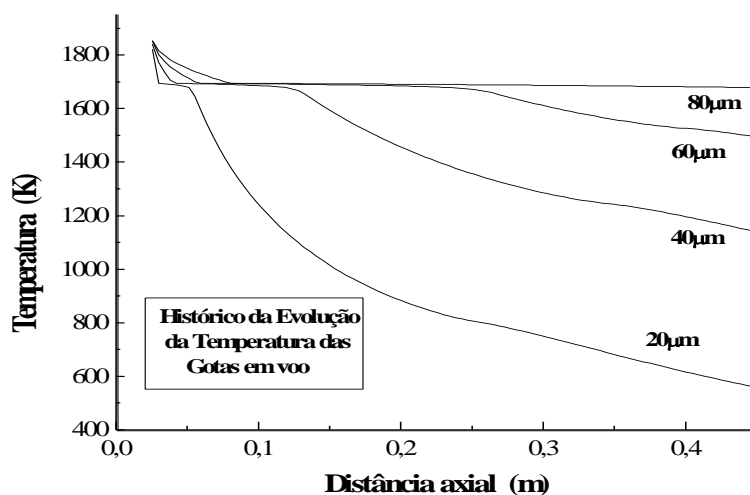


Figura 2.9: Evolução da temperatura das gotas sem super resfriamento com diâmetros de 20-80 μm [14].

As Figuras 2.9 e 2.10 mostram a evolução da temperatura e da fração sólida para vários diâmetros de gotas analisadas anteriormente não se levando em conta o fenômeno de super resfriamento.

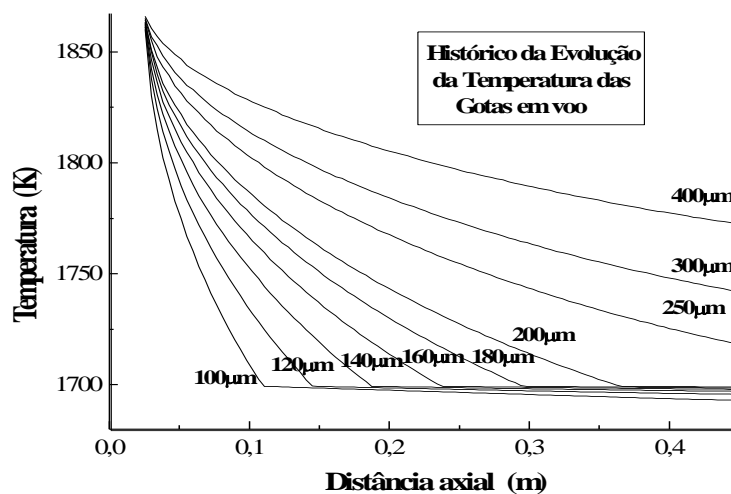


Figura 2.10: Evolução da temperatura das gotas sem super resfriamento com diâmetros de 100-400 μm [14].

A Figura 2.11 mostra que a variação do coeficiente de distribuição radial (b), influência na distribuição de massa da camada depositada, ou seja, no tempo de varredura referente à taxa de deposição.

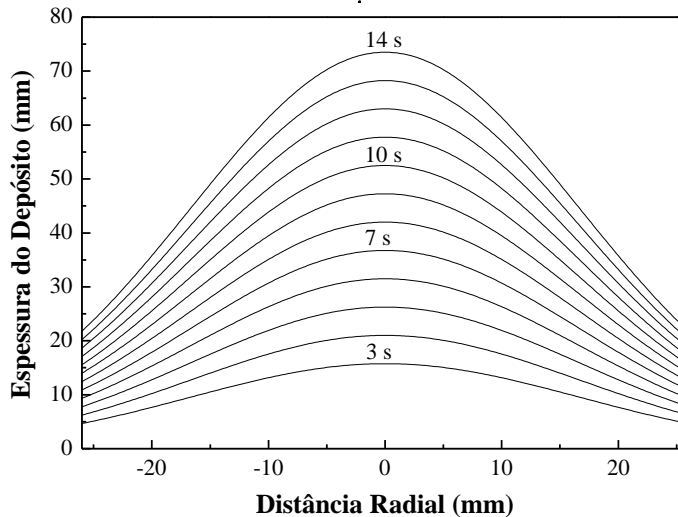


Figura 2.11: Espessura do depósito em função do tempo e da distância radial (centro do substrato) [14].

A Figura 2.12 mostra a foto de um típico depósito obtido através de conformação por spray mostrando a forma de uma distribuição Gaussiana obtido no equipamento de conformação por spray da UFSCar para a liga de alumínio A380 obtida por Triveño-Rios [16].



Figura 2.12: Foto de um depósito típico obtido através de conformação por spray ilustrando a geometria de uma distribuição Gaussiana [16].

Quanto aos parâmetros de voo, a razão do fluxo de metal e gás (GMR) é ilustrada através da Figura 2.13:

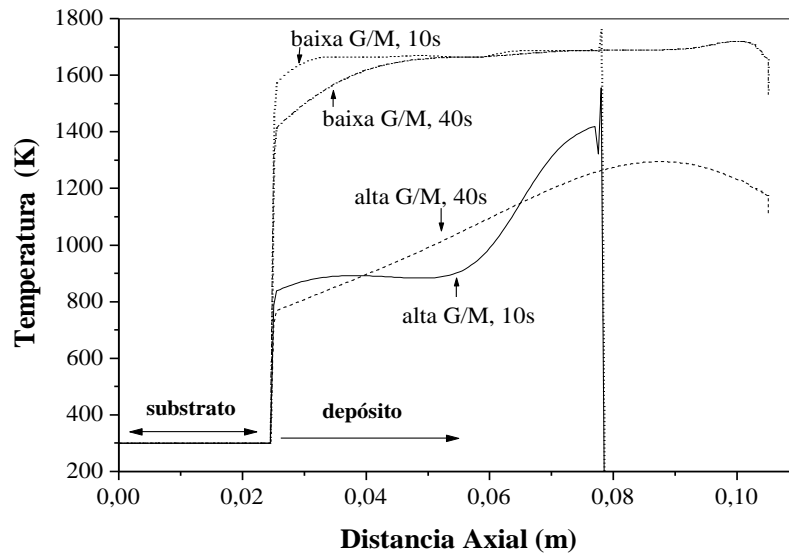


Figura 2.13: Temperatura do depósito em função da distância axial [14].

Para uma RGM (G/M no gráfico) baixa, a temperatura do depósito é muito maior que a temperatura para alta RGM. Este fato pode ser explicado devido à temperatura do spray, onde se concluiu que, quanto maior o valor da RGM, menor é a temperatura do spray, o que leva a uma menor temperatura para o depósito, ou seja, as partículas contidas no spray são menores e sofreram um resfriamento maior.

Conforme se diminui o tamanho de partícula, há um aumento da área superficial da mesma, conseqüentemente, uma maior troca de calor com o gás de atomização. Logo, quanto menor o tamanho de partícula, maior será a taxa de resfriamento a qual esta será submetida durante a etapa de atomização. No caso de amorfizáveis, é importante avaliar esta relação, pois dependendo da habilidade de amorfização da liga metálica, haverá sempre um diâmetro de partícula máximo amorfo a ser obtido, e este está diretamente relacionado com a taxa de resfriamento crítica para a amorfização da liga, que varia com a composição química da mesma, e quanto menor esta taxa crítica, mais facilmente a liga se amorfiza sendo maior o diâmetro de partícula amorfa obtido. Portanto, a taxa de resfriamento é o fator chave no controle da microestrutura e, dependendo dos parâmetros de processo, o material pode apresentar características microestruturais tanto de materiais solidificados rapidamente, como manter características do processamento convencional.

Torna-se importante então, distinguir as duas etapas do processo: atomização e deposição, que apresentam taxas de resfriamento distintas.

Análises por simulação (FEM) em conjunto com dados experimentais da atomização da liga Fe6,5%Si com RGM=2,0 sobre substrato de cobre, mostraram que a taxa de resfriamento da etapa de atomização está na faixa de 10^2 - 10^6 K/s, (figura 2.14), enquanto que este valor é significativamente menor na etapa de deposição: 10^0 - 10^1 K/s [17].

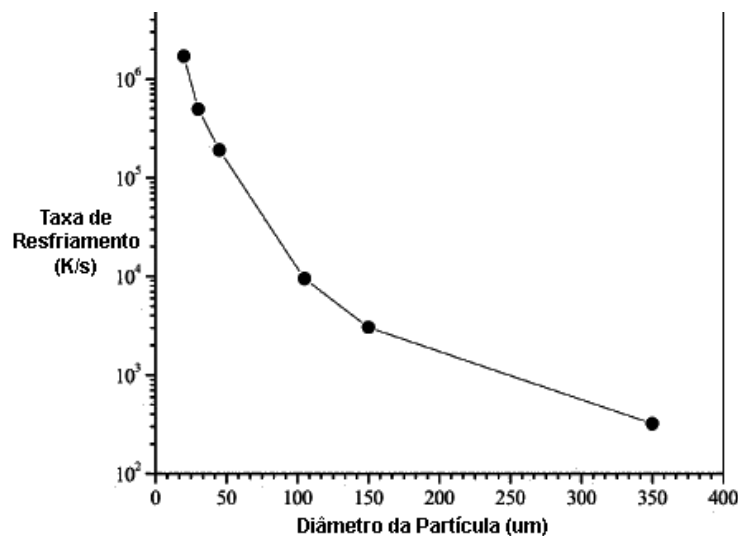


Figura 2.14: Taxa de resfriamento em função do diâmetro das partículas simulada por FEM durante a etapa de atomização da liga Fe6,5%Si [17].

Isto ocorre porque a transferência de calor na etapa de atomização é muito maior, devido à grande quantidade de gás em relação à quantidade de metal existente no spray de atomização. Já no depósito em formação, a troca de calor é um pouco maior com o substrato apenas nos instantes iniciais da deposição, pois conforme a temperatura do substrato aumenta igualando a temperatura do depósito em formação, a troca de calor é ditada pelo por convecção para o gás.

O gráfico abaixo da Figura 2.15 mostra o comportamento da temperatura (K) do depósito em função do tempo (s) para diferentes alturas (z) em relação à base do substrato e comparando-se valores teóricos e obtidos experimentalmente.

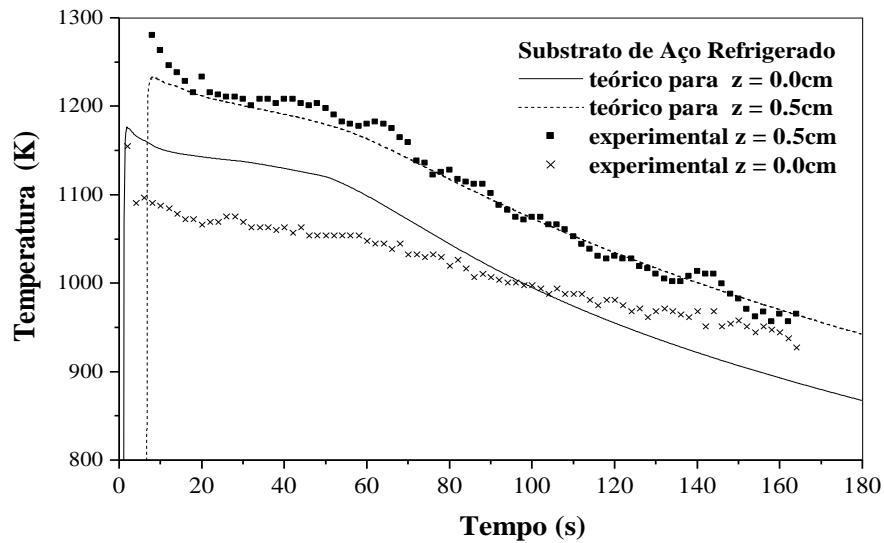


Figura 2.15: Evolução da temperatura em função do tempo: Comparação dos valores simulados com os obtidos experimentalmente para a liga Fe6,5%Si. Taxa de resfriamento entre 1–10 K/s. Z indica a distância do centro do substrato. RGM = 2,0; Distância de vôo= 450 mm [18].

A microestrutura final da liga é então resultante da sua composição e destas duas diferentes condições de resfriamento, que são definidas pelos parâmetros de processamento, juntamente com condições muito especiais de formação do depósito, onde o impacto das gotas pode promover um refino no crescimento dos intermetálicos e do crescimento dendrítico.

Resumindo, a solidificação em spray ocorre em duas etapas distintas: geralmente metade ou mais do calor latente da liga é retirado rapidamente do spray de gotículas criado pelo gás de atomização, e o calor latente restante é removido durante a formação do depósito, onde a fração líquida restante se solidifica mais lentamente, podendo acarretar um aquecimento considerável do material já solidificado. As condições de solidificação no spray e no depósito interagem, dando origem à microestrutura característica da conformação por spray, composta de grãos refinados com formato poligonal/equiaxial com baixos níveis de segregação.

Pode-se perceber pelos dados mostrados na Tabela 2.1, que a porosidade do depósito não varia diretamente de acordo com o aumento da RGM, pois, apesar do tamanho médio de partícula diminuir diretamente com o aumento da razão RGM, como mostrado na Figura 2.6, há um balanço entre a porosidade (esférica) formada pelo aprisionamento de gás no interior do

líquido, e a porosidade irregular, formada pelo empacotamento das partículas sólidas que acabam deixando vazios por entre as partículas [18].

Tabela 2.1: Resultados obtidos das medidas de porosidade para uma liga Cu6%Zn em peso e dos cálculos de fração sólida e de diâmetro médio de partícula [18].

Experimento	1	2	3	4	5	6
RGM	0,11	0,13	0,17	0,21	0,24	0,32
Porosidade (%)	1,35	1,50	0,38	0,75	1,60	1,45
D_{médio} de partícula (µm)	156	135	126	115	104	94
Fração Sólida (%)	22	25	45	54	61	68

Quando tratamos da conformação por spray de ligas amorfizáveis, o intuito principal é a obtenção de um depósito com uma alta fração de partículas sólidas, sendo que gotas líquidas serviriam para dar adesão às partículas previamente amorfizadas durante a atomização. Sabe-se que a porosidade neste caso pode atingir valores elevados, tornando necessário uma rota posterior de processamento através de consolidação à quente para a eliminação da porosidade existente.

Por outro lado, Achelis, et al. [19] trabalhando na produção de chapas de AISi na conformação por spray, observou que no estágio inicial da deposição a porosidade aumenta e uma microestrutura heterogênea é observada quando um substrato frio for utilizado. No entanto, quando os substratos foram pré-aquecidos a porosidade diminuiu, indicando que o pré-aquecimento é um parâmetro chave para que ocorra extração de calor contínua pelo substrato, aumentando conseqüentemente a taxa de resfriamento do depósito durante o processo. Isso permite uma maior fração que gotas no estado semi-sólido e líquido possam coexistir com as gotas pequenas solidificadas sem prejuízo da microestrutura desejada e com porosidade reduzida.

Para analisar como as condições de solidificação da conformação por spray levam à microestrutura final, Triveno Rios et. al. utilizaram a liga de alumínio A380 (Al-9%Si-3%Cu-1wt%Fe em peso) bastante conhecida e muito utilizada no setor industrial [16]. Esse material normalmente contém ferro, manganês e magnésio presentes como impurezas ou adicionados propositalmente para promover propriedades especiais ao material. O ferro é o

mais crítico dos elementos porque ele forma intermetálicos duros e que fragilizam o material como $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$, que apresenta morfologia de escrita chinesa e a $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ com formato acicular. Esses intermetálicos não são dissolvidos durante a homogeneização, especialmente o $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, que age como concentrador de tensão que prejudica as propriedades mecânicas da liga. Além disso, a presença de compostos intermetálicos frágeis não permitem o processamento termomecânico de ligas, o que limita sua utilização à indústria de fundição. Assim, quando fundidas convencionalmente sob taxas de resfriamento na faixa de 0.5 a 2.4 K/s, apresentam microestrutura composta de uma matriz de $\alpha\text{-Al}$ (Figura 2.16-a) onde estão presentes os intermetálicos $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ (Figura 2.16-a), Al_2Cu (Figura 2.16-a), Si (Figura 2.16-a), e $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$ (Figura 2.16-b).

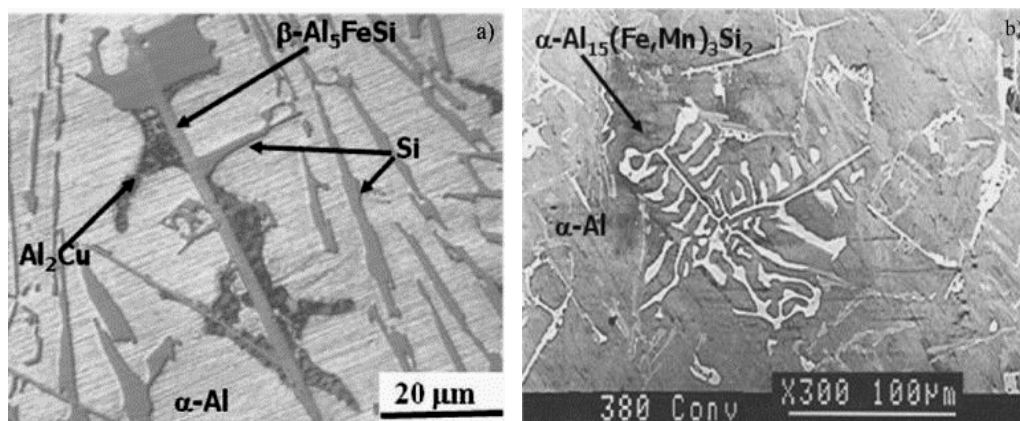


Figura 2.16 Fase formadas na fundição convencional da liga A380 [16].

Deve-se observar que essa taxa de resfriamento é da mesma magnitude da que prevalece durante a formação do depósito na conformação por spray.

Estudos realizados com essa liga em maiores taxas de resfriamento usando moldes de cobre na forma de cunha permitiram correlacionar o espaçamento dos braços dendríticos secundários com o comprimento das agulhas de $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ em função da taxa de resfriamento, como mostrado na figura 2.17.

Sob condições de solidificação rápida, o espaçamento dendrítico secundário atingiu valores na faixa de 2,5-7,5 μm , correspondendo a taxas de

resfriamento de 10^2 a 10^5 K/s, que por sua vez, correspondem ao comprimento dos intermetálicos β -Al₅FeSi na faixa de 5 a 10 μ m.

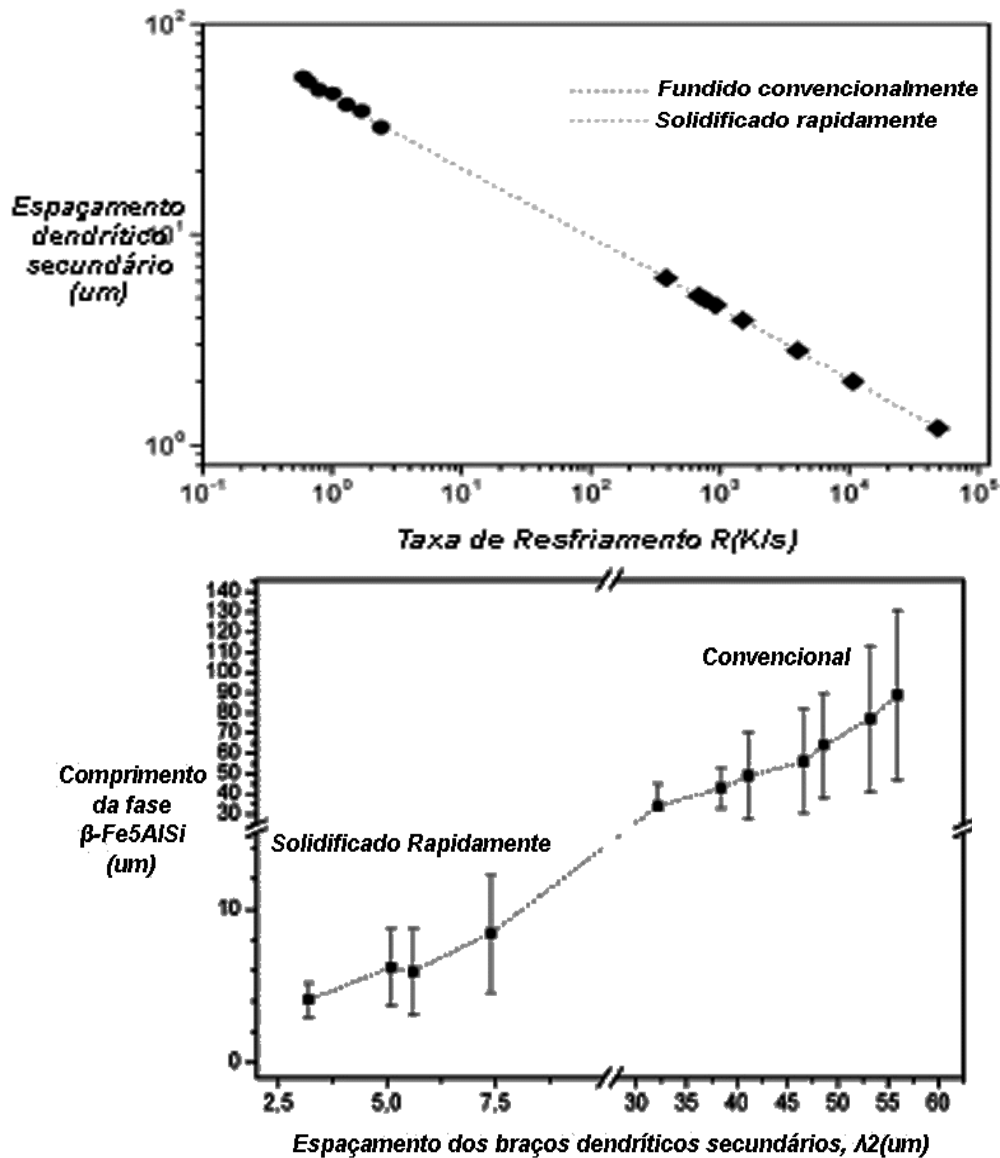


Figura 2.17: Correlação entre taxa de resfriamento, espaçamento dos braços dendríticos secundários e comprimento das agulhas de β -Al₅FeSi [16].

O depósito obtido por conformação por spray apresentou microestrutura composta de grãos equiaxiais e silício na forma esferoidal presente na região intergranular. A fase α -Al₁₅(Mn,Fe)₃Si₂ não foi observada nesse depósito e a Al₂Cu foi observada com dificuldade. A fração volumétrica da fase β -Fe₅AlSi na liga A380 conformada por spray foi pequena e esta se apresentou na forma de plaquetas muito finas, com um comprimento de cerca de 6 μ m (figura 2.18), no

mesmo intervalo que o dos intermetálicos encontrados nas amostras solidificadas rapidamente.

Observa-se que, embora a taxa de resfriamento tenha sido muito inferior (1-10 K/s, ver Figura 2.15) que a apresentada na solidificação rápida, o depósito apresentou características desse tipo de solidificação.

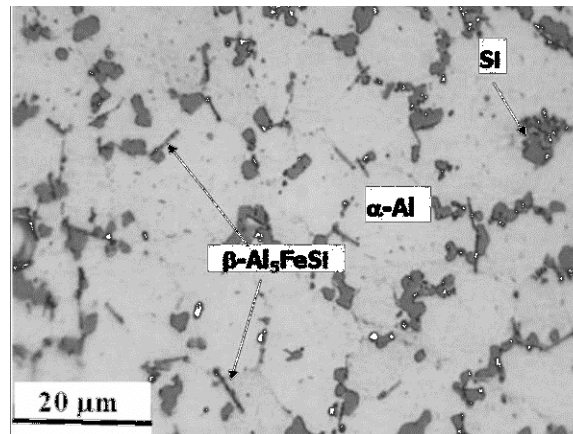


Figura 2.18: Microestrutura da liga A380 conformada por spray [16].

Portanto, a conformação por spray apresenta uma oportunidade única para a produção de microestruturas metaestáveis sem as limitações dos processos de solidificação rápida, tais como taxas de produção baixas e dimensões restritas. Várias ligas têm sido investigadas para avaliar o potencial de formar novas microestruturas regidas pelas condições de solidificação envolvidas neste processo.

2.3. Metais amorfos e metais vítreos

Em 1959, Duwez et al. [1] descobriram que era possível a formação de estrutura amorfa em ligas metálicas, impondo altas taxas de resfriamento no metal fundido. Uma pequena gota de líquido de uma liga de Au-Ge ($\pm 0,1$ g) foi solidificada entre duas placas de cobre formando um “splatt” com taxas estimadas de resfriamento superiores a 10^6 K/s, o que tornou amorfa a estrutura da liga. Este feito gerou grande curiosidade por anos até que o *melt spinning* foi desenvolvido em 1973, permitindo a produção de fitas com espessura de 25-30 μm e com grandes comprimentos, mantendo a estrutura

amorfa para diversas ligas, levando ao uso generalizado de produtos solidificados rapidamente. No entanto, a geometria dos produtos era restrita a fitas porque as ligas disponíveis não permitiam o tratamento termomecânico que poderia mudar esta geometria para fabricar outros produtos. Esta restrição resulta do comportamento térmico das ligas, que sofrem cristalização da estrutura amorfa quando aquecidas. Um grande avanço ocorreu no final dos anos 80 com a descoberta dos *Bulk Metallic Glasses* (BMG) graças a trabalhos pioneiros de Inoue no Japão [20] e Johnson nos EUA [21]. Estas composições levaram à obtenção da estrutura amorfa com baixas taxas de resfriamento (inferior a 10^1 - 10^2 K/s), permitindo a utilização de moldes de cobre convencionais no processo de fundição, nos quais o material amorfo foi produzido em um espectro variado de geometrias e tamanhos na escala de centímetros. Outra característica importante dessas ligas é o seu comportamento térmico. Ao contrário das ligas amorfas dos anos 70, os BMGs são capazes de apresentar uma temperatura de transição vítrea (T_g), antes de qualquer cristalização ocorrer. O comportamento térmico distinto do normal das ligas amorfas e da maioria dos vidros metálicos é ilustrado na figura 2.19 [22], que apresenta termogramas para composições distintas do sistema Al-Ni-Co-Y.

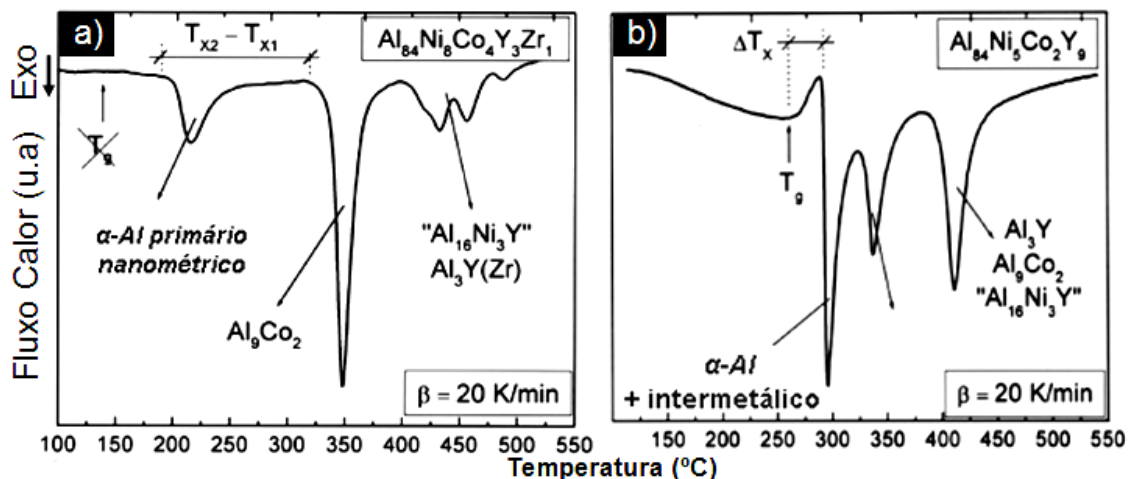


Figura 2.19: Curvas de DSC para metais amorfos e vítreos. a) Liga $Al_{84}Ni_8Co_4Y_3Zr_1$ representando um metal amorfo, com ausência de T_g ; b) Liga $Al_{84}Ni_5Co_2Y_9$ vítrea, apresentando T_g e ΔT_x [22].

Na figura, observa-se que após o aquecimento, o metal amorfo (à esquerda) não apresenta T_g antes da cristalização. Em contrapartida, o metal

vítreo (à direita) apresenta T_g antes de T_x , que é a temperatura de início de cristalização. Com base nessas características, teoricamente é possível para os BMGs se deformarem homogeneamente com a conformabilidade de polímeros no intervalo de temperatura ΔT_x , denominado de região de líquido super-resfriado, compreendido entre T_g e T_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$).

Esse intervalo pode atingir faixas de temperatura de até 100°C [23], e é muito importante no processamento dos materiais amorfizáveis porque, nessa faixa de temperatura, a viscosidade cai drasticamente de 10^{14} Pa.s para 10^7 Pa.s, permitindo que o material seja moldado até se obter a geometria final desejada. Como exemplo, a maioria dos materiais vítreos poderia ser processada a partir do fluxo viscoso do líquido super-resfriado, com alongamentos que podem exceder 15.000% [24] permitindo a produção de peças de precisão, devido à contração quase nula do líquido super-resfriado no estado vítreo. A maioria vitro-metálicos são uma nova classe de materiais de alta performance com excelentes propriedades mecânicas e resistência ao desgaste e à corrosão. A partir de 1990, tem havido um aumento exponencial das descobertas de BMG para sistemas de Pd, Zr e La, que se ramificaram em várias famílias de ligas com forte capacidade de formação de estrutura vítrea. Existem inúmeros relatos sobre composições de ligas que melhoram a formação de estrutura vítrea simplesmente por uma pequena alteração ou adição de elementos de liga.

A capacidade ou tendência à formação de fase amorfa — *Glass Forming Ability*, GFA, pode ser avaliada com base em dois parâmetros: a taxa mínima (ou crítica) de resfriamento R_c (K/s), que representa o valor mínimo da taxa de resfriamento necessário para evitar a cristalização do metal fundido e a manutenção da estrutura amorfa do material durante seu resfriamento; ou através da máxima espessura de amostras amorfas, $t_{m\acute{a}x}$ [22]. Considerando as taxas de resfriamento que prevalecem no processo de conformação por spray para a etapa de atomização (na faixa de 10^2 - 10^6 K/s), e para a etapa de deposição (de 10^0 - 10^1 K/s), a utilização deste processo produziria estruturas amorfas somente para ligas metálicas com grande tendência à formação dessa estrutura.

Com base em dados extraídos da bibliografia [25] [26] foram coletados alguns parâmetros chaves que denotam a GFA das ligas metálicas e, a partir de uma curva registrada por Inoue [25], foi plotado um gráfico teórico da Taxa Crítica de Resfriamento para formação de fase amorfa R_c (K/s) versus a dimensão máxima obtida t (mm) em função do intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x) para diversas ligas à base de Fe, mostrado na figura 2.20.

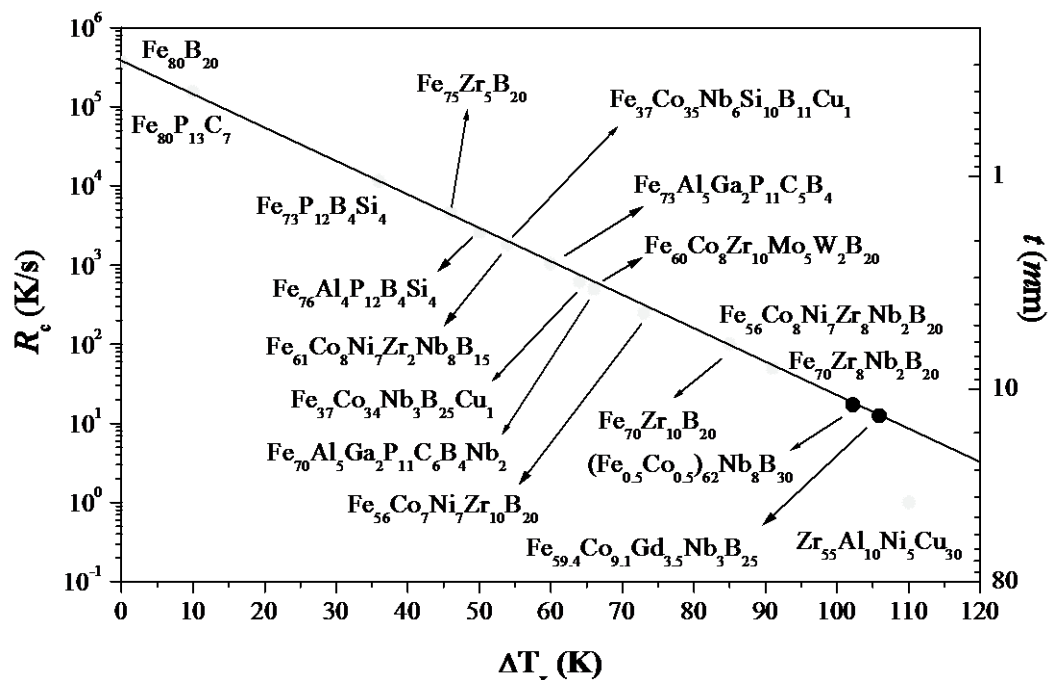


Figura 2.20: Gráfico teórico da Taxa Crítica de Resfriamento para formação de fase amorfa R_c (K/s) e dimensão máxima obtida t (mm) em função do Intervalo de Líquido Super-resfriado ΔT_x (K) para vidros metálicos à base de Fe [25].

Segundo o gráfico, seria possível a obtenção de ligas com $t_{\text{máx}}$ em torno de 15 mm para composições que já ultrapassam a barreira dos 100K de ΔT_x . No entanto, o $t_{\text{máx}}$ experimental obtido para essas ligas é de 6 mm [25], indicando uma variação razoável entre os resultados teóricos e experimentais, o que leva a necessidade de maiores estudos sobre a influência do processamento dessas ligas.

A Figura 2.21 apresenta gráficos comparativos de algumas propriedades mecânicas entre as ligas ligas de uso comercial e ligas amorfas à base de Fe e outros elementos.

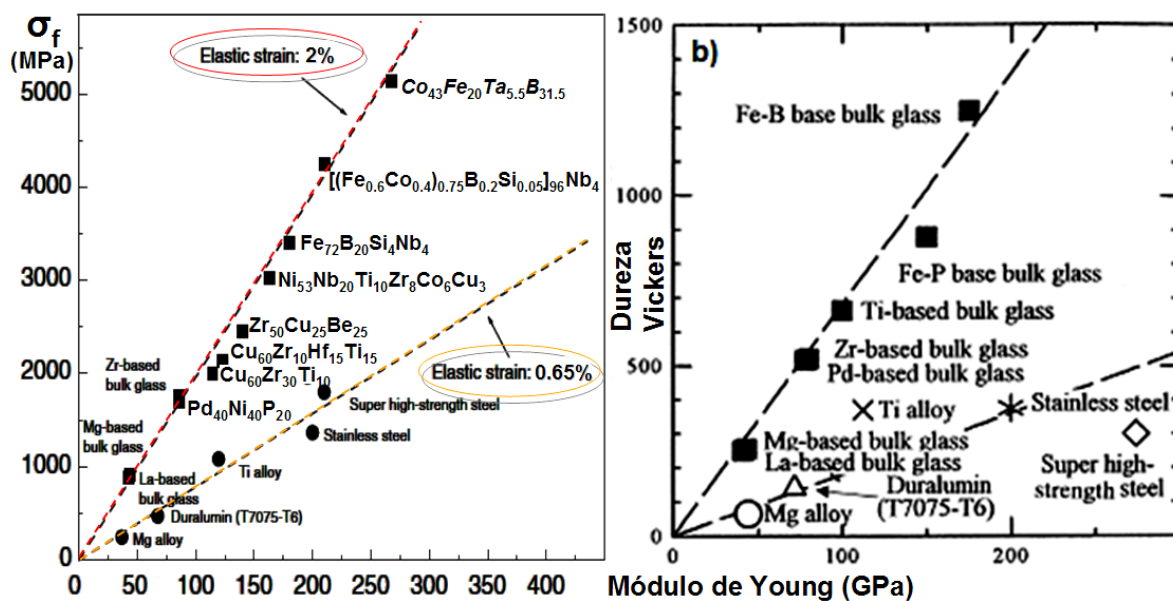


Figura 2.21: Relação entre o módulo de Young (E) e: a) tensão de fratura por compressão (σ_f); b) dureza Vickers (H_v) para ligas amorfas à base de Fe na forma de cilindros fundidos e comparadas aos materiais convencionais [25,27,28].

Observa-se claramente que os materiais convencionais estão a duas ordens de grandeza abaixo dos BMG's, explicitando a importância do desenvolvimento de processos que consigam obter esses materiais em grande volume, pois esses dados referem-se a barras amorfas com diâmetros da ordem de mm. Destacam-se os altos limites de resistência, $\sigma_f = 4250\text{MPa}$ para a $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ e a alta dureza, $H_v \sim 1250\text{Hv}$ para ligas a base de Fe-B.

A Figura 2.22 mostra a relação entre a permeabilidade máxima ($\mu_{\text{máx}}$) e magnetização de saturação (B_s) para ligas vítreas a base de Fe comparados aos materiais convencionais.

Pelas figuras 2.21 e 2.22 vê-se claramente a superioridade dessa classe de materiais frente aos materiais convencionais, tanto em propriedades mecânicas como magnéticas.

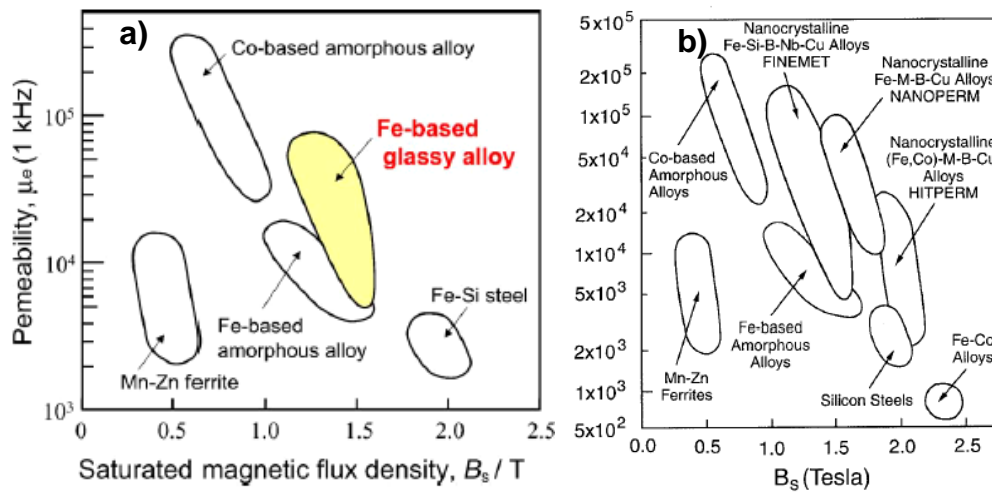


Figura 2.22: a) Relação entre a permeabilidade máxima ($\mu_{\text{máx}}$) e magnetização de saturação (B_s) para ligas a base de Fe [29]; b) Os dados de outras ligas ferromagnéticas moles também são mostrados para comparação [26].

2.4. Conformação por spray de ligas amorfizáveis

A liga $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ foi processada por conformação por spray com duas razões gás metal (RGM): $6,4 \text{ m}^3/\text{Kg}$ e $10,0 \text{ m}^3/\text{Kg}$, e a liga $\text{Al}_{84}\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Co}_4\text{Zr}_1$ foi processada com parâmetros idênticos e RGM de $8,7 \text{ m}^3/\text{Kg}$, sendo utilizado nitrogênio como gás de atomização em todos os experimentos. Os depósitos obtidos pesaram de 2 a 7Kg com 19% a 30% do material inicial sendo convertido em pós durante o processo [8,22]. A figura 2.26 mostra os pós de overspray da liga $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ processada com RGM de $10 \text{ m}^3/\text{Kg}$.

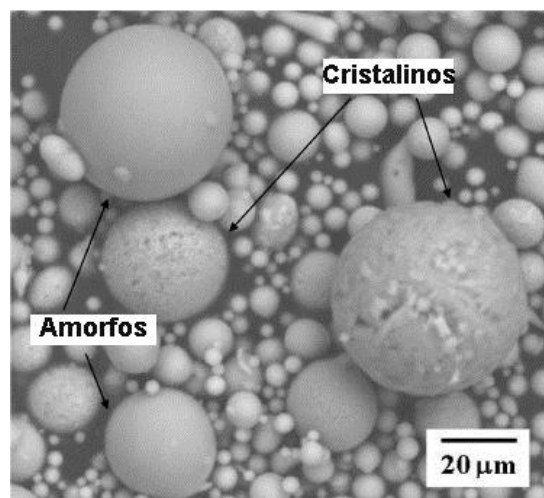


Figura 2.23: Overspray da liga $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ processada com RGM = $10 \text{ m}^3/\text{Kg}$ [8].

Essa imagem mostra uma alta fração de partículas lisas, ou seja, com ausência de microestrutura, indicando uma alta fração de fase amorfa (~84%).

Observa-se a natureza esférica dos pós de overspray da liga $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$. A principal diferença visível entre os pós amorfos e os cristalinos está na superfície de cada um, sendo que os pós que se apresentaram cristalinos possuem a superfície “rugosa”. Os pós da liga $\text{Al}_{84}\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Co}_4\text{Zr}_1$ tem aparência similar.

Para a liga $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, a fração volumétrica de pós amorfos foi de 82% e 41% para RGMs de 10 e 6,4 m^3/Kg respectivamente, e para a liga $\text{Al}_{84}\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{Co}_4\text{Zr}_1$ processada, com RGM de 8,7 m^3/Kg essa fração foi de 40%. Estes resultados estão de acordo com o aumento da taxa de resfriamento em função do aumento da RGM, indicando uma pior capacidade de formação de vidro da liga contendo Zircônio [22]. É importante ressaltar a diferença no comportamento da solidificação das duas partículas maiores mostradas na figura 2.26. Embora sejam aproximadamente do mesmo tamanho (~40 μm) e possuam vários satélites ligados às suas superfícies, uma é solidificada amorfa e outra é cristalina. Parece que estes comportamentos distintos estão intimamente relacionados a dois aspectos importantes da solidificação que envolvem uma competição cinética: prevenção da cristalização em função do arrefecimento do líquido e controle da cristalização com o aquecimento do vidro.

Considerando que as maiores partículas que aparecem na figura 2.23 apresentam satélites que poderiam induzir a nucleação heterogênea, se a solidificação fosse restrita a esses satélites, ambas as partículas seriam cristalinas, o que não é o caso. Isso levou a intuir que o comportamento distinto é associado com os diferentes super resfriamentos das duas partículas, ditados pelas diferentes taxas de resfriamento/aquecimento que elas sofrem. Dessa forma, ambas as partículas solidificaram-se amorfas, com diferentes condições cinéticas: a amorfa pode ter sido aquecida pelo calor latente ou pelo ambiente, mas não atingiu T_g nem T_x , enquanto que a partícula cristalina foi aquecida até acima de T_x .

Este comportamento distinto pode ser observado para diferentes tamanhos de partículas em geral, quando se analisa o pós overspray de ligas vítreas. Além disso, também há muitas partículas que apresentam ambas as estruturas, indicando que a transição não é nítida e ocorre em um intervalo de taxas de resfriamento, refletindo a competição cinética.

É interessante notar que a transição vítrea não é uma transformação de fase no sentido termodinâmico, mas uma manifestação cinética do abrandamento do transporte atômico no líquido enquanto este se resfria. Embora os pós overspray das duas composições apresentem uma grande fração volumétrica de fase amorfa, somente o depósito da liga $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ processado utilizando a mais alta RGM ($10 \text{ m}^3/\text{Kg}$) continha uma fração de aproximadamente 76% de fase amorfa, Figura 2.24 [8], os outros depósitos apresentaram-se totalmente cristalinos.

A presença da fase amorfa apenas neste depósito indica que a deposição com uma alta RGM é necessária para a formação de fase amorfa e, sobretudo, para mantê-la, evitando o aquecimento excessivo e conseqüente cristalização do material durante a formação do depósito.

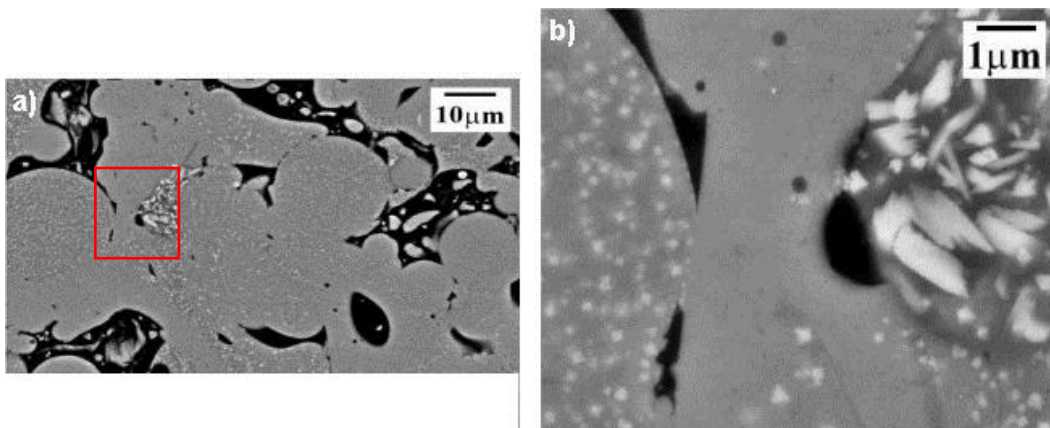


Figura 2.24: a) MEV/BSE da liga $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ depositada com RGM = $10 \text{ m}^3/\text{Kg}$. b) detalhe de a) na região em vermelho. As regiões negras são poros, as regiões “lisas” são amorfas e as regiões cinza/branca são nanocristais de α -Al. As fases claras à direita em b) são intermetálicos [8].

Neste caso, as gotas atomizadas foram submetidas a uma alta taxa de resfriamento e a deposição sobre o substrato ocorreu com grande fração de partículas completamente sólidas, tanto amorfas como cristalinos, gerando uma

condição que permitiu que não ocorresse o reaquecimento do depósito acima de sua temperatura de cristalização.

A morfologia irregular da porosidade neste depósito (cerca de 9%) está de acordo com a alta fração sólida de gotas durante a deposição. No entanto, outras características importantes da formação do depósito devem ser mencionadas, pois não é possível ver as pequenas partículas amorfas que estão presentes nos pós de overspray. Em vez disso, observa-se regiões amorfas e outras apresentando partículas esféricas nas quais se cristalizaram nanocristais de α -Al. A partir desta observação e da característica geral da microestrutura ilustrada na Figura 2.24 a) aparentando um material viscoso solidificado, é seguro afirmar que as regiões amorfas do depósito foram formadas com a participação de numerosas partículas amorfas formadas na região de super resfriamento do líquido por um tempo suficientemente longo para permitir a coesão das mesmas, gerando um fluxo viscoso sob a influência da pressão do gás e do impacto das gotas subseqüentes.

Por outro lado, podemos supor que as partículas que mantiveram sua geometria e contendo nanocristais da fase primária Al incorporados a matriz amorfa, atingiram uma temperatura superior a T_x , promovendo a cristalização parcial do material. As regiões que apresentam grandes intermetálicos foram formadas provavelmente pelo impacto de partículas já cristalinas no depósito, que tiveram tempo suficiente para que os intermetálicos crescessem.

Mais recentemente, Srivastava et al. [30] apresentaram resultados semelhantes para uma liga $Al_{83}La_5Y_5Ni_5Co_2$ com uma grande fração volumétrica de fase amorfa no depósito. Os autores atomizaram as ligas $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ (depósito 1) e $Al_{83}Y_5La_5Ni_5Co_2$ (depósito 2) sobre placas de cobre com 600 mm x 250 mm e espessura de 30 mm pré-aquecidas a 110°C e 160°C respectivamente. A variação da temperatura, tanto dos depósitos, como dos substratos são mostrados na Figura 2.25 [30].

Com o uso de um substrato pré-aquecido e com grande espessura (30 mm de cobre), uma grande quantidade de calor foi rapidamente extraída do depósito para o substrato por condução devido a um estreito contato entre eles,

sendo possível, portanto, evitar o acúmulo de calor no depósito com o aumento da sua espessura durante o processo [30].

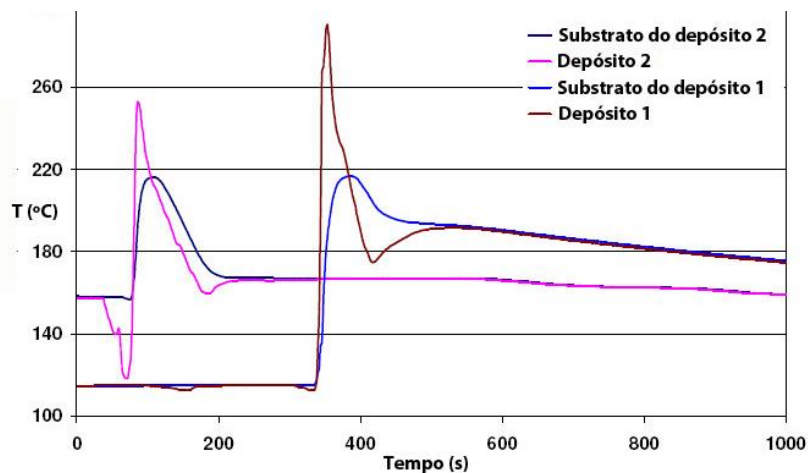


Figura 2.25: Variação da temperatura no depósito e substrato para as ligas $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ e $\text{Al}_{83}\text{Y}_5\text{La}_5\text{Ni}_5\text{Co}_2$ antes, durante e após o processo [30].

Pela Figura 2.25 ainda é possível observar que eles conseguiram manter a temperatura da placa abaixo 290°C durante a deposição pelo uso de substratos com temperatura controlada. Ainda, é possível estimar que esta temperatura máxima encontra-se na faixa de temperatura onde o líquido apresenta-se super resfriado para este tipo de liga.

O depósito apresentou tanto alguns braços dendríticos pré-solidificados, como anéis de partículas heterogeneamente distribuídos e embebidos em uma grande fração de fase amorfa em camadas. Embora esta liga apresente T_g e possa ser considerada um BMG, ela tem uma capacidade marginal de formação de fase vítrea e a espessura máxima da fase amorfa a ser obtida é de aproximadamente 1 mm. Considerando-se que uma matriz amorfa foi obtida em todo o depósito, podemos supor que ela foi produzida camada por camada, com a camada quente, formada logo acima da anterior pressionando-a, permitindo que ocorresse o amolecimento do material atingindo uma temperatura dentro da região de super-resfriamento do líquido, o que causou a ligação das partículas amorfas e resultou em uma matriz lamelar devido ao fluxo viscoso do material. Além disso, a microestrutura apresentou nanopartículas resultantes da cristalização parcial da matriz, uma indicação de que

a temperatura atingida no depósito também chegou a valores ligeiramente superiores a T_x , como ilustrado na Figura 2.25.

Para sistemas de ligas a base de ferro, muitas ligas tem sido estudadas e algumas delas foram processadas por conformação por spray com o objetivo comum às ligas de alumínio: a produção em larga escala de ligas amorfas e/ou vítreas. O processo de cristalização, no qual nanocristais estão dispersos em uma matriz amorfa, é a base das rotas de processamento utilizadas atualmente para a produção de ligas como FINEMET™, NANOPERM™ e HITPERM™, cujas composições típicas são $Fe_{77.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$, $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$ e $Fe_{44}Co_{44}Zr_7B_4Cu_1$, respectivamente [31, 32, 33].

A diferença básica entre essas ligas está nas fases nanocristalinas que são formadas, e na quantidade relativa de adição não-magnética para a fase amorfa original [26,34]. A liga $Fe_{83}Zr_{3.5}Nb_{3.5}B_9Cu_1$ é uma derivação da liga NANOPERM™, com modificação na composição química pela substituição de parte do Zircônio por Nióbio e com a adição de maior quantidade de Boro. A liga amorfa de base Fe-M(Zr,Nb)B apresenta cristalitos da ordem de 100nm embebidos em matriz amorfa, tendo despertado grande interesse devido as suas excelentes propriedades magnéticas que tornam essas ligas adequadas para aplicações em diversos tipos de componentes magnéticos e dispositivos, tais como transformadores, componentes de interface para transmissão de dados, cabeçotes magnéticos, sensores, blindagem magnética e reatores [34, 35]. A liga $Fe_{83}Zr_{3.5}Nb_{3.5}B_9Cu_1$ foi processada através da conformação por spray com baixa RGM (0,23 m³/Kg), produzindo um depósito de aproximadamente 1Kg com rendimento de 80% [4]. A figura 2.26 item a) mostra o aspecto geral dos pós de overspray na faixa granulométrica de 5-20 μm , com taxa de resfriamento de $\sim 10^5$ K/s (de acordo com a figura 2.17).

. Esses resultados confirmam a baixa GFA da liga, que necessita de pelo menos 10^6 K/s para que ocorra a amorfização completa, isto é, necessita de taxas de extração de calor comparáveis a do melt spinning. As figuras 2.26 itens b) até d) mostram o aspecto das fases cristalinas presentes nas partículas mais grosseiras. Outro aspecto importante que deve ser salientado é que as

curvas de DSC não apresentaram T_g , indicando que a liga é um metal amorfo, não se comportando como um BMG.

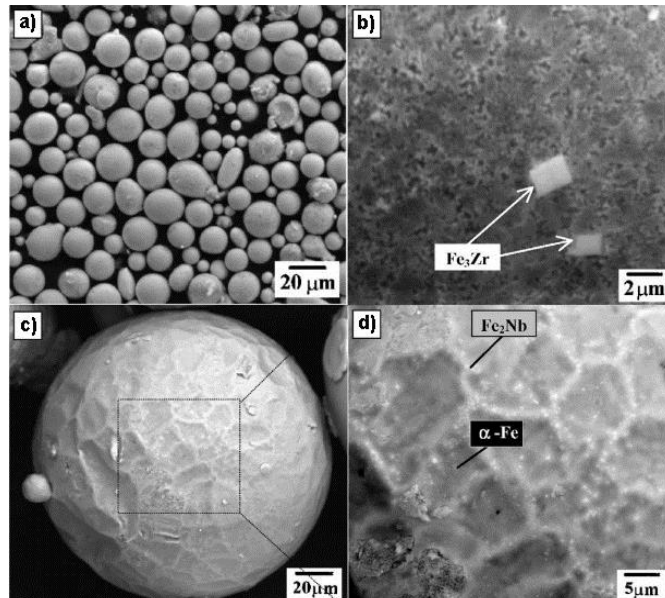


Figura 2.26: Análise superficial dos pós da liga $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$ de 5–20 μm por MEV, apresentando os seguintes aspectos: a) a maioria dos pós apresentam-se esféricos e com superfície lisa (amorfo) sendo poucos com superfície rugosa (cristalina); b) partícula na faixa de 53–75 μm na qual está presente a fase Fe_3Zr ; c) partícula cristalina na faixa de 180–250 μm ; e d) intermetálicos Fe_2Nb precipitados nos contornos de grão da fase $\alpha\text{-Fe}$ [4].

A Figura 2.27 mostra curvas comparativas de DSC da fita, dos pós amorfos de overspray, e do depósito da liga $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$.

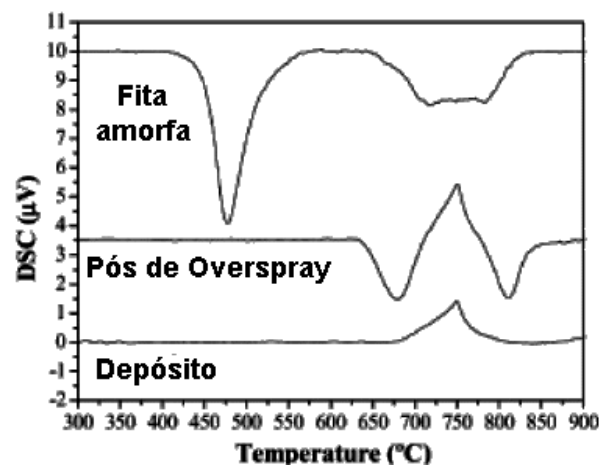


Figura 2.27: Curvas de DSC da fita amorfa, dos pós de overspray e do depósito da liga $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$ [4].

Fitas amorfas foram usadas como amostras de referência para um material totalmente amorfo. A ausência de fase amorfa no depósito sinaliza o aquecimento do depósito devido ao calor liberado pela solidificação das gotas líquidas e semi-sólidas, que fornecem temperatura e tempo suficientes para causar cristalização da fase amorfa formada. Considerando a baixa GFA desta liga e seu comportamento de metal amorfo, que exige uma taxa de resfriamento de pelo menos 10^5 K/s para permitir um máximo de 1 mm de espessura amorfa (Fig. 2.17), um aumento na RGM ou na distância entre o substrato e o bocal atomizador, ou ainda uma diminuição da temperatura de atomização, isto é, tomar todas as medidas possíveis para aumentar as taxas de resfriamento, podem ainda não bastar para evitar a cristalização e, portanto, um depósito contendo fase amorfa.

A liga $Fe_{63}Nb_{10}Al_4Si_3B_{20}$ foi processada através da conformação por spray com RGM de $0,25 \text{ m}^3/\text{Kg}$ [36]. O depósito obtido pesou aproximadamente 1,2Kg e os pós de overspray 1Kg, apresentando diâmetros entre 5-180 μm e diâmetro médio de 120 μm . Análises através de Raios-X para pós de diferentes faixas granulométricas apresentaram as seguintes fases: a) 5-20 μm : Fase primária $\alpha\text{-Fe}$ e um halo amorfo; b) 45-75 μm : picos característicos do Ferro, um amplo halo amorfo e picos correspondentes às fases intermetálicas $Fe_{23}B_6$ e $FeNbB$; c) na maior faixa (150-180 μm): Fase primária $\alpha\text{-Fe}$, FeB e $FeNbB$. As curvas de DSC não apresentaram T_g antes do início da cristalização, indicando que a liga atual se comporta como um metal amorfo. No entanto, as curvas de DSC para as diferentes faixas granulométricas mostraram grande capacidade de formação de vidro para a liga, indicando mais de 80% de fase amorfa presente em pós com diâmetro inferior a 75 μm . Mesmo a faixa mais grosseira, 150-180 μm , continha mais de 50% de fase amorfa [36]. A Figura 2.28 itens a) e b) mostram as microestruturas do depósito na região periférica. A Figura 2.28 a) representa uma alta fração volumétrica de poros irregulares ($P\% = 10\%$) nessa região, indicando que o processo de deposição ocorreu com alta fração de gotas sólidas. A Figura 2.28 b) mostra detalhes da borda do depósito, apresentando microestrutura composta de intermetálicos $Fe_{23}B_6$ incorporados a uma matriz homogênea com inexpressiva fração de fase

amorfa. A Figura 2.28 c) mostra o corte transversal da região central do depósito, apresentando microestrutura mais refinada na parte inferior, com uma camada em torno de 500 μm formada em contato com o substrato.

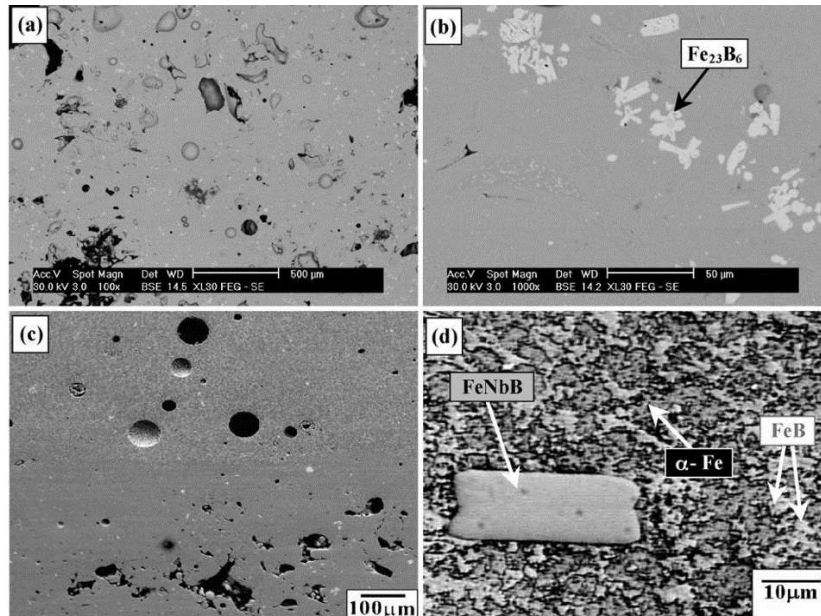


Figura 2.28: Microestruturas de diferentes regiões do depósito: a) borda: (1 mm espessura) parcialmente amorfa (~75% do volume) e elevada porosidade (%P = 10%); b) detalhe, mostrando a fase primária $\alpha\text{-Fe}$ e intermetálicos Fe_{23}B_6 ; c) Região central do depósito com estrutura totalmente cristalina apresentando porosidades esféricas e irregulares (%P = 10%), e d) detalhe das fases em equilíbrio: grãos de $\alpha\text{-Fe}$ e intermetálicos FeB e FeNbB [36].

Na Figura 2.28 d) observa-se os detalhes da microestrutura e das fases cristalinas identificadas como grãos de Ferro primário (18 μm), FeB e FeNbB . Como já foi observado para as ligas do sistema AlYNiCo [8], não é possível identificar individualmente as pequenas partículas amorfas nos pós de overspray, que neste caso, as partículas amorfas uniram-se, constituindo no depósito uma matriz contínua e amorfa no final do processo com cerca um milímetro de espessura. No entanto, neste caso, a estrutura em camadas não é visível devido à ausência de T_g e da região onde o líquido apresenta-se super resfriado. Considerando o percentual de fase amorfa formada no pó overspray e na parte mais fina do depósito (1 mm), e com base nos resultados apresentados na Fig. 2.17, pode-se estimar uma taxa crítica de resfriamento de 10^3 a 10^4 K/s com uma espessura amorfa máxima de um milímetro para esta

liga, que é, no que diz respeito à capacidade de formação de fase vítrea, muito semelhante ao das ligas AlYNiCo. No entanto, não foi possível manter um percentual de fase amorfa em todo o depósito tão elevada quanto a obtida com a liga de alumínio. Parece que não foi possível extrair o calor da liga à base de ferro tão rápido quanto para a liga de alumínio, de modo que a estrutura amorfa da camada anterior (já depositada) foi cristalizada sob o efeito do calor advindo das camadas subjacentes durante o processo, o que pode ser atribuído à menor condutividade térmica das ligas à base de ferro. Assim, a obtenção ou não de uma quantidade de estrutura amorfa ao longo de um depósito à base de ferro semelhante a um depósito de alumínio, dependerá também de uma maior GFA para as ligas à base de ferro, devido a baixa condutividade térmica dessas ligas em comparação com as de alumínio.

A liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ foi proposta em 2004 por Inoue et al. [28] e os autores relataram que essas ligas apresentam uma ultra-alta resistência a tração, acima de 4000MPa. Cilindros completamente vítreos dessa liga foram produzidos com 5 mm de diâmetro através da injeção do metal fundido em moldes de cobre. A liga apresentou $T_g = 552^\circ C$ e $T_x = 602^\circ C$ ($\Delta T_x = 50^\circ C$), denotando uma capacidade muito alta de formação de estrutura vítrea, com uma taxa de resfriamento crítica na faixa de 10^1 a 10^2 K/s, apresentando o comportamento dos BMG.

Essa liga também foi processada por conformação por spray para produção de um depósito com formato gaussiano por Triveño Rios [37]. A figura 2.29 apresenta a microestrutura encontrada em diversas regiões do material depositado, mostrando regiões completamente amorfas e outras com presença de fases cristalinas em maior ou menor número, conforme a espessura analisada.

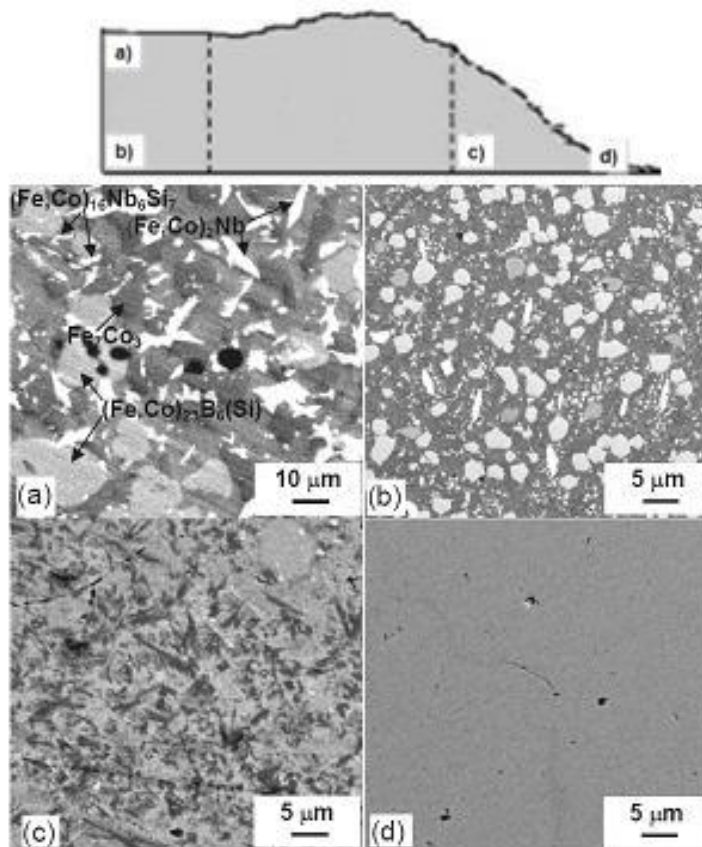


Figura 2.29: Microestruturas da liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ em diferentes posições do substrato: a) 16 mm; b) 6 mm; c) 3 mm, e d) 2,5 mm de espessura [37].

O material foi processado utilizando argônio como gás de atomização, RGM de $0,94 \text{ m}^3/\text{Kg}$ e distância de vôo de 390 mm, resultando em um depósito de aproximadamente 1,3kg e 0,3kg de overspray [37]. Esse comportamento está diretamente relacionado à taxa de resfriamento imposta ao material, sendo maior na periferia do depósito (região d)) que na sua região central (regiões a) e b)) na figura 2.29), onde não foi possível manter a estrutura amorfa devido ao processo de reaquecimento promovido pela deposição das camadas subseqüentes, que transferem calor para o material já solidificado. No entanto, dada a alta GFA da liga, foi possível a formação de fase amorfa com até 2,5 mm de espessura na região periférica do depósito, um valor semelhante ao obtido para esta liga na fundição de barras cilíndricas com molde de cobre [37].

A figura 2.30 mostra as micrografias das superfícies dos pós, juntamente com as respectivas análises por DSC e difratogramas de raios-X.

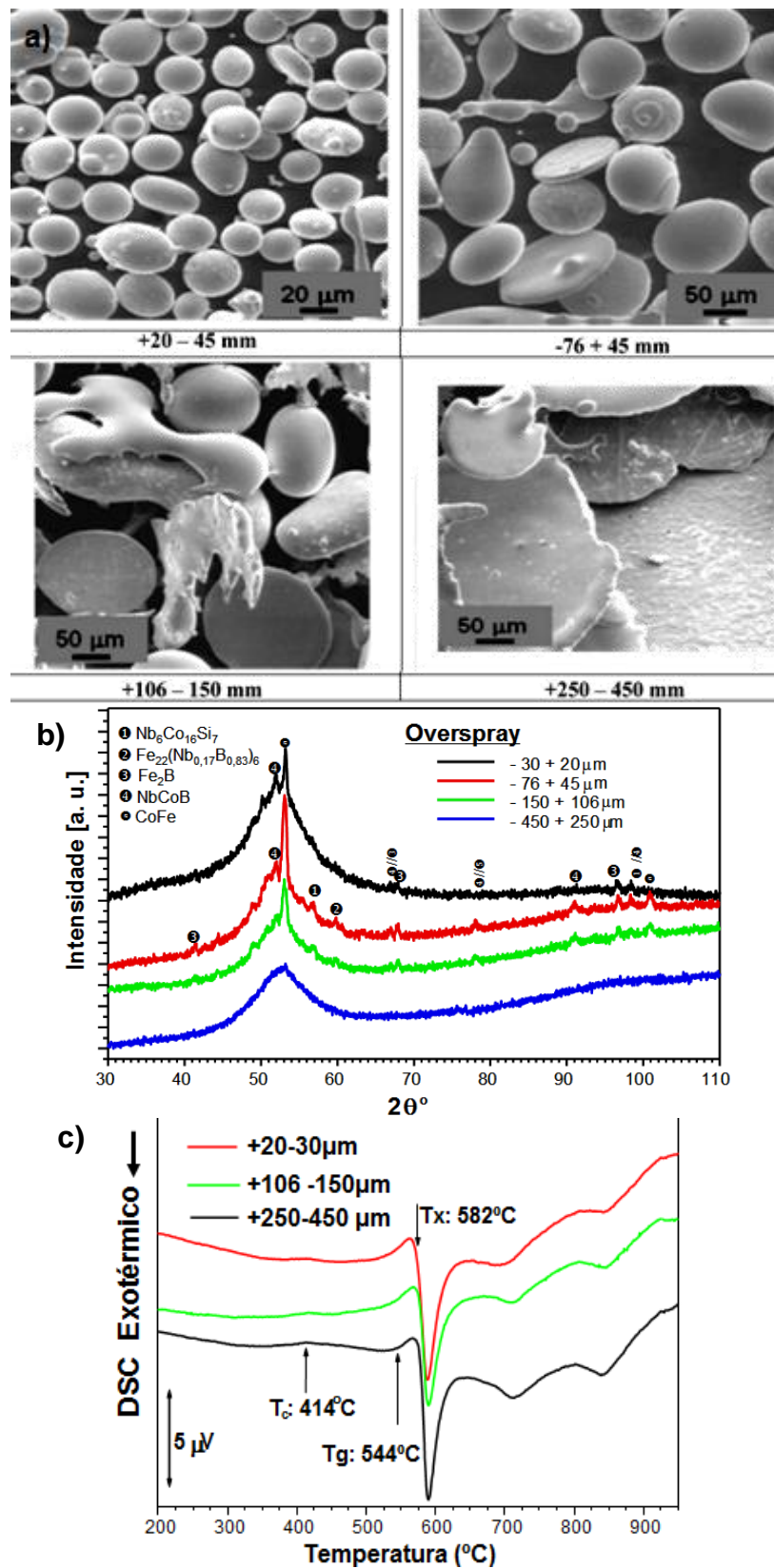


Figura 2.30: a) Partículas de overspray com superfície lisa, indicando amorfização para todas as faixas granulométricas analisadas, confirmando a alta GFA dessa composição; b) difratogramas de Raios-X e curvas de DSC para as faixas indicadas [37].

As análises por difração de raios-X mostram uma banda amorfa para todas as faixas de tamanho de partículas com presença de picos discretos de fases cristalinas, indicadas na figura 2.30. Porém, as Curvas de DSC indicam a formação de fase amorfa em todas as faixas de tamanho de partículas, conseqüência da grande gama de super resfriamento do líquido dessa liga, aliada a fatores cinéticos, como a barreira energética para início da cristalização, ou energia de cristalização. Essa energia foi medida por Stoica et al. [38] utilizando o método de Kissinger [39] em seu trabalho sobre a estabilidade térmica de uma liga de composição muito próxima ($[(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$), encontrando o valor é de 556kJ/mol.

Ainda, claramente se observa que as partículas grosseiras foram deformadas, ao contrário da forma arredondada que normalmente ocorre com o overspray. É razoável supor que essas partículas atingiram a parede da câmara de atomização numa temperatura em que o líquido encontrava-se super resfriado, levando a deformação das partículas pelo impacto e a nucleação de fases cristalinas na superfície dos mesmos, como detectado por raios-X, não influenciando seu interior, que permaneceu amorfo, como confirmado pelas curvas de DSC [37].

3. Objetivo

O presente projeto teve por objetivo estudar a viabilidade da utilização do processo de conformação por spray na obtenção de depósitos amorfos de grande volume da liga amorfizável $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$, procurando vencer uma grande barreira para a ampliação do processamento desses materiais em dimensões superiores às normalmente obtidas pelos processos clássicos de solidificação rápida, como fitas e peças de dimensões micro ou milimétricas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Elaboração das ligas $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ e A380.

Dada a necessidade de cargas da ordem de quilogramas para a realização dos experimentos de conformação por spray, a liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ foi elaborada para em duas diferentes condições dado que seu processamento foi realizado em dois equipamentos distintos de conformação por spray: o primeiro, em escala experimental, presente no Laboratório de Fundição do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, e o segundo, em escala industrial, presente no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade de Bremen na Alemanha.

Para o primeiro caso, dada a inexistência de uma câmara a vácuo com possibilidade de utilização de atmosfera inerte, os elementos foram primeiramente fundidos convencionalmente em forno à vácuo com atmosfera protetora de argônio presente no laboratório de fundição do departamento de engenharia de materiais da UFSCar obtendo-se dois tarugos de 5 kg da liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$. Para isso, os elementos Ferro, Cobalto, Silício e Boro de alta pureza (99,8%) e a pré-liga $\text{Fe}70\%\text{Nb}$ (em peso) foram colocados no interior do forno de indução e a câmara foi fechada seguindo-se de sua evacuação e seguinte preenchimento da mesma com argônio a uma pressão constante de 0,1MPa. Os materiais foram aquecidos até 1300°C sendo mantidos nessa temperatura por 10 minutos para homogeneização, seguindo-

se de vazamento em coquilha de ferro fundido revestido com tinta refratária de zirconita, obtendo-se dois lingotes de ~5 quilos.

Na segunda condição de elaboração da liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$, os elementos foram fundidos diretamente no forno de indução à vácuo do equipamento em escala industrial, seguindo-se de vazamento do metal para o tundish seguindo-se da atomização. Para isso, os elementos Ferro (99,6%), Cobalto (99,96), Silício (98,8%), Nióbio (99,88%) e a pré-liga Fe20%B (em peso), foram adicionados ao forno de indução e a câmara foi fechada. Em seguida a câmara foi evacuada, criando-se vácuo, seguindo de seu preenchimento com argônio até atingir uma pressão constante de 0,1MPa. O nível de oxigênio na câmara foi medido e ficou abaixo de 0.01%. Após a fusão dos elementos, o material foi mantido a uma temperatura de 1300°C por 10 minutos para homogeneização, seguindo de seu vazamento para o interior de um *tundish* de Al_2O_3 pré-aquecido a 1300°C e subsequente atomização do material.

Para a liga de alumínio A380, processada por spray apenas no equipamento em escala experimental, 5 kg da liga foram retirados de um lingote de pureza comercial presente no laboratório de fundição e fundidos diretamente no forno de indução do equipamento de conformação por spray sob fluxo de argônio passante seguindo de seu vazamento para o interior de um *tundish* de Al_2O_3 pré-aquecido a 750 °C e subsequente atomização. A temperatura de vazamento da liga foi de 680°C.

A Tabela 4.1 apresenta a composição nominal em peso da liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$, e a figura 4.1 apresenta os materiais utilizados para sua elaboração.

Tabela 4.1: Composição nominal em peso da $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$.

Fe	50,0
Co	35,2
B	4,3
Si	2,8
Nb	7,7

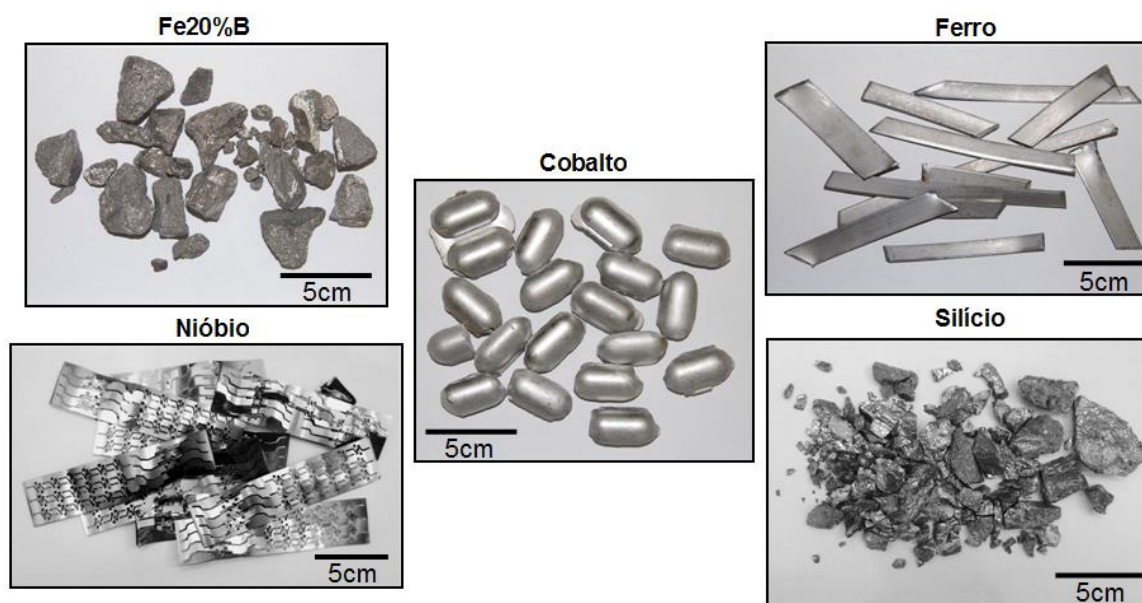


Figura 4.1: Material utilizado na obtenção da liga $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$.

A tabela 4.2 apresenta a composição química de todos os materiais apresentados na figura 4.1.

Tabela 4.2: Composição química de todos os materiais utilizados na obtenção da liga.

Material	Elementos de impurezas									
	Nb	C	Mn	Cr	Mo	Ni	O	S	Outros	Total
Nióbio	99,88	0,037	0,010	0,010	0,010	0,010	0,030	0,002	0,012	100
	Fe	B	Si	C	Al	S	P			
Fe-20B	80,51	18,26	0,78	0,3	0,11	0,007	0,036			100
Silício	Si	Fe	Al	Ca	Outros					
	98,80	0,42	0,36	0,31	0,11					100
Ferro	Fe	C	Al	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Outros	
	99,63	0,0045	0,04	0,014	0,205	0,029	0,027	0,018	0,0291	100
Cobalto	Co	Outros								
	99,96	0,04								100

4.2. Conformação por spray

Os experimentos de conformação por spray foram realizados em dois equipamentos distintos e com diferentes objetivos. Inicialmente um equipamento em escala experimental foi utilizado para determinação da taxa de resfriamento necessária à obtenção de estrutura amorfa no material em estudo, além de outros parâmetros, como distância de vôo, pressão de

atomização e a influência do substrato na microestrutura do material. Em um segundo momento, foram realizados experimentos em escala industrial com base nos resultados obtidos em escala experimental, adotando ainda outros parâmetros de processo e substratos com o intuito de aumentar a taxa de extração de calor dos depósitos.

Os experimentos em escala em escala experimental foram realizados no equipamento presente no laboratório de fundição do departamento de engenharia de materiais da UFSCar. A figura 4.2 apresenta o equipamento e seus detalhes.

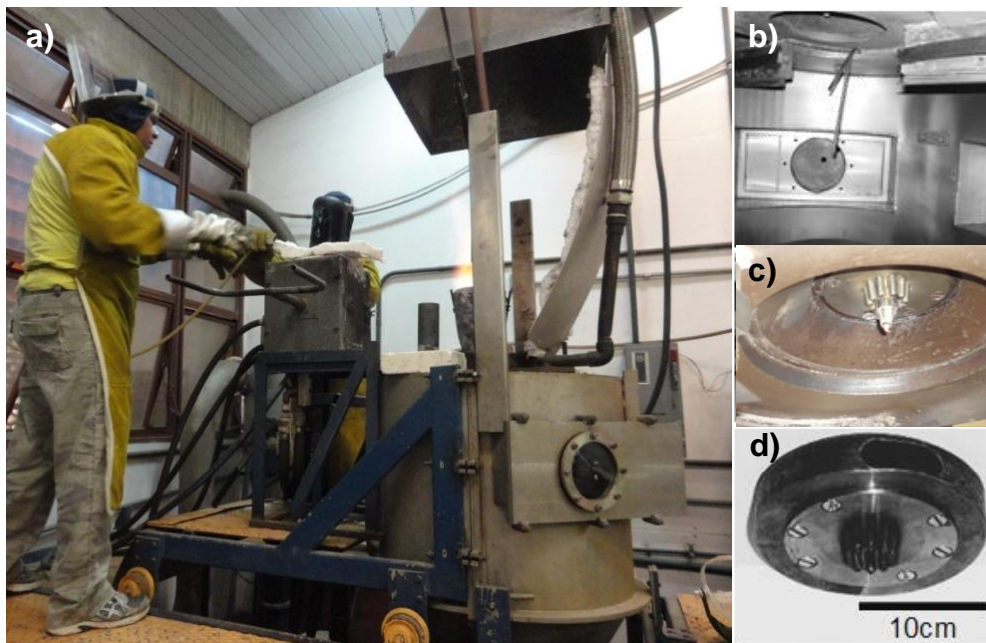


Figura 4.2: a) Equipamento de conformação por spray presente no laboratório de fundição do DEMa/UFSCar; b) interior da câmara de atomização c) e d) detalhes do bocal atomizador.

A câmara de atomização apresentada na figura 4.2 é bipartida verticalmente, sendo uma metade fixa na estrutura e outra móvel, possibilitando sua abertura para colocação e retirada do substrato e do depósito obtido pelo processo. A parte inferior da câmara possui uma tubulação para saída do gás e dos pós de overspray que os conduz para um ciclone que retém o particulado. O material é fundido em forno de indução disposto externamente à câmara e vertido em um *tundish* que permite a passagem do metal líquido para o interior através de um tubo de quartzo para ser atomizado.

O atomizador do equipamento, apresentado na figura 4.2 possui 10 furos de 2 mm de diâmetro dispostos em um círculo de 40 mm de diâmetro, formando um ângulo de 20° com o fluxo de metal líquido, sendo do tipo convergente-divergente capaz de gerar gotas que são impelidas com velocidades de até 150m/s [13].

Os experimentos nesse equipamento foram realizados para processamento de lingotes de 5 kg das ligas $Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$ e A380, utilizando-se como substrato dois rolos de cobre rotativos (14,2 30Hz) com diâmetros de 100 mm e comprimento de 300 mm à temperatura ambiente posicionados paralelamente entre si, de forma a promover a união e deformação das gotas de metal do spray de forma a gerar uma fita com espessura da ordem de milímetros.

Com base nos resultados obtidos nos experimentos em escala experimental, depósitos da liga estudada foram produzidos em escala industrial utilizando o equipamento de conformação por spray presente no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Bremen – Alemanha, apresentado na figura 4.3. O equipamento é composto por uma câmara de fusão a vácuo com capacidade para até 20 litros de metal. O atomizador do equipamento é do tipo “free-fall” acoplado a um sistema que possibilita a movimentação do cone de spray na direção horizontal, escaneando a superfície do depósito com ângulos da ordem de 4°-5° e frequências de até 20Hz, como indicado pelas setas brancas na figura 4.3 item i). Dois tipos de substratos foram utilizados nesses experimentos:

1) tubos de cobre com 100 mm de diâmetro, 20 mm de espessura de parede e 770 mm de comprimento;

2) placas de cobre e alumínio com 250 mm de largura, sendo a primeira com espessura de 27 mm e 600 mm de comprimento e a segunda, de alumínio, com 25 mm de espessura e 400 mm de comprimento, totalizando um substrato plano com 1 m de comprimento e 250 mm de largura com espessura e materiais variáveis.

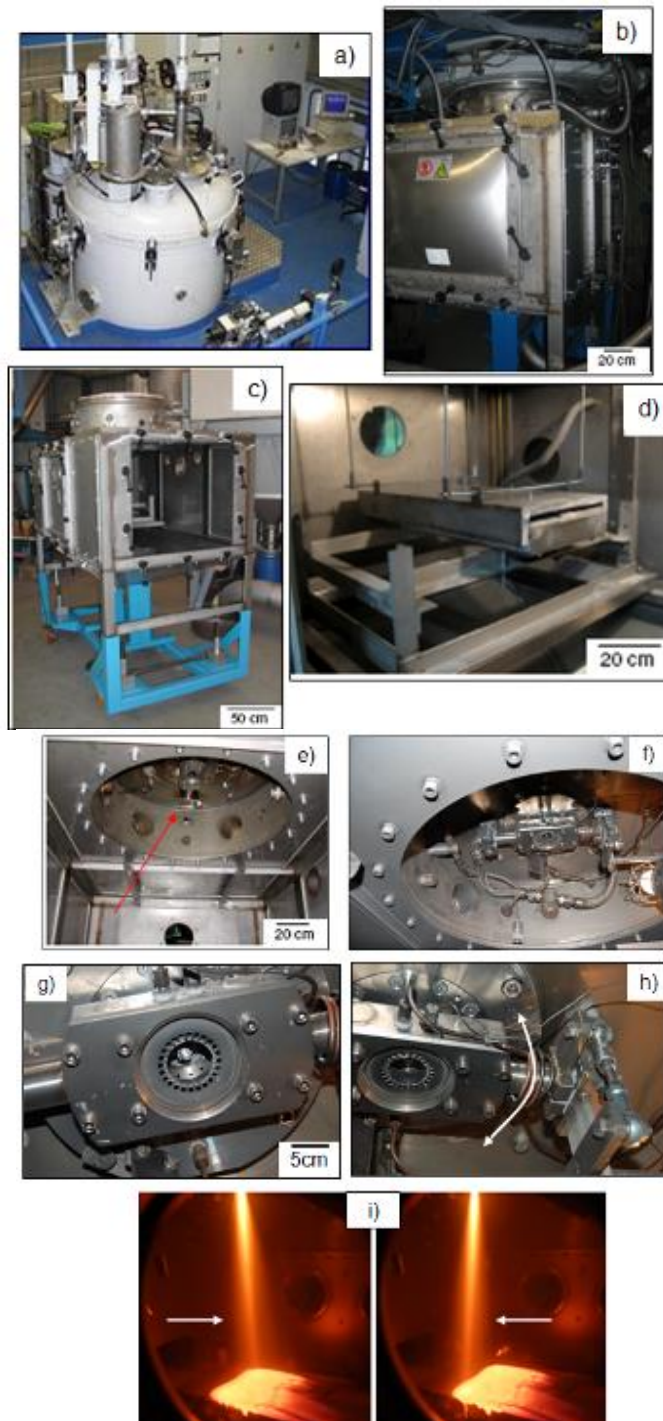


Figura 4.3: Equipamento industrial de conformação por spray: a) câmara de fusão a vácuo; b) e c) vista externa da câmara de atomização; d) vista interna da câmara de atomização; e) a h) detalhes do atomizador do equipamento; i) fotografias de dois momentos do processo de deposição evidenciando o movimento do spray (escaneamento) durante o processo.

Ambos os substratos moviam-se na direção horizontal em relação ao cone de spray com velocidade variável, levando a diferentes taxas de

deposição do material e conseqüentemente a obtenção de depósitos com espessuras variáveis. Ainda, para o caso do substrato na forma cilíndrica, há o movimento de rotação sobre seu próprio eixo, de forma a distribuir o material sobre toda a superfície do substrato.

Para todos os experimentos realizados em escala industrial, foi utilizado um sistema de aquecimento indutivo sobre os substratos de forma a aquecê-los a temperaturas previamente definidas: 500°C para o primeiro experimento e 250°C para os outros dois, com o intuito de aumentar a extração de calor do depósito através da aderência do material depositado ao substrato.

É importante salientar que durante esses experimentos, a velocidade axial do substrato (ou movimento na direção horizontal frente ao cone de spray) variou, possibilitando a obtenção de depósitos com espessuras diferentes: quanto menor a velocidade axial do substrato, maior a espessura do depósito. Essa variação na espessura teve por objetivo avaliar a capacidade do processo de obtenção de espessuras cada vez maiores de estrutura amorfa e, ao mesmo tempo, determinar qual a máxima espessura que pode ser obtida com os parâmetros utilizados. As diferentes velocidades e respectivas espessuras de depósitos obtidas nos dois primeiros experimentos estão indicadas na tabela 4.3 como V1, V2, V3 e E1, E2, E3, respectivamente.

No caso do terceiro experimento, optou-se por realizar uma deposição com a máxima taxa de extração de calor possível para o equipamento. Para isso, a velocidade axial do substrato em relação ao cone de spray foi aumentada para ~48 mm/s, máxima oferecida pelo equipamento e bem maior que as faixas de velocidades utilizadas nos experimentos anteriores. Além disso, optou-se por variar a posição axial do substrato de forma a fazê-lo atravessar a região central do cone de spray várias vezes, de forma a depositar o material camada a camada. Ainda, a deposição foi dividida em duas etapas: na primeira, há deposição de apenas duas camadas, onde substrato percorre toda sua extensão frente ao cone de spray (770 m), depositando uma fina camada de material e retornando em seguida ao seu ponto inicial depositando, assim, uma segunda camada. Na segunda etapa, o substrato/depósito percorreu apenas metade de sua extensão (385 mm) sob o cone de spray,

permitindo a deposição de múltiplas camadas (aproximadamente dez) nessa parcela do depósito. A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros de processo para todos os experimentos em escala industrial.

Tabela 4.3: Parâmetros de processamento para os experimentos em escala industrial.

Parâmetros	Unidade	1º Exp.	2º Exp.	3º Exp.
Massa de material processada	kg	22,7	23,6	20
Temperatura Liquidus	°C	1100	1100	1100
Superaquecimento	°C	200	200	150
Temperatura de vazamento	°C	1300+/- 5	1300 +/- 5	1250 +/- 5
Diâmetro de saída de metal	mm	4,0	4,5	4,0
Distância de vôo	mm	398	560	398
Temperatura inicial do substrato	°C	500	250	250
Tempo total de deposição	s	160	145	142
Gás de atomização	—	N ₂	N ₂	N ₂
Pressão de atomização	bar	4,02	5,00	4,03
Taxa de deposição do metal	kg/h	510,75	585,93	529,41
Vazão do gás de atomização	kg/h	992,0	1190,0	992,0
Razão gás metal (RGM)	—	1,94	2,03	1,96
Frequência de escaneamento	Hz	15,2	15,2	15,2
Ângulo de escaneamento	°	+/-4	+/-4	+/-4
Velocidade axial do substrato*	mm/s	V1= 10; V2= 5; V3=3.	V1= 26; V2= 13; V3= 9.	47,9 +/- 1,5
Espessura do material depositado	mm	E1= 5; E2= 10; E3=15.	E1= 5; E2= 10; E3=15.	E _{Min.} =3; E _{Máx.} =25.
Posições axiais dos termopares	mm	T1= 170; T2= 370; T3= 570.	T1= 300; T2= 500	T1= 170; T2= 370; T3= 570.
Geometria do substrato	—	Tubo	Placa	Tubo
Rotação do substrato	Hz (m/s)	2,46 (0,773)	—	2,46 (0,773)
Peso do depósito	kg	17,3		15,6
Peso do substrato	kg	27,7		27,7
Comprimento do substrato	mm	600	600	600
Largura do substrato	mm	—	250	—
Espessura da parede		20	—	20
Espessura do substrato	mm	—	27	—

* Diferentes velocidades foram utilizadas para gerar diferentes espessuras de depósito.

Para os experimentos em escala industrial, as medidas de temperatura do substrato foram realizadas através de termopares tipo K posicionados 1 mm abaixo da superfície dos substratos cilíndricos e na metade da espessura (13,5 mm) do substrato em forma de placa. O posicionamento dos termopares na direção horizontal em cada um dos substratos também é descrito na tabela 4.3, indicados por T1, T2 e T3.

Para os experimentos realizados no equipamento experimental, os parâmetros utilizados foram: espaçamento e rotação dos rolos de 1,5 mm e 25Hz respectivamente, distância de vôo de 400 mm e pressão de atomização de 10bar, máxima suportada pelo equipamento.

4.3. Refusão da liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$

Antes do processamento da liga amorfizável $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ por conformação por spray, uma parcela do lingote desse material obtido por fusão convencional à vácuo deveria ser processado por melt-spinning para obtenção de fitas, com o objetivo de obter dados térmicos e microestruturais desse material quando solidificado rapidamente. No entanto, dada a típica segregação central existente em lingotes obtidos por fundição convencional em coquilha, uma amostra com 10 mm de espessura foi retirada de cada lingote na sua seção transversal envolvendo todo seu diâmetro através de corte eletroerosivo, e refundidas à vácuo por centrifugação para promover a homogeneização do material, de forma a permitir seu posterior processamento por melt-spinning para obtenção de fitas. O equipamento utilizado foi o Titancast 700-VAC Linn High Therm GmbH presente no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. O equipamento tem sistema de vácuo mecânico e turbo-molecular, aquecimento indutivo e sistema de rotação do conjunto molde/cadinho com velocidade de até 400m/s. A figura 4.4 apresenta o equipamento e seus detalhes. Para obtenção do material homogêneo, a amostra retirada do tarugo e colocada no interior do cadinho e a câmara foi fechada. A câmara foi evacuada e em seguida preenchida com argônio. O material foi então aquecido até 1300°C e mantido nessa temperatura por dez minutos seguindo-se do seu vazamento para um molde de aço SAE1020

revestido com tinta refratária de zirconita através efeito da aceleração centrípeta gerada pela rotação do conjunto molde/cadinho.

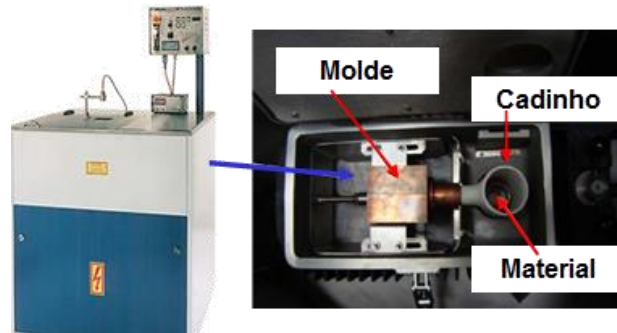


Figura 4.4: Equipamento de fusão por centrifugação mostrando o material no interior do cadinho e o molde que será preenchido com o material.

4.4. Produção de fitas solidificadas rapidamente.

A técnica de “melt-spinning” foi utilizada para a preparação de fitas para avaliar a capacidade da liga de formação de estrutura completamente amorfa. O equipamento utilizado foi fabricado pela Johanna-Otto GmbH da Alemanha e encontra-se disponível no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa/UFSCar (figura 4.5). O equipamento tem sistema de vácuo mecânico e turbo-molecular, aquecimento indutivo, rotação da roda de cobre de até 1500rpm e controle de temperatura do metal fundido por pirometria ótica.

Uma amostra da liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ obtida por refusão por centrifugação foi rapidamente fundida por indução em cadinho de quartzo e ejetada sobre a roda de cobre do equipamento com um ângulo de inclinação de 5° . A rotação da roda foi de 60Hz e a temperatura de vazamento de 1280°C .

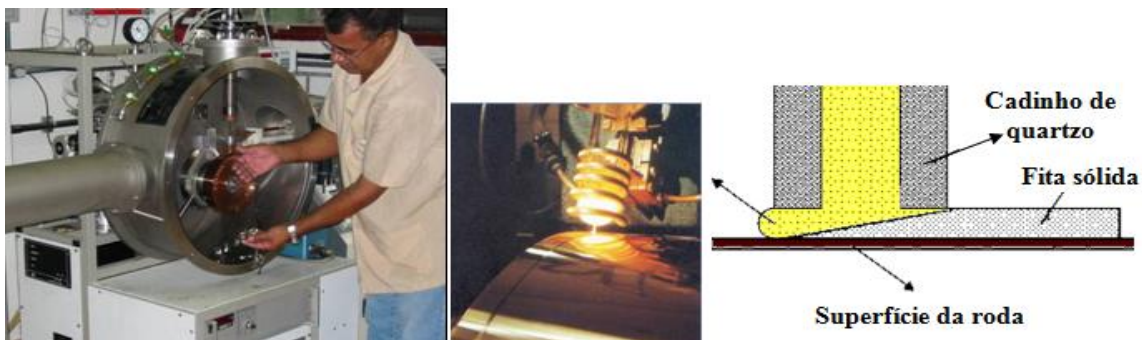


Figura 4.5: Equipamento de “melt-spinning” utilizado para obtenção de fitas da liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$.

4.5. Caracterização dos materiais

4.5.1. Caracterização Microestrutural dos Depósitos

A primeira etapa no processo de caracterização microestrutural foi a preparação metalográfica. O corte das amostras dos depósitos foram feitos com equipamento de corte (“cut-off”) da marca Buehler (modelo Isomet 2000) e o disco de diamante de 0,25 mm de espessura, ou através de corte eletro-erosivo. O embutimento foi feito com uma resina polimérica a frio, devido à necessidade de manter-se o histórico térmico das amostras durante o processamento. O lixamento foi feito utilizando-se lixas 240, 320, 400, 600 e 1200, 2000 e 4000 mesh. Para acabamento final foi utilizado polimento com sílica coloidal. O ataque utilizado para revelar a microestrutura foi Nital 4%, preparado com 96 ml de álcool 95% mínimo de pureza e 6 ml de ácido nítrico 65% de concentração. As amostras foram atacadas por imersão à temperatura ambiente durante cinco minutos.

A preparação das amostras para MET foi feita através de afinamento iônico (“Ion Milling”), de forma cuidadosa, requerendo muito tempo de afinamento da amostra através de lixamento de amostras com ~2,5 mm de espessura, e somente depois de atingirem espessuras de cerca de 0,80 mm é que estas foram submetidas ao polimento. Isto foi feito para que fosse minimizado o efeito do magnetismo do material à base de Fe no MET. As análises foram realizadas no Instituto de Física do Estado Sólido da Universidade de Bremen – Alemanha, utilizando o microscópio FEI Titan 80/300kV, com resolução de 0,08nm no modo TEM e 0,12nm no modo STEM, equipado com detector EDX, para análises químicas e placa de aquecimento para análises *in situ* em temperaturas de até 1000°C.

4.5.2. Caracterização Microestrutural dos Pós

Os pós “overspray” foram submetidos à separação granulométrica via peneiramento, para a classificação dos pós nos seguintes tamanhos: >900 µm; 900 µm-335 µm; 335 µm-250 µm; 250 µm-150 µm; 150 µm-90 µm; 90 µm-53 µm; 53 µm-25 µm; 25 µm-20 µm e <20 µm. O equipamento utilizado para o

peneiramento foi o ATM Sonic Sifter. Nesse equipamento a separação das partículas é feita por peneiramento cuja vibração é feita pelo em modo ultra-sônico. O tempo de peneiramento foi de 8h.

A microestrutura dos pós foi caracterizada por MEV, DRX e DSC. Como a história térmica do depósito é resultado dos efeitos combinados da entalpia do spray, da perda de calor do depósito para o gás por convecção, e da taxa de extração de calor pelo substrato, a análise dos pós do “overspray” pode ser útil no entendimento da microestrutura do final depósito.

4.5.3. Tratamento Térmico

O tratamento térmico da amostra amorfa foi realizados em um forno tubular Lyndberg/Blue presente no Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do DEMa_UFSCar, sendo realizado para avaliação da cristalização da amostra e análise da microestrutura após o tratamento em duas temperaturas: 450°C por duas horas, seguido de aquecimento a 750°C e manutenção nessa temperatura por 5h seguido de resfriamento em forno.

4.5.4. Análises por difração de difração de Raios-X

A difração por raios-X foi feita para os depósitos e também para os pós em algumas faixas de tamanhos após a separação granulométrica. A análise foi feita em um difratômetro da marca Siemens D5000 através da radiação Cu-K α . Os difratogramas foram analisados através da comparação dos ângulos dos picos de difração com a base de dados do “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) utilizando o software do difratômetro.

4.5.5. Análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura - DSC

As análises de DSC foram realizadas para determinar temperaturas de transformação microestrutural de interesse, como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura de fusão (T_m) e também para avaliação e quantificação da fase amorfa nas amostras. A presença dessa fase é caracterizada pelo aparecimento de reações exotérmicas no termograma, que permitem calcular a fração volumétrica de

fase amorfa nos materiais. Como base para cálculo, foi utilizada a energia total de cristalização obtida para a fita de melt-spinning como sendo a energia correspondente ao material 100% amorfo, pois foi o material obtido pelo processo que apresenta maior taxa de resfriamento (10^6 K/s). As análises foram realizadas no equipamento DSC 404 da Netzsch, utilizando cadinho de alumina, atmosfera de argônio ultra-puro com aquecimento até 1250°C a taxas de 10, 20 e $40^\circ\text{C}/\text{min}$. As respectivas linhas-base de cada análise foram obtidas através de uma segunda corrida com a mesma amostra (já cristalizada) e nas mesmas condições.

4.6. Fluxograma da metodologia

Os fluxogramas apresentados nas figuras 4.6 e 4.7 apresentam as metodologias empregadas em todas as etapas do projeto.

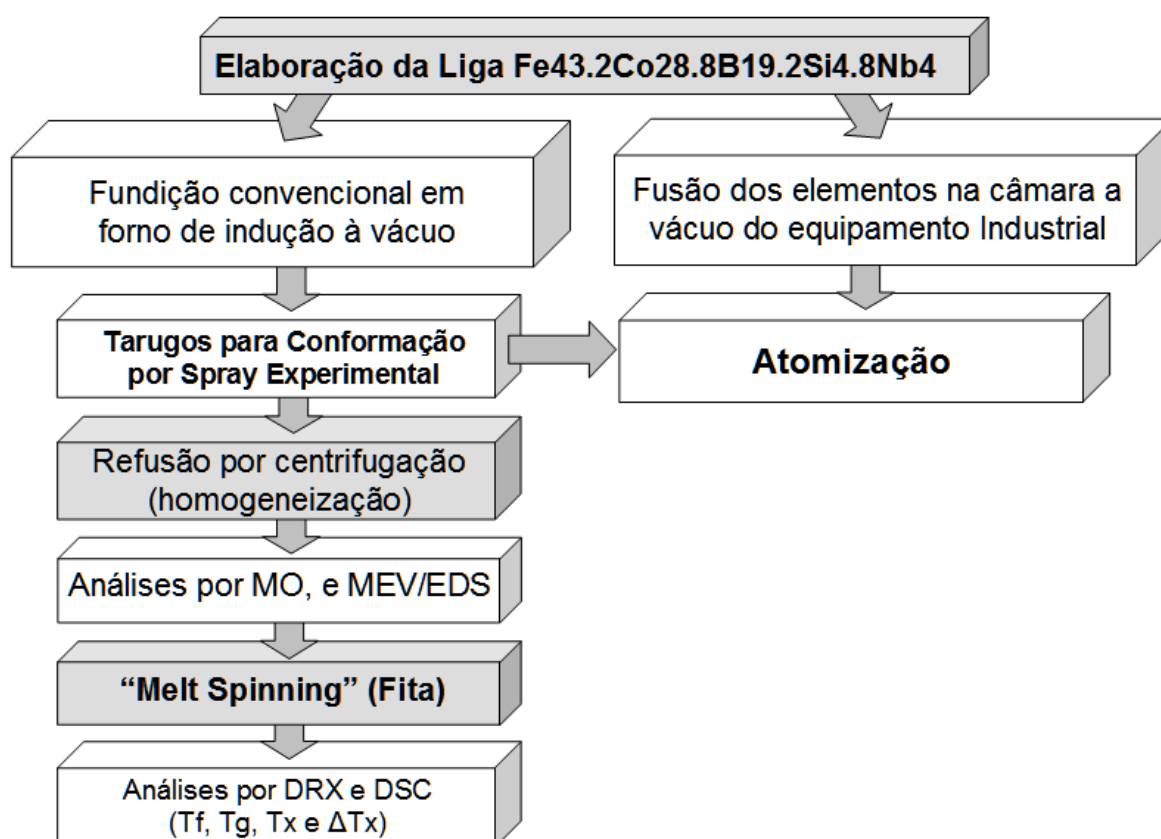


Figura 4.6: Fluxograma da primeira etapa do trabalho, apresentando as etapas de elaboração da liga $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ para posterior processamento por conformação por spray.



Figura 4.7: Fluxograma da segunda etapa do trabalho, apresentando seqüência de análises realizadas nos materiais obtidos por conformação por spray em escala experimental e industrial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Processamento por centrifugação e melt-spinning.

Na Figura 5.1 são mostradas microestruturas da liga $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ após ser refundida por centrifugação, juntamente com as composições médias de cada fase presente no material obtidas por MEV-EDS.

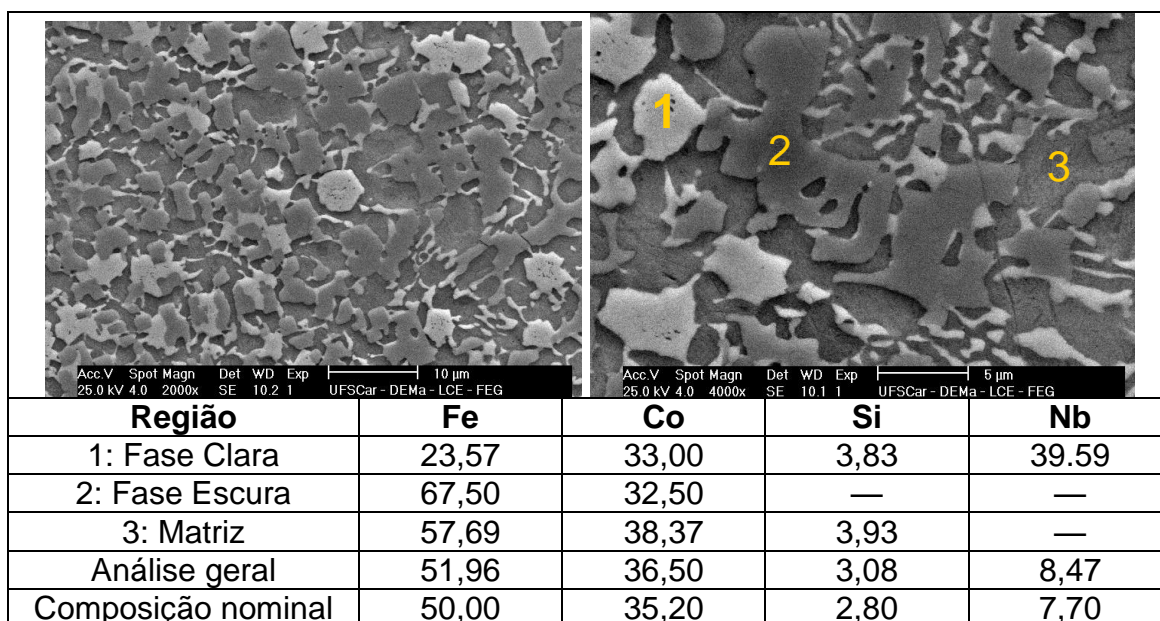


Figura 5.1: Microestruturas obtidas por MEV no modo SE para a liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ após ser refundida por centrifugação e composição química por EDS (% peso) das fases identificadas na figura.

Observa-se que as composições apresentam pequena variação devido ao elemento boro, que não é detectado por EDS, estando, no entanto, muito próxima da composição nominal.

Após refusão, a liga foi processada por melt-spinning para avaliar a sua capacidade de amorfização, seguindo-se de análise por DSC para constatação da amorfização da liga, apresentando as características relatadas na bibliografia, como a presença da temperatura de transição vítrea T_g e do intervalo de líquido super-resfriado ΔT_x . A Figura 5.2 apresenta a curva de DSC das fitas processadas por melt-spinning obtida com taxa de aquecimento de 20K/min, juntamente com as temperaturas de interesse T_g e T_x e o intervalo entre elas ΔT_x , comparando os resultados obtidos aos da literatura [40].

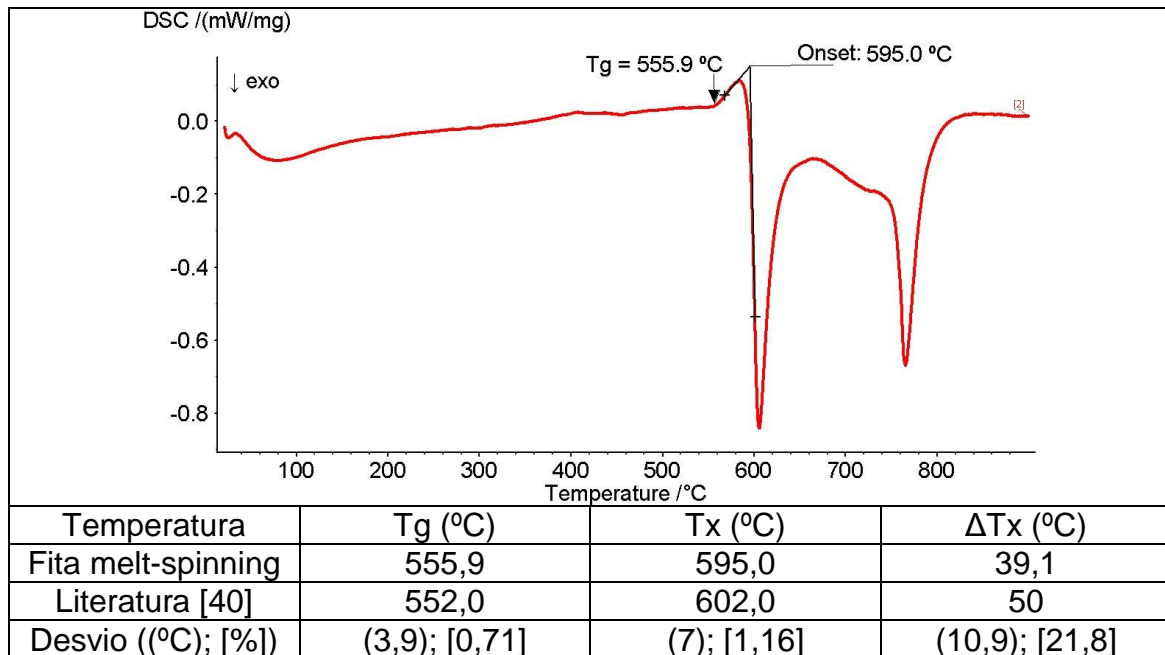


Figura 5.2: Curva de DSC obtida para a liga $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ após ser processada por melt-spinning.

Observa-se que a liga se amorfizou durante o processo com dados térmicos muito próximos ao reportado na literatura para essa liga, com exceção de $\Delta T_x = 39,1$ °C, abaixo dos 50 °C reportados na literatura [40]. Porém, esse intervalo é dependente das medidas de T_g e T_x , e os dados reportados na literatura foram obtidos a 40 K/min, o dobro dos 20 K/min usado na análise da fita, de forma que, considerando o desvio das medidas de T_g e T_x frente à literatura, é razoável considerar que o intervalo de líquido super-resfriado da fita esteja também próximo ao reportado na literatura.

5.2. Conformação por spray em escala experimental

5.2.1. Processamento da liga de alumínio A380

A liga de alumínio A380 foi atomizada e depositada sobre um dispositivo composto de dois rolos de cobre rotativos produzindo fitas com microestrutura dendrítica. A figura 5.3 apresenta o material obtido e sua microestrutura bem como o dispositivo utilizado.

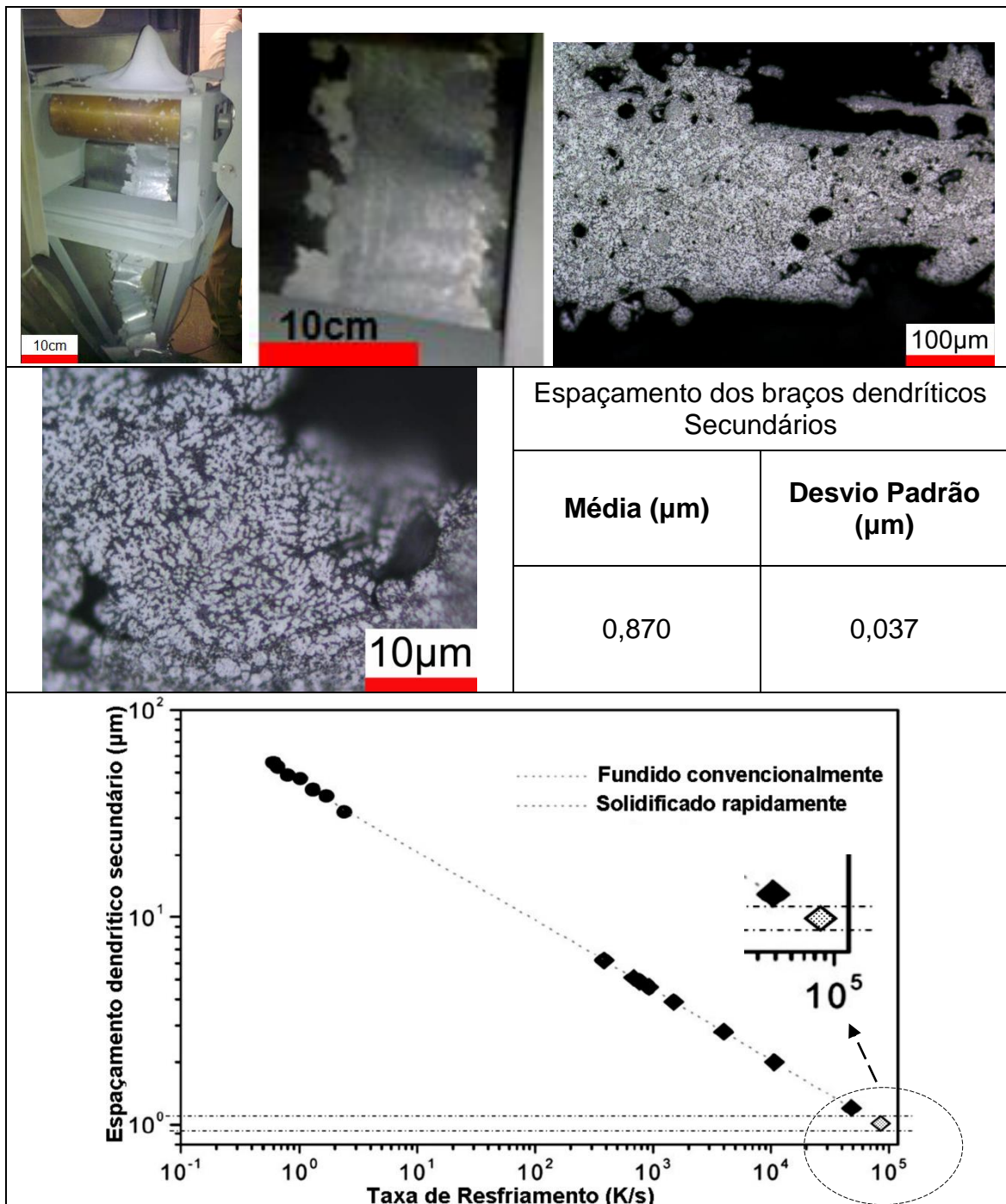


Figura 5.3: a) e b) Roletes de cobre e fita da liga A380 após processamento; c) e d) Micrografias óticas da seção transversal da fita apresentando microestrutura dendrítica. Gráfico relacionando o espaçamento dendrítico secundário com a taxa de resfriamento obtido por Triveño-Rios [27]. O losango hachurado sobre o gráfico representa os valores obtidos para a fita da liga A380, indicando uma taxa de resfriamento da ordem de 10^5 K/s.

Devido à grande massa de material utilizada (~5kg), ocorreu acúmulo de material sobre os roletes, promovendo a parada dos mesmos. No entanto, a

parada ocorreu após a formação de uma fita de grande comprimento, mostrada em detalhes na figura 5.3 itens a) e b). A microestrutura da fita apresenta dendritas muito refinadas e várias gotas embebidas na matriz, que mantiveram seu estado original, sem sofrer reaquecimento durante a consolidação do material. Medidas dos espaçamentos dos braços dendríticos secundários obtidos para a liga A380 processada por spray foram comparados aos resultados obtidos por Triveño-Rios [16] como mostrado no gráfico da figura 5.3, reprodução da figura 2.17 do item “Revisão Bibliográfica”. Essa comparação indicou uma taxa de resfriamento da ordem de 10^5 K/s no centro da fita, indicando que esse tipo de processamento pode levar a liga proposta no trabalho à amorfização de sua estrutura.

5.2.2. Processamento da liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$

Dados os resultados obtidos no processamento da liga de alumínio A380, a liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ foi processada por conformação por spray nas mesmas condições, com o intuito de avaliar se a taxa de resfriamento imposta ao material durante o processo seria capaz de gerar um material amorfo. A figura 5.4 apresenta o material após o processamento e correspondente difração de raios-X, que confirma a formação de microestrutura exclusivamente amorfa na fita obtida. Observa-se ainda, que o material encontrava-se em um estado viscoso mesmo após a deformação e resfriamento pelos rolos de cobre, dadas as dobras apresentadas pela fita formada durante o processo, como indicadas pela seta preta na base do dispositivo.

Esses resultados indicam que a taxa de resfriamento estimada da ordem de 10^5 K/s foi suficiente para obtenção de estrutura exclusivamente amorfa nessa liga, parâmetro que foi utilizado como base para o processamento do material no equipamento em escala industrial durante o estágio doutoral na Alemanha, discutido a seguir.

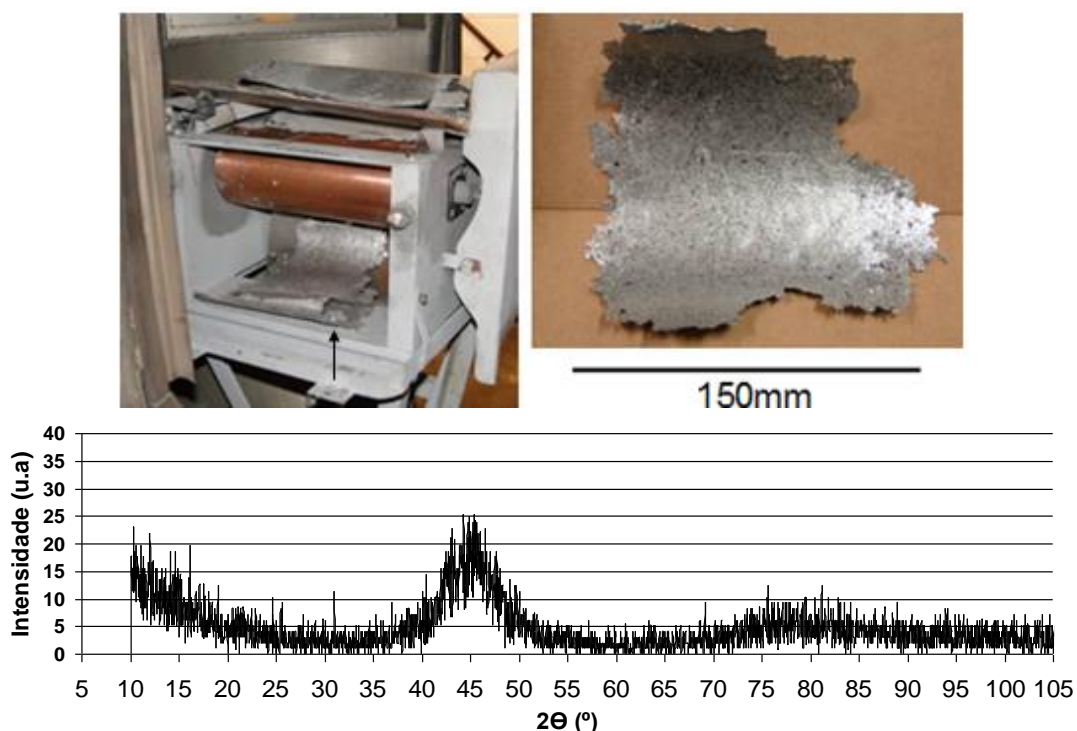


Figura 5.4: Fita amorfa obtida através da deposição sobre roletes de cobre e difratograma de raios-X indicando a estrutura amorfa do material obtido. A seta indica dobramentos ocorridos após o material passar por entre os rolos, indicando que este encontrava-se ainda no estado viscoso, permitindo sua deformação.

5.3. Conformação por spray em escala industrial

5.3.1. Primeiro experimento

A figura 5.5 apresenta o material após deposição. Para fins de análise, o depósito foi dividido em três partes, indicadas por C1, C2 e C3, correspondendo a parcelas do substrato com espessuras entre 0 a 5 mm, 5 a 10 mm e 10 a 15 mm, respectivamente. Essas parcelas e suas respectivas espessuras foram geradas através da diminuição da velocidade axial do substrato frente ao cone de spray, levando ao aumento contínuo da espessura depositada. As velocidades que foram calculadas para gerar as três parcelas foram: $V_1 = 10$ mm/s, $V_2 = 5$ mm/s e $V_3 = 3$ mm/s. É importante ressaltar que a passagem de uma velocidade para outra ocorreu de maneira gradativa e contínua, de forma a não haver mudanças bruscas durante o processamento.

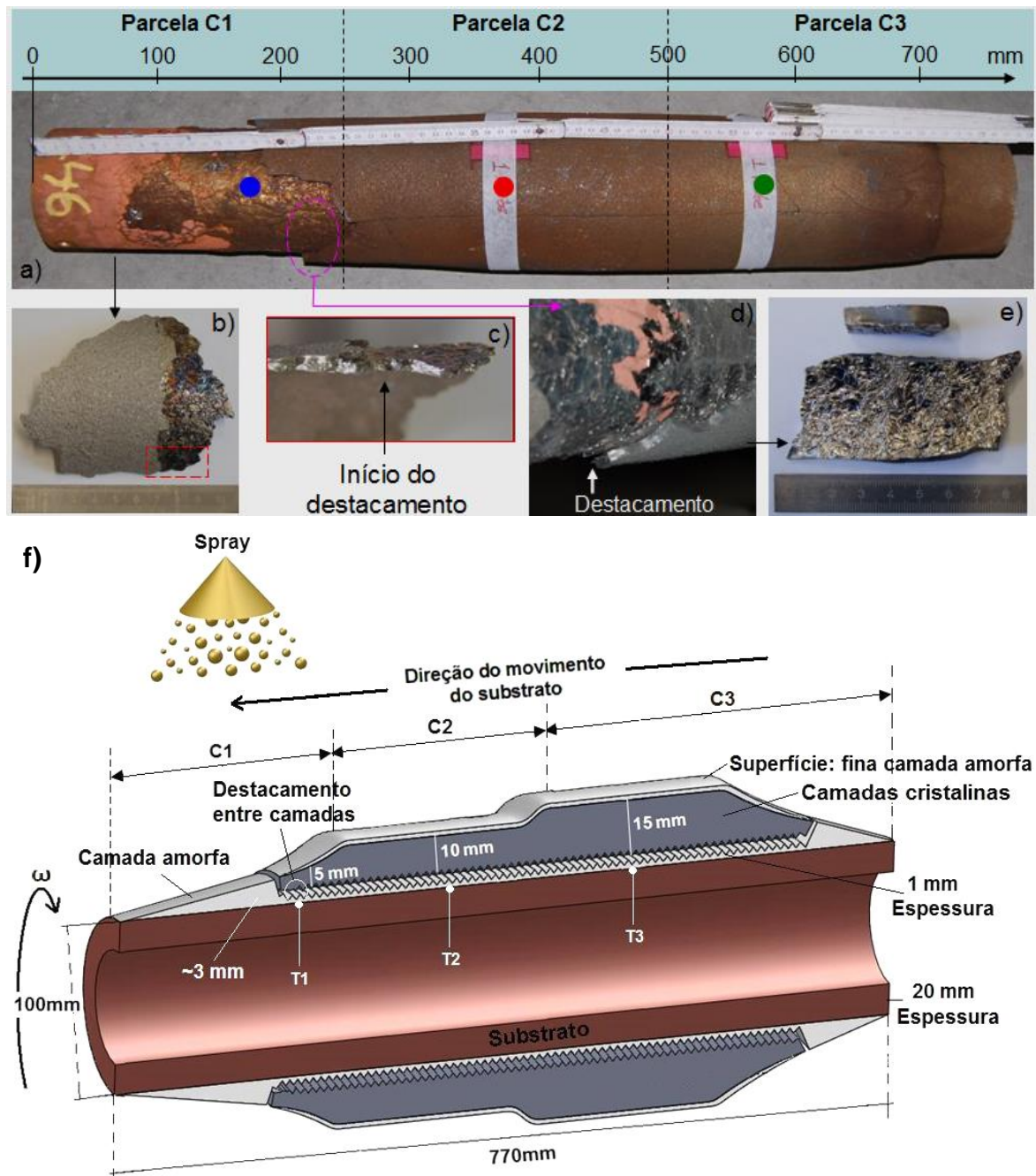


Figura 5.5: a) Material depositado mostrando fraturas ocorridas na etapa de resfriamento e posição dos termopares em círculos coloridos; b) parte inicial do substrato que apresentou estrutura amorfa; c) seção transversal de b) mostrando a região do início do destacamento entre amorfo e cristalino; d) detalhes do destacamento entre a camada amorfa em contato com o substrato e subsequente camada cristalina; e) detalhes do material cristalino; f) Esquema do processamento do material: T1, T2 e T3 representam os termopares nas posições longitudinais de 170, 370 e 570 mm do início do substrato. As ranhuras no desenho esquematizam a separação entre o material amorfo e cristalino. ω representa a velocidade de rotação do substrato que foi de 0,773m/s.

Como apresentado na figura 5.5, inicialmente a espessura do material depositado é pequena, onde forma-se uma camada totalmente amorfa que vai crescendo em espessura conforme a velocidade axial do substrato diminui de 10 mm/s para 5 mm/s. Essa porção depositada atinge uma espessura máxima de fase amorfa de ~3,0 mm com um comprimento de ~110mm, mostrada nos itens b) e c) e esquematizada no item f) da figura 5.5. A partir desse ponto e nas outras parcelas do depósito (C2 e C3) a microestrutura foi composta por uma camada amorfa contínua com espessura média de 1 mm formada em contato com o substrato, seguindo-se da formação de fases cristalinas no material depositado subsequente durante o processamento e com espessuras variáveis (figura 5.5 item f)).

Com a cristalização surgem também trincas e separação da camada amorfa em contato com o substrato (espessura de 1 mm) e o material cristalino, como indicado pela seta branca no item d) da figura 5.5. O item e) da mesma figura apresenta detalhes do material cristalino que se destacou. As trincas/destacamento ocorreram durante o resfriamento do material ainda durante o processo, devido, provavelmente, à diferença de expansão térmica entre as diferentes estruturas (amorfa e cristalina) formadas no depósito, levando a uma elevada tensão interna que culminou na ocorrência de trincas.

Por fim, o último material que foi depositado em cada parcela do depósito formou uma fina camada amorfa sobre o material com estrutura cristalina, como esquematizado no item f) da figura 5.5. Isso ocorreu porque, dada a inexistência de mais material a ser depositado, a superfície do depósito ficou exposta ao gás de atomização, que extraiu calor da superfície por convecção, evitando a formação de fases cristalinas na superfície.

A Figura 5.6 mostra o perfil típico de temperatura *versus* tempo para as três posições dos termopares durante as etapas de deposição e resfriamento. Inicialmente, dada a aproximação do substrato do cone de spray, há leve diminuição de sua temperatura inicial, dada a transferência de calor por convecção para o gás de atomização.

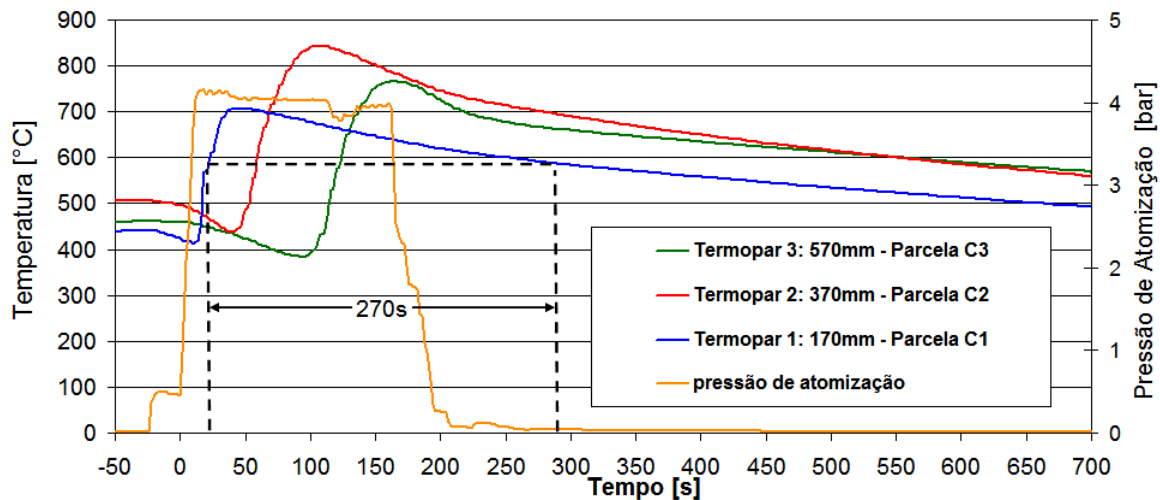


Figura 5.6: Evolução da temperatura durante as etapas de deposição e resfriamento do material do primeiro experimento.

Subseqüentemente, as gotas do spray chocam-se com o substrato, elevando a temperatura até um máximo. Após a deposição, o material resfria através de transferência de calor por condução para o substrato e por convecção para o gás de atomização/atmosfera da câmara de deposição. Com relação ao material depositado, observa-se que a temperatura na interface depósito/substrato foi maior que a temperatura de cristalização da liga ($T_x = 585^\circ\text{C}$), indicando que o material acima encontrava-se em temperaturas bem maiores. Por outro lado, dada a alta extração de calor do material pelo substrato aliada a convecção para o gás de atomização, o material correspondente a parcela inicial do substrato — itens b) e c) na figura 5.5 — permaneceu nessa temperatura por um tempo relativamente curto, como indicado pela curva do termopar 1 no gráfico da figura 5.6, permitindo a manutenção da estrutura amorfa encontrada nessa parcela do depósito. As outras parcelas apresentaram temperatura na interface depósito/substrato ainda maiores e a extração de calor tanto pelo substrato como pelo gás de atomização não foram suficientes para evitar a formação de fases cristalinas no material depositado subseqüentemente.

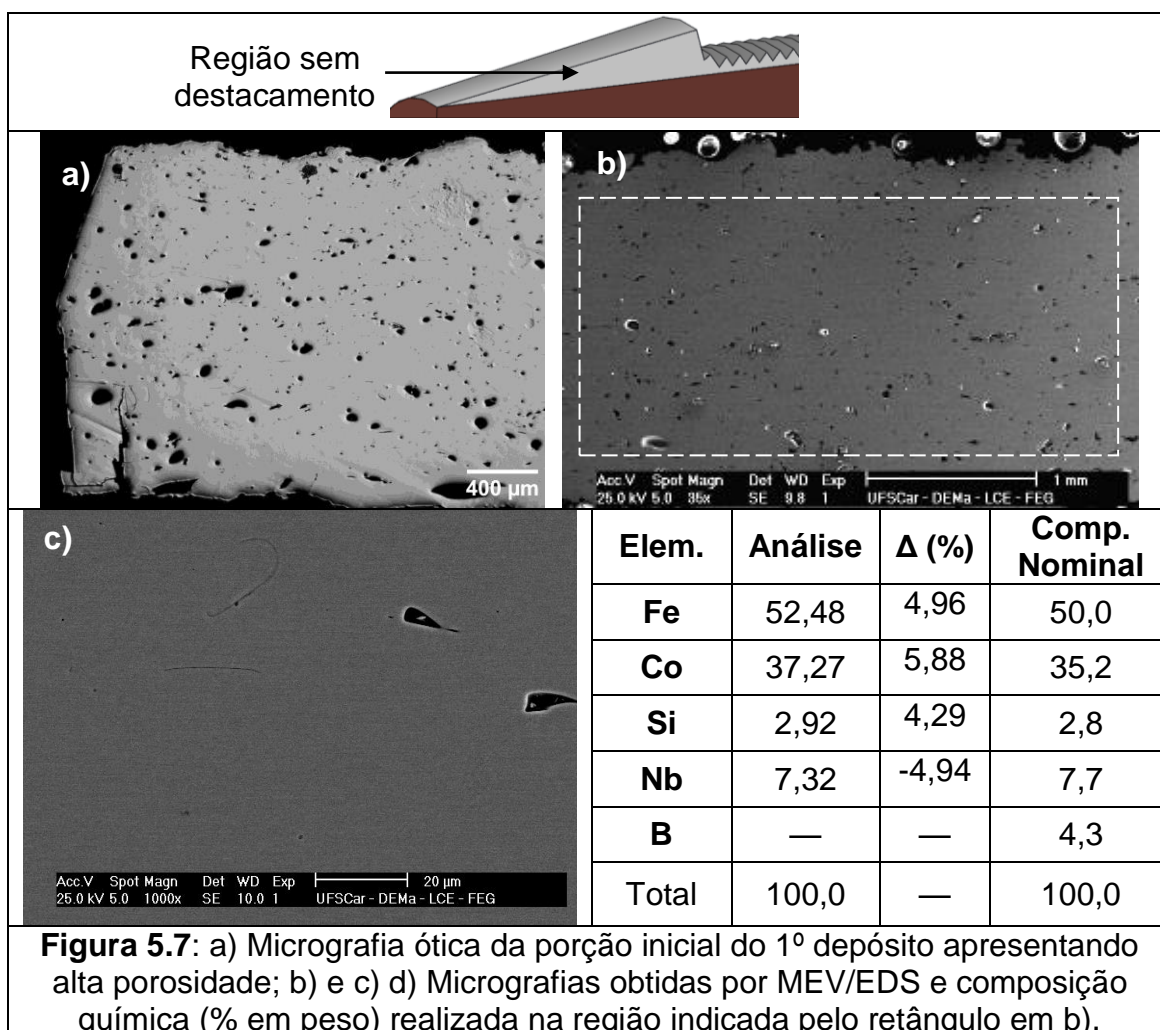
É importante salientar que a camada amorfa formada diretamente em contato com o substrato teve sua estrutura mantida, tanto pela extração constante de calor pelo substrato, como pela camada de gás aprisionada entre esta e o

material cristalino depositado subsequente, impedindo que o calor dessa parcela do depósito promovesse a cristalização da camada inicial.

5.3.1.1. Microestrutura do primeiro depósito

A seguir serão apresentadas as microestruturas presentes no depósito: **1)** a região inicial de deposição, com ocorrência de formação de uma camada amorfa contínua (item b) da figura 5.5); **2)** a região onde ocorre o destacamento, apresentando a interface entre as fases amorfa e cristalinas (item c) da figura 5.5) e **3)**, a região cristalina que se destacou da camada amorfa formada em contato com o substrato, apresentando ainda uma fina camada amorfa em sua superfície (itens d) e e) da figura 5.5).

A figura 5.7 apresenta a microestrutura da região inicial de deposição descrita acima, em sua parcela totalmente amorfa.



Com relação à microestrutura, o material apresentou-se totalmente amorfo, como confirmado pelo difratograma da figura 5.8, porém com porosidade bastante elevada, característica, tanto do processo de conformação por spray — onde a porosidade é inerente —, quanto da liga na condição de líquido super-resfriado, que possui viscosidade elevada, permitindo por um lado, boa adesão das gotas entre si e a consolidação do material sem ocorrência de cristalização, dificultando, por outro, sua densificação devido à baixa fluidez do material no momento da consolidação do depósito.

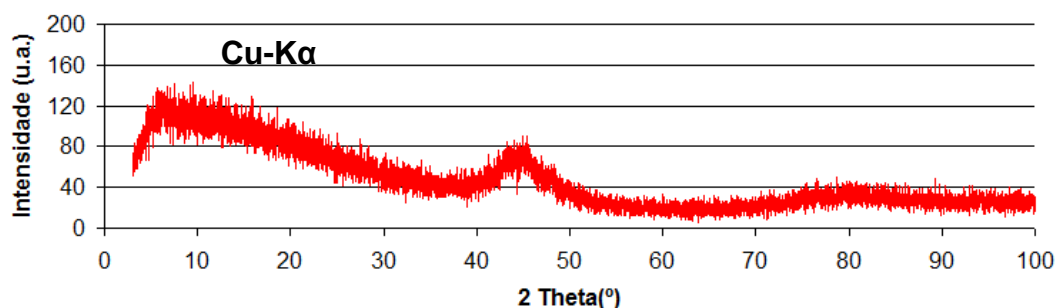


Figura 5.8: Difratograma de Raios-X da amostra retirada da porção inicial de deposição do depósito do 1º experimento, confirmando formação da estrutura amorfa no material.

A figura 5.9, apresenta um detalhamento dos extremos da amostra apresentada na figura 5.7, isto é, a região final de deposição ou topo, e o primeiro material depositado ou base da amostra, em contato direto com o substrato. Essas regiões são importantes, pois refletem as condições em que o material se encontrava tanto nos momentos iniciais, como finais do processamento.

Na figura 5.9 itens a) e b), referentes à base do depósito em contato com o substrato, observa-se que o material tem características de um fluido solidificado (ver região circulada no item a)), indicando que o material encontrava-se bastante viscoso no momento de sua consolidação, permitindo o espalhamento e adesão das gotas entre si, formando um material com ausência de fases cristalinas.

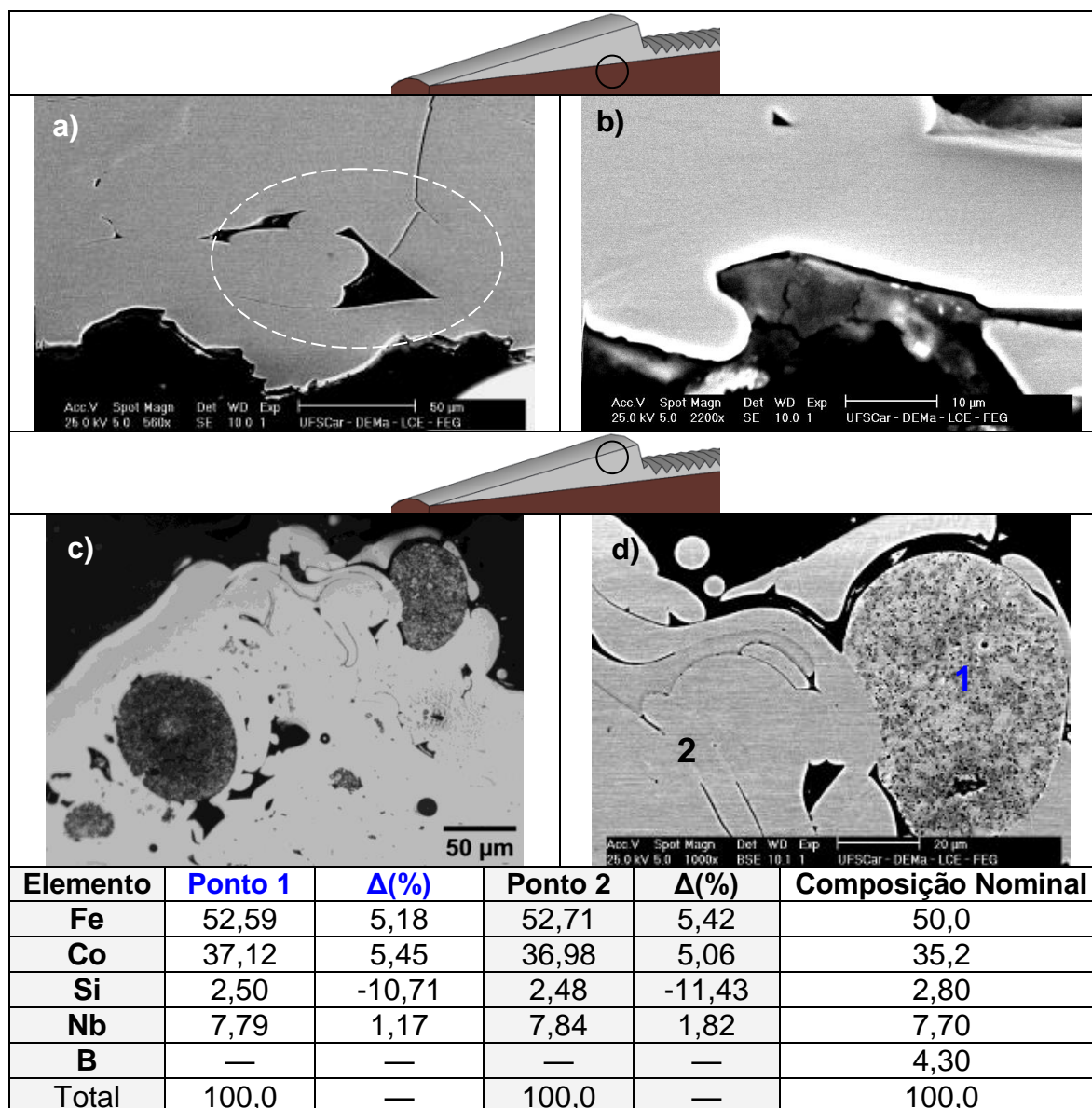


Figura 5.9: Microestruturas da parcela inicial do depósito do 1º experimento: a) e b) base da amostra, onde o círculo em a) indica o aspecto de fluido viscoso solidificado do material; c) e d) topo da amostra apresentando gotas cristalinas embebidas na matriz amorfa e composições químicas obtidas por MEV/EDS.

Observa-se ainda que entre as gotas há grandes poros irregulares, caracterizando alta viscosidade do material durante sua consolidação, como já discutido acima.

Com relação à interação do depósito com o substrato, observa-se que, embora não tenha ocorrido formação de fases entre o material do substrato e o depósito (fusão superficial do substrato e mistura entre materiais), a rugosidade superficial do substrato e a viscosidade do material depositado permitiram boa

interação entre eles, como mostrado no item b) da figura 5.9, que detalha uma partícula de cobre envolta pelo material, um dos fatores que permitiram a manutenção da estrutura amorfa na porção inicial do material depositado.

De acordo com a figura 5.9 itens c) e d) referentes ao topo do depósito, vê-se que o material choca-se com o topo do mesmo no estado de líquido super-resfriado, de maneira análoga as porções iniciais depositadas e apresentando as mesmas características: espalhamento de gotas no estado viscoso e boa adesão entre elas aliadas a porosidades irregulares entre elas.

Porém, é claramente perceptível a presença de algumas gotas grandes ($\sim 70 \mu\text{m}$) cristalizadas que foram englobadas ao material no final da deposição com mesma composição química que a matriz amorfa. Isso indica que a microestrutura depende do histórico térmico das gotas durante as etapas de atomização e vôo em direção ao substrato, além do seu tamanho, sendo que gotas de maior diâmetro solidificam-se mais lentamente, podendo acarretar a formação de fases cristalinas.

A figura 5.10 apresenta a microestrutura da segunda parcela de interesse do depósito, ou seja, a região onde tem início a formação de fases cristalinas no material (Nº 1 no desenho esquemático), promovendo a separação, ou destacamento, entre as parcelas amorfa e cristalina (Nº 2 no desenho esquemático).

A figura 5.10 itens a) e b) representam o início da formação das fases cristalinas. Desse ponto do depósito em diante, a temperatura do material durante o processamento ultrapassou a temperatura de cristalização da liga e a extração de calor, tanto pelo substrato, como pelo gás de atomização (convecção), não foram suficientes para manter a estrutura amorfa formada anteriormente. Esse processo ocorre em toda a extensão do depósito, com diminuição da espessura da camada amorfa, dado o sucessivo aumento da taxa de deposição (aumento da espessura total depositada obtida através da diminuição da velocidade axial do substrato).

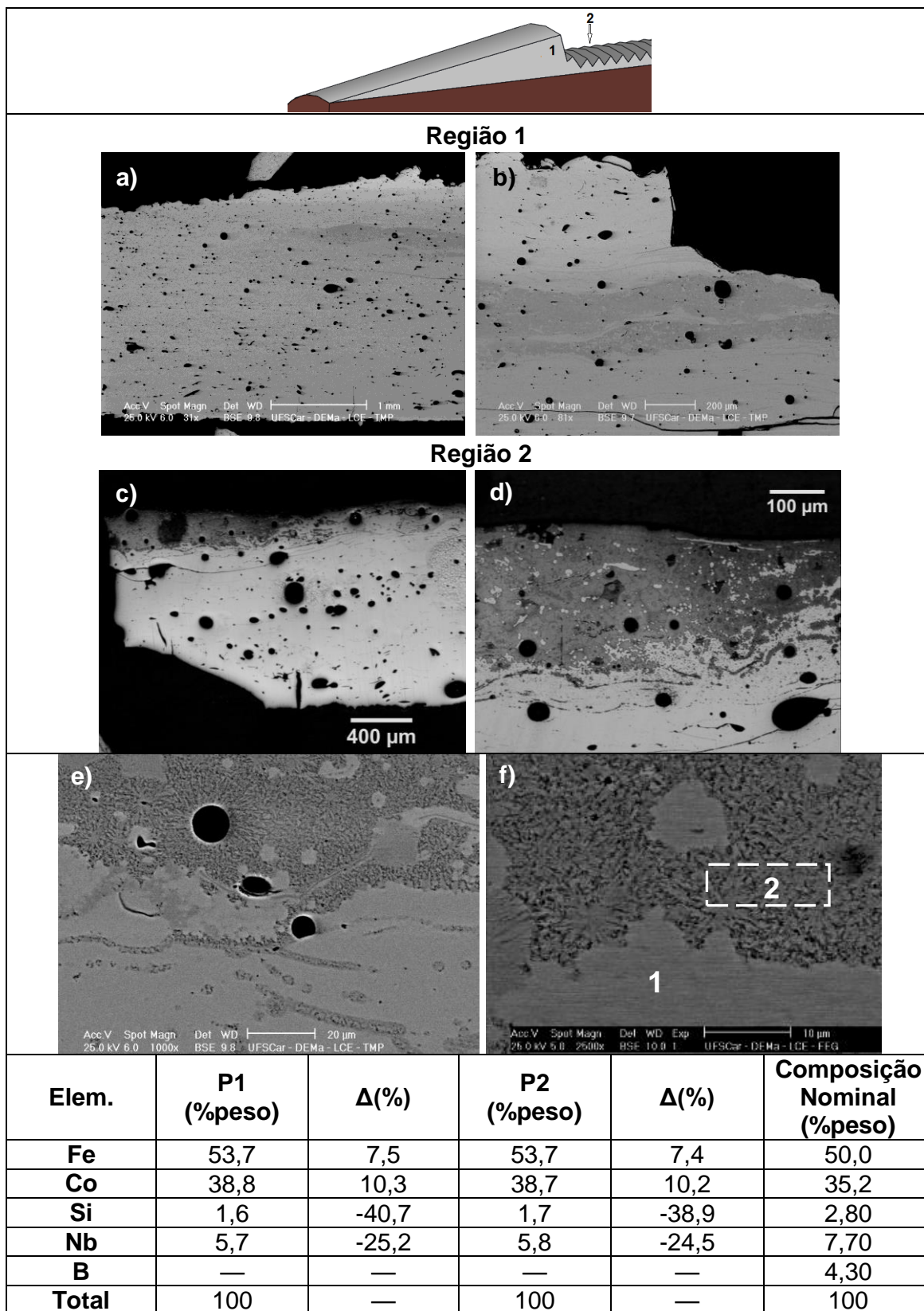


Figura 5.10: a) Desenho esquemático da região analisada; b) micrografia ótica da amostra; c) e b) detalhes da região cristalizada e interface amorfo/cristalino; e) e f) detalhes da região de transição entre as fases amorfa e cristalina.

O itens b) e c) da figura 5.10 apresentam a microestrutura de uma amostra representativa da parcela N° 2 do desenho esquemático, evidenciando a transição entre a estrutura amorfa e cristalina. Os itens e e f) da figura 5.10 apresentam um detalhamento da região de transição microestrutural.

Observa-se que as fases cristalinas aparecem inicialmente em pequenas regiões, como se fossem rastros embebidos na matriz, como mostrado na parte inferior do item e), seguindo-se da formação de grandes regiões cristalinas. Ainda, vê-se que há pequenas regiões amorfas embebidas na fração cristalina que se formou, (item f) da figura 5.10), evidenciando a competição entre as estruturas frente as condições de processamento e extração de calor pelo substrato e gás de atomização, um forte indicativo que, nas condições de processo adotadas, a máxima espessura amorfa que pode ser obtida está em torno de 3 mm. Maiores espessuras depositadas vão acarretar um excessivo aumento de temperatura no material e fases cristalinas aparecerão.

Com relação à composição química das parcelas amorfa e cristalina na região de transição entre fases, pontos P1 e P2 respectivamente, observa-se que há grande concentração dos elementos Fe e Co em ambas as parcelas, bem acima da composição nominal. Ainda, as concentrações de Si e Nb estão muito abaixo do valor esperado para a liga. Essas análises indicam que na interface entre as fases há preferência de interação entre os elementos Fe e Co, com expulsão dos outros elementos de liga, levando a precipitação preferencial da matriz α -(Fe-Co).

As análises que serão apresentadas a seguir referem-se a terceira parcela de interesse do depósito, ou seja, a parcela cristalina que se destacou da camada amorfa formada em contato com o substrato.

A figura 5.11 apresenta o difratograma de Raios-X obtido para o material cristalino com 11 mm de espessura, retirado da parte central do depósito, denominado parcela C2. As fases presentes foram identificadas com base na literatura e com o uso do programa EVA, presente no Laboratório de Microscopia e Microanálise do Departamento de Engenharia de Materiais.

A análise mostra a presença das fases α -(Fe,Co), (Fe,Co)₂B, Fe₂B, Fe₂₃B₆ e Nb₆Co₁₆Si₇. No entanto, a literatura também reporta a formação de fases

adicionais, como $(\text{Fe,Co})_2\text{Nb}$ e Fe_2Nb [37], um indicativo da influência do processo utilizado para obtenção do material: dependendo da taxa de resfriamento durante o processo, pode ocorrer ou não a formação de outras fases cristalinas, dada a metaestabilidade dessas fases.

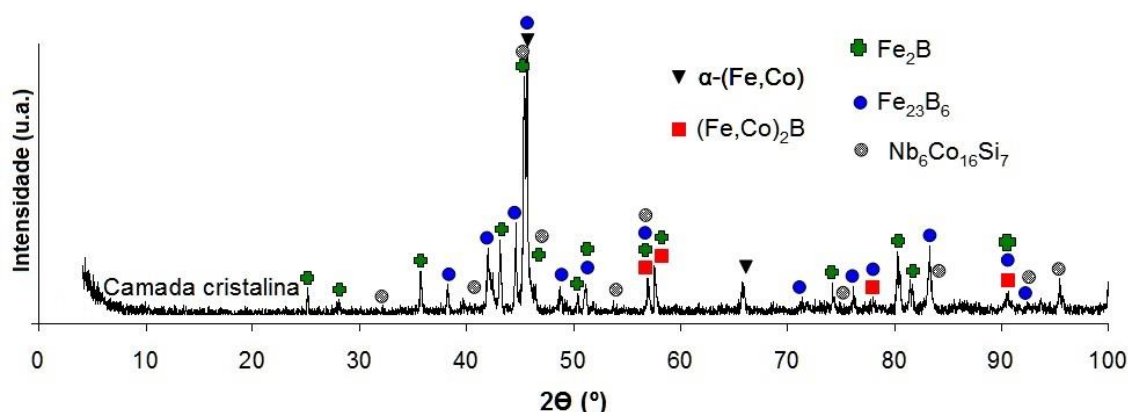


Figura 5.11: Difratoograma de Raios-X da amostra cristalina retirada do depósito do primeiro experimento. Radiação Cu-K α .

Dados da literatura reportam, por exemplo, que nas ligas ricas ferro como $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{10}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ [41], a cristalização primária corresponde a formação da fase cfc-(Fe,Co). Por outro lado, ligas ricas em cobalto, como a $\text{Fe}_{22}\text{Co}_{40}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ [42], a cristalização primária corresponde a fase cfc-(Fe,Co) $_{23}\text{B}_6$, estabilizada pela alta concentração do elemento Boro.

Ainda, para a liga $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{20}\text{Si}_4\text{Nb}_4$ [43], a cristalização primária durante recozimento leva a formação núcleos do tipo Fe_{23}B_6 com ordenamento de curto e médio alcance, considerados estáveis a partir de diâmetros críticos de 5nm, mostrando que é perfeitamente possível a formação de fases metaestáveis na liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ estudada aqui.

Devido ao exposto, durante a etapa de comparação dos ângulos dos picos de difração com a base de dados (JCPDS), observou-se que algumas fases apresentam ângulos de difração muito próximos, tornando difícil a determinação exata das fases presentes no material, havendo, assim, a necessidade do uso de outras técnicas de análise, como MET para melhor entendimento da cristalização do material.

A figura 5.12, apresenta as microestruturas da amostra retirada da parte central do depósito (parcela C2).

Observa-se no item a), que a região central da amostra é composta de camadas de fases cristalina com estrutura muito refinada, que se alternam em espessura. Isso ocorre porque o substrato cilíndrico está girando em torno de seu eixo permitindo para determinada parcela do depósito a alternância entre deposição de material e exposição do mesmo ao gás de atomização em curtos intervalos de tempo, levando ao aumento da taxa de resfriamento na superfície, tornando possível a formação de camadas com diferentes níveis de refinamento microestrutural. Quando essa região entra novamente no raio de ação do spray, uma nova camada de material é depositada e mantida a uma temperatura mais elevada, dada a ausência da convecção, gerando fases mais grosseiras.

Os itens b) e c) da figura 5.12 apresentam detalhes da microestrutura da gotas embebidas na matriz, que também apresentam fases exclusivamente cristalinas, porém mais refinadas que as da matriz, indicando que essas partículas já foram englobadas ao depósito apresentando microestrutura cristalina, formada durante o voo em direção ao substrato.

No final do processo, a última parcela de material depositado é resfriada pelo gás de atomização, aumentando localmente a taxa de resfriamento, o que permite a formação de uma fina camada de fase amorfa, como mostrado nos itens e) e f) da figura 5.12.

Com relação à composição química, comparando-se as análises gerais, representadas pelos pontos P1 e P5 — realizadas em toda a área das fotos dos itens c) e d)) da figura 5.12 respectivamente —, observa-se grande redução nas concentrações de Si e Nb, enquanto que as concentrações de Fe e Co apresentam-se acima da composição nominal, indicando tratar-se da matriz α -(Fe-Co) e/ou fases contendo boro que não pode ser detectado.

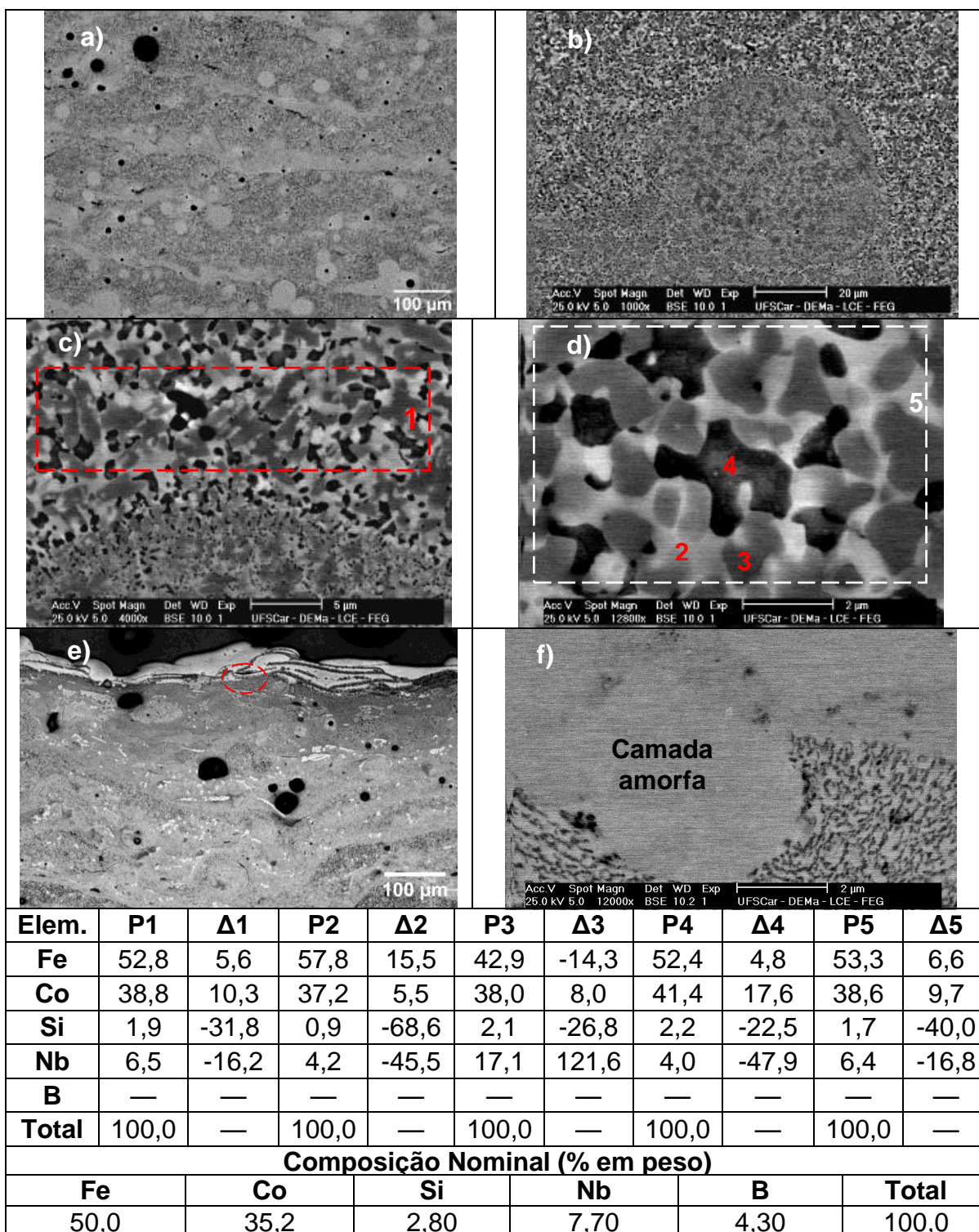


Figura 5.12: Microestruturas da amostra cristalina retirada da porção central do 1^o depósito (parcela C2); a) e b) detalhes da porção central da amostra mostrando a formação de fases cristalinas em camadas com diferentes refinamentos microestruturais e gotas embebidas na matriz; c) e d) detalhamento das fases formadas e pontos (P1 a P5) onde foram realizadas análises químicas (% em peso) e respectivas variações frente a composição nominal; e) e f) topo da amostra evidenciando a formação de uma fina camada amorfa superficial.

Observando a análise no ponto P2 sobre a figura do item d) da figura 5.12, vê-se que a fase correspondente é rica em Fe e Co, com ausência dos outros elementos. Ainda, essa fase por estar relacionada com a presença do boro, pois, por se tratar de uma imagem obtida por MEV em modo BSE (elétrons retro-espalhados) — que representa contraste químico, sendo elementos mais leves representados por tonalidade escura e elementos pesados por tonalidades claras —, vê-se que essas pequenas regiões podem ser ricas nesse elemento e corresponderem, provavelmente a fase $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ ou $(\text{Fe,Co})\text{B}$, de acordo com a difração de raios-x.

Por outro lado, o ponto P3 sobre a figura do item d) da figura 5.12 indica alta concentração de Nb e Co, com contraste de tonalidade clara, indicando a formação da fase $\text{Nb}_6\text{Co}_{16}\text{Si}_7$. Finalmente, o ponto P4 indica a presença apenas dos elementos Fe e Co, porém com tonalidade escura, indicando também a presença do B, que, com base na difração de raios-x, pode estar relacionada com as fases $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ e $(\text{Fe,Co})\text{B}$.

5.3.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A figura 5.13 apresenta as análises realizadas à temperatura ambiente em uma amostra retirada da parcela inicial de deposição (parcela C1) do primeiro depósito, apresentando o padrão de difração e análises químicas pontuais amostra com estrutura amorfa.

O item a) da figura 5.13 apresenta a micrografia da amostra em baixo aumento, obtida em modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). As análises químicas realizadas na posição indicado por um círculo branco no item a) foram realizadas considerando-se ou não o elemento Boro. Sem o Boro, as análises indicam que a amostra apresenta composição muito próxima da nominal. No entanto, ao quantificar esse elemento, vemos que sua concentração é muito alta comparada à composição química nominal. Esses valores não podem, no entanto, ser considerados como medidas quantitativas e sim qualitativas, dado que esse elemento é muito leve, acarretando desvios consideráveis em sua concentração quando esse método de análise é utilizado. Dessa forma, as análises químicas confirmam a

presença desse elemento na composição, indicando que as perdas durante a fusão da matéria-prima, se ocorreram, foram mínimas.

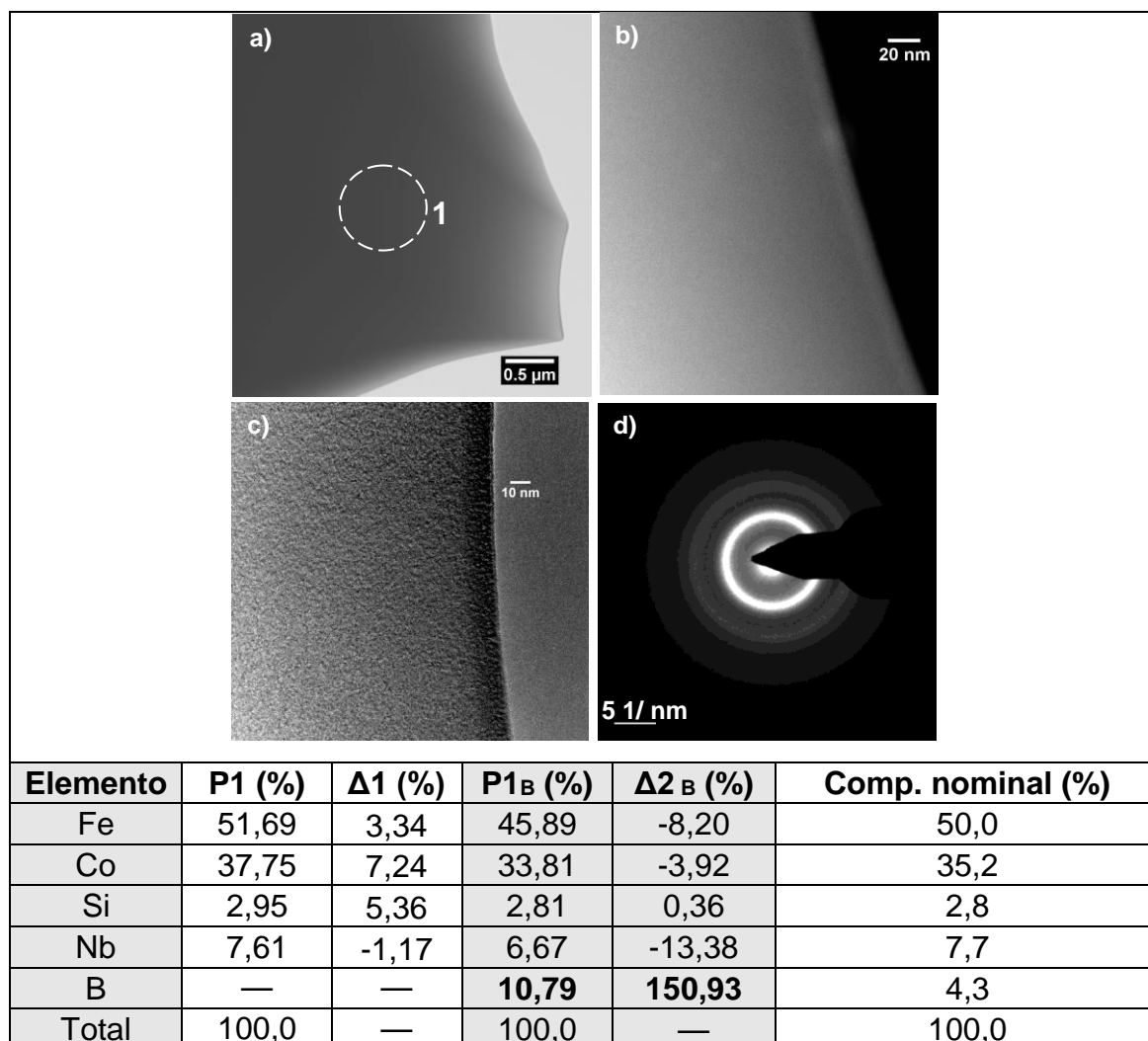


Figura 5.13: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão no modo STEM para a amostra da região inicial de deposição do 1º depósito. O círculo branco em a) indica onde foram realizadas as análises químicas apresentadas na tabela; b) e c) detalhes da borda da amostra nos modos STEM e TEM; d) padrão de difração obtido em c), indicando a estrutura amorfa do material.

5.3.1.3. Desenvolvimento da cristalização

A figura 5.14 apresenta as análises realizadas por MET em diversas temperaturas com o acompanhamento da formação de fases cristalinas.

Aqui é importante ressaltar que a cristalização se iniciou nas extremidades da amostra e em temperaturas menores que T_g ($\sim 400^\circ\text{C}$;

$T_g=555,5^\circ\text{C}$), devido, tanto à menor espessura que a região central, quanto pela altíssima taxa de aquecimento do equipamento, cuja placa aquecedora que circunda a amostra, atingiu a temperatura escolhida quase que imediatamente, fazendo com que regiões periféricas sofressem um sobre-aquecimento, cristalizando-se antes que a região central, que demora mais para ser aquecida devido a inércia térmica do material.

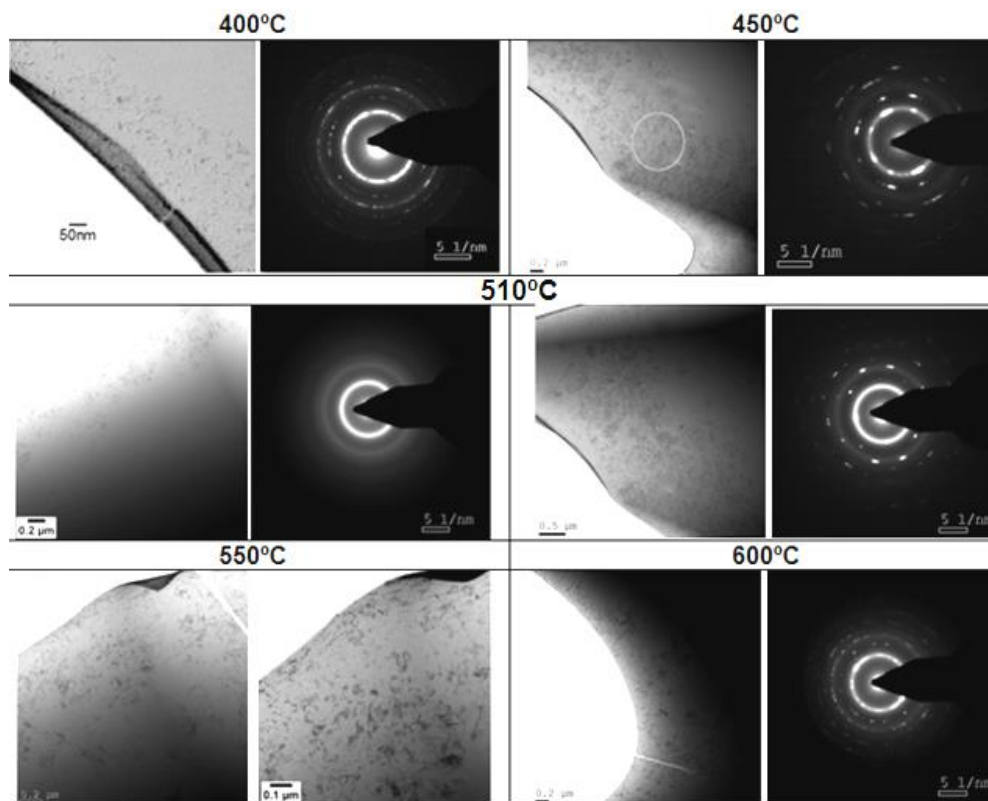
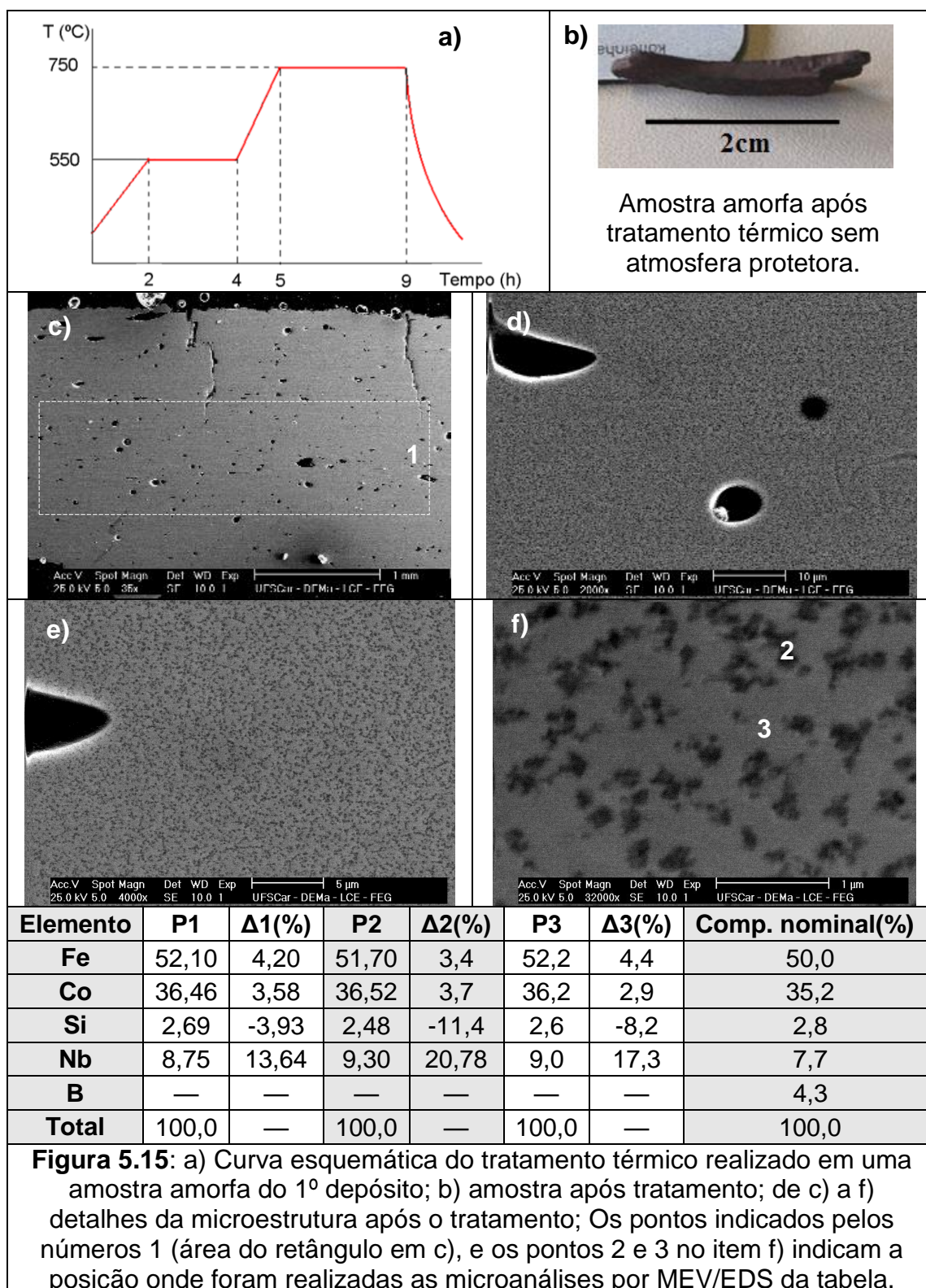


Figura 5.14: Cristalização *in situ* do material amorfo do 1º depósito, mostrando a formação de fases cristalinas e respectivos padrões de difração.

De acordo com as imagens e respectivos padrões de difração, a cristalização inicial (400°C) corresponde a nanocristalização, provavelmente da matriz $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ com o nióbio em solução sólida, cujos cristais crescem com o aumento da temperatura (450°C), ao mesmo tempo que outras as outras fases cristalinas começam a se formar (510°C a 600°C).

Observa-se ainda, que a 600°C as fases formadas após a cristalização da matriz ainda encontram-se em escala nanométrica, sendo necessário maior tempo/temperatura para que cresçam, fornecendo um padrão de difração mais nítido, facilitando a identificação das mesmas.

Para comparação, foi realizado um tratamento térmico em uma amostra retirada da região inicial de deposição do 1º experimento, cuja curva esquemática e resultados microestruturais são apresentados na figura 5.15.



Observa-se que, embora a amostra apresente formação de fases cristalinas, estas se apresentam extremamente refinadas (da ordem de 500 nm e homogeneamente distribuídas na matriz amorfa, como evidenciado pelas micrografias da figura 5.15. O difratograma de Raios-X da figura 5.16 em conjunto com as análises químicas apresentadas na tabela da figura 5.15 indicam que as fases cristalinas são formadas pelos elementos Fe, Co e B. As análises químicas revelam também uma concentração de Nióbio acima da composição nominal, não sendo, no entanto, detectada nenhuma fase com esse elemento por difração de Raios-X, um indicando que esse elemento encontra-se em solução sólida na matriz.

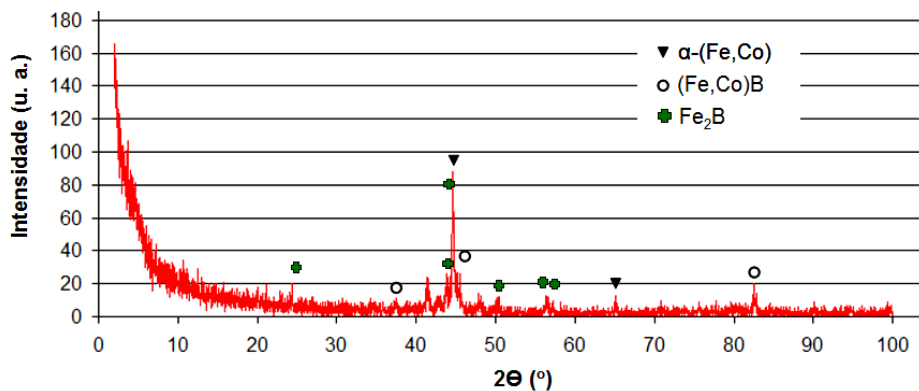


Figura 5.16: Difratograma de raios-X obtido para a amostra amorfa da região inicial de deposição do primeiro depósito após tratamento térmico.

Ainda, as temperaturas elevadas (acima de T_g) e os longos tempos utilizados, sugerem uma alta estabilidade da fase amorfa, dado que apenas fases nanocristalinas se formaram durante o tratamento, contrariamente ao esperado, ou seja, a formação de diversas fases cristalinas grosseiras.

5.3.1.4. Análise dos pós de overspray do primeiro experimento

A tabela 5.1 apresenta os resultados da análise granulométrica dos pós resultantes da atomização do 1º experimento e figura 5.17 a fração cumulativa em massa versus faixas granulométricas. O diâmetro mássico médio foi de $\sim 52 \mu\text{m}$.

Tabela 5.1: Distribuição granulométrica, fração cumulativa, diâmetro mássico médio e desvio padrão para os pós de overspray do primeiro experimento.

Faixa (μm)	Massa (g)	Fração cumulativa (%)	Diâmetro médio (μm)	Desvio padrão
<20	282,55	0,15	$d_{16,3}=20,83$	$\zeta_{1\text{geo}}=2,50$
25-20	108,08	0,21		
53-25	573,52	0,51		
90-53	346,53	0,69	$d_{50,3}=52,10$	$\zeta_{2\text{geo}}=2,88$
150-90	277,95	0,84		
250-150	81,77	0,88	$d_{84,3}=150,00$	
335-250	22,58	0,89		
900-335	54,76	0,92		
>900	147,48	1,00		

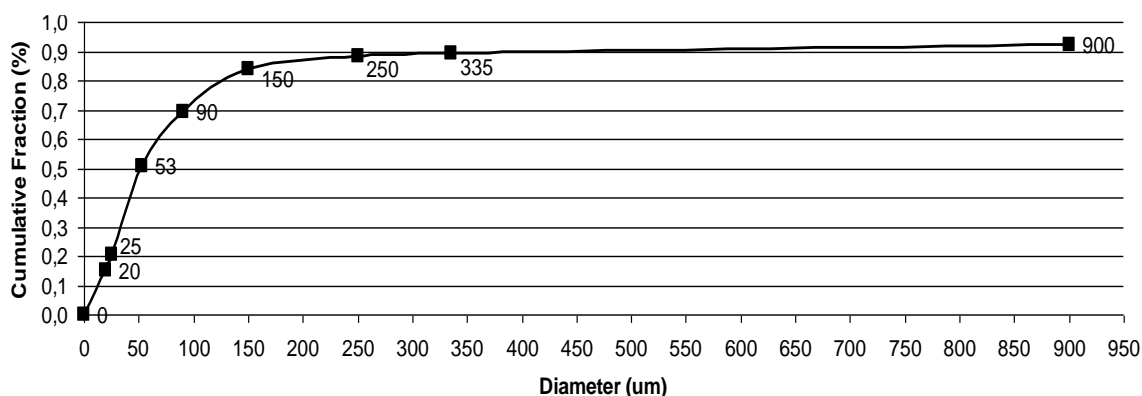


Figura 5.17: Distribuição granulométrica para os pós do primeiro experimento.

As figuras 5.18, apresenta as micrografias da superfície dos pós com faixa granulométrica abaixo de 20 μm e entre 20-25 μm . Nessas faixas, os pós apresentam estrutura amorfa, caracterizada por uma superfície lisa, porém com pontos de cristalização micro/nanométricos, cuja formação se deve a alguns fatores: o primeiro deles é a presença de partículas de impurezas presentes no ciclone coletor dos pós do equipamento, que não puderam ser separadas das amostras devido ao tamanho muito reduzido ($\sim 1-2 \mu\text{m}$). Essas partículas aderiram e/ou reagiram com a superfície dos pós, como satélites em grande número, promovendo a cristalização superficial dos mesmos. A análise química obtida por MEV/EDS em conjunto com as micrografias da figura 5.18 confirmam a presença das mesmas na superfície dos *oversprays*.

Um segundo fator para ocorrência da cristalização superficial, é a interação ou choque dos pós entre si ou com as paredes do equipamento,

disparando a nucleação de fases cristalinas pela desestabilização do líquido super-resfriado aliado a um terceiro fator, que é taxa de resfriamento/super-resfriamento experimentado pelos pós, fatores decisivos na manutenção da fase amorfa do material.

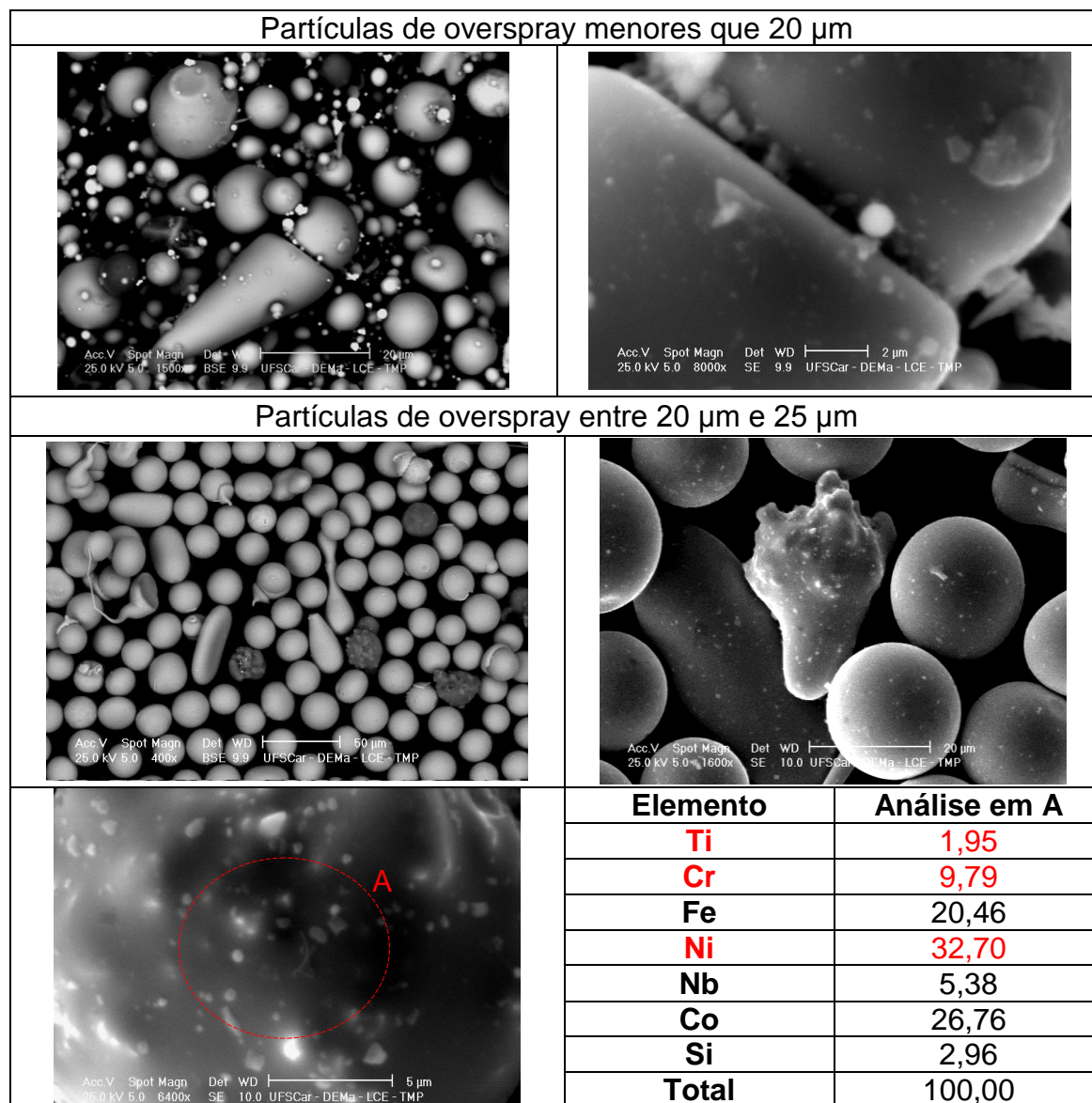


Figura 5.18: Micrografias obtidas por MEV/EDS da superfície dos pós do 1^o experimento com diâmetros médios abaixo de 20 μm e entre 20-25 μm . O círculo vermelho indica onde a análise química foi realizada, evidenciando a presença de impurezas nas superfícies dos pós.

Para os pós com diâmetro entre 53-90 μm e 90-150 μm , apresentados na figura 5.19, a formação de fases cristalinas na superfície dos mesmos foi mais acentuada.

Nesse caso, a presença das partículas de impurezas não é tão relevante, devido ao menor tamanho dessas comparadas aos dos pós, e fatores como a interação/choque das partículas, taxa de resfriamento e a cinética de formação das fases, tornaram-se os concorrentes mais relevantes na determinação da microestrutura.

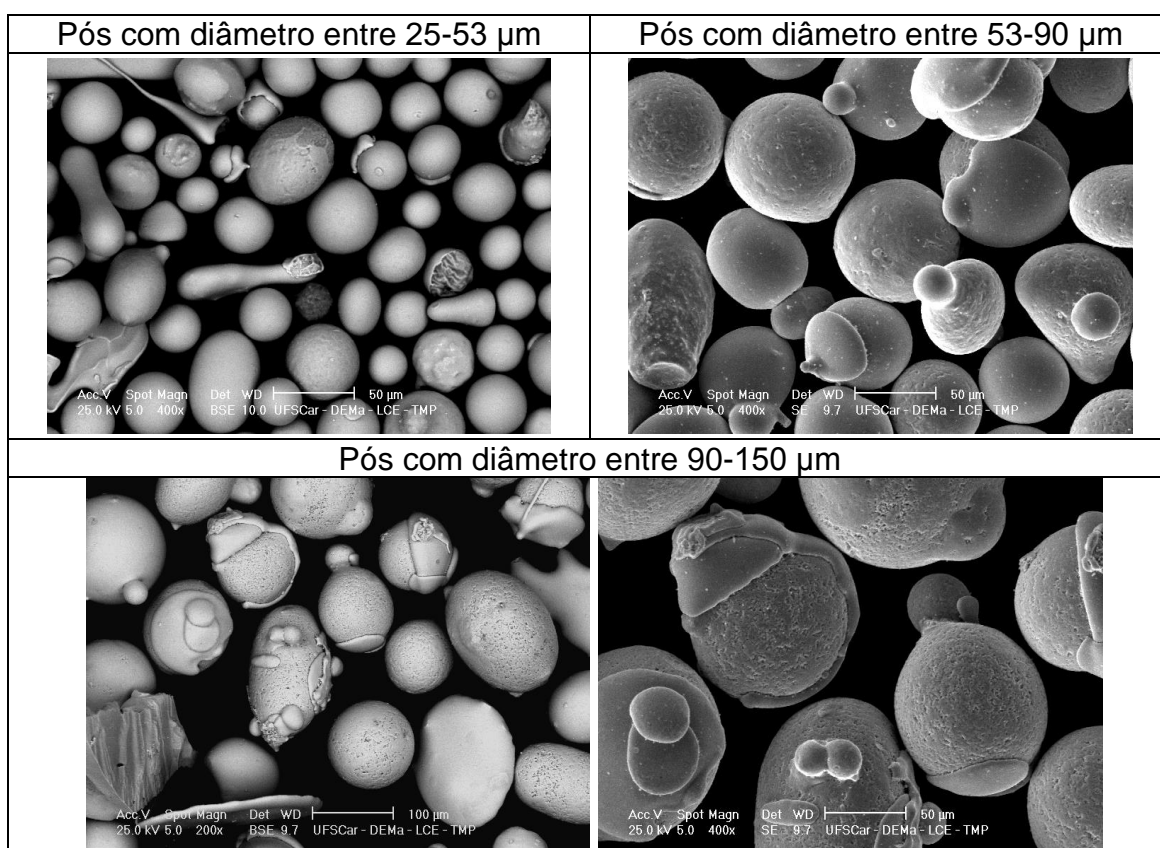


Figura 5.19: Micrografias por MEV apresentando o aspecto superficial dos pós de *oversprays* do 1º experimento com diâmetros médios entre 53-90 μm e entre 90-150 μm .

Vê-se na comparação entre essas faixas granulométricas que os pós entre 90-150 μm apresentam maior fração de fases cristalinas que os entre 53-90 μm , resultado já esperado para partículas processadas por spray, onde pós menores apresentam maior área superficial e menor massa, levando a maior

extração de calor pelo gás de atomização, culminando na manutenção da fase amorfa em detrimento das cristalinas.

Portanto, fica claro que a microestrutura dos pós depende do super-resfriamento — influenciado pela taxa de resfriamento/tamanho das gotas geradas durante a deposição —, pela presença de agentes nucleantes como impurezas, e pela interação dos pós entre si e/ou com as paredes do equipamento, induzindo a nucleação de fases cristalinas.

A figura 5.20 apresenta os difratogramas de Raios-X para os pós de todas as faixas granulométricas analisadas, que confirmam a estrutura amorfa dos pós mais finos (menor que $20\ \mu\text{m}$ e entre $20\text{-}25\ \mu\text{m}$) caracterizado pelo halo central em cada curva, porém com sobreposição de picos de difração de fases cristalinas, influência dos fatores anteriormente discutidos, como impurezas e interações mecânicas das partículas.

Para as demais faixas, observa-se diminuição contínua da intensidade do halo central e o aparecimento de picos de difração mais nítidos, indicando a formação mais acentuada de fases cristalinas conforme o aumento da faixa granulométrica, como já esperado em partículas da conformação por spray.

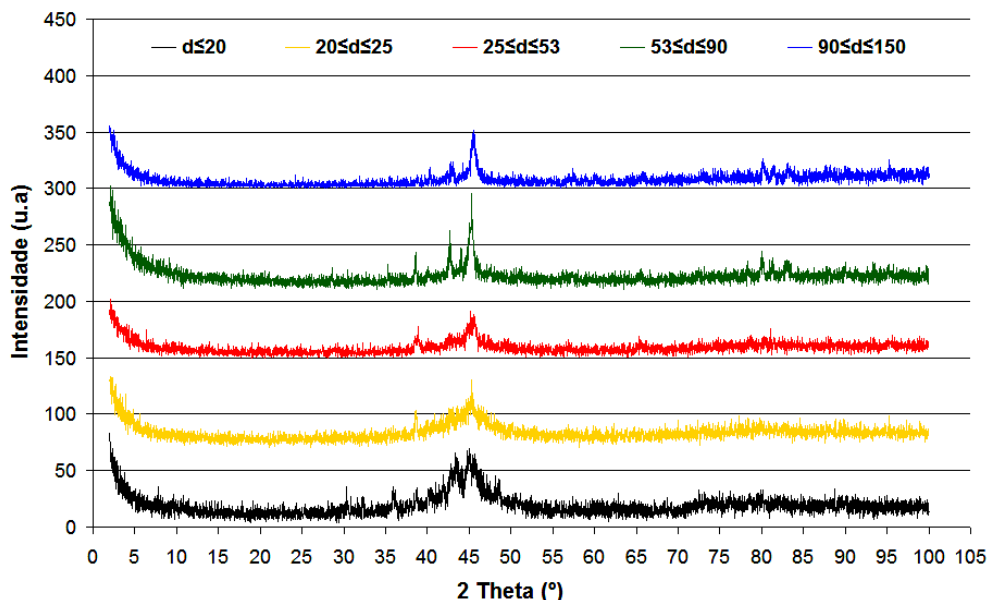


Figura 5.20: Difratogramas de difração de raios-X obtidos para os pós do 1^o experimento em todas as faixas granulométricas analisadas.

A figura 5.21 apresenta a microestrutura da seção transversal dos pós de diferentes diâmetros.

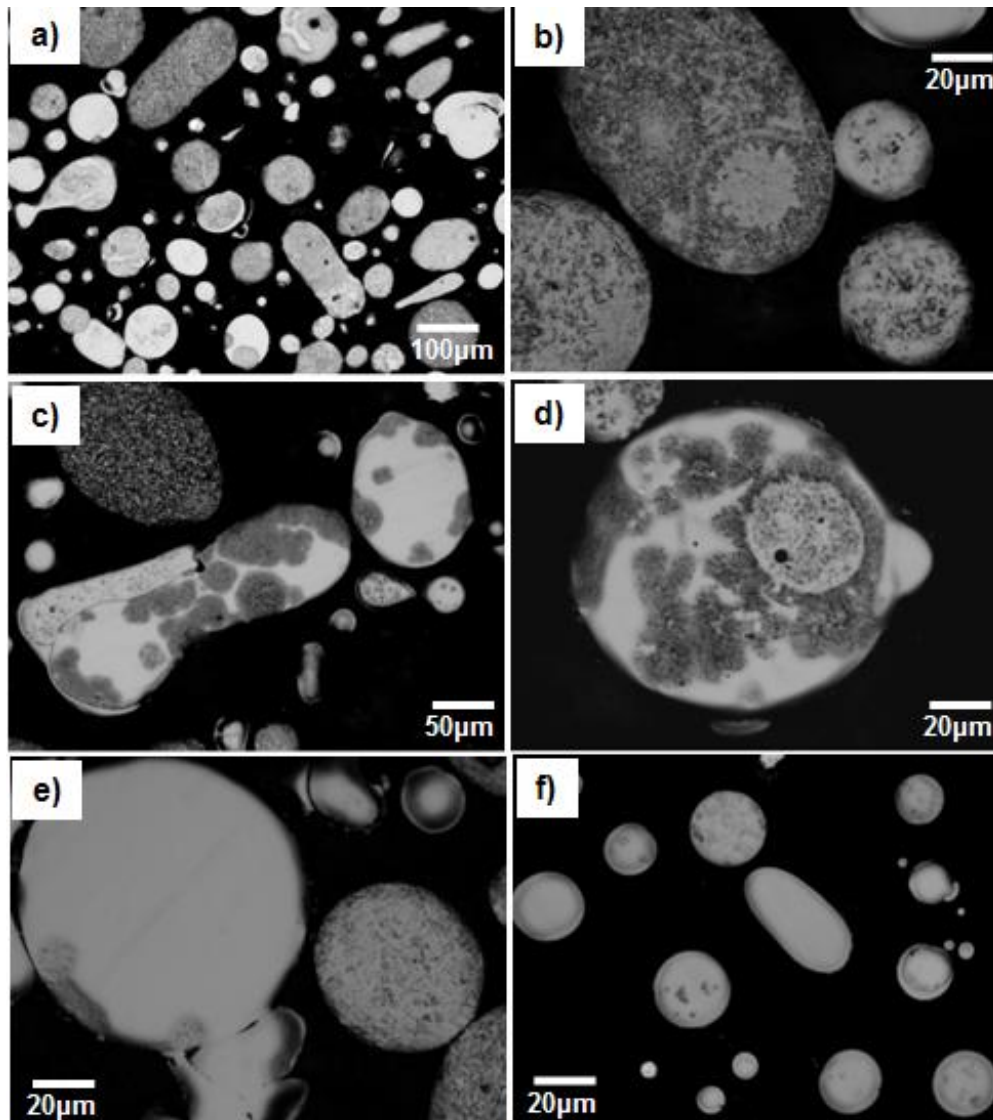


Figura 5.21: a) aspecto geral da seção transversal dos pós do 1º experimento com diâmetro entre 20-150 μm ; b) pós com formação da fase primária grosseira; c), pós apresentando fase primária refinada formada nas bordas ou pontos de coalescência; b), interação entre pós e formação de fase primária com diferentes refinamentos; e) coalescência de pós totalmente amorfos e pó de pequeno totalmente cristalizado; f) pós totalmente amorfos ou com pequenos pontos de cristalização.

Observa-se a formação de uma gama variada de microestruturas, que incluem a presença de fase primária grosseira e outras fases (figura 5.21 b), formação de fase primária refinada envolta em matriz amorfa (figura 5.21 b) e c)) e pós que se apresentaram totalmente amorfos, ou ainda com formação de sítios nanométricos de fase primária (figura 5.21 itens e) e f)), evidenciando que as diferentes microestruturas formadas devem-se, tanto aos diferentes graus de super-resfriamento (comandado pela taxa de resfriamento) e transições

cinéticas enfrentadas pelas gotas — permitindo que partículas de mesmo tamanho apresentem-se totalmente cristalinas, parcial ou totalmente amorfas (figura 5.21 itens b), c) e e) —, quanto pela interação entre elas ou com as paredes do equipamento, cujo choque ou coalescência, iniciam a nucleação uma ou mais fases. Ainda, para pós muito pequenos (figura 5.21, itens b) e f)), há a influência das impurezas, que promovem cristalização superficial que pode ou não se estender para o interior dos pós e, nesse caso, a influência delas se aliaria a outros fatores como o choque/interação entre as partículas, desestabilizando o material no estado de líquido super-resfriado durante sua solidificação.

É importante ressaltar aqui que, embora os pós de overspray forneçam muitas informações sobre o desenvolvimento microestrutural do material, eles não representam as reais condições de solidificação das gotas depositadas sobre o substrato. Essas gotas geralmente são maiores que os pós de overspray, que são basicamente partículas separadas do cone de spray devido ao seu pequeno tamanho. As gotas grandes acabam assim por se espalharem sobre o substrato e conseqüentemente se resfriando, formando camadas de material amorfo ou cristalizado, dependendo dos fatores acima descritos.

5.3.2. Segundo experimento

Dados os resultados do primeiro experimento, como alta fração de material cristalino, optou-se por mudar a geometria do substrato para uma placa e aumentar sua espessura, procurando extrair maior quantidade de calor durante as etapas de deposição e resfriamento. Visando analisar também a influência do material do substrato sobre o depósito, a placa foi dividida em duas partes, ambas com 250 mm de largura de diferentes materiais: a primeira, de cobre com espessura de 27 mm e 600 mm de comprimento e a segunda, de alumínio, com 25 mm de espessura e 400 mm de comprimento, totalizando um substrato com 1 m de comprimento, como mostrado no desenho esquemático da figura 5.22 item a), onde T1 e T2 representam a posição dos termopares.

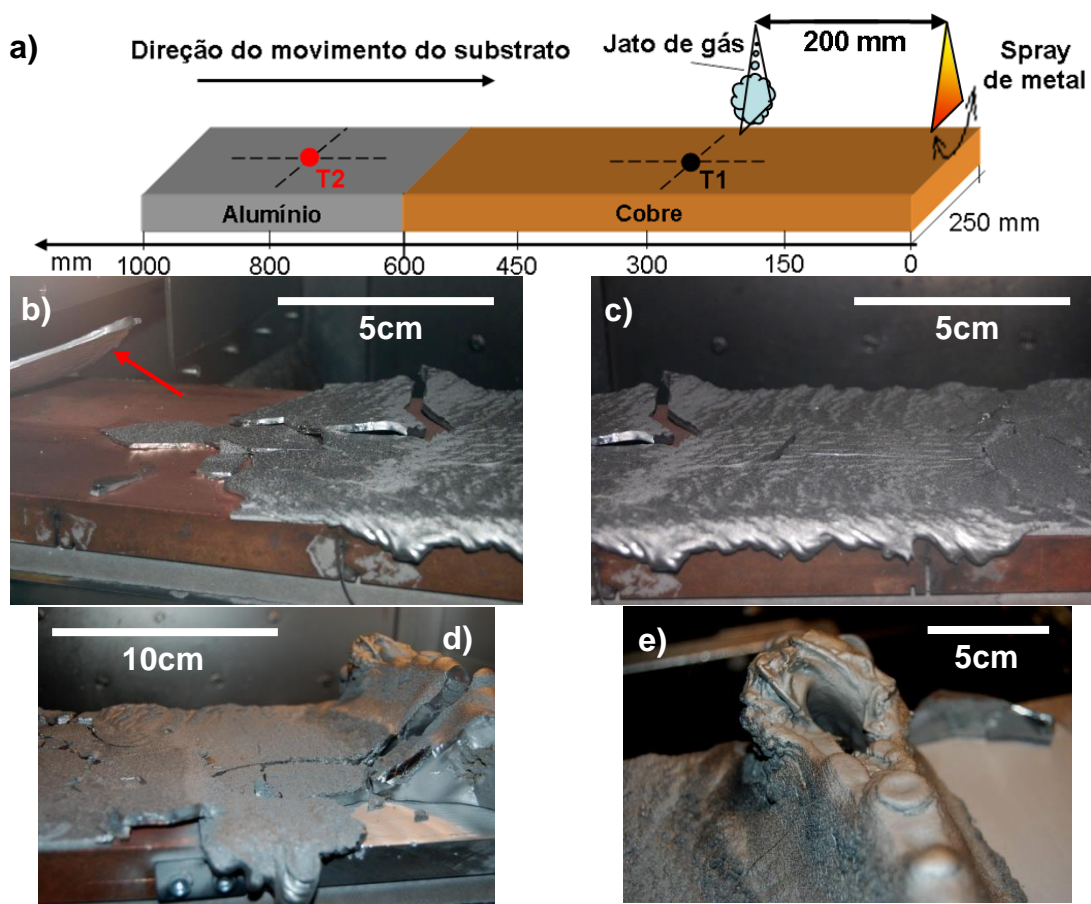


Figura 5.22: a) Desenho esquemático do depósito do 2º experimento apresentando a posição dos termopares (T1 e T2) e detalhes do processamento; de b) a e): aspecto geral do depósito apresentando fraturas e derramamento de material durante a deposição. A seta vermelha em b) indica a parcela do depósito aprisionada na saída da câmara de atomização ocasionando para do substrato impedindo a movimentação do substrato e conseqüente acúmulo de material, mostrado nos itens d) e e).

O esquema mostra ainda a posição de um segundo jato de gás nitrogênio distante axialmente 200 mm do cone do spray com pressão de 1bar, que foi utilizado sobre o depósito após a deposição para aumentar a extração de calor por convecção, aliado ao movimento de escaneamento do spray de metal de uma borda a outra do substrato, que gera intermitência entre deposição e exposição do material recém depositado ao gás de atomização.

Como se observa na figura 5.22, o material apresentou fraturas, que tiveram início no instante em que o material recém depositado entrou no raio de ação do gás de resfriamento, provocando quebra imediata do material. O gás foi então desligado para evitar maiores fraturas. No entanto, a primeira parcela

fraturada do depósito ficou entre o substrato e a saída do mesmo da câmara de atomização, como indicado pela seta vermelha no item b) da figura 5.22), impedindo sua movimentação, acarretando um acúmulo de material sobre a parcela de alumínio do substrato (última a receber a deposição de material), como mostrado nos itens d) e e) da figura 5.22, impossibilitando a análise da influência desse substrato sobre a microestrutura do depósito.

Observa-se ainda que as bordas do depósito ultrapassaram a extensão do substrato em sua largura, apresentando-se com um aspecto de material que se escorreu durante a deposição e solidificou-se nessa condição, um indicativo de que o material encontrava-se muito quente durante sua deposição, como será discutido a seguir, com o auxílio da figura 5.23.

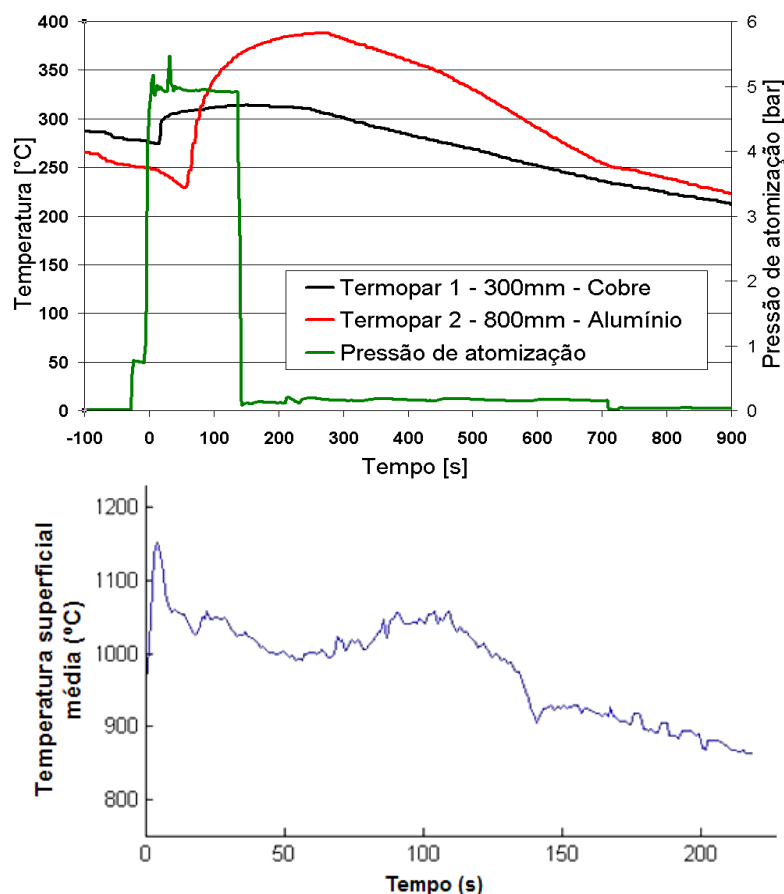


Figura 5.23: Evolução da temperatura *versus* tempo durante as etapas de deposição e resfriamento para o depósito do 2º experimento: a) centro dos substratos de Cu e Al obtidas por termopares e, b) superfície do depósito durante o processamento, obtidas com pirômetro óptico.

A figura 5.23 mostra o perfil de temperatura *versus* tempo durante as etapas de deposição e resfriamento do depósito, obtida por termopares e a temperatura média da sua superfície, obtida através de pirômetro ótico, juntamente com a pressão de atomização, que indica os tempos inicial e final de deposição.

De acordo com o item a) da figura 5.23, as temperaturas obtidas pelos termopares estão abaixo tanto de T_x , como de T_g (556°C), com máxima temperatura atingida de 388°C no substrato de alumínio. No entanto, essas temperaturas foram medidas na metade da espessura de cada placa que compõe o substrato, sendo que maiores temperaturas foram experimentadas pelo material durante a etapa de deposição, como evidenciado no gráfico da figura 5.23 item b), que indica a temperatura média da superfície do depósito em função do tempo. De acordo como gráfico, o material apresentou temperaturas médias de 1000°C , bem acima da temperatura de cristalização da liga (595°C). Isto indica que o material estava em uma temperatura muito elevada durante sua deposição, provendo seu espalhamento sobre a superfície do substrato, causando derramamento pelas suas bordas quando a velocidade axial do substrato foi diminuída, como mostrado na figura 5.22.

A figura 5.24 apresenta um detalhamento do processo quanto à temperatura, tempo, posição do cone do spray sobre o substrato e o aspecto do depósito durante o processo. Para análise, foram utilizados *flash's* do vídeo realizado durante a deposição e seus respectivos tempos/posição do substrato frente ao cone de spray, permitindo um correlacionamento direto com as temperaturas adquiridas pelos termopares. O gráfico apresentado em conjunto com a figura apresenta além das temperaturas dos termopares, a posição do substrato em função do tempo de processo, e claramente elucida a temperatura de cada região do material.

As inclinações na curva referente a posição do spray sobre o substrato representam a diminuição de sua velocidade axial, que teve por objetivo depositar camadas de diferentes espessuras: 5 mm, 10 mm e 15 mm respectivamente. O patamar da parcela final da curva representa a parada do

substrato sobre o cone do spray à 750 mm do início devido ao pedaço de depósito que ficou entre o substrato e a saída da câmara de atomização.

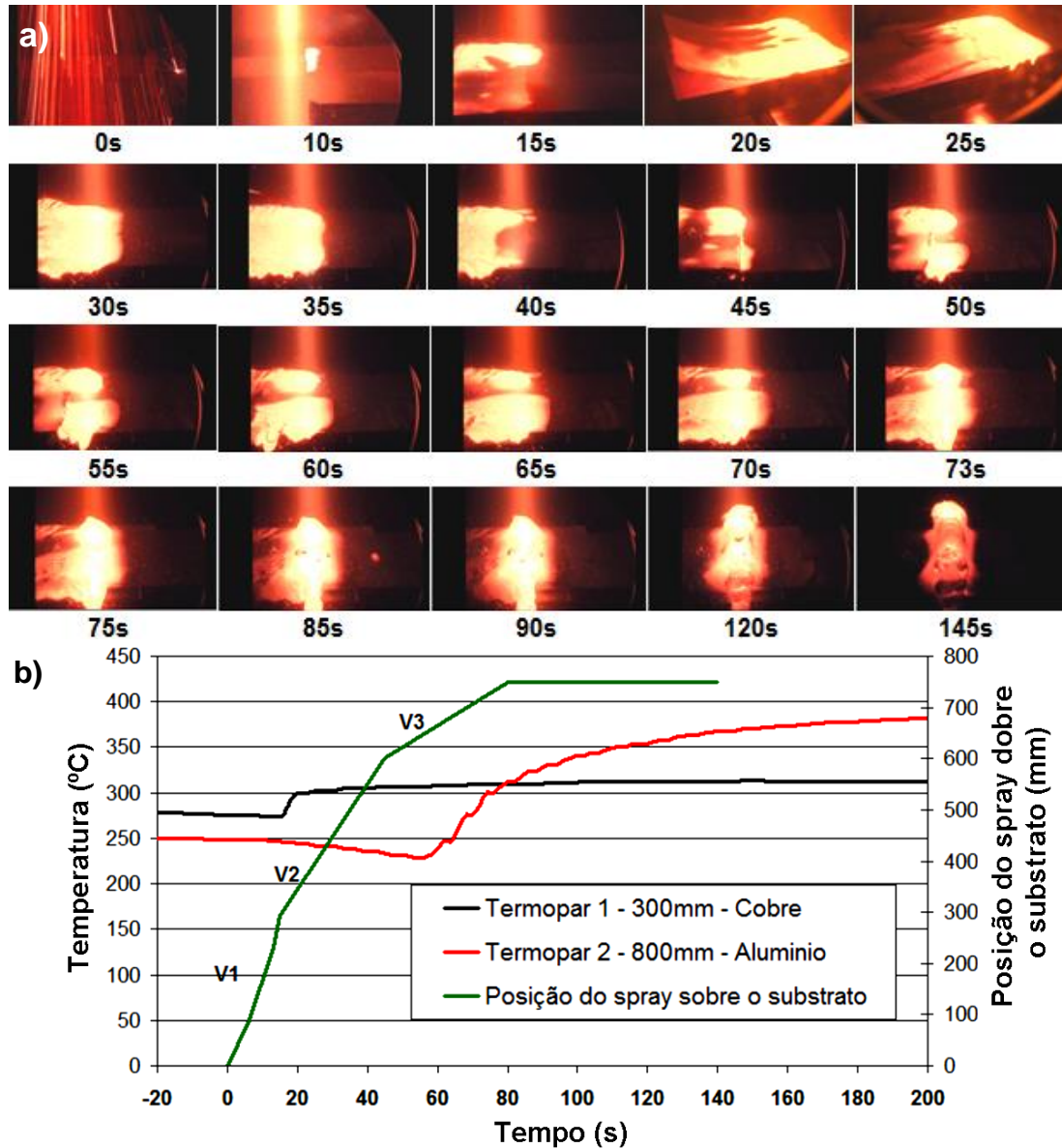


Figura 5.24: a) *Flash*’s do vídeo realizado durante a deposição do 2º depósito e seus respectivos tempos/posição do substrato frente ao cone de spray; b) Perfil de temperatura da interface depósito/substrato *versus* posição/tempo de processamento. V1, V2 e V3 representam as diferentes velocidades axiais do substrato, levando ao aumento da espessura do mesmo ao longo do processo.

De acordo com a figura 5.24, observa-se que nos instantes iniciais de deposição (0-15 s), o material é depositado rapidamente sobre o substrato e imediatamente resfriado tanto por condução pelo substrato, como por convecção para o gás de atomização. No entanto, aos 20 s de processamento,

quando o substrato já havia percorrido aproximadamente 200 m frente ao cone de spray, o depósito destaca-se do substrato, dada a influência do jato de gás suplementar, que promoveu um choque térmico no material causando grandes tensões internas que culminaram na fratura do depósito (25 s). A partir desse instante, a velocidade do substrato diminui, aumentando a fração de material depositado acarretando, tanto o aumento da temperatura local, como o espalhamento do material sobre o substrato e conseqüente derramamento do mesmo pelas suas bordas, como evidenciado nas gravuras referentes aos instantes 30 s em diante. Nos instantes seguintes ocorre o travamento do substrato devido a parcela fraturada do depósito que ficou presa entre o substrato e a saída do mesmo da câmara de atomização, levando ao acúmulo de material, como evidenciado nas gravuras do item a) da figura 5.24 referentes aos últimos 75 s de processo.

Por outro lado, observa-se que a temperatura medida pelo termopar 1 — referente ao centro do substrato de cobre — permanece praticamente constante, um indicativo de que o calor excedente gerado pela diminuição da velocidade do substrato não foi absorvido pelo mesmo, dada a baixa aderência deste com o material depositado, causada principalmente pelas constantes fraturas do depósito durante sua deposição.

5.3.2.1. Microestrutura do segundo depósito

A figura 5.25 item a) apresenta o material retirado da parte inicial do depósito como esquematizado na figura, com ~4 mm de espessura. Os itens b) e c) apresentam a microestrutura da base da amostra, ou do material que se formou em contato direto com o substrato, correspondendo a uma camada amorfa com ~2 mm de espessura. Essa camada foi observada em toda a extensão do depósito, analogamente ao ocorrido com o depósito do primeiro experimento. Observa-se ainda grandes poros produzidos tanto pela baixa fluidez do material no estado de líquido super-resfriado, quanto pelo aprisionamento de gás durante o processo, característico da conformação por spray.

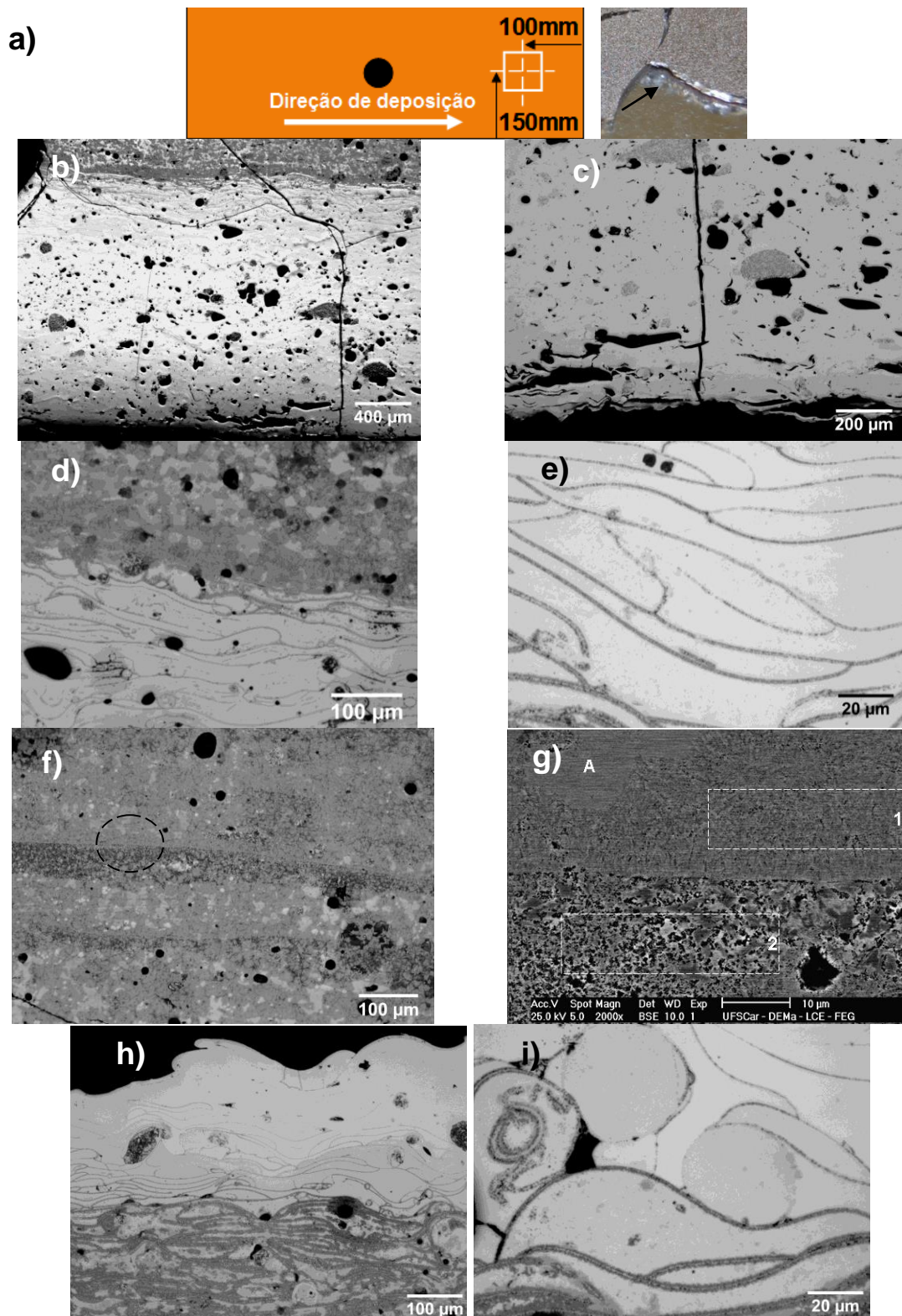


Figura 5.25: a) Desenho esquemático da posição de retirada da amostra do depósito do 2º experimento; b) e c) camada amorfa com gotas cristalinas embebidas na matriz e grandes poros; d) transição entre as fases amorfa e cristalina; e) detalhe da região de transição mostrada em d); f) camadas de fase cristalina com diferentes refinamentos microestruturais detalhadas em g); h) e i) topo do depósito com estrutura amorfa.

O item c) da figura 5.25 evidencia a presença de gotas grandes ($\sim 250\mu\text{m}$) solidificadas com microestrutura cristalina embebidas na matriz, um indicativo da alta temperatura das gotas durante o vôo, em consonância com os resultados da evolução da temperatura da superfície do depósito, apresentados na figura 5.24. Por outro lado, a manutenção da estrutura amorfa das gotas que se espalharam e formaram a camada em contato com o substrato deveu-se tanto ao espalhamento das mesmas, que resfria rapidamente o material, quanto à ação do substrato e/ou gás de atomização, que impuseram uma taxa de resfriamento suficientemente alta para evitar a cristalização da estrutura amorfa formada.

A formação de fases cristalinas (figura 5.25, item d)) inicia-se sobre a camada amorfa que se formou em contato com o substrato, de maneira análoga ao ocorrido no primeiro experimento: formação de finas camadas ou rastros de fase cristalina entre gotas amorfas (figura 5.25, item e)), seguindo-se da formação de fases exclusivamente cristalinas (figura 5.25, itens f) e g)), devido a extração de calor do depósito tanto pelo substrato, como pelo gás de atomização não serem mais suficientes para manter a estrutura amorfa do material subsequente depositado.

Observa-se ainda, que as fases cristalinas formam-se como que em camadas, com diferentes espessuras e níveis de refinamento microestrutural, como evidenciado na figura 5.25, itens f) e g).

Isso ocorreu devido ao movimento do spray, ou o escaneamento do cone de spray de uma borda a outra do substrato, com ângulo de $\pm 4^\circ$ e frequência de 15 Hz, gerando curtos intervalos de tempo onde o material recém depositado pelo spray ao ir de uma borda a outra, permanece apenas sob ação do gás de atomização, gerando uma camada com menor espessura e muito refinada microestruturalmente. Com o retorno do centro do cone de spray, uma nova camada de material, mais espessa, é depositada, reaquecendo a anterior e promovendo o crescimento das fases cristalinas que se formaram e a formação de novas fases, como pode ser visto no item g) da figura 5.25 através da comparação entre as parcelas inferior e superior da figura. Por outro lado, a camada mais espessa que se depositou, perdeu calor para a camada inferior,

gerando fases mais refinadas, além de permitir a existência de pequenas regiões com estrutura amorfa, como identificado no item g) pela letra A.

Nesse ponto é importante ressaltar que, embora o material apresente trincas e tenha se fraturado em muitas partes durante o resfriamento, não houve, no entanto, destacamento entre as porções amorfa e cristalina do material. Isso se deve principalmente ao destacamento do depósito do substrato, de forma a permitir que o material se deformasse durante o resfriamento o suficiente para aliviar parcialmente o efeito das diferentes expansões térmicas apresentadas pelas fases amorfa e cristalina, evitando o destacamento entre ambas, mas gerando, por outro lado, trincas e levando a fratura do depósito em várias partes.

Os itens g) e h) da figura 5.25 apresentam a microestrutura do topo da amostra, ou última parcela de material que foi depositado. Essa parcela, tal como ocorrido no depósito do 1º experimento, apresenta-se como uma fina camada quase que totalmente amorfa, com pequenas regiões cristalinas. Essa parcela final do depósito foi formada por gotas grandes que se espalharam e pequenas gotas, que embora amorfas, mantiveram a forma esférica, um indicativo de que o depósito foi formado prioritariamente por gotas grandes no estado de líquido super-resfriado, com pequena fração de gotas de pequeno diâmetro, que compuseram o overspray. A manutenção da estrutura amorfa dessa camada superficial deve-se prioritariamente à ação do gás de atomização, que extraiu calor suficiente da superfície do depósito por convecção para evitar sua cristalização.

Outro fator que auxiliou na manutenção dessa fase, tanto na camada superficial, como em toda a extensão do depósito, foi o movimento do spray na direção horizontal, ou o escaneamento do cone de spray, que gera curtos intervalos de tempo onde o material é resfriado pelo gás de atomização, contribuindo para manutenção da estrutura amorfa do material.

Assim, o depósito formado apresenta três parcelas principais: a região em contato com o substrato formando uma camada amorfa com ~2mm de espessura em toda a extensão do depósito, seguindo-se de uma parcela intermediária com estrutura cristalina e pequenas regiões amorfas embebidas

na matriz e a superfície, que apresenta-se novamente estrutura amorfa/parcialmente cristalizada. Isso indica que as mudanças de parâmetros do primeiro para o segundo experimento explicitadas anteriormente atingiram em parte o objetivo de produzir um material totalmente amorfo.

A figura 5.26 apresenta o difratograma obtido para a parcela da amostra em contato direto com o substrato, como mostrado na figura 5.25.

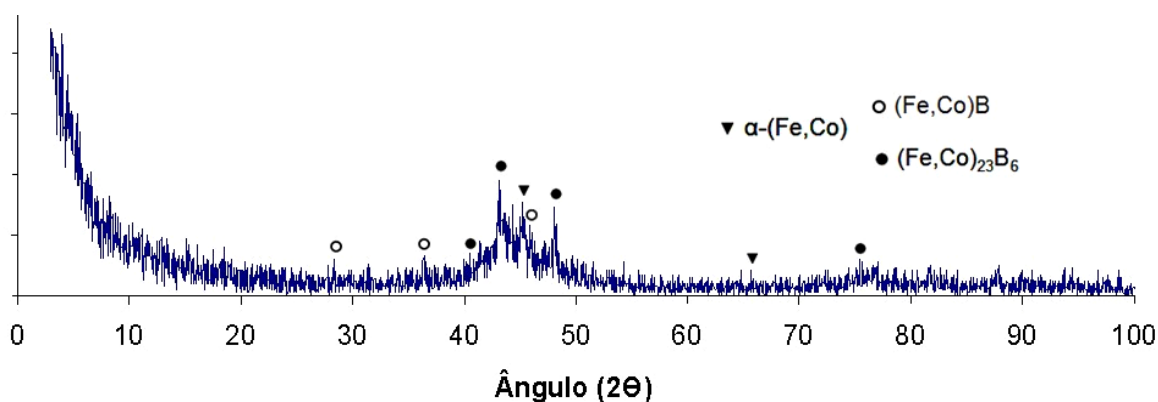


Figura 5.26: Difratograma de Raios-X obtido para a camada amorfa do depósito do 2º experimento. Observa-se um halo amorfo onde sobrepõem-se picos de difração de fases cristalinas.

Observa-se que o material apresenta estrutura amorfa, determinada pelo halo central, porém, também apresenta picos de fases cristalinas sobrepostos ao halo, referentes às grandes gotas cristalinas embebidas na matriz e a fases nanocristalinas, que não puderam ser observadas, dado o baixo aumento das micrografias apresentadas na figura 5.25.

5.3.2.2. Análise dos pós de overspray do Segundo experimento

A tabela 5.2 apresenta os resultados da análise granulométrica para os pós do segundo experimento. Pela análise, observa-se que o diâmetro médio dos pós é de 47,23 μm , um pouco menor que o observado no primeiro experimento, cujo diâmetro médio foi de 53 μm . Esse resultado está condizente com os parâmetros adotados no segundo experimento, que foi realizado com maior RGM que o primeiro, levando a formação de partículas mais finas.

Tabela 5.2: Distribuição granulométrica, fração cumulativa, diâmetro mássico médio e desvio padrão para os pós do segundo experimento.

Faixa granulométrica (μm)	Massa de pós (g)	Fração cumulativa (%)	Diâmetro médio (μm)	Desvio padrão
<20	334,22	0,09	$d_{16,3}=19,23$	$\zeta_{1\text{geo}}=2,46$
25-20	510,03	0,23		
53-25	1230,17	0,57		
90-53	555,37	0,73		
150-90	534,52	0,88	$d_{50,3}=47,23$	$\zeta_{2\text{geo}}=2,84$
250-150	109,47	0,91		
335-250	43,90	0,92	$d_{84,3}=134,00$	
900-335	106,18	0,95		
>900	188,47	1,00		
Massa total	3612,34	—	—	

A figura 5.27 apresenta a fração cumulativa em massa *versus* faixas granulométricas, e a figura 5.28 apresenta as micrografias da superfície dos pós em conjunto com o difratograma de Raios-X para as faixas granulométricas analisadas.

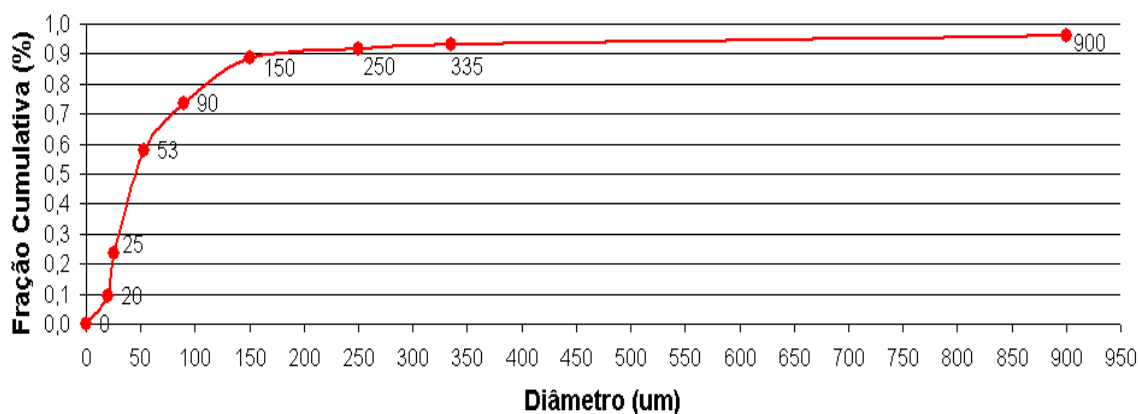


Figura 5.27: Gráfico da fração cumulativa em massa *versus* faixas granulométricas para o overspray do segundo experimento.

Os pós do segundo experimento apresentam as mesmas características superficiais que os do primeiro experimento, com exceção da presença de impurezas na superfície dos mesmos. Observa-se que os pós apresentam cristalização superficial em todas as faixas de tamanho, sendo mais pronunciada em pós com maior diâmetro, como normalmente observado para partículas obtidas através da conformação por spray.

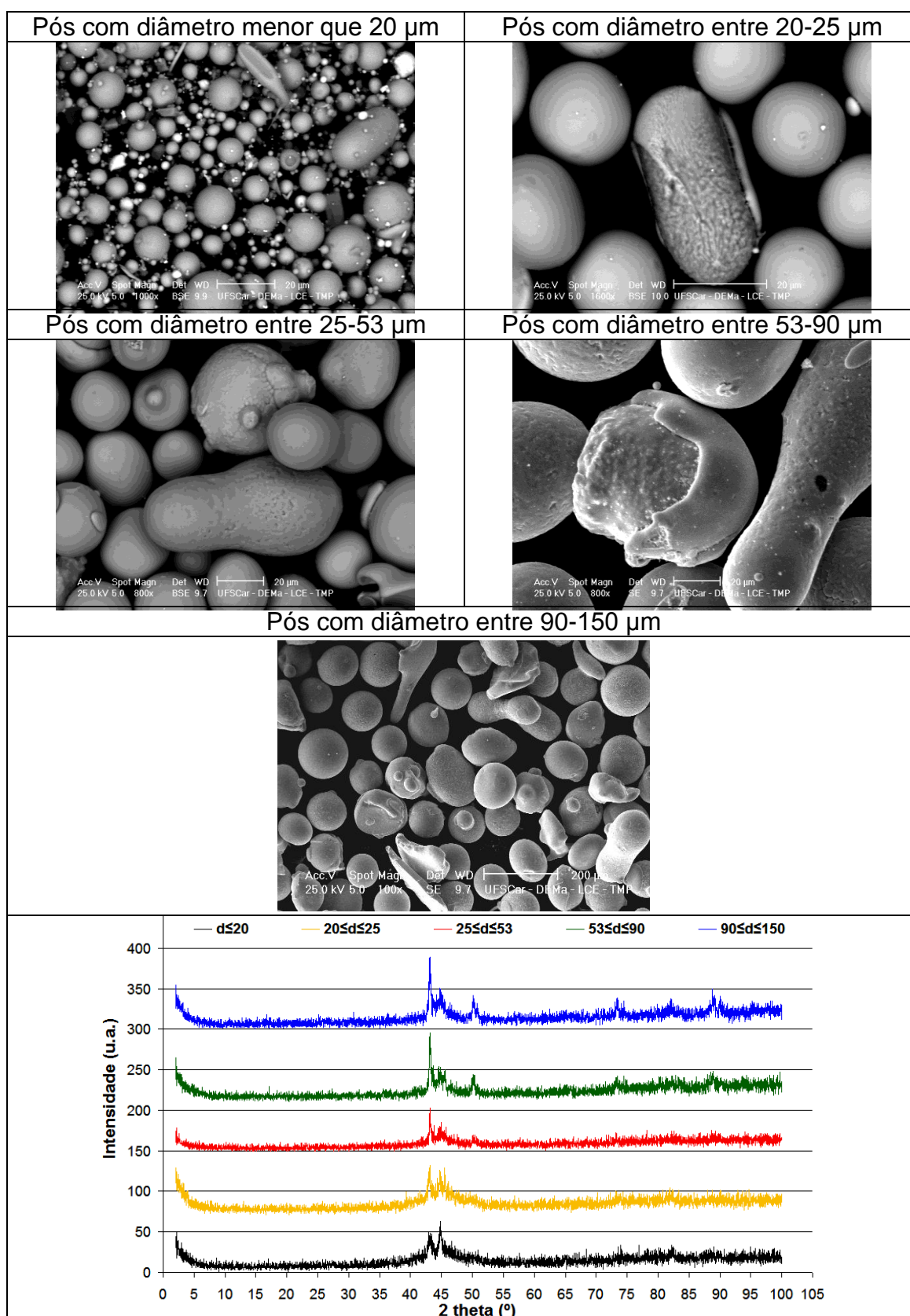


Figura 5.28: Aspecto superficial dos pós de oversprays do 2º experimento e respectivos difratogramas de difração de raios-X para as faixas granulométricas analisadas.

Tem-se ainda que, embora o tamanho mássico médio dos oversprays do segundo experimento ($47 \mu\text{m}$) tenha sido menor que o do primeiro ($53 \mu\text{m}$), observa-se que os picos de difração apresentados na figura 5.28 tem intensidade e definição maiores que as apresentadas pelos pós do primeiro experimento, indicando que a temperatura das gotas durante a etapa de vô das gotas um pouco maior que no primeiro experimento, aumentando nucleação de fases cristalinas. Esse fato está em consonância com as micrografias apresentadas para o segundo experimento (figura 5.25), que apresenta gotas grandes totalmente cristalizadas embebidas na matriz, outro indicativo da elevada temperatura do spray durante o processo.

5.3.3. Terceiro experimento

O terceiro experimento consistiu de realizar uma deposição com a máxima taxa de extração de calor possível para o equipamento. Para isso, a velocidade axial do substrato em relação ao cone de spray foi aumentada para $\sim 48 \text{ mm/s}$, máxima oferecida pelo equipamento e bem maior que as faixas de velocidades utilizadas nos experimentos anteriores. Além disso, optou-se por variar a posição axial do substrato de forma a fazê-lo atravessar a região central do cone de spray várias vezes, de forma a depositar o material camada a camada. Ainda, a deposição foi dividida em duas etapas, gerando duas porções distintas no depósito: uma composta de apenas duas camadas depositadas que corresponde a parcela do substrato entre sua parte central e o ponto final de deposição, e uma segunda, na qual foram depositadas diversas camadas até que o processo terminasse, compreendendo a parcela inicial do depósito até sua metade, ou centro. A figura 5.29 apresenta o material depositado mostrando as duas porções descritas.

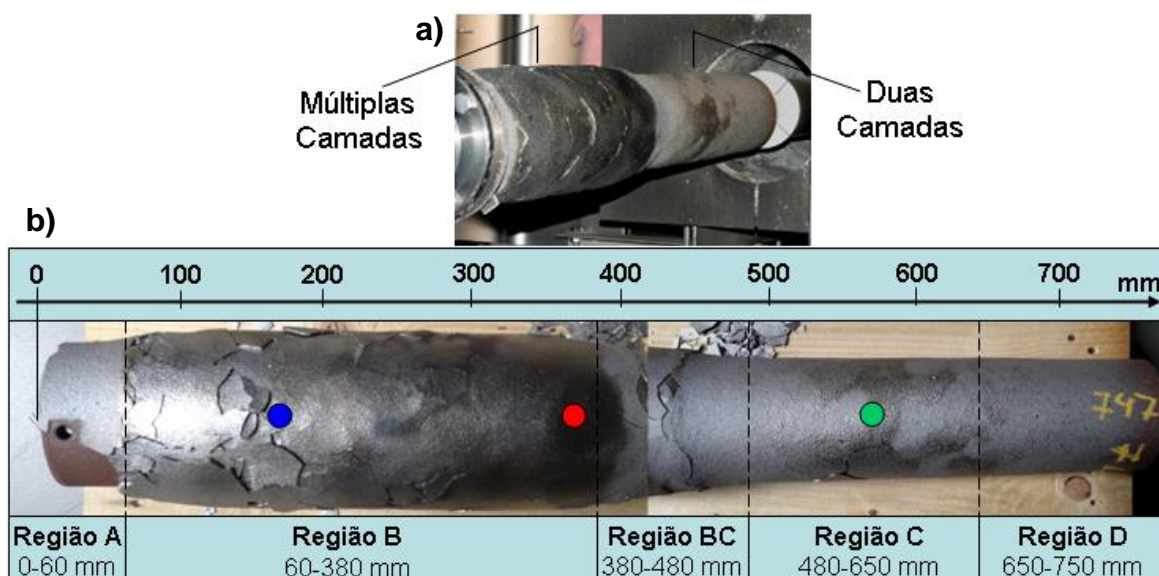


Figura 5.29: a) Depósito do 3º experimento mostrando as porções onde foram depositadas múltiplas camadas, compreendendo a metade do depósito, e a segunda, com apenas duas camadas. b) divisão do substrato em 5 regiões, com seus respectivos comprimentos. Os pontos coloridos sobre o substrato indicam a posição dos termopares.

Para facilitar a análise do depósito, ele foi dividido em 5 regiões, denominadas A, B, BC, C e D, de acordo com a figura 5.29, que apresenta também a posição dos termopares, representados pelos círculos coloridos sobre o depósito.

A Figura 5.30 mostra o perfil de temperatura *versus* tempo para os três termopares, posicionados a ~1 mm abaixo da superfície do substrato durante as etapas de deposição e resfriamento, juntamente com a pressão de atomização, que indica os tempos inicial e final de deposição. Embora essas temperaturas tenham sido medidas pouco abaixo da superfície do substrato, elas foram consideradas como sendo a interface entre depósito/substrato, sendo que maiores temperaturas foram experimentadas pelo material durante a etapa de deposição.

Como se observa, apenas uma parcela do depósito em contato com o substrato atingiu temperaturas maiores que a de cristalização (T_x -596°C). As outras regiões permaneceram abaixo, tanto de T_x , como de T_g (556°C).

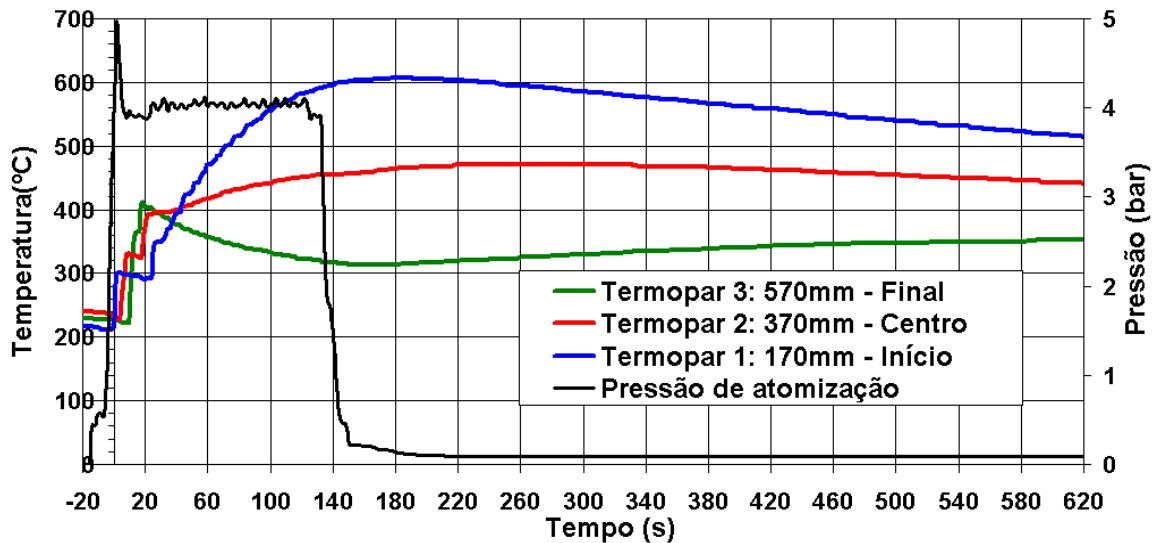


Figura 5.30: Evolução da temperatura da interface substrato/depósito obtidas em três diferentes posições longitudinais durante e após a atomização do terceiro experimento.

A figura 5.31 apresenta um detalhamento do processo quanto a temperatura, tempo, posição e aspecto do depósito durante o processo. Nessa análise foram utilizados *flash's* do vídeo realizado durante a deposição e seus respectivos tempos/posição do substrato frente ao cone de spray, permitindo um correlacionamento direto com as temperaturas adquiridas pelos termopares na interface depósito/substrato (apresentadas na figura 5.30), servindo de base para o entendimento da evolução térmica em cada região do depósito durante o processo. O gráfico presente na figura 5.31 detalha a evolução da temperatura na interface depósito/substrato e a variação da posição do substrato em função do tempo de processo (curva em preto, onde os números próximos a curva indicam os tempos de processo).

Observa-se que as temperaturas do material nos instantes iniciais de deposição são baixas, compreendendo a deposição da primeira camada em todos os 720 mm de extensão do substrato, que finaliza aos 17s de processamento. O gráfico da figura 5.31 mostra que todos os termopares apresentaram o primeiro aumento de temperatura nesse intervalo de tempo, sendo representados por degraus nas curvas temperatura x tempo. Esses degraus ocorreram: aos 4s para o termopar 1, quando o substrato já havia percorrido 170 mm frente ao cone de spray, aos 9s para o termopar central

(370 mm) e 17s para o terceiro termopar (570 mm), sendo que as regiões correspondentes aos termopares permanecem nessas temperaturas até entrarem novamente na zona de ação do cone de spray, quando ocorre novo aumento de temperatura local, representados por novos degraus nas curvas.

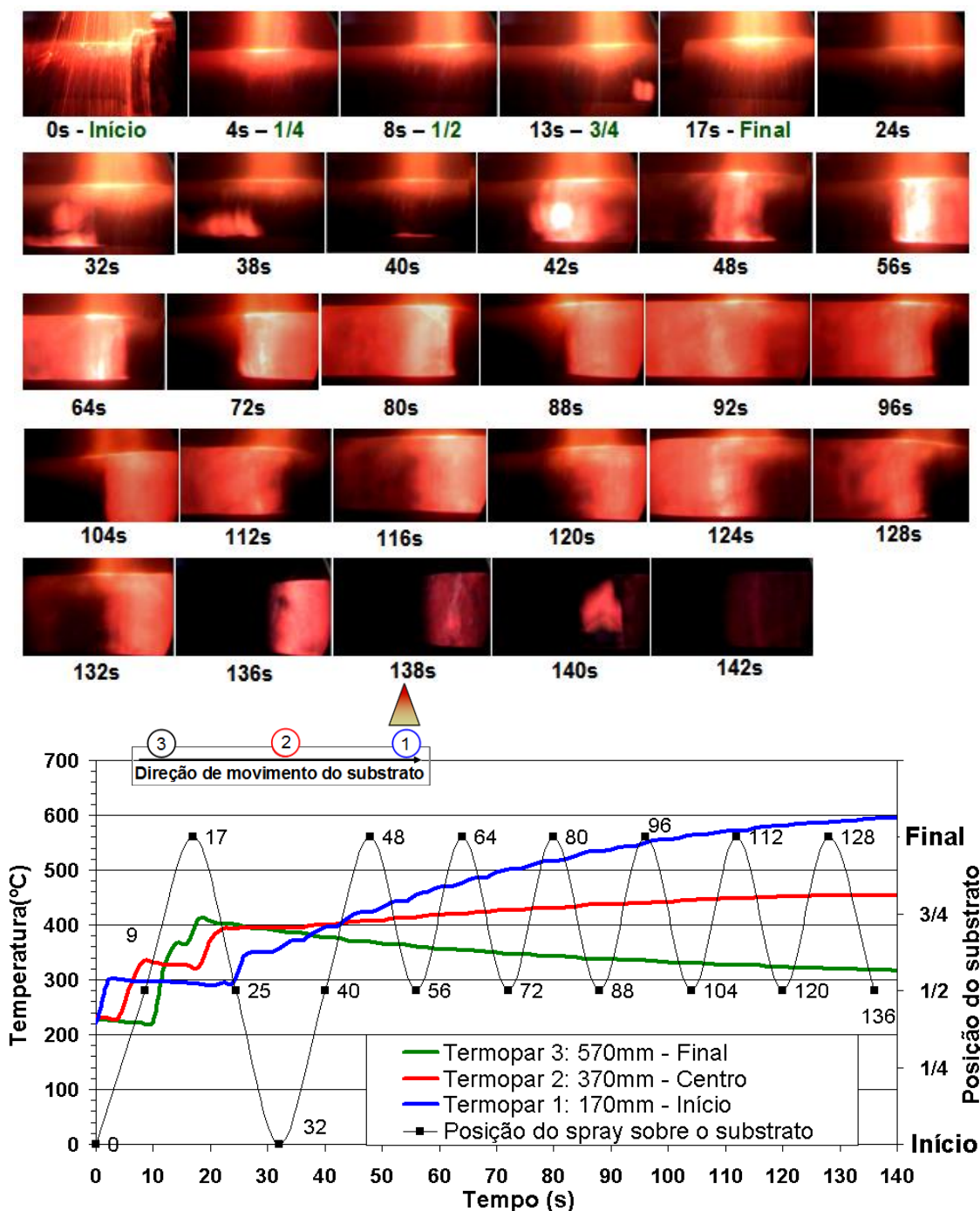


Figura 5.31: *Flash* 's do vídeo realizado durante a deposição do 3º depósito e seus respectivos tempos/posição do substrato frente ao cone de spray e perfil de temperatura da interface depósito/substrato *versus* posição/tempo de processamento.

Com relação a formação das parcelas ou regiões do substrato descritas na figura 5.29, entre 17 s e 40 s, todo o substrato percorreu duas vezes a zona de deposição, formando a parcela do depósito denominada de região D (final do depósito) aos 17 s, a região C (do final do depósito até seu centro) aos 25s, as duas primeiras camadas da região B aos 32 s e a região A, correspondente a região inicial extrema do substrato. Aos 40 s de processo, a terceira camada da região B foi depositada, e a partir deste instante, o substrato se movimentará até sua metade (termopar 2) e voltará para o início (termopar 1) formando as múltiplas camadas da região B. Nesse mesmo intervalo de tempo é possível observar os saltos de temperatura nos termopares, sendo que para a região D (termopar 3) houve apenas um salto brusco, seguido de queda de temperatura, enquanto que na região intermediária do substrato (termopar 2) correspondente a porção de transição entre as regiões B e C, denominada BC ocorre um salto de temperatura de 340°C para 400°C seguido de um aumento contínuo de temperatura até o final do processo. Um salto de temperatura também ocorreu a partir de 32 s de processo para a região B do substrato correspondente ao termopar 1, onde múltiplas camadas se formaram. Observa-se que além do salto, a temperatura continua subindo devido à múltipla deposição, em consonância com os *flash*'s do processo que evidenciam uma temperatura elevada na superfície do depósito, sugerindo que no interior do depósito as temperaturas ultrapassaram T_x (585 °C), permitindo a formação de fases cristalinas.

É importante salientar que, devido à rotação do substrato juntamente com seu movimento na direção horizontal, o material que é depositado, também é imediatamente resfriado, pois o substrato gira, e o material sai do raio de ação do spray por alguns momentos, sendo resfriado pelo gás de atomização. No entanto, ao completar a volta sobre seu eixo, o material é exposto novamente à ação do spray, elevando sua temperatura como pode ser visto, por exemplo, nas figuras do intervalo de tempo entre 32 e 42s. Isso justifica o aumento constante de temperatura da região do termopar 1, referente à porção do depósito onde várias camadas foram depositadas, e a manutenção da

temperatura nas porções do depósito que não mais receberam deposição de material, permanecendo em contato com o gás até o final do processo.

Observou-se com esses fatos, que o diâmetro do substrato é um parâmetro importante, já que diâmetros maiores permitem que o material permaneça fora do raio de ação do cone por mais tempo que diâmetros menores, auxiliando na prevenção da cristalização do material.

5.3.3.1. Microestruturas do terceiro depósito

A figura 5.32 apresenta a microestrutura da seção transversal das regiões A e D do 3º depósito.


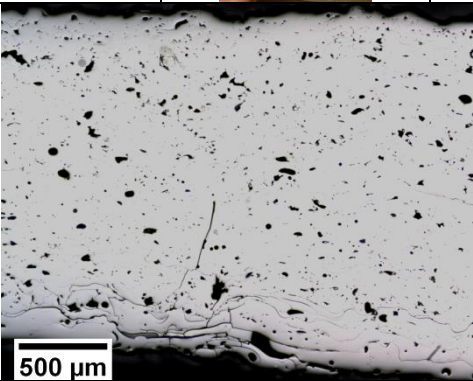
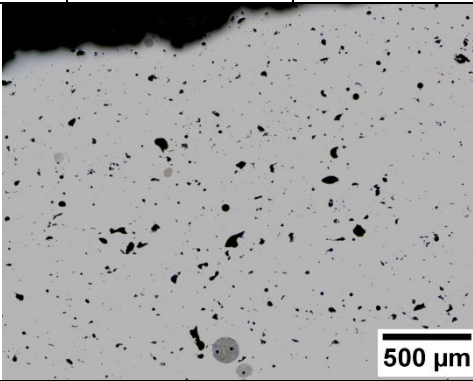

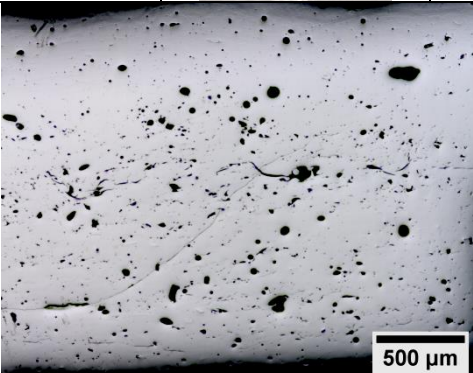
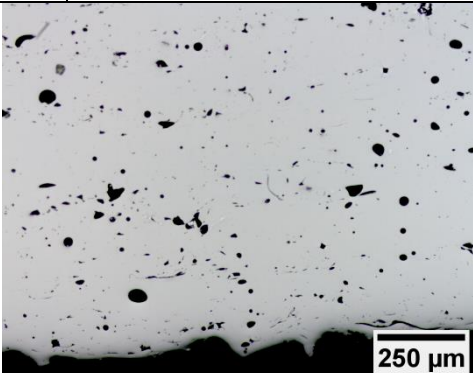
Região A		Posição do início da deposição: 0-60 mm	Espessura mínima: 1 mm	Espessura máxima: 3 mm
				
Região D		Espessura média: 2,05 mm	Posição do início da deposição: 650-750 mm	
				

Figura 5.32: Microestruturas da seção transversal das regiões A e D do 3º depósito apresentando suas respectivas posições no substrato e espessuras mínima e máxima medidas.

Essas regiões se apresentaram completamente amorfas e correspondem aos extremos do depósito, onde o efeito da extração de calor pelo substrato é mais pronunciada devido, tanto a menor temperatura nesses pontos do substrato comparadas a sua porção central, como pela fina espessura do material depositado nessas regiões, fatores que permitiram a manutenção da estrutura amorfa. Aliado a isso, tem-se ainda o efeito da rotação do substrato e a ação do gás de atomização, que auxiliaram na extração de calor do depósito.

A figura 5.33 apresenta micrografias da seção transversal de amostras das regiões C e BC do depósito do 3º experimento.

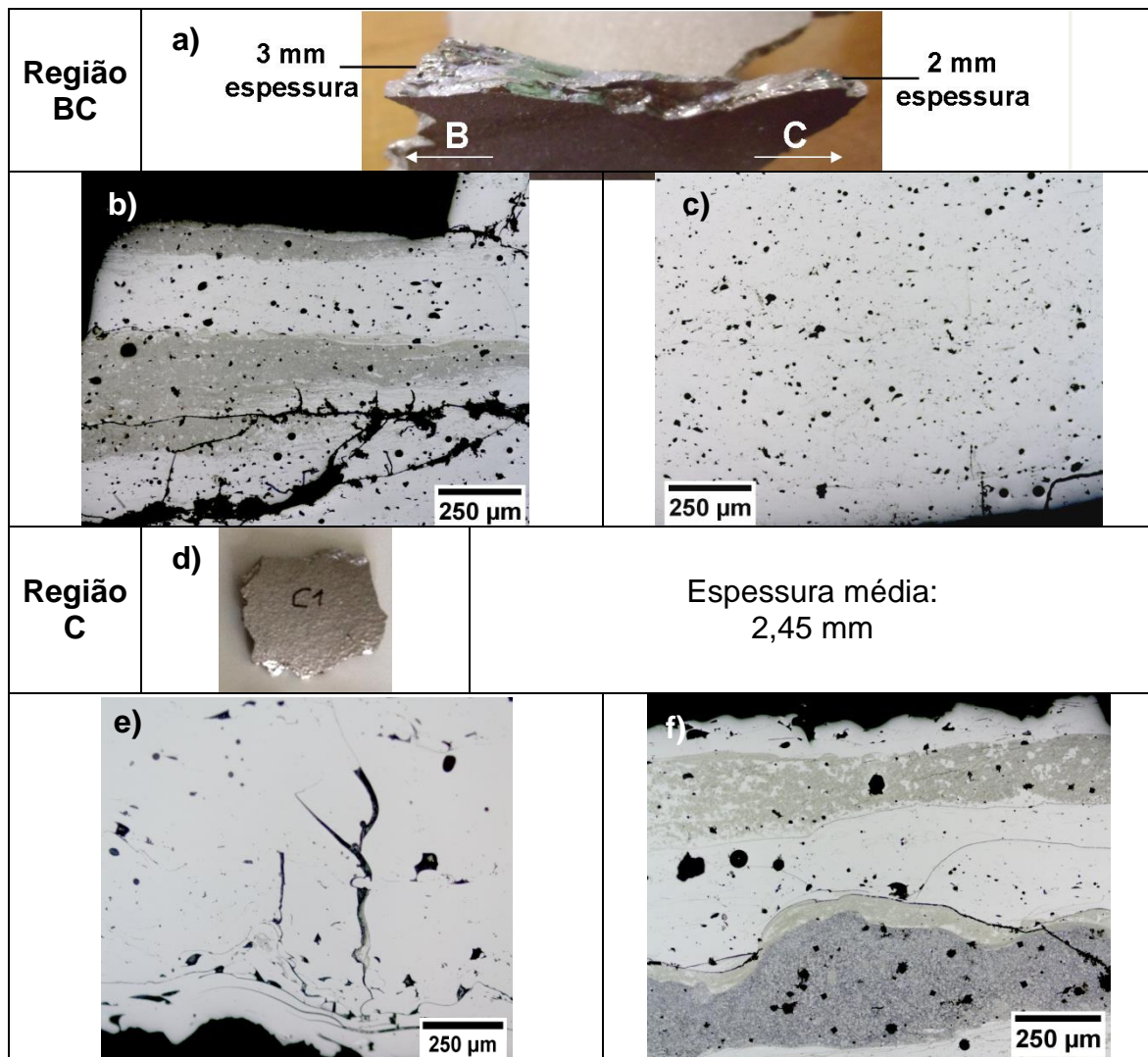


Figura 5.33: a) Amostra da região BC apresentando diferentes espessuras e porções correspondentes as interfaces entre as regiões B e C; b) e c) Microestruturas da região BC; d) amostra da região C; e) e f) Microestruturas da região C.

. A região C corresponde à porção do depósito onde apenas duas camadas foram depositadas, e a região BC, a porção de transição entre a parcela do depósito com múltiplas camadas (região B) e a região C, como mostrado no item a) da figura 5.33.

A região BC apresenta espessura variável, sendo mais espessa na parcela próxima à região B, onde fases cristalinas se formaram (item b) da figura 5.33), e mais fina em sua parcela próxima a região C, cuja microestrutura é apresentada no item c) da figura 5.33.

Portanto, a região BC pode ser caracterizada como uma parcela do depósito que apresenta estrutura amorfa em quase toda sua extensão, com exceção de uma pequena porção referente à transição para a região B, onde múltiplas camadas foram depositadas, o que levou a formação de fases cristalinas, conseqüência do aumento da temperatura local, dada a proximidade com a região B. Isso é um indicativo de que a espessura limite do depósito que pode ser obtida apresentando estrutura totalmente amorfa é de ~3 mm, mesmo valor observado na região A e na região inicial do depósito 1 (2,5 mm). A partir dessa espessura, a extração de calor, tanto pelo substrato, como pelo gás de atomização não são mais suficientes para manter a estrutura amorfa, e fases cristalinas começam a se formar.

A região C apresentou duas condições distintas: porções com microestrutura totalmente amorfa, que correspondem a quase toda extensão da região (item e) da figura 5.33), e porções ou pontos específicos, onde ocorreu a formação de camadas de fases cristalinas em meio a microestrutura amorfa, como evidenciado no item f) da figura 5.33.

A porção totalmente amorfa dessa região é formada pelas duas camadas depositadas, e a manutenção dessa microestrutura deveu-se, tanto à rápida deposição de material promovida pelo movimento do substrato frente ao cone de spray — o que evitou acúmulo excessivo de energia térmica no material —, como pela extração de calor pelo substrato e gás de atomização aliados a rotação do substrato, que mantiveram a temperatura dessa parcela do depósito abaixo da temperatura de cristalização.

A formação de fases cristalinas em algumas porções da região C deveu-se a pontos quentes que se desenvolveram no depósito durante o processo devido a instabilidade momentânea do spray, como mostrado na figura 5.31, fazendo com que a temperatura do depósito ultrapassasse a temperatura de cristalização, levando a formação das fases cristalinas na interface entre a primeira e segunda camadas depositadas, e no interior da segunda camada, como mostrado no item f) da figura 5.33. Ainda, observa-se que a porção superior da segunda camada também apresenta-se amorfa, devido ao contato direto com o gás de atomização, como já discutido neste trabalho.

A figura 5.34 apresenta as microestruturas da parcela do depósito denominada de região B, onde múltiplas camadas foram depositadas. Essas camadas, num total de 8, foram denominadas de B_i , com $i=1, 2, \dots, 8$, sendo que os números menores correspondem às camadas depositadas mais próximas do substrato. Assim, as camadas B_1 , B_2 e B_3 foram depositadas antes das camadas B_4 , B_5 e B_6 , e assim por diante. Nessa região, dada a múltipla deposição de camadas, a temperatura foi mais elevada, promovendo a formação de camadas com microestrutura mista, onde intercalam-se porções amorfas e cristalinas.

Dessa forma, para as camadas B_1 a B_3 , cada uma delas apresenta uma fina porção amorfa, que se manteve devido a rotação do substrato e conseqüente exposição do material ao gás de atomização, seguindo-se de uma segunda porção, onde fases cristalinas são formadas, dado o aumento da temperatura local durante a deposição do restante do material que compõe a camada quando o depósito retorna a mesma posição devido a rotação, formando uma região onde além da deposição de múltiplas camadas, cada uma delas apresenta parcelas de fase amorfa e fases cristalinas, como mostrado nas micrografias das camadas $B_1B_2B_3$.

Já nas camadas subseqüentes, o acúmulo de energia térmica no material foi mais pronunciado, impedindo a manutenção da fase amorfa nessas camadas, como mostrado nas micrografias das camadas B_4 a B_6 da figura 5.33.

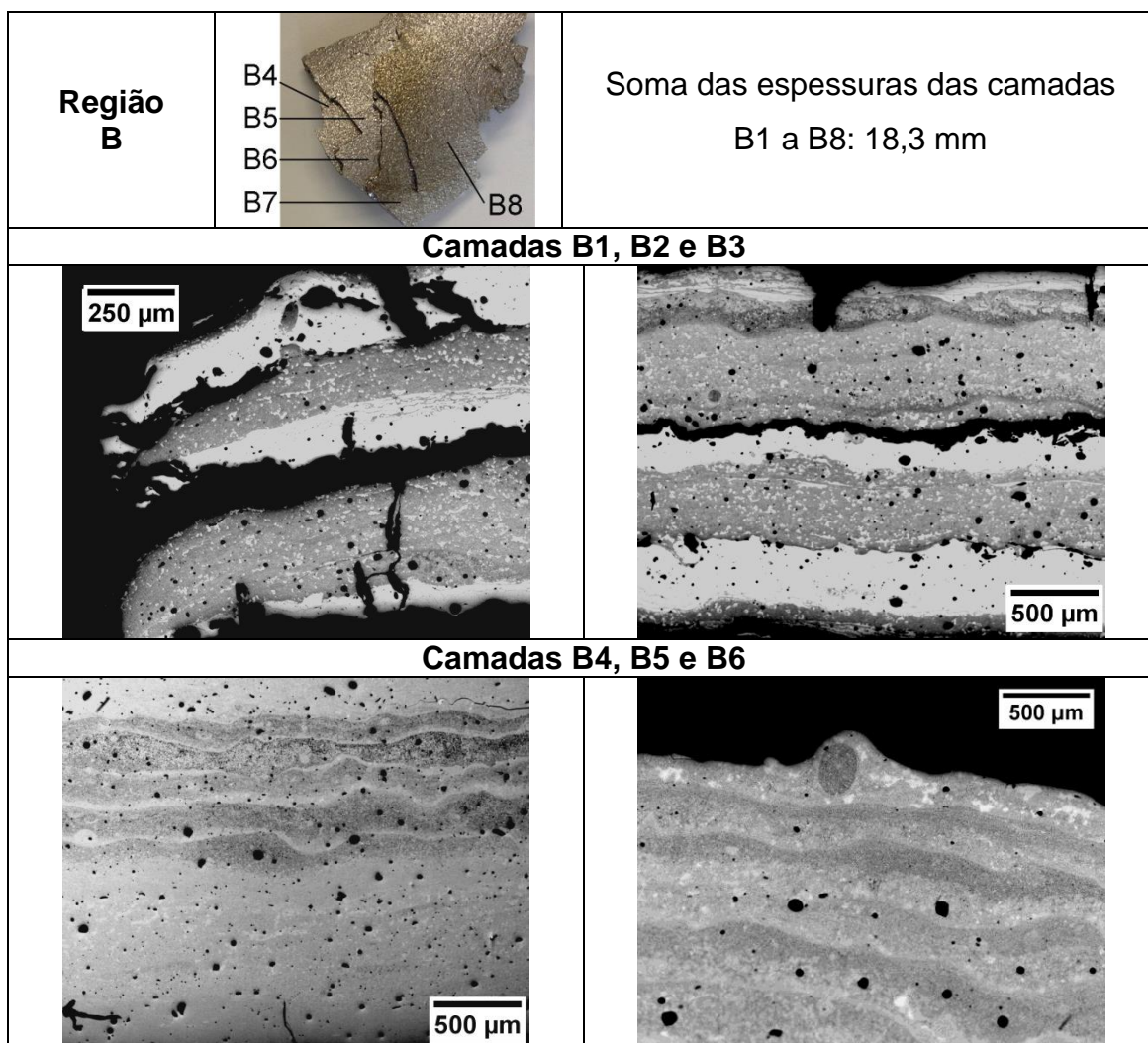


Figura 5.34: Microestruturas da região B do 3º depósito, apresentando diversas camadas depositadas e diferentes graus de cristalização.

Isso ocorreu dada a baixa extração de calor do material pelo substrato, pois, com a formação das camadas anteriores sem adesão entre si, uma camada de gás permaneceu entre elas, impedindo o fluxo de calor do material depositado para o substrato, de tal forma que apenas a ação do gás de atomização não foi suficiente para evitar a formação de fases cristalinas.

5.3.3.2. Análises térmicas dos materiais

Esse tópico trata das análises térmicas realizadas para as regiões do depósito 1 e 3. A figura 5.35 apresenta as curvas de aquecimento até a fusão de duas amostras amorfas retiradas da região A do 3º experimento, obtidas por DSC com taxas de aquecimento de 10 K/min e 20 K/min.

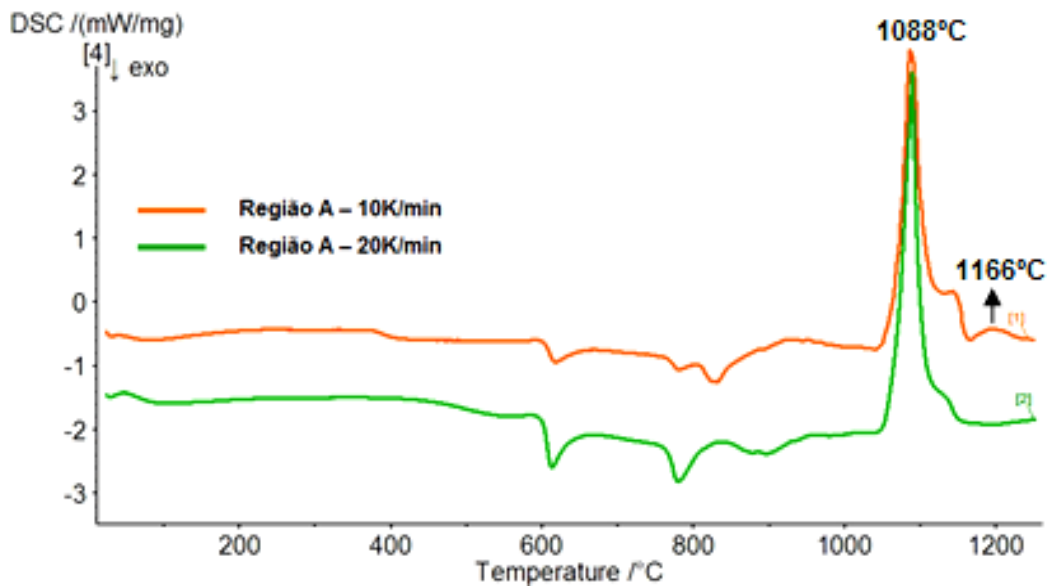


Figura 5.35: Curvas de aquecimento até a fusão obtidas por DSC a 10K/min e 20K/min para amostras da região A do terceiro depósito.

Observamos na figura 5.35 que na amostra analisada a 10 K/min, a segunda cristalização ocorre em duas etapas, com formação de duas fases diferentes. Já a curva obtida a 20K/min apresenta um único pico, porém mais intenso, que representa a união entre as duas fases formadas observadas em menor taxa. Isso evidencia o efeito desta sobre a microestrutura do material, sendo que quanto maior a taxa, mais intensa é a cristalização, fazendo com picos de cristalização próximos passem a ser um só.

Como o objetivo principal das análises foi determinar a fração de fase amorfa em cada depósito e suas regiões, foi utilizada taxa de aquecimento de 20K/min, visando facilitar o cálculo das áreas dos picos de cristalização. Para esse cálculo, foi considerado o valor da energia total de cristalização obtida para a fita de melt-spinning como correspondendo ao material 100% amorfo. As demais amostras terão suas frações amorfas computadas a partir de comparação entre suas energias e as da fita.

Comparando as regiões amorfas com a fita obtida por melt-spinning cujos termogramas são mostrados na figura 5.36, observa-se que as temperaturas T_g e T_x e o intervalo entre elas (ΔT_x) estão muito próximos e há pequena variação na energia total de cristalização, indicando boa reprodutibilidade do material, tanto entre as regiões analisadas, como com os valores encontrados na literatura: $T_g = 552,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_x = 602,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_x = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

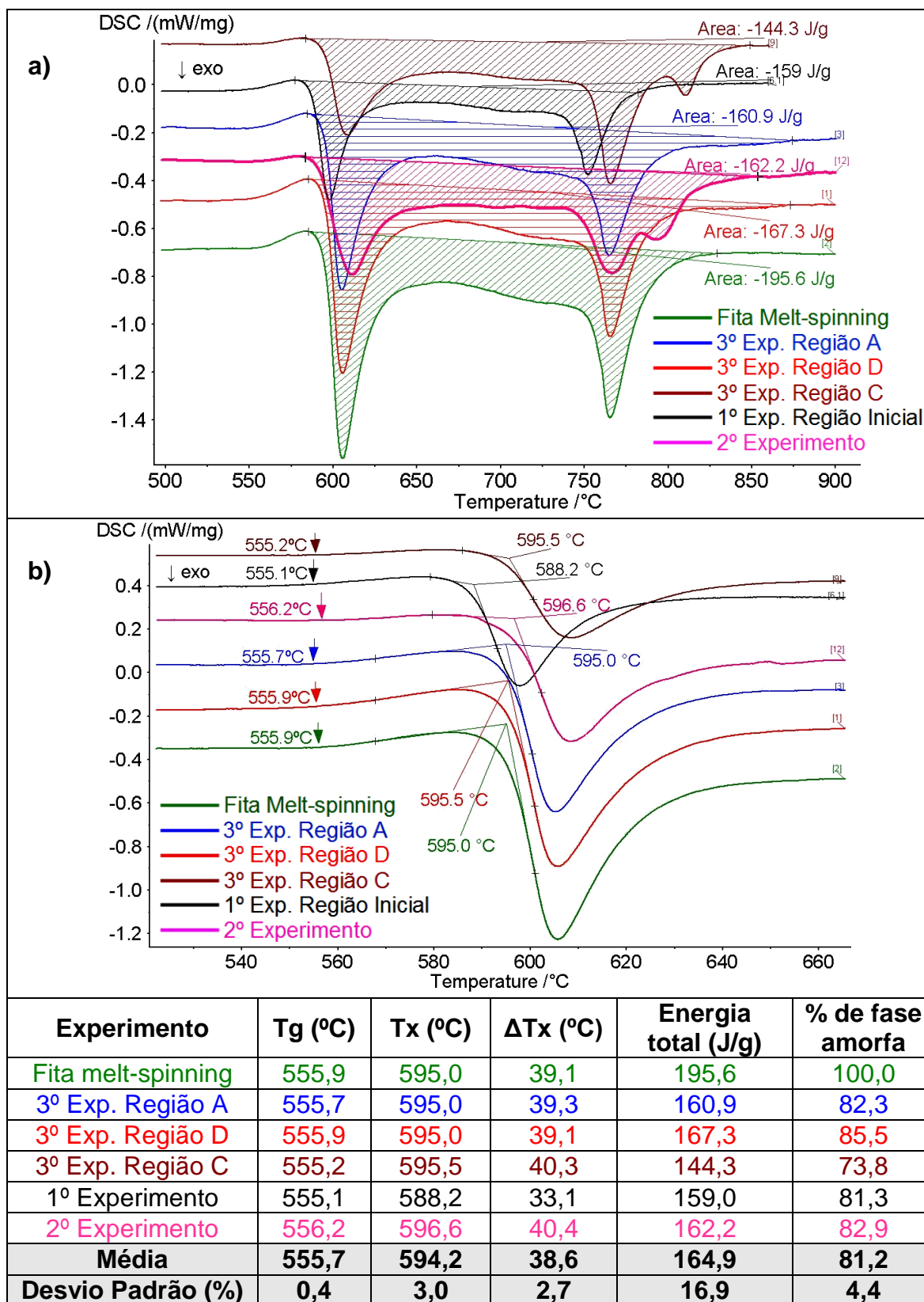


Figura 5.36: a) Curvas obtidas por DSC para as regiões amorfas de todos os experimentos e para a fita obtida por melt-spinning, apresentando as energias totais de cristalização para cada amostra; b) detalhes das curvas indicando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_x).

Como já esperado, a fita obtida por melt-spinning apresenta a maior energia total de cristalização, pois foi produzida com a maior taxa de resfriamento possível ($\sim 10^6$ K/s), seguida das regiões D e A do terceiro experimento e da amostra do primeiro experimento, nessa ordem. A amostra retirada da região C do terceiro experimento apresentou a menor energia total de cristalização, devido, provavelmente, ao maior aquecimento sofrido durante o processamento comparado aos experimentados pelas outras regiões analisadas, que representam regiões periféricas do depósito, onde a extração de calor pelo substrato é maior.

A figura 5.37 apresenta as análises térmicas realizadas na região C.

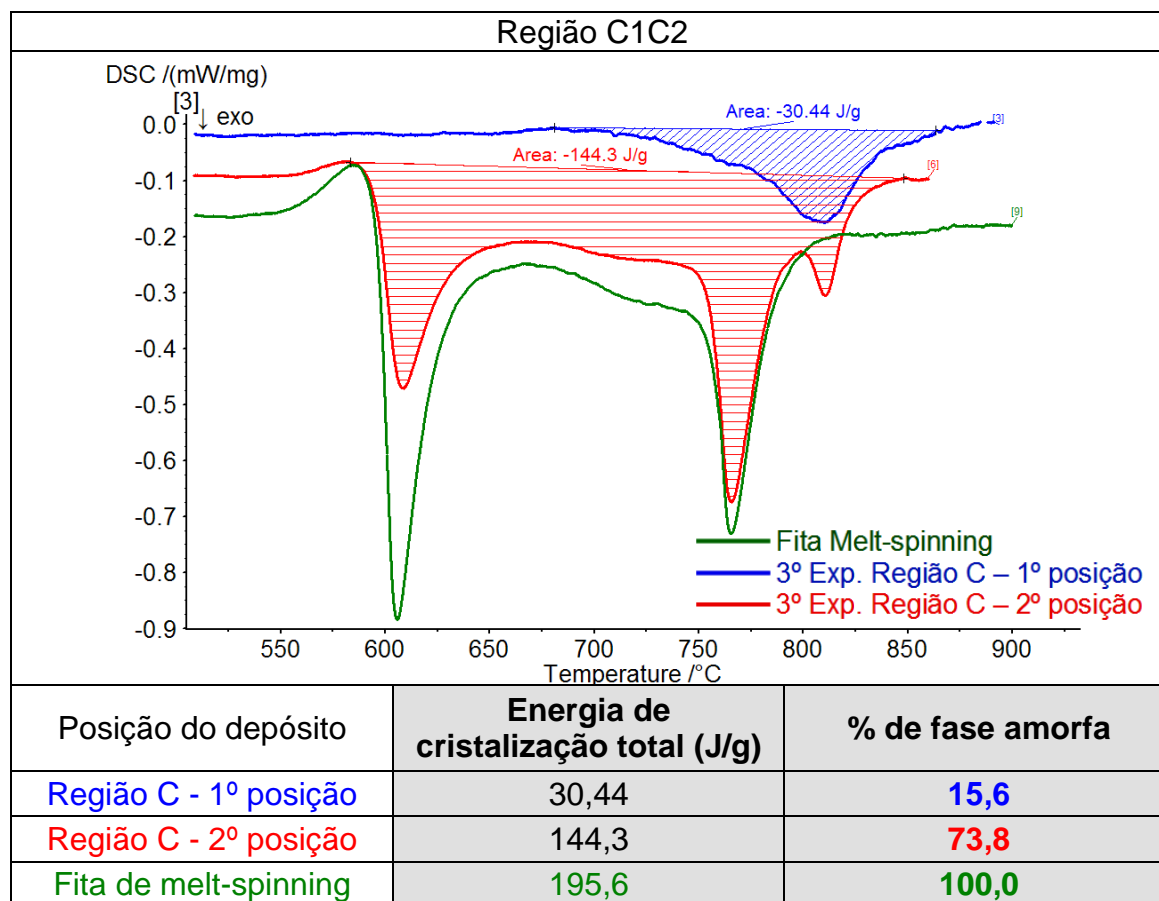


Figura 5.37: Termogramas obtidos por DSC para amostras da Região C, que representam duas diferentes parcelas dessa região: a primeira, na qual a microestrutura apresenta-se quase que completamente amorfa (~ 74 %) e a segunda, onde fases cristalinas se formaram em conjunto com a fase amorfa.

As análises foram realizadas em duas amostras de diferentes posições da região, que é extensa ao longo do depósito e é composta de partes totalmente amorfas e partes onde ocorreu a formação de fases cristalinas.

De acordo com as análises apresentadas na figura 5.36, a parcela da região C considerada amorfa apresentou uma fração total de ~74 % dessa fase presente. O restante refere-se a uma parcela de fases nanocristalinas, formadas durante o processamento, que só poderiam ser observadas com o uso de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de Raios-X. Essa última terá seus resultados apresentados adiante, em conjunto com os difratogramas das outras regiões analisadas.

Observando a curva referente à parcela da região C que apresentou formação de fases cristalinas, observa-se que a fração de fase amorfa é pequena, correspondendo a apenas 15,6 % da máxima fração amorfa que pode ser obtida para o material, em consonância às micrografias apresentadas na figura 5.33.

A figura 5.38 apresenta os resultados das análises térmicas para diversas camadas da região B, como mostrado no item a) da figura.

Dado o pequeno tamanho das amostras de DSC (~1 mm³) e a fina espessura de cada camada depositada, foi possível retirar uma amostra de cada camada que compõe a porção B1B2B3 da região B (as três primeiras camadas depositadas nessa região). Assim, vemos a evolução da formação de fases cristalinas em cada camada durante a formação da região B do depósito, cujas temperaturas foram mais elevadas, atingindo, na camada em contato com o substrato (B1), ~600 °C no final do processo, sendo que o centro do depósito experimentou temperaturas ainda maiores, como evidenciado pela menor fração de fase amorfa nas camadas subseqüentes (B2 e B3), em consonância ao discutido anteriormente com o auxílio da figura 5.31, que apresenta a evolução das temperaturas na interface depósito/substrato. Nela se observa um contínuo aumento da temperatura do material depositado, refletindo em frações de fase amorfa cada vez menores em cada camada que é subseqüentemente depositada nessa região, incluindo o topo do depósito

(camada B8), que geralmente apresenta-se amorfa dada a extração de calor por convecção pelo gás de atomização.

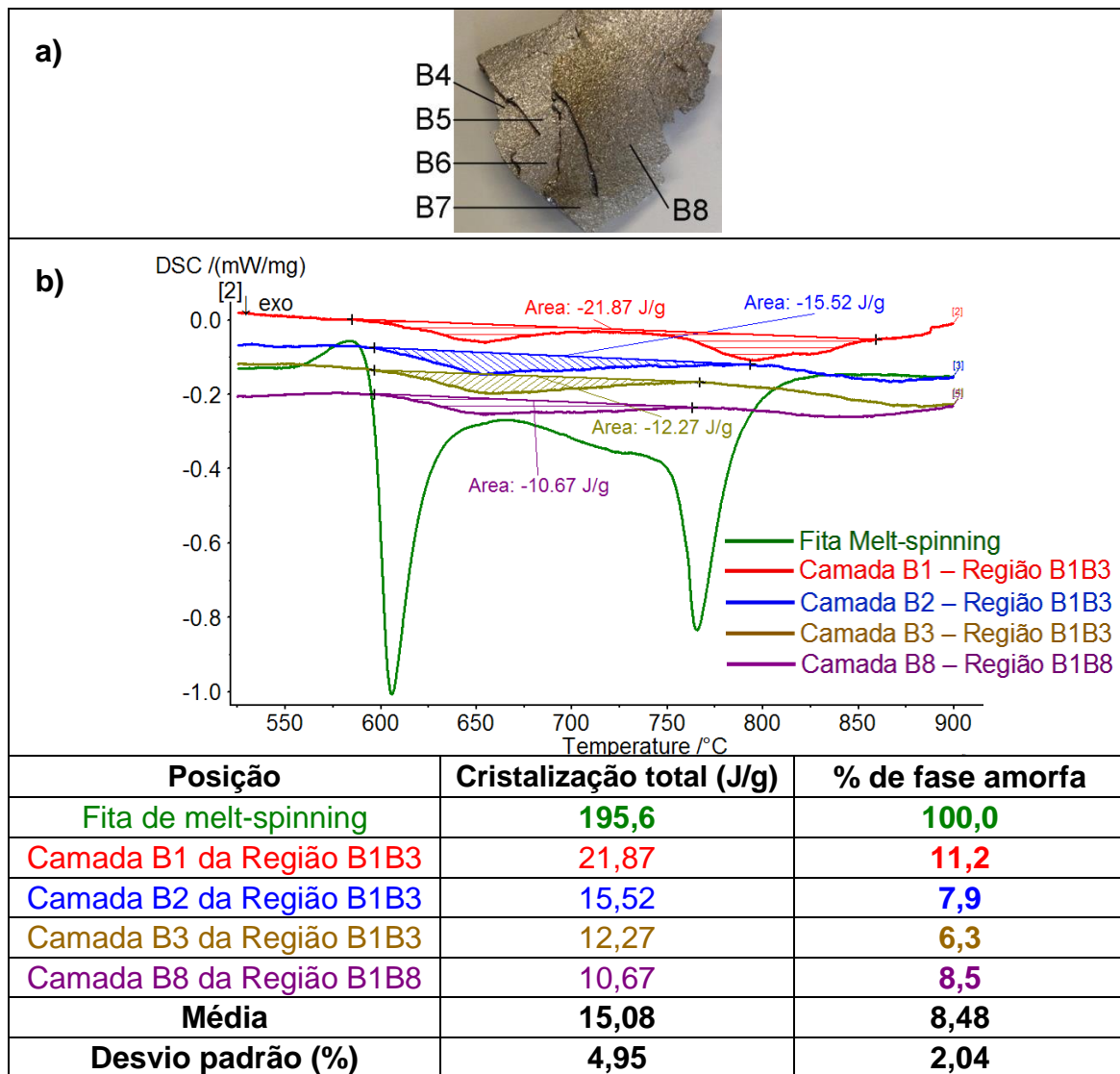


Figura 5.38: a) Região de retirada das amostras da região B mostrando a formação de diversas camadas nessa região; b) termogramas obtidos por DSC para as camadas B1, B2 e B3 (três primeiras camadas depositadas) e B8, a última camada ou material depositado durante o processo, com respectivas energias totais de cristalização, referentes à fração amorfa remanescente em cada camada e comparação com o termograma da fita de melt-spinning.

Porém, nessa região essa camada apresentou-se quase totalmente cristalina, devido à alta temperatura das camadas depositadas anteriormente, que acabaram por aquecer a camada B8 de forma que a ação do gás de atomização não foi suficiente para evitar sua cristalização.

Dado o tempo necessário para realização de cada medida ser bastante longo — ~ 4 horas por amostra contando com a corrida da linha base —, as camadas B4 a B7 não foram analisadas. Ainda, como mostrado nas micrografias da figura 5.33, essas camadas apresentaram uma fração de fases cristalinas ainda maior que as anteriores, justificando a ausência dessas análises.

Por outro lado, embora cada camada tenha sido muito cristalizada, sendo a região B formada pelo conjunto de todas elas, num total de 8 camadas, a fração total de fase amorfa nessa região pode ser avaliada como sendo a soma das frações amorfas em cada uma delas. Considerando a fração média de fase amorfa de ~8,5 % por camada, a região B apresenta-se com ~68%, um rendimento aceitável para as condições de processamento adotadas.

A figura 5.39 apresenta as análises térmicas realizadas para a região BC. Foram retiradas três amostras da porção mais espessa da região B, sendo uma em contato com o substrato, outra representando o topo da amostra ou o último material que se depositou, e a terceira correspondendo a parcela intermediária, como mostrado no item a) da figura 5.39.

De acordo com as análises da figura 5.39, observa-se que todas as camadas apresentam uma fração de fases cristalinas, cuja formação ocorreu durante o processamento, evidenciada pela ausência do 1º pico de cristalização. As análises mostram que cada camada tem uma fração de fase amorfa remanescente que é maior quanto mais próxima está a camada analisada do substrato.

Ainda, o topo do depósito apresenta a menor fração de fase amorfa de todas as regiões, contrariamente ao que se esperava, pois as camadas intermediárias deveriam apresentar temperaturas mais elevadas que a superfície. Isso ocorreu porque as camadas intermediárias tiveram seu calor extraído pela camada do topo em contato com o gás, a qual serviu de extrator de calor para as camadas anteriores, gerando um fluxo de calor maior em direção à superfície do que em direção à base, permitindo uma fração de fase amorfa maior na camada intermediária do que na superficial.

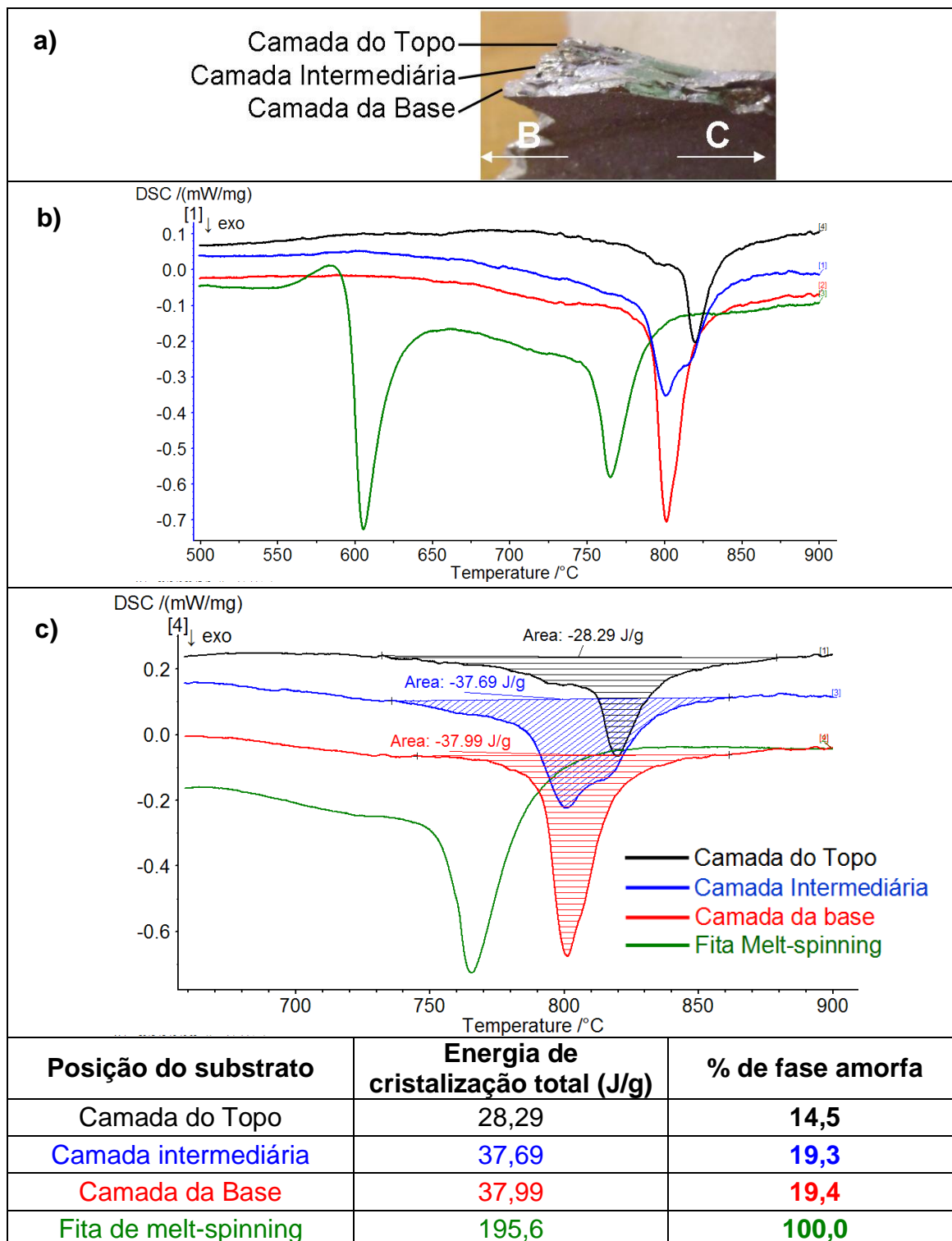


Figura 5.39: a) Fotografia da região de retirada das amostras da região BC; b) termogramas das camadas da base, topo e intermediária evidenciando a formação de fases cristalinas, dada a ausência do 1º pico de cristalização; c) detalhamento dos termogramas mostrando as energias totais de cristalização e a fração amorfa em cada camada, sumarizadas na tabela.

5.3.3.3. Análises por difração de raios-X do depósito do terceiro experimento.

A figura 5.40 apresenta os resultados das análises por difração de Raios-X para todas as regiões do depósito do 3º experimento.

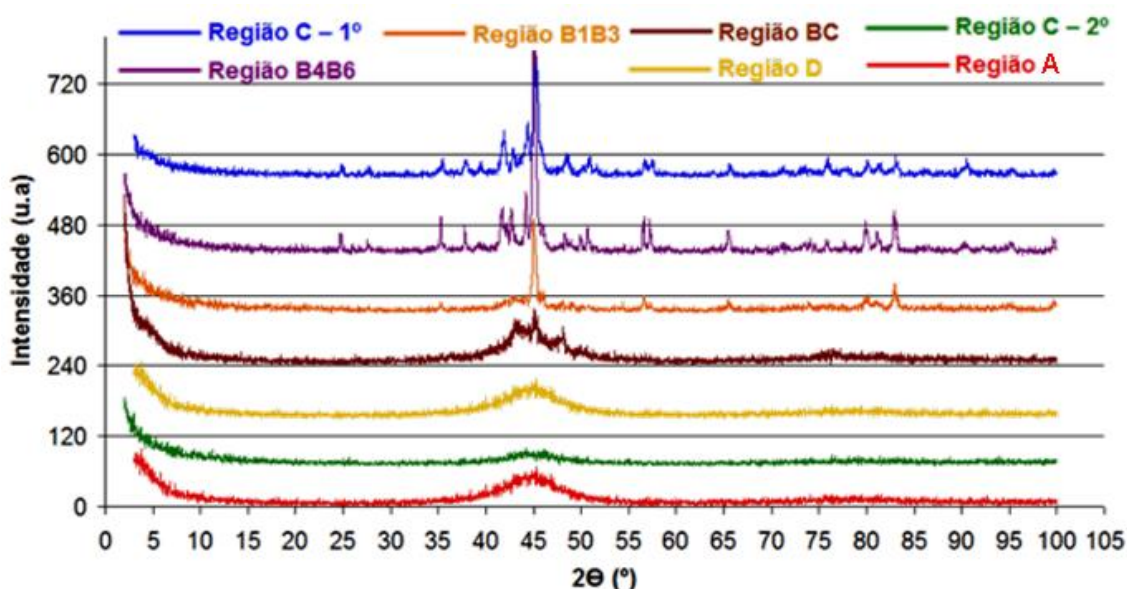


Figura 5.40: Difratogramas de raios-X para todas as regiões do depósito do 3º depósito.

Embora as análises por DSC sejam quantitativas, elas representam pontos muito pequenos do depósito, dado o volume/massa limitado das amostras, com valores típicos de 1 mm^3 e 5-18mg, respectivamente. Dessa forma, as análises por difração de raios-X para todas as regiões analisadas são importantes para complementar os resultados das análises térmicas, pois uma área muito maior pode ser analisada, permitindo avaliar melhor a formação das fases amorfa e cristalina.

Os difratogramas da figura 5.40 mostram uma boa correlação entre os resultados obtidos nas análises térmicas, confirmando a formação exclusiva de fase amorfa nas regiões A, C e D e a amorfização parcial da porção mais espessa da região BC, representado por picos de difração de fases cristalinas sobrepostos ao halo amorfo central da curva da região BC.

As análises referentes às camadas da região B mostram uma formação maciça de fases cristalinas, assim como a segunda porção da região C. Observa-se ainda, que a formação de fases cristalinas é mais pronunciada nas

camadas B4B5B6 quando comparada as camadas B1B2B3, dada a menor quantidade e intensidade dos picos de difração das fases cristalinas nessas camadas quando comparadas as das camadas B4B5B6. Esse resultado também se apresenta em consonância com as análises térmicas e ao que foi observado nas micrografias dessas porções.

A figura 5.41 apresenta as análises térmicas realizadas com pós menores que 20 μm , entre 20-25 μm , entre 25-53 μm e entre 53-90 μm .

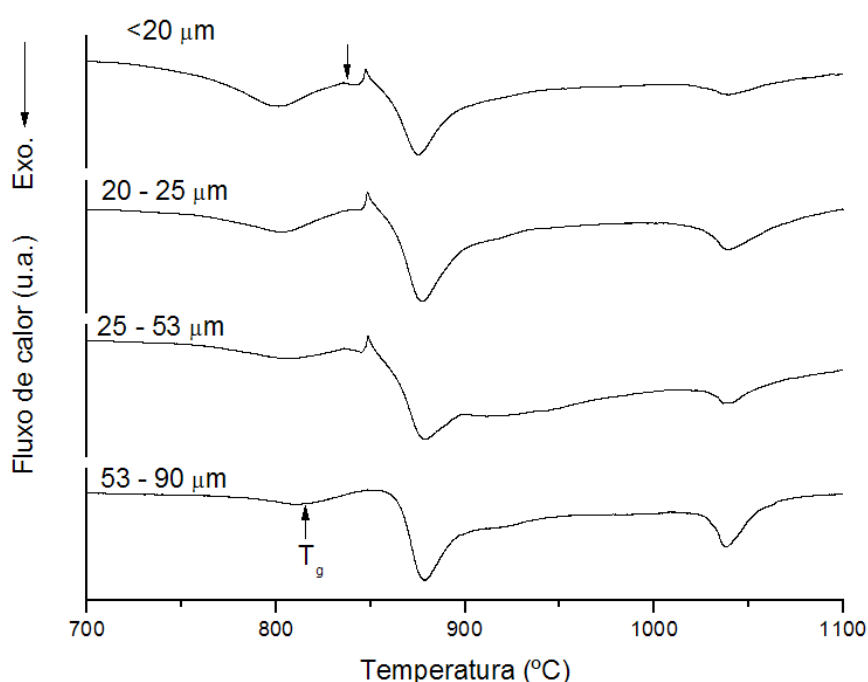


Figura 5.41: Curvas de DSC para obtidas a 20K/min para os pós do primeiro experimento. As setas em b) indicam a influência das impurezas no intervalo de líquido super-resfriado (entre T_g e T_x) para pós com granulometria abaixo de 20 μm e entre 25 μm e 53 μm , indicado pelas setas em b); Pós entre 53 μm e 90 μm estão totalmente amorfos.

As análises apresentadas na figura 5.41 mostram que os pós menores que 20 μm e entre 25-53 μm apresentam-se amorfos, porém com pequena degradação do líquido super-resfriado indicado pela presença de pequenos picos de cristalização entre a transição vítrea e a primeira cristalização (T_x), como indicado pela seta no termograma referente aos pós na faixa granulométrica menor que 20 μm na figura 5.41. Esse resultado já era esperado devido a reação das impurezas com a superfície dos pós,

promovendo a cristalização precoce dos mesmos ou ainda sofrendo transformações de fases inerentes a elas. Outro fator que influenciou na manutenção da fase amorfa nos pós foi o choque/interação das partículas entre si e/ou com as paredes do equipamento, promovendo desestabilização do líquido super-resfriado, levando a nucleação e crescimento de fases cristalinas. Para pós com granulometria entre 53 μm e 90 μm , observou-se ausência de cristalização entre T_g e T_x , indicando que a presença de impurezas na superfície desses pós não interferiu na microestrutura presente nesses pós. Nesse caso, o tamanho/volume das impurezas frente aos dos pós passou a ser insignificante, e, portanto, a microestrutura desses pós foi determinada pelos fatores cinéticos e térmicos durante o processo.

Esses resultados mostram que as gotas do spray encontravam-se em sua maioria amorfas durante o vôo em direção ao substrato, porém, ao chocarem-se com a superfície deste ou do depósito em formação, encontraram diferentes condições térmicas e cinéticas que passaram a governar a microestrutura das mesmas, permitindo ou não a manutenção de suas microestruturas originais.

5.3.4. Comparação entre os processos em escala experimental e industrial

Como apresentado na revisão bibliográfica, a liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$, objeto desse trabalho, também foi processada por Triveño Rios [37] por conformação por spray utilizando o equipamento experimental do laboratório de fundição da UFSCar. O material foi depositado sobre um substrato de aço rotativo de formato circular e 10 mm de espessura sem aquecimento, gerando um depósito com ~16 mm de altura, apresentado uma região totalmente amorfa com ~2,5 mm de espessura formada na periferia do depósito em contato com o substrato. As porções intermediária e central do depósito apresentaram microestrutura composta de fases cristalinas embebidas em matriz amorfa e fases totalmente cristalinas respectivamente, como já apresentado na figura 2.29 (ver página 38). Esses resultados são comparáveis aos reportados em outros trabalhos referenciados na bibliografia envolvendo a obtenção de estrutura amorfa em diversas ligas a base de Ferro [4,7,36,37]. Nesses estudos, realizados com o mesmo equipamento, embora os

pós de overspray tenham apresentado frações de 30 a 100% de fase amorfa nas diversas faixas granulométricas analisadas, apenas uma pequena parcela dos depósitos obtidos apresentou formação dessa fase, sendo esta representada pelas suas porções periféricas e em contato direto com o substrato. Em regiões próximas a porção central dos depósitos e mais distantes do substrato (maior espessura), fases cristalinas são formadas em detrimento da manutenção da fase amorfa presente nas gotas do spray.

Por outro lado, depósitos de ligas a base de alumínio apresentadas na bibliografia desse trabalho e processadas em ambos os equipamentos, industrial e experimental, apresentaram resultados semelhantes entre si, com fração volumétrica de fase amorfa que variou de porcentagens insignificantes até uma ordem de 47% a 84%, dependendo das condições de processamento e da tendência de formação de fase amorfa (GFA) de cada liga [8, 22, 44].

Essa diferença significativa na fração volumétrica de fase amorfa entre as ligas a base de alumínio e de ferro deve-se principalmente:

- Ao menor ponto de fusão das ligas de alumínio em detrimento das de ferro, diminuindo enormemente a quantidade de energia térmica a ser extraída das gotas pelo gás de atomização e do depósito por condução e convecção;
- A maior condutividade térmica das ligas a base de alumínio, aumentando a extração de calor das gotas e do depósito em detrimento às ligas de ferro;
- A menor densidade das ligas de alumínio comparadas as de ferro, permitindo obter, para uma mesma vazão de gás, uma maior razão mássica entre gás e metal (RGM), parâmetro determinante na formação e solidificação das gotas que formam o depósito.

Com relação às ligas a base de ferro, a principal dificuldade no seu processamento é a manutenção da estrutura amorfa presente nas gotas do spray tanto durante seu vôo, quanto durante a deposição e resfriamento. Nesse caso, os parâmetros e condições de processamento reportados na literatura, não foram suficientes para evitar a formação de fases cristalinas nos depósitos quando a espessura dos mesmos extrapolasse 1-2 mm, dada a baixa eficiência da extração de calor tanto pelo substrato circular, quanto pelo gás de atomização, não sendo capazes de manter a temperatura do material abaixo

da temperatura de cristalização (Tx). A tabela 5.3 sumariza os resultados reportados na literatura para as ligas a base de Al e Fe e os obtidos para todos os depósitos desse trabalho, tomando como base de comparação a RGM e os tipos de substrato/condições de processamento de cada liga.

Tabela 5.3: Comparação da fração volumétrica e da espessura máxima de fase amorfa obtidas para diversas ligas a base de Ferro e Alumínio processadas por conformação por spray em diversas condições. **Fa** é a fração volumétrica de fase amorfa presente no depósito e **e** é a espessura obtida em milímetros.

Liga	RGM (m ³ /kg)	Substrato	Movimento	e (mm)	Fa (%)	Região do depósito
Fe _{43.2} Co _{28.8} B _{19.2} Si _{4.8} Nb ₄ Depósito 1	2,24	Cilíndrico aquecido	Rotação e longitudinal	1 - 2,5	6,7-20	Em contato com o substrato
Fe _{43.2} Co _{28.8} B _{19.2} Si _{4.8} Nb ₄ Depósito 2	2,34	Plano aquecido	Longitudinal	1 - 2,5	6,7-20	Em contato com o substrato
Fe _{43.2} Co _{28.8} B _{19.2} Si _{4.8} Nb ₄ Depósito 3	2,26	Cilíndrico aquecido	Rotação e longitudinal	2 – 4,0	8,5 – 85,5	Diversas regiões
Fe _{43.2} Co _{28.8} B _{19.2} Si _{4.8} Nb ₄ [37]	0,94	Circular frio	Rotação	1-2,5	6,2-15,6**	Periférica/em Contato com o substrato
Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂ [44]	4,7	Plano aquecido	Longitudinal	5,7*	47,6	Diversas regiões
Al ₈₃ Y ₅ La ₅ Ni ₅ Co ₂ [44]	6,7	Plano aquecido	Longitudinal	8,9*	74,6	Diversas regiões
Al ₈₄ Y ₃ Ni ₈ Co ₄ Zr ₁ [8, 22]	8,7	Circular frio	Rotação	—	0,0	—
Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂ [8]	10	Circular frio	Rotação	—	76,0	Diversas regiões
Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂ [8]	6,4	Circular frio	Rotação	0,0	0,0	—
Fe ₆₃ Nb ₁₀ Al ₄ Si ₃ B ₂₀ [36]	0,25	Circular frio	Rotação	1,0	—	Periférica/em Contato com o substrato
Fe ₈₃ Zr _{3.5} Nb _{3.5} B ₉ Cu ₁ [4]	0,23	Circular frio	Rotação	1,0	—	Periférica/em Contato com o substrato
Fe ₆₆ B ₃₀ Nb ₄ [7]	0,48	Circular frio	Rotação	0,5	10,6	Periférica/em Contato com o substrato
* valor calculado com base na espessura de 10-12 mm obtidas nos depósitos.						
** valor calculado com base na espessura máxima de 16 mm do depósito.						

De acordo com a tabela 5.3, fica evidente que a mudança de parâmetros, como o aumento da RGM e facilidades como a possibilidade de mudança da posição do substrato em relação ao cone de spray e também da rotação do substrato sobre seu eixo, no caso de substratos cilíndricos, aumentaram muito a extração de calor do depósito por convecção, além do pré-aquecimento do substrato, que promoveu maior interação entre este e o material, levando a maior extração de calor dos depósitos por condução, gerando resultados muito mais expressivos que os reportados pela literatura, resultando na obtenção de estrutura amorfa em todos os depósitos obtidos, sendo mais pronunciada no depósito 3, que apresentou frações dessa fase da ordem de 8% a ~84% com espessura mínima de 2 mm e máxima 4 mm, dependendo da posição no substrato, resultados que contribuem no desenvolvimento de vias alternativas às técnicas tradicionais de processamento de ligas amorfificáveis com alto ponto de fusão e baixa condutividade térmica, como a liga em estudo.

6. CONCLUSÕES

- O processo de conformação por spray se mostrou eficiente na obtenção de depósitos de grande volume com alta fração de fase amorfa.
- De acordo com o conjunto de parâmetros de processo utilizados no presente trabalho, a formação e manutenção de fase amorfa nos pós de “overspray” e nas gotas que formam o depósito depende da habilidade de amorfização da liga, da taxa de resfriamento/super-resfriamento enfrentados pelas gotas em função do tamanho das mesmas, da cinética e barreira energética de formação de fases cristalinas e da difusividade dos elementos de liga no material no estado de líquido super-resfriado.
- Para o depósito, além da habilidade de amorfização da liga, a porcentagem de fase amorfa formada depende do tamanho e estado das gotas que se depositam — ditados pelos fatores expostos acima —, da espessura e formato do depósito, tempo de exposição ao gás de atomização (extração de calor por convecção) e da capacidade de extração de calor por condução pelo substrato.
- O processo de conformação por spray em escala industrial demonstrou-se mais eficiente que o em escala experimental na obtenção de grandes volumes de material amorfo, devido a facilidades como movimentação e uso de diferentes formatos de substrato, além da possibilidade de pré-aquecimento do mesmo e melhor distribuição do material depositado dado o movimento de oscilação do atomizador.
- Os pós de overspray obtidos em escala industrial apresentaram-se mais cristalizados que os obtidos em laboratório, indicando maior temperatura das gotas no spray, devendo-se ao fluxo de material muito maior em escala experimental devido à pressão metalostática, e ao tipo de atomizador (free-fall), que gera gotas maiores que o tipo convergente-divergente presente no

equipamento do Brasil, aumentando a possibilidade de cristalização das gotas grandes.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar a conformação por spray em escala industrial com a redução do fluxo de material, diminuição da temperatura de vazamento e uso de um substrato cilíndrico de maior diâmetro, procurando tanto, diminuir a temperatura global do spray, como maximizar a extração de calor do depósito por condução para o substrato e convecção para o gás de atomização.

- Realizar medidas por difração de raios-X com aquecimento “in situ” de forma a obter um panorama completo da cristalização do material, resultado que poderá ser comparado aos obtidos nas análises com aquecimento por microscopia eletrônica de transmissão.

- Cortar diversas partes do depósito em forma de discos de forma a possibilitar seu empilhamento e submetê-los a um processamento termomecânico através de extrusão à quente consolidando o material na forma de barra, eliminando a porosidade na faixa de temperatura de líquido super-resfriado (DT_x), visando a manutenção da fase amorfa formada e a avaliação das propriedades mecânicas e magnéticas do consolidado.

- Avaliar a molhabilidade da liga para diferentes materiais que podem servir de substrato, avaliando também a influência da rugosidade, visando melhorar a extração de calor por condução durante o resfriamento do depósito durante e após processamento além de permitir a obtenção de parâmetros para consolidação de recobrimentos dessa liga em materiais que possam ser utilizados para aplicações magnéticas e/ou de resistência ao desgaste.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DUWEZ P; KLEMENT, K.; WILLENS, R. W.; Nature, v.187, p.869, 1970.
- [2] INOUE, A.; ZHANG, T.; TAKEUCHI, A. Ferrous and Nonferrous Bulk Amorphous Alloys. Materials Science Forum, v. 269-272, p. 855-864.
- [3] GRANT, P. S.; Spray forming, Progress in Materials Science, v. 39, p. 497-545., 1995).
- [4] AFONSO, C.R.M.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J.; KIMINAMI, C.S.; “Spray forming of the glass former $Fe_{83}Zr_{3.5}Nb_{3.5}B_9Cu_1$ alloy” Materials Science and Engineering: A, v. 571, p. 375–377, 2004.
- [5] KRAUSS, M.; BERGMANN, D.; FRITSCHING, U.; BAUCKHAGE, K.; “In-situ particle temperature, velocity and size measurements in the spray forming process”, Materials Science and Engineering A, v. 236, p. 154-164, 2002.
- [6] Zhou, Y.; Lee, S.W.; McDonell, V.G.; Samuelsen, G.S.; Kozarek, R.L.; Lavernia, E.J.; “Characterization of linear spray atomization and deposition for continuous production of aluminum alloys”, Journal of Materials Synthesis and Processing, v. 5, p. 111-116, 1997.
- [7] BONAVINA, L.F.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J.; D’ALMEIDA, E.R.; KIMINAMI, C.S.; “Microstructural characterization of spray formed $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ alloy”. Journal of Alloys and Compounds, V. 495, Issue 2, p. 417-419, 2010.
- [8] AFONSO, C.R.M.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; BASSIM, N.D.; KAUFMAN, M.J.; AMATEAU, M.F.; EDEN, T.J.; GALBRAITH, J.M.; “Amorphous phase formation in spray deposited $AlYNiCo$ and $AlYNiCoZr$ alloys”, Scripta Materialia, v. 44, n. 8-9, 2001.
- [9] BERGMANN, D.; FRITSCHING, U.; “Sequential thermal modelling of the spray-forming process”; International Journal of Thermal Sciences, v. 43, Issue 4, p. 403-415.
- [10] BOLFARINI, C. “Spray Forming of Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials”, SDMA Congress in Bremen, Plenary Talk, 2009.
- [11] LUBANSKA, H. Correlation of Spray Ring Data for Gas Atomization of Liquid Metals. Journal of Metals, v. 32, p. 45-49, 1970.
- [12] LEAL, V.S.; CACERES, J.A.S.; HUBLER, C.H.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C.; Estudo da Etapa de Atomização na Conformação por Spray de uma Liga Fe-6%Si. In: 13º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CBCIMAT), 12. 1998, Curitiba. Anais em CD-ROM, p.1687-1696.
- [13] CACERES, J. A. S. ; “Modelagem Matemática da Etapa de Atomização e Vôo das Gotas do Processo de Conformação por Spray da Liga Fe-6%Si”, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 1998.

- [14] LIU, H., RANGEL, R. H., LAVERNIA, E. J.; "Modeling of droplet-gas interactions in spray atomization of Ta-2.5W alloy" *Materials Science and Engineering, A*, v. 191, p. 171-184, 1995.
- [15] SIK L., E.; AHN, S. Solidification Progress and Heat Transfer Analysis of Gas-Atomized Alloy Droplets During Spray Forming. *Acta Metallurgical and Materials*, v. 42, N° 9, p. 3231-3243, 1994.
- [16] TRIVENO-RIOS, C.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C., S.; W.J. BOTTA F.; "Microstructural Characterization of Spray Formed A380 Alloy", *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 588-593, p. 20-21, 2003.
- [17] PARIONA, M.M.; BOLFARINI, C.; DOS SANTOS, R. J.; KIMINAMI, C.S.; "Application of Mathematical Simulation and Factorial Design Method to the Optimization the Atomization Stage in the Forming of a Cu-6% Zn Alloy", *Journal of Materials Processing Technology*, v.102, N°1, p. 221-229, 2000.
- [18] R.J. DOS SANTOS, C. B. C. S. K., "Determinação da Porosidade em uma Liga Cu-6%Zn Obtida por Conformação por Spray", *Anais 13° CBECIMAT (Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Anais em CD-ROM, Curitiba*, p. 298-304, 1998.
- [19] ACHELIS, L.; UHLENWINKEL, V.; RISTAU, R.; KRUG, P.; "Transient temperatures and microstructure of spray formed aluminium alloy AlSi sheets", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Special Issue: Spray Deposition and Melt Atomization and Spray Forming*, v. 41, issue 7, p. 498–503, 2010.
- [20] INOUE, A.; *Progr. Mat. Sci.*, v. 43, p. 365, 1998.
- [21] JOHNSON, W. L. ; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 311, p. 554, 1999.
- [22] AFONSO, C.R.M. ; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.K.; KAUFMAN, M.J.; BASSIM, M.J.; AMATEAU, M.F.; EDEN, T.J.; GALBRAITH, J.M.; Amorphous Phase Formation during Spray Forming of $Al_{84}Y_3Ni_8Co_4Zr_1$ Alloy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 284, p. 134-138, 2001.
- [23] INOUE, A., "High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (overview)" *Materials. Transactions, JIM*, v. 36, N° 7, p. 866-875, 1995.
- [24] INOUE, A.; ZHANG, T.; TAKEUCHI, A., "Ferrous and nonferrous bulk amorphous alloys", *Material Science Forum*, v. 855, p. 269–272, 1998.
- [25] INOUE, A; "Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys", *Acta Materialia*, v. 48, p. 279-306, 2000.
- [26] MCHENRY, M.E; Willard M., A.; Laughlin, D., E., "Amorphous and Nanocrystalline Materials for Applications as Soft Magnets", *Progress in Materials Science*, v. 44, p. 291-433, 1999.
- [27] INOUE, A., "Bulk Amorphous and Nanocrystalline Alloys with High Functional Properties", *Materials Science & Engineering A*, v. 304-306, p. 1-10, 2001.

- [28] A. INOUE, B.L. SHEN, C.T. CHANG, "Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ system", *Acta Materialia* 52 (2004) 4093–4099.
- [29] A. INOUE, A. TAKEUCHI, "Recent Progress in Bulk Glassy, Nanoquasicrystalline and Nanocrystalline Alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, p. 16-30, 2004.
- [30] SRIVASTAVA, V.C.; SURREDDI, K.B.; UHLENWINKEL, V.; SCHULZ, A.; ECKERT, J.; ZOCH, H. W.; Novel microstructural characteristics and properties of spray formed Al-RE-TM based alloys; *Metallurgical Transactions*, 40A, 450-462, 2009.
- [31] HITACHI METALS LTD, Magnetic Materials, 1-2, Marunouchi 2-chrome, Chiyodaku, Tokyo, Japan, <<http://www.hitachi-metals.hbi.ne.jp>>.
- [32] MAGNETEC GmbH, Industriestrasse 7, 63505 Langenselbold, Germany, <<http://www.magnetec.de>>.
- [33] TOSHIBA CORPORATION, Amorphous Magnetic Components. <<http://www.toshiba.co.jp>>.
- [34] LUCIANO, B. A.; KIMINAMI, C. S., "An amorphous core transformer: design and experimental performance", *Materials Science and Engineering: A*, v. 226-228, p. 1079–1082, 1997.
- [35] SOUZA, C.A.C.; OLIVEIRA, M.F.; MAY, J.E.; MARIANO, N.A.; BOTTA, W.J.; KURI, S.E.; KIMINAMI, C.S., "Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline Fe–M–B (M = Zr, Nb) alloy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, Issues 1–3, p. 282-288, August 2000.
- [36] AFONSO, C.R.M.; BOLFARINI, C.; BOTTA F., W.J.; KIMINAMI, C.S., "Spray forming of glass former Fe₆₃Nb₁₀Al₄Si₃B₂₀ alloy", *Materials Science and Engineering. A: Structural Materials: properties, microstructure and processing*, v. 449-451, p. 884-889, 2007.
- [37] TRIVEÑO RIOS, C.; AFONSO, C.R.M.; BOLFARINI, C.; BOTTA F., W.J.; KIMINAMI, C.S.; Characterization of glass forming alloy Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb₄ processed by spray forming and wedge mold casting techniques, *Materials Science Forum*, v. 691 2011, p. 23-26.
- [38] STOICA M.; LI, R.; YAVARI, A.; R.; VAUGHAN, G.; ECKERT, J.; VAN STEENBERGE, N.; ROMERA, D.; R.; "Thermal stability and magnetic properties of FeCoBSiNb bulk metallic glasses", *Journal of Alloys and Compounds* 504S (2010) S123–S128.
- [39] KISSINGER, H. E., "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 57, N° 4, p. 217-221, 1956.
- [40] WARLIMONT, H. Amorphous Metals Driving Materials and Process Innovations. *Mat. Sci. Eng. A*, v. 304-306, p. 61-67, 2001.

[41] GLORIAN, T.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M.D, "Stability and crystallization of Fe-Co-Nb-B amorphous alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 333(3), p. 320-326, 2004.

[42]. GORRÍA, J. M.; GARITAONANDIA, J. S.; BARANDIARÁN, P., *Phys. Condens. Mater.*, v. 8, p. 5925, 1996.

[43]. HIRATA, A.; HIROTSU, Y.; AMIYA, K.; NISHIYAMA, N.; INOUE, A., "Nanocrystallization of complex Fe₂₃B₆-type structure in glassy Fe-Co-B-Si-Nb alloy", *Intermetallics*, Vol.16, p.491-497, 2008.

[44] SRIVASTAVA, V.C.; SURREDDI, K.B.; UHLENWINKEL, V.; SCHULZ, A.; ECKERT, J.; ZOCH, H. W.; Novel microstructural characteristics and properties of spray formed Al-RE-TM based alloys; *Metallurgical Transactions*, 40A, 450-462, 2009.