



# CONFORMAÇÃO POR SPRAY DE LIGAS AMORFIZÁVEIS À BASE DE FERRO<sup>1</sup>

Ana Martha Branquinho<sup>2</sup>  
 Claudemiro Bolfarin<sup>3</sup>  
 Claudio Shyinti Kiminami<sup>3</sup>  
 Walter José Botta<sup>3</sup>

## Resumo

O processo de conformação por *spray* (CS) consiste na atomização de um fluxo de metal líquido por meio da injeção de um gás inerte à alta pressão, cujo *spray* cônico gerado na direção do substrato origina depósitos com grãos refinados e baixo nível de segregação. O objetivo deste trabalho é produzir, através deste processo, depósitos da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso), investigando a possível formação de fases amorfas e novas microestruturas em função das altas taxas de resfriamento envolvidas. Estudos preliminares foram feitos através da produção de fitas metálicas pelo processo *melt-spinning*, partindo de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5 % peso). As fitas e depósitos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostram a presença de fases amorfas em todas as fitas, identificadas pelo aparecimento do halo típico de materiais amorfos nos padrões de raios X e pelos picos de reações exotérmicas nas curvas de DSC. Nos depósitos não se observa a formação de fases amorfas e sim de fases cristalinas estáveis e metaestáveis, algumas não identificadas nos padrões de difração disponíveis no banco de dados JCPDS.

**Palavras-chave:** Ligas amorfas; Recobrimentos metálicos; Conformação por *spray*.

## SPRAY FORMING OF IRON BASED AMORPHOUS ALLOYS

### Abstract

Spray forming (CS) comprises the atomization of a liquid metal stream through an inert gas at high pressure, leading to the formation of a conical spray in direction of a substrate, that produces a dense deposit presenting refined grains and low level of segregation. The objective of this work is to produce spray formed deposits of Fe-25Cr-7Ni-4, 5B (wt%), investigating the possible formation of amorphous phases and novel microstructures due to the high rates cooling involved in the process. Preliminary studies were made using melt spun ribbons of Fe-25Cr-7Ni-XB with three different boron contents (X = 3.5, 4.5 and 5.5 wt%). The ribbons and the deposits were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed the presence of amorphous phases in all melt spun ribbons produced, identified by the appearance of typical amorphous halo patterns in X-ray peaks and the exothermic reactions in the DSC curves. These amorphous phases were not observed in the deposits; instead of this, stable and metastable crystalline phases were observed, some of them were not identified through the diffraction patterns available in the JCPDS database.

**Keywords:** Amorphous alloys; Metal coatings; Spray forming.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Mestranda em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

<sup>3</sup> Professor Doutor da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

## 1 INTRODUÇÃO

Na literatura, há um grande volume de artigos que fazem referências a ligas amorfas à base de ferro. Sua vasta aplicabilidade industrial, atribuída às excelentes propriedades magnéticas e mecânicas apresentadas por essa nova classe de materiais, bem como o baixo custo do ferro quando comparado a elementos como titânio e zircônio, tornam-nas extremamente atraentes no contexto tecnológico inserido. Porém, um dos grandes obstáculos na sua obtenção é a limitada habilidade em formar fases vítreas (GFA), o que prejudica seu processamento em rotas convencionais na indústria.<sup>(1,2)</sup>

Em nosso grupo de pesquisa, trabalhos realizados com ligas à base de ferro, utilizando o processo de conformação por *spray*, demonstraram sucesso na obtenção de pós com fases amorfas, bem como depósitos com microestrutura refinada, trazendo boas perspectivas para o trabalho. Dentre as diversas ligas encontradas na literatura, a liga Armacor<sup>(3)</sup> mostra-se bastante atrativa, pois o fato de se basear em um material comercial e relativamente barato atribui ao trabalho consideráveis facilidades de processo, tanto em escala laboratorial quanto industrial. Para uma análise mais criteriosa na formação das fases amorfas, são estudadas composições a partir de diferentes teores de boro.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

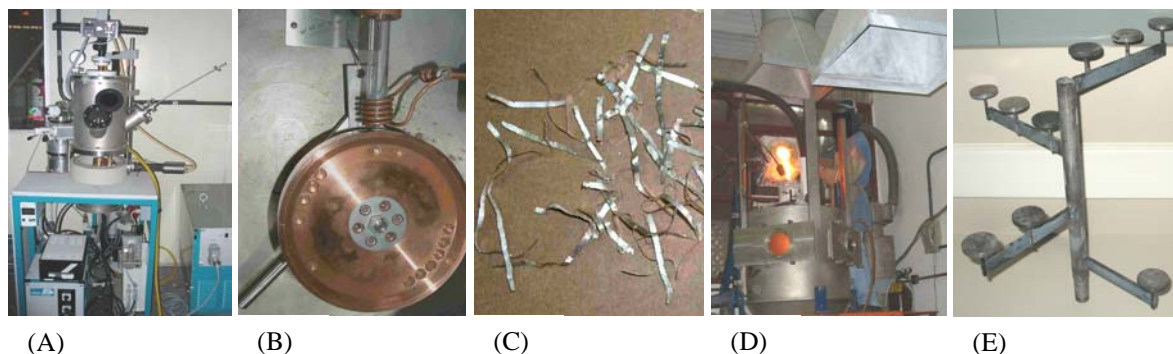
Lingotes com aproximadamente 12 g foram preparados a partir da composição Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso) em forno a arco voltaico (Figura 1a), sob atmosfera de argônio, utilizando aço duplex SAF2205 com diferentes adições de boro de elevada pureza. Para garantir a homogeneização das amostras, foram feitas três refusões das ligas, com perdas de material inferiores a 0,5% em peso.

Em seguida, a liga foi processada sob a técnica de solidificação rápida em equipamento *melt-spinning* (Figura 1b), em que as amostras previamente fundidas em forno a arco foram colocadas no interior de um cadinho de quartzo e este no interior da bobina de indução. A ejeção da liga líquida foi feita em temperaturas da ordem de 1.600°C sobre uma roda de cobre com velocidade tangencial de aproximadamente 56 m/s, proporcionando assim uma alta taxa de resfriamento. A fundição foi realizada com uma diferença de pressão de 200 mbar entre a câmara e o reservatório do *melt-spinning*. Como resultado, foram obtidas fitas metálicas com aproximadamente 40 µm - 80 µm de espessura (Figura 1c).

Os depósitos foram produzidos a partir do forno de conformação por *spray* (Figura 1d), utilizando o nitrogênio como gás atomizador. Para tal, foram utilizadas ligas comerciais, como aço duplex SAF2205 e ligas Fe-B, e adições dos elementos puros Mn, Ni e Cr, no intuito de acertar a composição desejada Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso). A liga foi fundida até cerca de 1.600°C e atomizada através de um bocal de 6 mm de diâmetro, com pressão de gás N<sub>2</sub> de 1,0MPa. O molde utilizado na formação dos depósitos foi produzido a partir de nove discos de 47 mm, dispostos em quatro braços que se distanciam em 100 mm (Figura 1e). A menor distância de vôo das partículas do bocal atomizador até o substrato foi de 480 mm, variando de 100 mm em 100 mm até 780 mm. Tal disposição dos discos permite uma análise das características do depósito em função das diferentes alturas do *spray* cônico até atingir o substrato, bem como as diferentes distâncias radiais envolvidas. A razão gás/metal utilizada foi de 0,62.

A microestrutura das fitas e depósitos foi analisada pelas técnicas de difração de raios X (DRX), em difratômetro Siemens D5000 com radiação  $K\alpha$ -Cu, calorimetria diferencial de varredura (DSC) em equipamento DSC 404 Netzch, e microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscópio Philips FRG 30kV, equipado com microanálise por dispersão, EDS (Link ISIS).

As fitas foram também analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em microscópio MET CM120 Phillips, com voltagem de aceleração de 120 kV. A preparação das amostras foi feita em equipamento Gatan Model 691 PIPS (Precision Ion Polishing System).

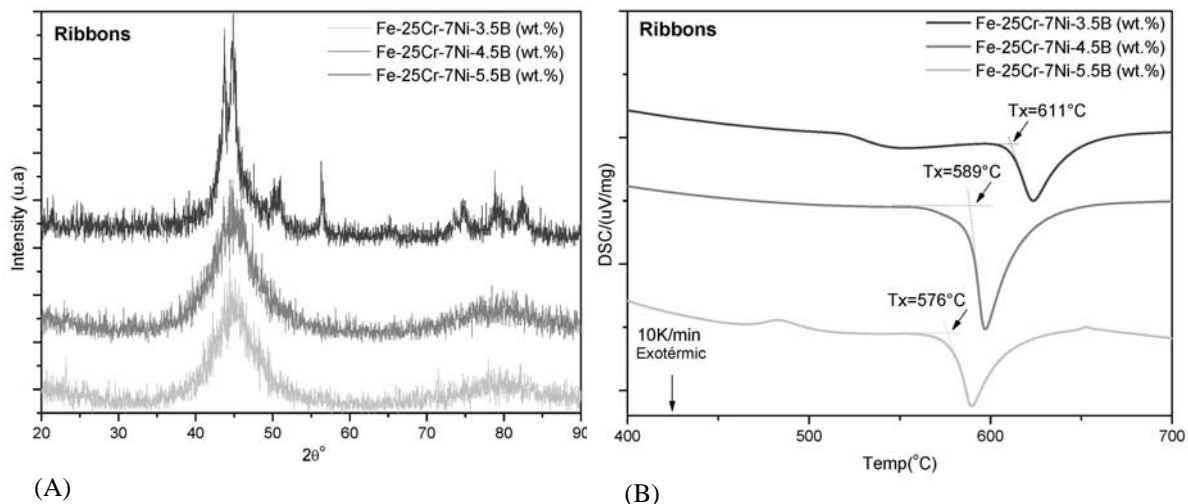


**Figura 1.** (A) Fotografia do forno a arco para elaboração de ligas; (b) Equipamento *melt-spinning* para produção de fitas; (c) Amostras de fitas solidificadas rapidamente; (d) Fotografia do equipamento de conformação por *spray* utilizado na atomização de pós e (e) Molde utilizado na obtenção de depósitos.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

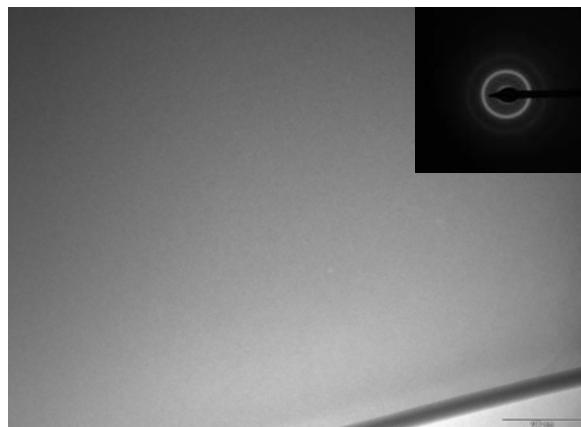
As Figuras 2a e 2b apresentam os difratogramas de raios X e curvas de DSC das fitas produzidas a partir de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso), respectivamente. Todos os padrões confirmam a presença de fase amorfa, apresentando um “halo” em  $2\theta = 40-50^\circ$  característico de materiais amorfos. A ausência de picos característicos de fases cristalinas pode ser notada nas adições de 3,4 e 4,5% de boro. A composição com 5,5% em boro, porém, apresenta fases cristalinas em adição às fases amorfas.

Os termogramas de DSC exibem picos exotérmicos em todas as curvas, sugerindo a transformação de fases amorfas presentes em fases cristalinas. As temperaturas de cristalização  $T_x$  em que ocorrem os fenômenos de cristalização, para cada liga produzida, estão ilustrados na Figura 3. Tendo em vista a utilização de massas iguais de cada amostra na elaboração dos ensaios de DSC, pode-se dizer que a maior energia liberada nos fenômenos de cristalização da liga de composição Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso) sugere uma maior fração de fase amorfa presente.



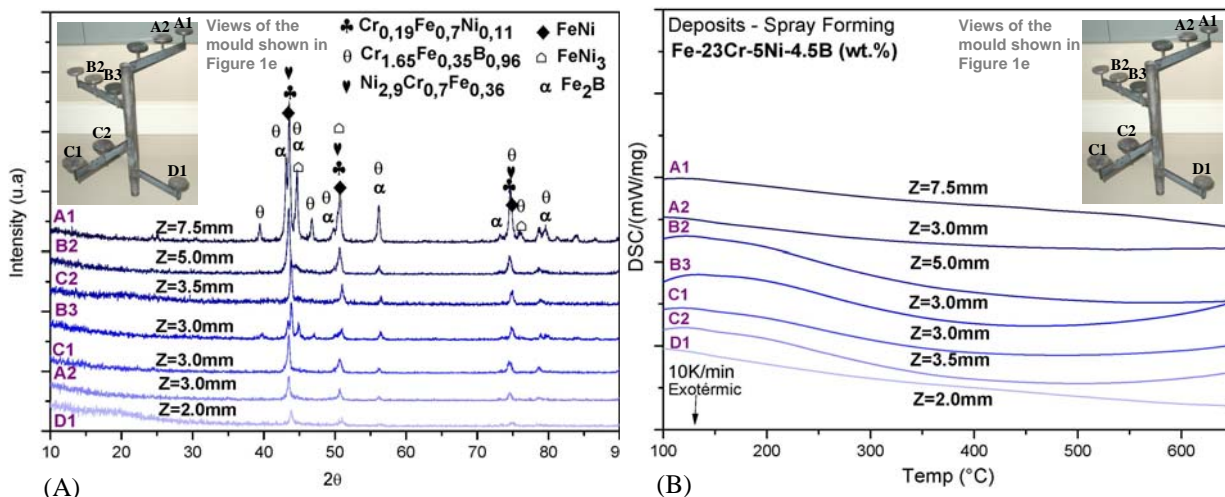
**Figura 2.** (a) Difratomogramas das fitas de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso) processadas no equipamento de *melt-spinning*; e (b) Termogramas das fitas de ligas do sistema Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% em peso).

A Figura 3 apresenta uma imagem obtida em MET a partir da fita de composição Fe-25Cr-7Ni-4.5B (% em peso). Trata-se de uma imagem de campo claro com o seu correspondente padrão de difração de elétrons, em que a ausência de contraste observada, bem como a presença do padrão de difração com halos largos e difusos, confirmam a presença de fase amorfa na amostra.



**Figura 3.** Imagem de campo claro e seu correspondente padrão de difração de elétrons, mostrando a ausência de contraste da imagem e a presença de halos largos e difusos, respectivamente, da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso).

Os padrões de difração dos diferentes depósitos obtidos por conformação por *spray* são exibidos na Figura 4a. Um desenho esquemático do molde é ilustrado no canto superior da figura, procurando facilitar a identificação de cada depósito produzido e seu correspondente difratograma/termograma.



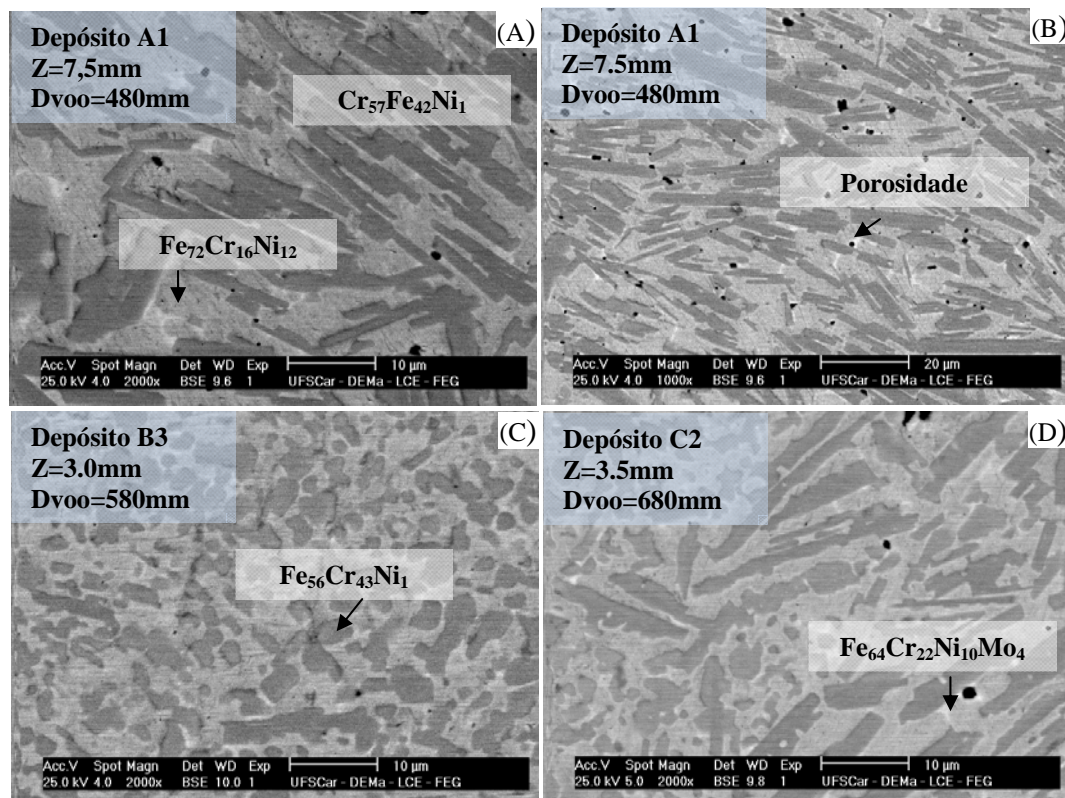
**Figura 4.** (a) Difratoformas dos depósitos produzidos pelo processo de conformação por *spray* da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso) e (b) Termogramas dos depósitos produzidos pelo processo de conformação por *spray* da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso).

Não houve a formação do halo característico de materiais amorfos em nenhum dos difratogramas, sendo detectadas apenas fases cristalinas. As fases identificadas correspondem a fases disponíveis no banco de dados JCPDS. Alguns picos, entretanto, não foram identificados, o que remete à possibilidade da presença de fases metaestáveis na estrutura.

Nota-se uma variação crescente na intensidade dos picos em função do aumento da espessura ( $Z$ ) dos depósitos. Isto se dá por conta das menores taxas de resfriamento em que os pós de atomização são submetidos durante a solidificação final destes depósitos, aludindo a um aquecimento do material por conta do calor liberado durante a solidificação das gotas líquidas e semi-sólidas que atingiram o substrato. Tal fato propiciou condições favoráveis para ocorrência de fenômenos de cristalização.

A Figura 4b apresenta a análise de DSC feita para todos os depósitos produzidos em substratos com distância axial variando de 100 em 100 mm, partindo de 480 mm até 780 mm. Os termogramas de DSC não exibem picos relativos a reações exotérmicas característicos de processos de cristalização de fase amorfa, como observados nos termogramas referentes às fitas metálicas obtidas por *melt-spinning*. Este resultado é coerente com os difratogramas apresentados.

As micrografias obtidas por MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) são exibidas na Figura 5. As amostras foram também analisadas quanto à composição química através da técnica de microanálise por dispersão de energia de raios X-EDS. Nesse caso, os teores em boro não são quantificados, uma vez que a técnica de EDS não o quantifica, já que a janela do detector não permite a detecção de elementos muito leves, além do fato da quantidade desse elemento ser muito pequena. Essa dificuldade em se quantificar elementos leves e em pequenas quantidades também se deve ao fato de a atmosfera residual de carbono presente na câmara ser maior que a quantidade de boro existente, o que mascara a análise quantitativa.<sup>(4)</sup>



**Figura 5.** Microestruturas de MEV observadas nos depósitos com diferentes distâncias de vô até os substratos do processo de conformação por *spray*: (a) depósito A (480 mm); (b) depósito A1, ilustrando a morfologia dos poros (480 mm); (c) depósito B3 (580 mm) e (d) depósito C2 (680 mm).

As imagens da Figura 5 não exibem áreas sem contraste (homogêneas), denotando microestruturas totalmente cristalinas e/ou a não-manutenção da fase amorfa. A Figura 5a, referente ao depósito A1 de maior espessura ( $Z=7,5\text{mm}$ ) e, portanto, solidificado sob taxas de resfriamento inferiores, apresenta microestrutura constituída de ripas retangulares grosseiras e escuras ( $\text{Cr}_{57}\text{Fe}_{42}\text{Ni}_1$ ), embebidas em uma matriz clara ( $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{16}\text{Ni}_{12}$ ). Esta estrutura se assemelha àquela encontrada no depósito C2 (Figura 5d), com espessura de 3,5 mm. Os altos teores de níquel presentes na composição da matriz, bem como de cromo na composição das ripas, sugerem a presença de fases austeníticas e ferríticas, respectivamente, uma vez que tais elementos são estabilizadores destas fases.

As ripas presentes no depósito B3 (Figura 5c) apresentam morfologia mais arredondada, com composição  $\text{Fe}_{56}\text{Cr}_{43}\text{Ni}_1$ , sendo esta bastante semelhante à composição das ripas presentes na Figura 5a. É ainda possível observar fases mais claras em pequena fração distribuídas na matriz dos depósitos, cuja composição mostra teores de Mo ( $\text{Fe}_{64}\text{Cr}_{22}\text{Ni}_{10}\text{Mo}_4$ ). Levando-se em conta o fato do B possuir um baixo peso molecular, supõe-se que ele esteja presente nas fases mais escuras (ou nas ripas).

Nota-se a presença de poros arredondados e irregulares na Figura 5b. A alta fração de partículas líquidas gera o aprisionamento de gás na microestrutura que, por sua vez, causa o aumento da porcentagem de poros com morfologia esférica. A presença de pequena fração de poros com forma irregular na microestrutura é resultado da deposição de partículas sólidas que compõem o depósito.<sup>(1,4)</sup>

A ausência de fase amorfa no depósito mostra que mesmo as partículas do pó que atingiram o depósito com estrutura amorfa foram aquecidas pela fração de



gotas líquidas e pelo aquecimento do depósito, ambos proporcionando temperatura e tempo suficiente para a cristalização da fase amorfa.<sup>(4)</sup>

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados de DSC, obtidos a partir das fitas metálicas, sugere maior fração de fase amorfa na liga de composição Fe-25Cr-7Ni-4,5B (% em peso), uma vez que há maior liberação de energia de cristalização exibida pelo pico exotérmico presente no termograma. Com isso, tal composição foi escolhida para a realização do processo de conformação por *spray*.

Embora todas as técnicas de caracterização tenham confirmado a presença de fase amorfa nas fitas, não foi possível detectá-las nos depósitos. Ao avaliar os principais parâmetros envolvidos na obtenção de pós amorfos, tem-se que a variação de distâncias axiais promovidas pelo desenho do molde utilizado não demonstra relação direta com os resultados observados, já que maiores distâncias empregadas favoreceriam o alcance de partículas sólidas no substrato e, conseqüentemente, a formação de estrutura amorfa.

As elevadas espessuras (Z) alcançadas pelos depósitos (variando de 2 mm a 7,5 mm) corroboram na não-formação de fases amorfas, em função das baixas taxas de resfriamento impostas durante a solidificação final desses depósitos.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPQ e FAPESP pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Afonso, C.R.M. (2004). Tese de Doutorado – Conformação por *spray* de ligas amorfizáveis a base de ferro com características de magnetos moles. PPGCEM/DEMa – UFSCar.
- 2 Lu, Z. P., C.T. Liu, J.R. Thompson, and W.D. Porter (2004). Structural amorphous steels. *Physical Review Letters* 92:
- 3 Croopnick, G.A., Marine Equipment News, 2000.
- 4 Bonavina, L.F. (2008). Tese de doutorado – Conformação por *spray* da liga formadora de fase amorfa Fe<sub>66</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub>. PPGCEM/DEMa – UFSCar.