

MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE AÇO COM RECOBRIMENTO COM LIGA AMORFIZÁVEL Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (%at) PRODUZIDO POR ASPERSÃO TÉRMICA¹

Ana Karla Melle²
Conrado Ramos Moreira Afonso³
Claudemiro Bolfarini³
Walter José Botta Filho³
Cláudio Shyinti Kiminami³

Resumo

As tubulações de aço empregadas no escoamento de petróleo são submetidas a condições de serviço bastante severas, destacando-se a presença de ácido sulfídrico, gás carbônico e areia, que contribuem para corrosão e desgaste da superfície. Para resistir a essas solicitações uma alternativa é o revestimento interno empregando materiais que apresentem propriedades elevadas de resistência à corrosão e ao desgaste, sendo os recobrimentos com ligas amorfificáveis a base de ferro bastante promissores para essa aplicação. Essas ligas, além das propriedades elevadas, configuram-se como sistemas que podem ser de baixo custo, conferindo a elas viabilidade econômica. Quanto à rota de fabricação, os processos devem envolver taxas de resfriamento do metal fundido na ordem de 10²-10⁶ K/s, que são necessárias para promover a formação de estrutura amorfa. Dentre essas técnicas, o processo de aspersão térmica por chama convencional mostra-se como uma rota possível. Nesse contexto, o presente trabalho envolve a produção de recobrimentos de aço com a liga amorfificável Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (%at), por chama convencional. Foram comparados dois tipos de matérias primas para o revestimento: pós amorficos obtidos pelos processos de (i) atomização; e (ii) moagem de alta energia. A microestrutura dos pós e dos recobrimentos foi caracterizada por difração de raios X, calorimetria diferencial de varredura e microscopia eletrônica de varredura. O comportamento mecânico dos recobrimentos foi avaliado por ensaios de microdureza Vickers e desgaste com roda de borracha e areia seca. Os resultados obtidos indicaram a viabilidade da rota proposta, destacando-se, enormemente, o recobrimento produzido com pó atomizado. Para este foi constatada uma fração amorfa remanescente de 40% e perda volumétrica em desgaste, extremamente, reduzida (4 mm³), quando comparada com materiais convencionais.

Palavras-chave: Recobrimento metálico; Liga amorfa a base de Fe; Aspersão térmica; Chama convencional; Resistência ao desgaste.

MICROSTRUCTURE AND WEAR RESISTANCE OF STEEL WITH COATING PRODUCED BY THERMAL SPRAYING USING Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (%at) AMORPHOUS ALLOY

Abstract

The equipments used to oil flow are submitted in an aggressive environment with the presence of hydrogen sulphide, carbon dioxide and sand, which contribute to corrosion and wear of the surface. To resist of these requests one alternative is the inner coating using materials with high properties of corrosion and wear. Amorphous coatings iron based have good prospects for this application. These alloys, beyond high properties, are low cost system and, therefore, they are viable economically. In this context, the aim of this work is the production and the characterization of coatings, using the amorphous alloy Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (%at) with special focus on hardness and wear properties. Initially, preliminary studies were made for the evaluation of glass forming ability for selected composition and the influence of impurities on this behavior. The second step of this work was the production of coatings through two different routes. The first was thermal spraying process LVOF (low velocity oxygen fuel), with utilization of two distinct raw materials: (i) amorphous powders produced by atomization; and (ii) amorphous powders made by high energy milling. In the other route, coatings were manufactured by spray forming process using pre-layer of nickel alloys, whose aim was to allow the adhesion of particles on the substrate. All coatings produced were characterized using X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), wear and hardness tests and porosity and oxygen content measurements. The mechanical properties were evaluated through Vickers microhardness and wear resistance in rubber wheel equipment according to the ASTM G65-04. Results obtained indicate that the processing route proposed is viable; especially the coating produced using the atomized powder. That coating showed a remaining amorphous volume fraction of 40% and volumetric wear loss, reduced of 4 mm³, when compared with conventional materials.

Key words: Metallic coating; Fe-based amorphous alloy; Thermal spray; Flame spray; Wear resistance.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestre, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

³ Prof. Dr., Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Um desafio bastante importante da indústria petroquímica é o desempenho dos materiais em ambientes agressivos, com intensas solicitações de desgaste e corrosão.⁽¹⁾ Uma alternativa é a utilização de recobrimentos, como tintas e revestimentos metálicos. Nessa categoria as ligas amorfizáveis a base de ferro são bastante promissoras. A ausência de periodicidade translacional e a homogeneidade composicional, apresentadas por esse tipo de material, garantem, para certas composições, propriedades bastante interessantes, entre elas, as elevadas resistências à corrosão e ao desgaste.^(2,3) Especificamente, pode ser citada a composição $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ (%at), que apresenta adicionalmente vantagens econômicas, já que a sua fabricação é possível através do emprego de aço inoxidável 430,⁽⁴⁾ atribuindo facilidades de processo, tanto em escala laboratorial quanto industrial.

Referente à rota de fabricação, a literatura reporta inúmeros esforços em se produzir recobrimentos com ligas a base de ferro e com estrutura, essencialmente, amorfa, através das técnicas de aspersão térmica por HVOF (*high velocity oxygen-fuel*)⁽³⁻¹⁰⁾ e plasma.^(3,11-13) Estas envolvem a deposição de partículas em altas velocidades, podendo atingir, por HVOF, 800 m/s,⁽¹⁴⁾ favorecendo, assim, a imposição de altas taxas de resfriamento e a amorfização. Entretanto, a utilização da técnica de chama convencional, que apresenta baixo custo de operação e equipamento,⁽¹⁴⁾ com essa finalidade, é pouco reportada. Isso ocorre devido à menor velocidade com que as partículas são depositadas (até 100 m/s).⁽¹⁴⁾ Porém o trabalho desenvolvido por Voyer,⁽¹⁵⁾ para a liga do sistema Fe-Cr-W-B-Mn-Mo-C-Si, mostra a viabilidade dessa rota e a possibilidade de geração de recobrimentos com propriedades de desgaste comparáveis aos produzidos por HVOF. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é a avaliação microestrutural e do comportamento em desgaste de recobrimentos da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ (%at), produzidos pelo processo de chama convencional.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A produção de recobrimentos da liga amorfizável $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$, por meio da técnica de chama convencional, foi feita empregando substrato de aço AISI 1010, previamente, jateado com granalha de alumina e submetido à deposição de liga a base de Ni-Al, para atuar como camada de ligação. Esse procedimento, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 1, foi realizado utilizando dois tipos de matérias-primas (i) pó atomizado; e (ii) pó submetido a moagem de alta energia. Na primeira rota foram selecionados pós obtidos por atomização a gás e com granulometrias inferiores a 45 μm e formato, essencialmente, esférico. Já na segunda rota pós atomizados e com diâmetro superior a 45 μm foram moídos, para adequação granulométrica, em moinho Zoz Simoloyer CM08.

Os recobrimentos produzidos foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura, empregando microscópio Philips XL 30 FEG, para obtenção de informações sobre porosidade, microestrutura e interface, entre recobrimento e substrato. Análises térmicas, por meio de equipamento Netzsch STA 449C Jupiter, objetivaram a averiguação de formação de fase amorfa e a quantificação de fração amorfa presente. As fases cristalinas foram avaliadas por difratometria de raios X, empregando difratômetro Rigaku, Geigerflex com radiação $Cu-K\alpha$.

Tabela 1. Parâmetros empregados na fabricação dos recobrimentos por aspersão térmica, pela técnica de chama convencional

Parâmetros				
	Matéria-prima	Distância (mm)	Fluxo de oxigênio (psi)	Fluxo de acetileno (psi)
Recobrimento 1	Pó atomizado	100	35	75
Recobrimento 2	Pó moído	100	35	75

A microdureza Vickers dos recobrimentos foi medida usando microdurômetro Stiefelmayer, com aplicação de carga de 300 gf e tempo de penetração de 15 s. O comportamento em desgaste foi avaliado através de testes em roda de borracha e areia seca, de acordo com o procedimento B da norma ASTM E 92,⁽¹⁶⁾ isto é, velocidade de 200 rpm e tempo de 10 minutos.

3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta os padrões de difração de raios X para os pós atomizados e moídos e para os dois recobrimentos produzidos. A verificação de um halo de difração bastante definido indica a presença prioritária de fase amorfa em ambas as matérias-primas. Já para os recobrimentos a associação de picos cristalinos ao halo de difração, sugere a presença de fases nanocristalinas imersas em matriz amorfa. Destaca-se para o recobrimento 2, produzido por meio de pó submetido a moagem, a detecção da fase Fe₃O₄.

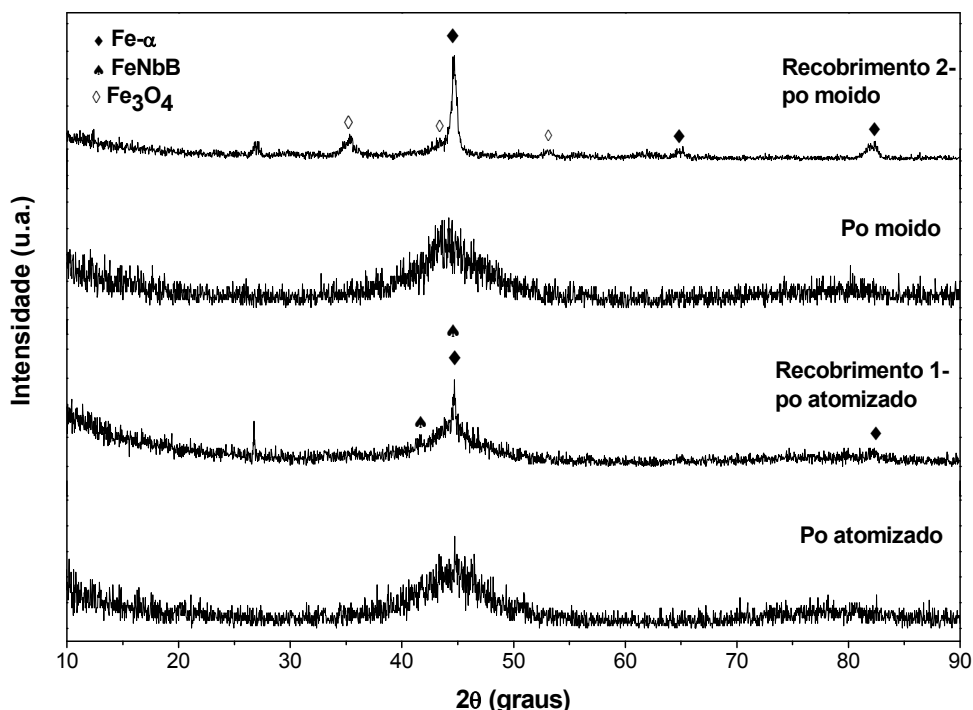


Figura 1. Difratogramas de raios-X para pós e recobrimentos da liga Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (%at).

A presença de fase amorfa nos pós e recobrimentos é corroborada pelos termogramas, expressos na Figura 2, através dos quais é possível, para todas as amostras, a identificação de reação exotérmica, referente à cristalização de fase

amorfa. Considerando a energia envolvida nessa reação e adotando o pó como referência de estrutura 100% amorfa, foi possível estimar uma fração remanescente de 40% no recobrimento 1. Esse valor é bastante elevado quando comparado com resultados reportados na literatura para recobrimentos produzidos por HVOF. Mesmo essa técnica envolvendo maiores velocidades de partículas e taxas de resfriamento, alguns trabalhos indicam, por exemplo, para a liga Fe-Cr-Mo-P-B-C-Si fração amorfa de 44%.⁽⁷⁾ Portanto, foi possível, mesmo empregando uma liga de menor tendência de formação de estrutura amorfa, a obtenção, por chama convencional, de fração amorfa comparável à obtida pelo processo de HVOF. Para o recobrimento 2, a reduzida intensidade do pico de cristalização dificultou essa inferência e sugeriu a ocorrência de fase amorfa em teor bastante inferior ao constatado para o recobrimento 1.

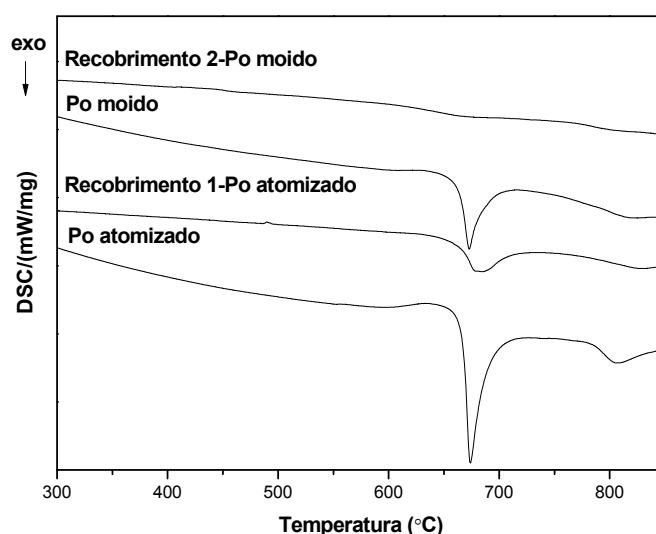


Figura 2. Termogramas para pós e recobrimentos da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ (%at).

A Figura 3 apresenta micrografias, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós empregados como matérias-primas. Analisando-as verifica-se a diferença morfológica das partículas. Para o pó atomizado, tem-se, essencialmente, partículas esféricas e com pequena quantidade de satélites, possibilitando, por exemplo, maior fluidez e facilidade de alimentação, durante o processo de aspersão térmica. Já, para o pó submentido à moagem, as partículas mostraram-se extremamente deformadas e com formato bastante irregular.

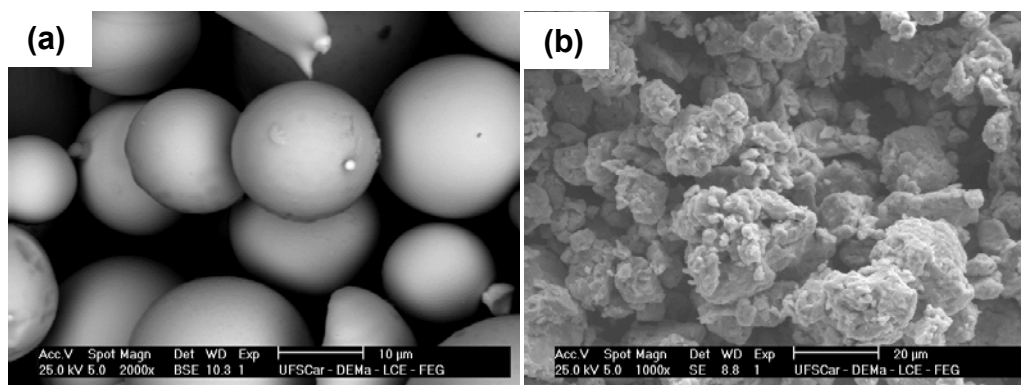


Figura 3. Micrografias por MEV do pó (a) atomizado (b) moído da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ (%at).

As micrografias das secções transversais do recobrimento 1 são exibidas na Figura 4. Essa caracterização permitiu, primeiramente, a medição da espessura do recobrimento, que foi de, aproximadamente, 270 μm . Esse resultado é similar à espessura típica reportada na literatura (200 μm -300 μm).^(7,15) Microestruturalmente, verificou-se a presença de uma estrutura característica de camadas, com elevada porosidade e grande quantidade de partículas não fundidas. Não foram visualizadas trincas. As Figuras 4c e 4b destacam a interface entre recobrimento e substrato. Analisando-as, verifica-se que nessa região há a presença de partículas fortemente deformadas. Quanto à aderência obtida, constata-se que esta é dificultada pela presença de óxidos.

A associação das micrografias em sinais de elétrons retroespalhados (BSE), análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e os resultados da indexação dos difratogramas de raios X, permitiu a inferência sobre as fases presentes, sendo visualizada uma matriz homogênea e correspondente à fase amorfa, uma fase mais clara, referente à FeNbB, e uma fase mais escura, que se relaciona com a fase Fe- α . Foi possível, também, a detecção de óxido, presente prioritariamente na região de interface.

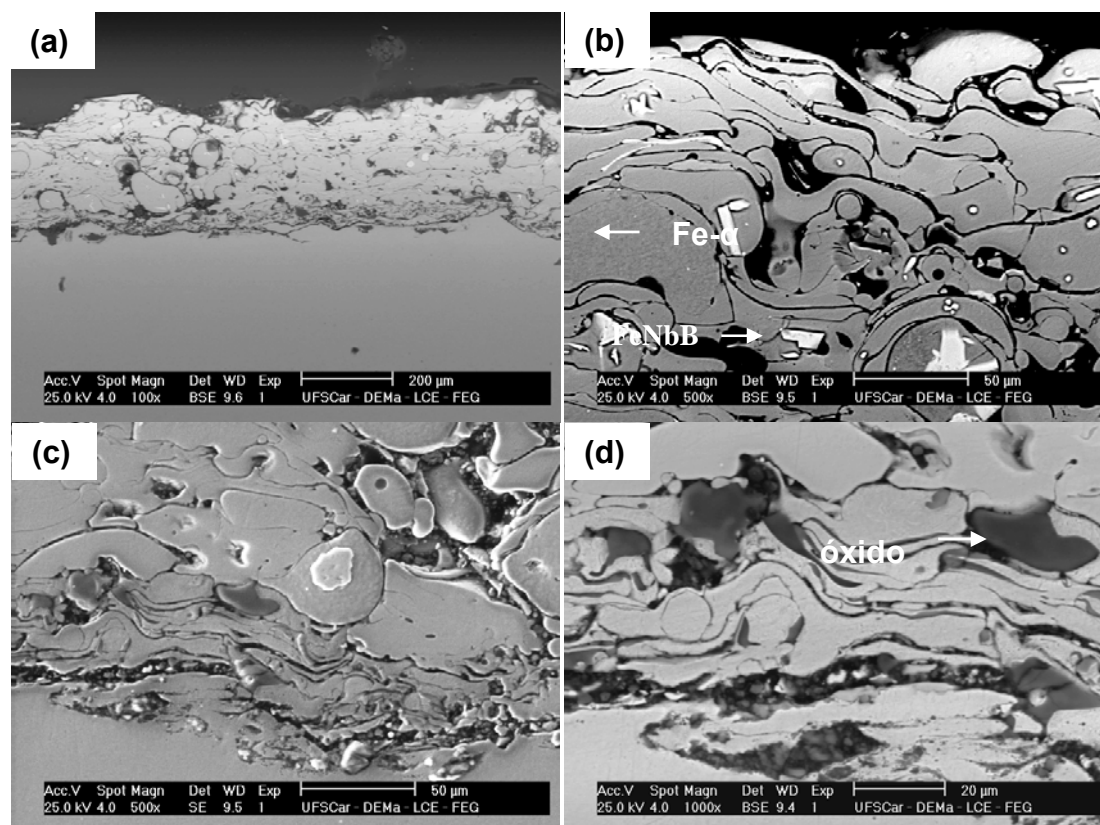


Figura 4. Micrografias, através de MEV, do recobrimento obtido por chama convencional, empregando pó produzido por atomização, destacando (a) visão geral (b) recobrimento, em que a matriz, sem contraste químico, corresponde à fase amorfa, a fase primária mais clara refere-se à fase FeNbB e a fase mais escura à Fe- α (c) interface recobrimento-substrato; (d) interface recobrimento-substrato.

Na Figura 5 são apresentadas as secções transversais do recobrimento fabricado com pó advindo de moagem (recobrimento 2). Analisando especificamente a Figura 5a e comparando-a com a Figura 4a, verifica-se que nesse procedimento foi produzido um recobrimento mais uniforme e com menor espessura de,

aproximadamente, 220 μm . Quanto aos aspectos microestruturais, constata-se um refinamento, além da menor quantidade de poros grandes, decorrentes de falhas no empacotamento das partículas. As Figuras 5c e 5d, que exibem a interface entre recobrimento e substrato, expressam que, para esse procedimento, essa região mostrou-se mais uniforme, sendo, porém, também, visualizada a presença de óxidos. Na Figura 5c verifica-se, claramente, a camada de ligação empregada e constituída por liga a base de Ni-Al.

Referente à composição, análises por EDS, juntamente com os resultados de DRX, indicaram a presença de uma fase mais clara, correspondente à fase Fe- α , além de Fe₃O₄. Assim, todas as camadas do recobrimento mostraram-se permeadas por óxido. Esse resultado é, consideravelmente, diferente do apresentado pelo recobrimento 1. A maior reatividade dos pós processados por moagem pode justificar a acentuada oxidação verificada.

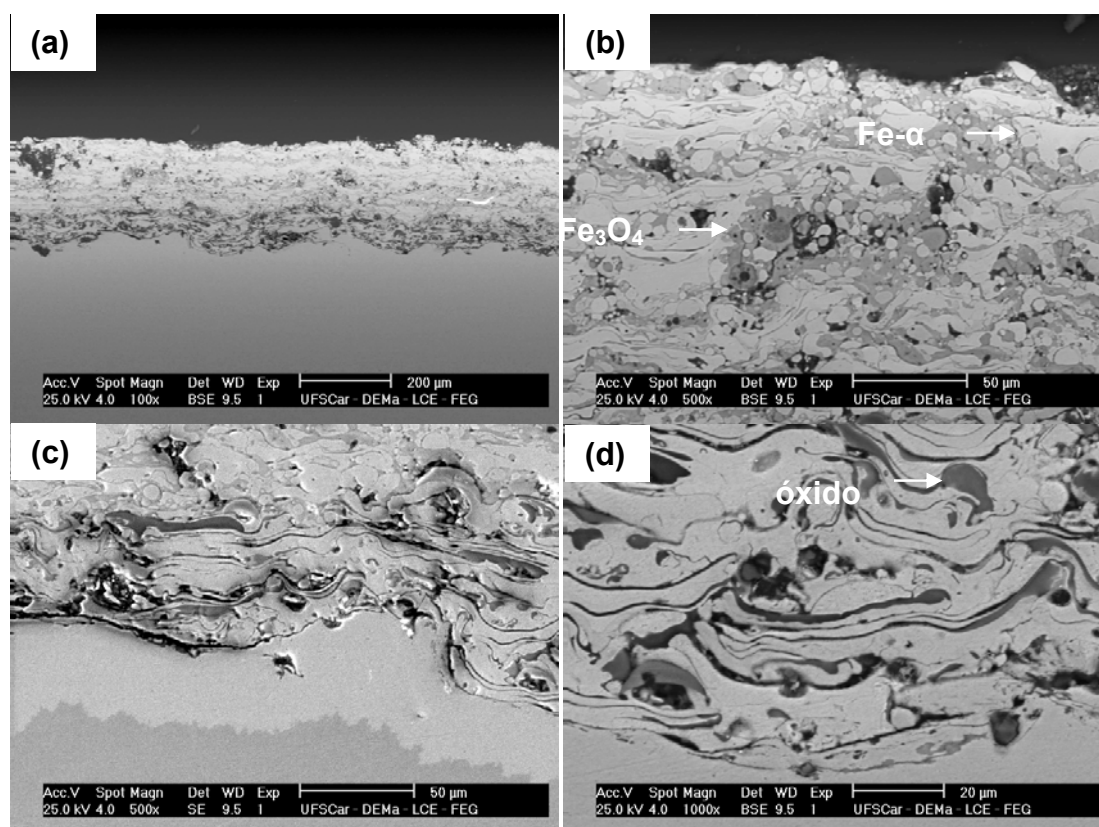


Figura 5. Micrografias, através de MEV, do recobrimento obtido por chama convencional, empregando pó produzido por moagem de alta energia, destacando (a) visão geral (b) recobrimento, sendo a fase mais clara Fe- α e a mais escura correspondente ao óxido Fe₃O₄ (c) interface recobrimento-substrato; (d) interface recobrimento-substrato.

A caracterização por MEV não possibilitou, para o recobrimento 2, a confirmação da fase amorfa constatada por análises de DRX e DSC. Entretanto por microscopia eletrônica de transmissão (MET) esses resultados foram reiterados. Na Figura 6 são apresentadas as imagens de difração em área selecionada com padrões típicos de fases nanocristalina e amorfa.

A Tabela 2 apresenta propriedades de porosidade, microdureza e perda volumétrica em desgaste para os recobrimentos produzidos. Verifica-se, para o recobrimento 1, propriedades mais acentuadas, destacando-se o comportamento em desgaste bastante aprimorado (19 mm³). Esse resultado é comparável ao reportado, por exemplo, para recobrimentoS da liga Fe-25Cr-7Ni-4,5B, fabricadoS pela técnica de

HVOF (14 mm^3).⁽¹⁷⁾ Referente à porosidade foram obtidos, para os dois recobrimentos, valores elevados, porém, concordantes com os tradicionalmente reportados para a técnica de chama convencional (10%-20%).⁽¹⁴⁾

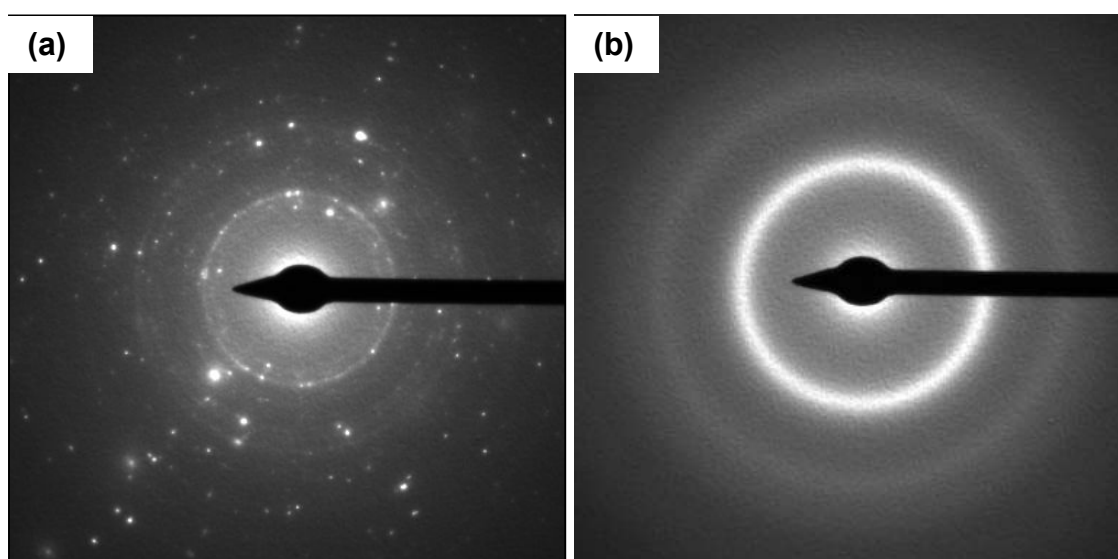


Figura 6. Difração de área selecionada mostrando anéis da região (a) nanocristalina e (b) da matriz amorfa, do recobrimento 2.

Tabela 2. Propriedades de porosidade, microdureza e perda em desgaste para os recobrimentos 1 e 2

	Porosidade (%)	Microdureza ($HV_{0,3}$)	Perda em desgaste (mm^3)
Recobrimento 1	16,2	587	19
Recobrimento 2	10,2	564	59

4 DISCUSSÃO

Os recobrimentos produzidos, empregando-se os mesmos parâmetros durante o procedimento de aspersão térmica pela técnica de chama convencional, apresentaram propriedades consideravelmente diferentes. A primeira delas foi a maior fração amorfa constatada no recobrimento 1. Essa discrepância pode ser atribuída à morfologia dos pós empregados. Para os pós submetidos à etapa de moagem, a morfologia esférica, típica de atomização, foi alterada, ocorrendo um aumento da área superficial. Dessa forma, as trocas de calor, durante o aquecimento pela combustão de gases, foi mais eficiente no recobrimento 2, que, portanto, atingiu superaquecimentos mais elevados. Outra influência é na taxa de alimentação, sendo que, para os pós mais irregulares e, portanto, com menor fluidez, essa taxa foi menor. Conseqüentemente, a exposição do material à chama, no recobrimento 2, foi facilitada e o aquecimento mais efetivo. Houve, então, uma restrição à taxa de resfriamento imposta, dificultando a amorfização. Essa justificativa se aplica, também, para a menor porosidade medida no recobrimento produzido com pó moído, isto é, a maior área superficial facilitou a fusão das partículas e favoreceu o empacotamento. Outra inferência é que, como para esse recobrimento foram empregados pós com granulometrias mais finas, a velocidade

atingida pelas gotas foi mais elevada. Sendo assim, para esse recobrimento, o impacto entre partículas e substrato foi mais acentuado, promovendo uma maior deformação das gotas e a obtenção de um recobrimento mais compacto.

Quanto ao comportamento em desgaste verificou-se que a presença de fase amorfa, em fração significativa, no recobrimento 1 ocasionou uma reduzida perda volumétrica (19 mm³). Assim, mesmo sendo medida uma elevada porosidade e uma dureza não tão elevada, foi possível a constatação de desempenho aprimorado do recobrimento 1, quando solicitado em desgaste.

5 CONCLUSÃO

Os dois recobrimentos produzidos pela técnica de chama convencional apresentaram fração amorfa remanescente, destacando-se o recobrimento 1, para o qual foi possível o cálculo de, aproximadamente, 40% de fase amorfa. Esse resultado indica que, mesmo através da utilização de um processo barato e no qual a velocidade das partículas é reduzida, foi possível a amorfização da liga Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (%at). Entretanto, a elevada porosidade medida atuou depreciando a propriedade de dureza apresentada por essas amostras. Quanto ao comportamento em desgaste, destaca-se o recobrimento produzido empregando pó atomizado, que apresentou perdas volumétricas, no ensaio de desgaste em roda de borracha e areia seca, comparáveis a de recobrimentos produzidos por HVOF.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 SCRIVANI, A.; IANELLI, S.; ROSSI, A.; GROPPETTI, R.; CASADEI, F.; RIZZI, G. A contribution to the surface analysis and characterisation of HVOF coatings for petrochemical application. **Wear**, 250, 2001. 107-113.
- 2 DENT, A. H.; HORLOCK, A.J.; MCCARTNEY, D.G.; HARRIS, S.J Microstructure formation in high velocity oxy-fuel thermally sprayed Ni-Cr-Mo-B alloys. **Materials Science and Engineering**, A283, 2000. 242-250.
- 3 CHERIGUI, M.; FERAOUN, H.I.; FENINEHE, N.E.; AOURAG, H.; CODDET, C. Structure of amorphous iron-based coatings processed by HVOF and APS thermally spraying. **Materials Chemistry and Physics**, 85, 2004. 113-119.
- 4 CHENEY, J.; VECCHIO, K. Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, 492, 2008. 230-235.
- 5 ZHOU, Z.; WANG, L; WANG, F.C.; ZHANG, H.F.; LIU, Y.B.; XU, S.H Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings by HVOF thermal spraying. **Surface & Coatings Technology**, 204, n. 5, 2009. 563-570.
- 6 GUO, R. Q. ; ZHANG, C.; CHEN, Q.; YANG, Y.; LI, N.; LIU, L. Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVAF and HVOF. **Corrosion Science**, 53, 2011. 2351-2356.
- 7 MOVAHEDI, B.; ENAYATI, M. H.; WONG, C. C. Structural and Thermal Behavior of Fe-Cr-Mo-P-B-C-Si Amorphous and Nanocrystalline HVOF Coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, 2010.
- 8 NI, H. S.; LIU, X.H.; CHANG, X.C.; HOU, W.L.; LIU, W.; WANG, J.Q. High performance amorphous steel coating prepared by HVOF thermal spraying. **Journal of Alloys and Compounds**, 467, 2009. 163-167.

- 9 ZOIS, D.; LEKATOU, A.; VERDAVOULIAS, M. Preparation and characterization of highly amorphous HVOF stainless steel coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, 504S, 2010. S283-S287.
- 10 WU, Y.; LIN, P.; XIE, G.; HU, J.; CAO, M. Formation of amorphous and nanocrystalline phases in high velocity oxy-fuel thermally sprayed a Fe-Cr-Si-B-Mn alloys. **Materials Science and Engineering**, 430, 2006. 34-39.
- 11 LIU, X.Q.; ZHENG, Y.G.; CHANG, X.C.; HOU, W.L.; WANG, J.Q.; TANG, Z.; BURGESS, A. Microstructure and properties of Fe-based amorphous metallic coating produced by high velocity axial plasma spraying. **Journal of Alloys and Compounds**, 484, 2009. 300-307.
- 12 LU, W. et al. Microstructure and corrosion resistance of plasma sprayed Fe-based alloy coating as an alternative to hard chromium. **Journal of Thermal Spray Technology**, 20, 2011. 1063-1070.
- 13 ZHOU, Z.; WANG, L.; HE, D.Y.; WANG, F.C.; LIU, Y.B. Microstructure and electrochemical behavior of Fe-based amorphous metallic coating fabricated by atmospheric plasma spraying. **Journal of Thermal Spray Technology**, 20, 2011. 344-350.
- 14 LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão térmica- Fundamentos e Aplicações**. 2a Edição. ed. Artliber Editora, 2007.
- 15 VOYER, J. Wear-resistance amorphous iron-based flame-sprayed coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, 19, 2010. 1013-1023.
- 16 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G65-04. **Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus**, 2010.
- 17 SILVA, A. M. B. Produção de recobrimentos metálicos a partir de ligas de ferro amorfizáveis. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de São Carlos**, 2011.