

Design de revestimentos amorfos/nanocristalinos a base de Fe resistentes à corrosão e ao desgaste

Guilherme Y. Koga^a, Alberto M. Jorge Jr.^b, Virginie Roche^c, Ricardo P. Nogueira^c, Robert Schulz^d, Sylvio Savoie^d, Claudemiro Bolfarini^b, Claudio S. Kiminami^b, Walter J. Botta^b

Resumo

O presente trabalho investigou a microestrutura de revestimentos da liga amorfizável Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at. produzidos por HVOF através do emprego de elementos de pureza comercial. As resistências à corrosão e ao desgaste dos mesmos também foram analisadas. Inicialmente, foram desenvolvidos estudos para avaliar a tendência de formação de estrutura amorfa para a composição selecionada. Estudos de cristalização também foram conduzidos com a finalidade de correlacionar as fases formadas com as propriedades físicas e químicas apresentadas pelas amostras. A viabilidade em se produzir revestimentos amorfos por HVOF foi investigada. Ensaio de corrosão e de desgaste também foram empregados. A viabilidade de produção de revestimentos amorfos/nanocristalinos de elevada qualidade (baixa porosidade e teor de óxidos juntamente com elevada dureza e fração de fase amorfa) foi comprovada. Apesar da formação de nanocristais duros de fases Fe- α e Fe_xB (x = 1, 2 e 3) aumentar a resistência ao desgaste, estes diminuem a resistência à corrosão dos revestimentos devido à sua susceptibilidade de se corroer em relação à matriz amorfa rica em cromo.

Palavras-chave: Aço inoxidável, Corrosão, Desgaste, Metal amorfo, Nanocristais.

Introdução

A produção da primeira liga amorfa por solidificação rápida a partir do estado fundido em 1960 [1] desencadeou um período de progresso intenso na compreensão da termodinâmica e cinética de formação da estrutura amorfa e vítrea. Em seguida, diversos estudos foram conduzidos a fim de se avaliar o impacto da estrutura amorfa nas propriedades físicas e químicas do material metálico formado. Dentre os vidros metálicos desenvolvidos até então em diversos sistemas, os à base de ferro tem atraído grande atenção devido ao seu relativo baixo custo. Adicionalmente, comparado aos metais cristalinos convencionais no mesmo sistema, os metais vítreos à base de ferro podem apresentar combinações interessantes envolvendo elevada resistência mecânica, baixo coeficiente de atrito e superior resistência à corrosão atribuída à estrutura desordenada assim como homogeneidade química e estrutural [2–5]. Grandes esforços tem sido feitos no desenvolvimento de composições na região rica em ferro para que a composição final apresente elevada TFA, com custo final reduzido [6]. Assim, são reportadas ligas vítreas à base de ferro em diversos sistemas como, por exemplo, Fe-C-Si-B-P-Cr-Mo-Al [7], Fe-Cr-Co-Mo-C-B-Y [8] e Fe-Co-Zr-Mo-W [9].

^a Pós-Doutorando – DEMa, UFSCar, Brasil

^b Professor – DEMa, UFSCar, Brasil

^c Professor – LEPMI, Université de Grenoble Alpes, França

^d Pesquisador – Hydro-Quebec R&D, Canadá

Apesar dos grandes avanços científicos e tecnológicos, vidros metálicos possuem geralmente composição complexa constituída de cinco ou mais componentes e, normalmente, necessitam de adição de elementos de liga de alta pureza e/ou processos especiais que assegurem elevadas taxas de resfriamento em ambiente inerte [10]. Existem, portanto, diversas barreiras tecnológicas e econômicas a serem superadas.

O processo de aspersão térmica apresenta-se como interessante técnica de amorfização devido às elevadas taxas de resfriamento possíveis [$10^4 - 10^7 \text{ K.s}^{-1}$]. Tais processos são bem estabelecidos industrialmente, o que implica em redução de custos de processo em relação às técnicas convencionais de amorfização e, adicionalmente, o revestimento metálico pode ser aplicado em grandes extensões e sobre superfícies de geometrias complexas [11–13]. Dentre as diversas técnicas de aspersão térmica existentes, o HVOF tem sido largamente estudado na produção de revestimentos protetivos amorfos à base Fe devido às elevadas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, fruto da estrutura amorfa, da baixa porosidade, do baixo teor de óxido e da elevada adesão entre os seus microconstituintes [14–19]. Entretanto, há poucos trabalhos sobre o emprego de somente precursores comerciais na obtenção de revestimentos amorfos à base de ferro por HVOF.

O presente trabalho visou analisar a possibilidade de obter revestimentos amorfos resistentes à corrosão e ao desgaste por HVOF, processo bem estabelecido industrialmente, utilizando somente matérias-primas de pureza comercial, tais como aço inoxidável AISI 430 e ferro-ligas (Fe-B e Fe-Nb).

Metodologia

A **Tabela 1** apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas: aço inoxidável (AISI 430) e ferros ligas (Fe-B e Fe-Nb).

Tabela 1 Composição química (%p.) do aço inoxidável AISI 430 e dos ferros ligas utilizados como matérias-primas.

	C	Si	Mn	Ni	S	P	Mo	Co	N	Cr	Nb	B	Fe
AISI 430	0.057	0.2	0.74	0.37	0.17	0.025	0.06	0.03	0.031	17.62	0.03	-	bal.
Fe-B	0.3	0.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.5	bal.
Fe-Nb	0.2	3.0	-	-	0.1	0.2	-	-	-	-	63	-	bal.

Fitas amorfas de composições $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ foram produzidas por *melt-spinning*, com velocidade da roda de cobre de 50 ms^{-1} em atmosfera de argônio. O processo de aspersão térmica HVOF, **Figura 1**, foi conduzido sobre substrato de aço API 5L X80 e utilizando pós obtidos por atomização por spray.

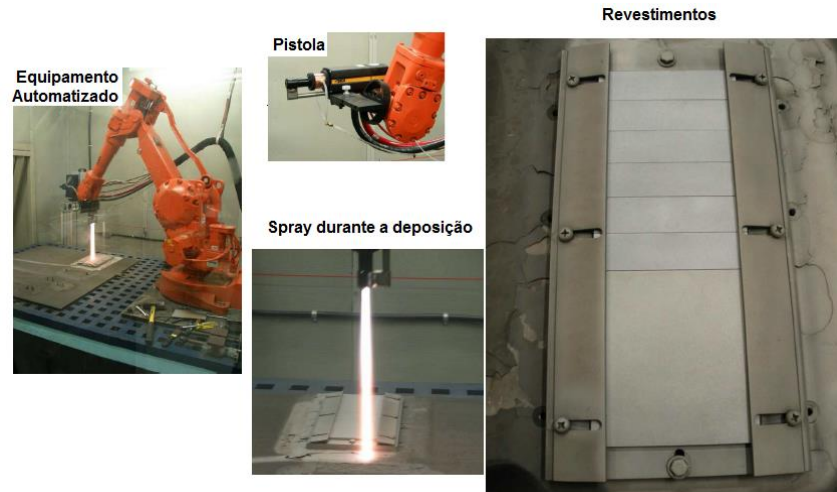


Figura 1 Produção dos revestimentos por HVOF.

O comportamento corrosivo para as fitas e revestimentos foi avaliado através da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e do potencial de corrosão (E_{corr}) obtidos a partir das curvas de polarização. Os valores da intensidade de corrente de corrosão, i_{corr} , foram determinadas por extrapolação das regiões anódicas e catódicas das regiões de Tafel nos resultados potenciodinâmicos ao redor de E_{corr} , sendo a intersecção considerada como i_{corr} . As curvas de polarização foram medidas utilizando célula a três eletrodos, **Figura 2**, sendo o eletrodo de trabalho as fitas amorfas e os revestimentos, o contra eletrodo uma lâmina de platina (Pt) e o eletrodo de calomelano saturado como referência. Cada teste foi conduzido em três condições para simular um meio rico em íons cloreto (concentração de Cl^- equivalente à encontrada na água do mar) em três diferentes pH para avaliar o comportamento corrosivo em meios ácidos e básicos: (i) água destilada, 35 g/L de NaCl e adição de H_2SO_4 até pH=3.0; (ii) água destilada, 35 g/L de NaCl e adição de H_2SO_4 até pH=5.5 e (iii) água destilada, 35 g/L de NaCl e adição de NaOH até pH=10.0.

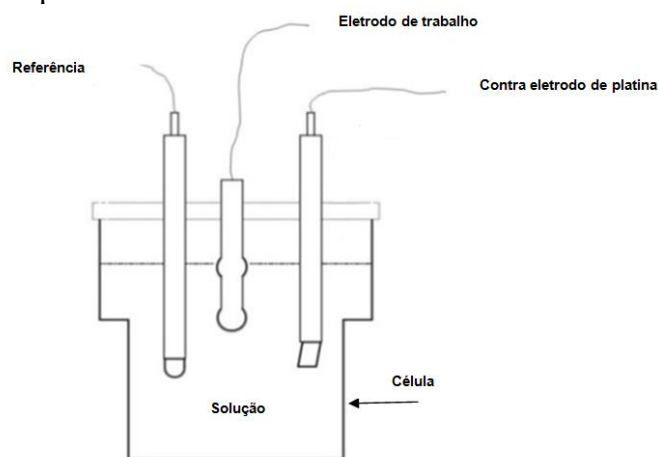


Figura 2 Esquema de uma célula com montagem de três eletrodos utilizada.

Os revestimentos produzidos tiveram suas resistências ao desgaste avaliadas através de ensaio de pino-sobre-disco, **Figura 3**, utilizando discos de dimensões de $\text{Ø } 63.5 \text{ mm}$ e espessura de 0.66 mm. Para eliminar o efeito da rugosidade, os corpos-de-provas foram polidos antes dos testes. Foram utilizadas velocidades de deslizamento entre $4 - 80 \text{ cm.s}^{-1}$ com

cargas constantes de 2 kgf. A distância total percorrida estipulada foi de 10^3 m e o pino utilizado foi uma esfera de alumina de \varnothing 6.27 mm.



Figura 3 Representação esquemática dos parâmetros utilizados nos ensaios de pino-sobre-disco (R = raio do disco; V = Velocidade).

Resultados e discussão

O valor do intervalo de estabilidade do líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g = 60$ °C) para a liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ %at. comprova sua elevada TFA. A produção de pós amorfos através do emprego de matérias-primas de pureza comercial (AISI 430, Fe-B e Fe-Nb) por atomização por spray foi possível, sendo que, quando comparados com as fitas amorfais, houve somente uma ligeira diminuição da fração amorfa, **Figura 4**.

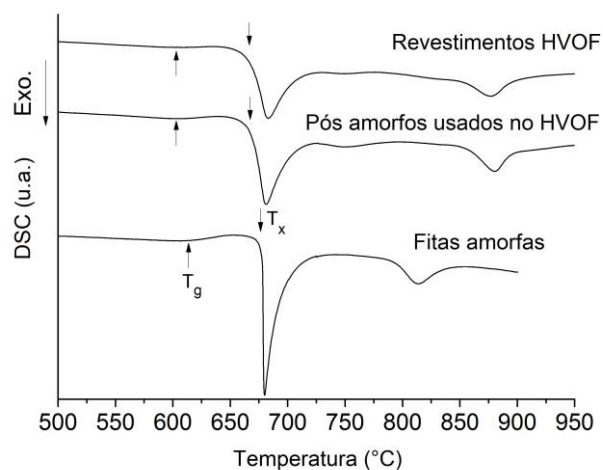


Figura 4 Curvas de DSC para as diferentes amostras.

Os revestimentos obtidos por HVOF apresentaram elevada fração de fase amorfa, baixa porosidade ($\sim 6\%$), baixo teor de óxido (0.65) e elevada dureza ($HV_{0.3} = 838$). A fração cristalina dos revestimentos HVOF analisados é composta por nanocristais $Fe-\alpha$ e Fe_2B e por cristais $FeNbB$ micrométricos, **Figura 5**. Entretanto, a cristalização parcial das fitas inicialmente amorfa formou fases $Fe-\alpha$ e Fe_xB ($x = 1$ e 3), **Figura 6**. Tais diferenças sugerem

seqüências de cristalizações diferentes para fitas inicialmente amorfas que são recozidas em relação aos revestimentos obtidos a partir de partículas fundidas e semi-fundidas.

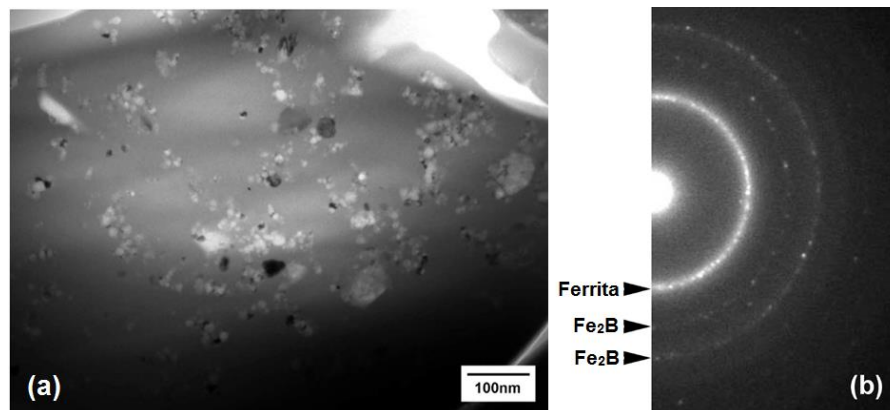


Figura 5 (a) Micrografia em *scanning transmission electron microscopy* (STEM) em campo escuro (DF) para o revestimento HVOF-M e (b) *Selected area electron diffraction patterns* (SAEDP).

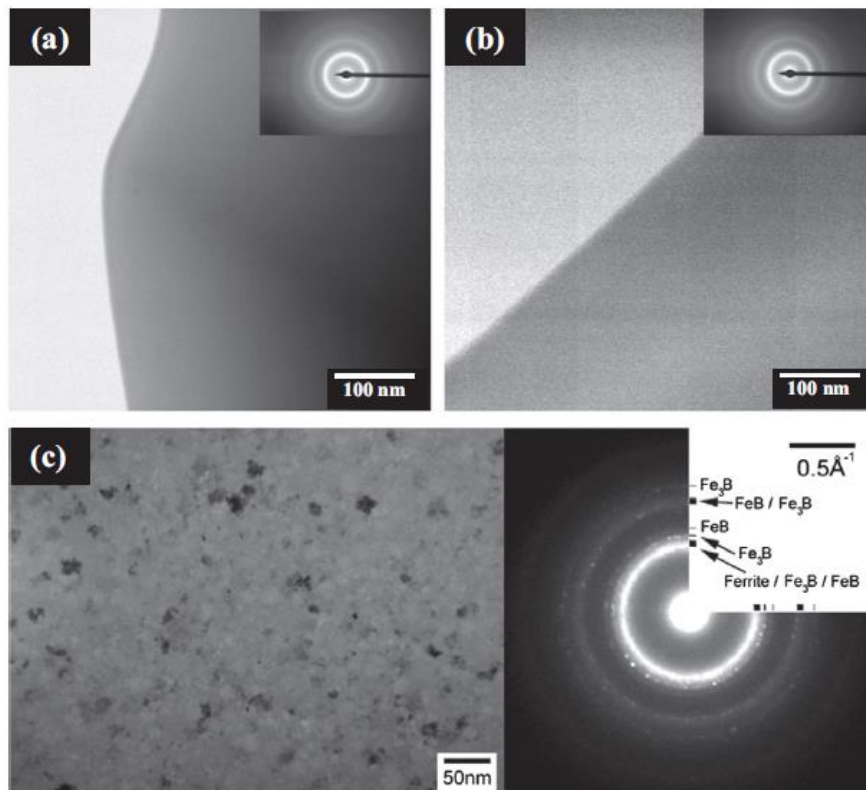


Figura 6 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em sinal de campo claro (BF) e a correspondente difração de elétrons para as áreas selecionadas para (a) fitas recozidas à 450°C, (b) fitas recozidas à 550°C e (c) fitas recozidas à 640°C.

Fitas completamente amorfas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at. apresentam elevada resistência à corrosão em meios alcalinos e ácidos ($\text{pH} = 5.5$) contendo elevado teor de íons cloreto (35 g.L^{-1}), **Figura 7**. Tal resistência é caracterizada por intensidades de corrente de corrosão muito inferiores em relação à liga mestre utilizada para sua confecção (aço

inoxidável AISI 430) e valores semelhantes em relação ao aço inoxidável 316L, o qual apresenta elevados teores em Cr e Mo. Essa elevada resistência à corrosão é fruto da estrutura amorfa que é, idealmente, homogênea e sem presença de defeitos metalúrgicos tais como contornos de grão, segunda fase, segregações e etc que podem atuar como sítios preferenciais para ataques eletroquímicos.

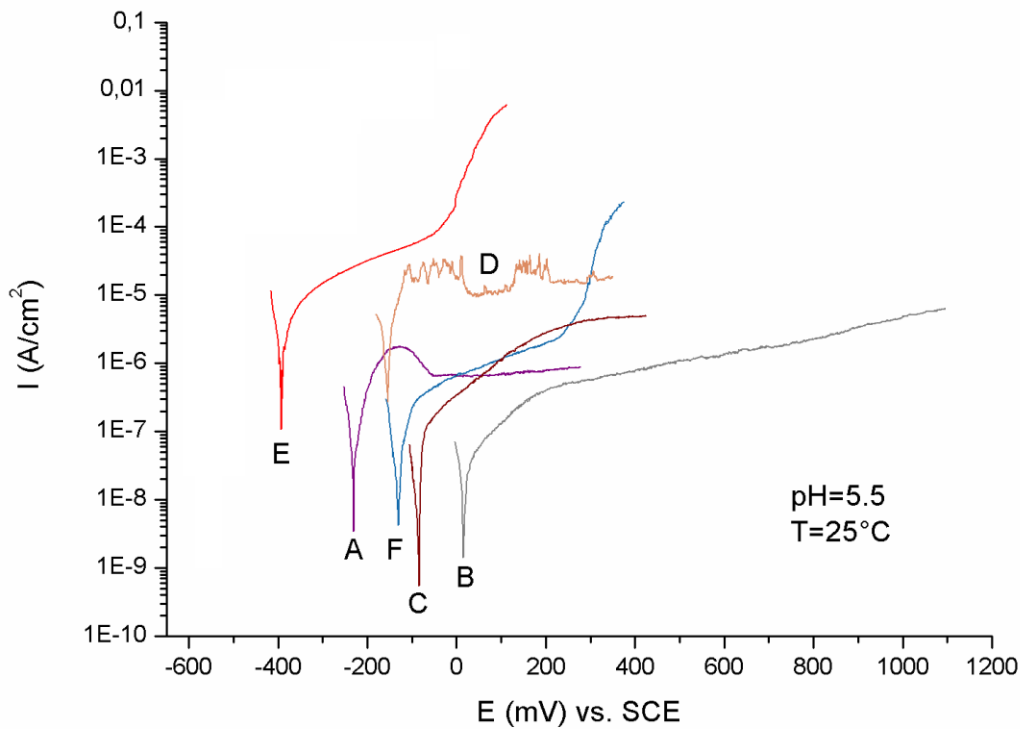


Figura 7 Curvas de polarização potenciodinâmica em pH=5.5 e T=25°C para amostras de composição Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at. obtidas através das seguintes rotas: *melt-spinning* (A), fitas recozidas a 450°C (B), fitas recozidas a 550°C (C), fitas recozidas a 640°C (D). As curvas para os aços inoxidáveis AISI 430 (E) e 316L (F) foram incluídas por razões comparativas.

As curvas de polarização obtidas em meios ácidos e alcalinos apresentam comportamento similar ao apresentado na **Figura 7** e, portanto, foram resumidas na **Tabela 2**.

Tabela 2 Resultados eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica para fitas (amorfas e recozidas). Os valores para os aços inoxidáveis AISI 430 e 316L foram incluídos por razões comparativas.

Composição (Fe ₆₀ Cr ₈ Nb ₈ B ₂₄ %at.)	pH=10.0		pH=5.5		pH=3.0	
	E _{corr} (mV) vs. SCE	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV) vs. SCE	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV) vs. SCE	I _{corr} (μA/cm ²)
Fitas amorfas	-200 ± 10	0.16 ± 0.05	-230 ± 20	0.41 ± 0.01	-330 ± 30	0.16 ± 0.04
Fitas recozidas 450°C	-80 ± 10	0.30 ± 0.09	10 ± 20	0.30 ± 0.02	-420 ± 16	0.79 ± 0.05
Fitas recozidas 550°C	-100 ± 8	0.25 ± 0.05	-90 ± 5	0.25 ± 0.05	-30 ± 10	0.36 ± 0.04
Fitas recozidas 640°C	-220 ± 5	12 ± 7	-160 ± 5	8 ± 2	-130 ± 8	5.5 ± 0.5
AISI 430	-400 ± 30	2.5 ± 0.6	-390 ± 60	9 ± 1	-640 ± 20	70 ± 6
316L	-240 ± 30	0.26 ± 0.01	-140 ± 7	0.40 ± 0.01	-340 ± 10	0.44 ± 0.09

A **Figura 8** mostra o comportamento eletroquímico do revestimento obtido por HVOF. Observa-se que a curva de polarização potenciodinâmica na região anódica revela potencial de corrosão pouco nobre e intensidade de corrente de corrosão elevada em relação as fitas de mesma composição completamente amorfas. A baixa resistência à corrosão apresentada por revestimentos obtidos por HVOF deve-se à presença de fases cristalinas Fe-α e Fe₂B, as quais possuem grande susceptibilidade corrosiva em comparação à fase amorfa, promovendo, assim, efeitos galvânicos, dissolução seletiva e pites em meios ricos em íons cloreto.

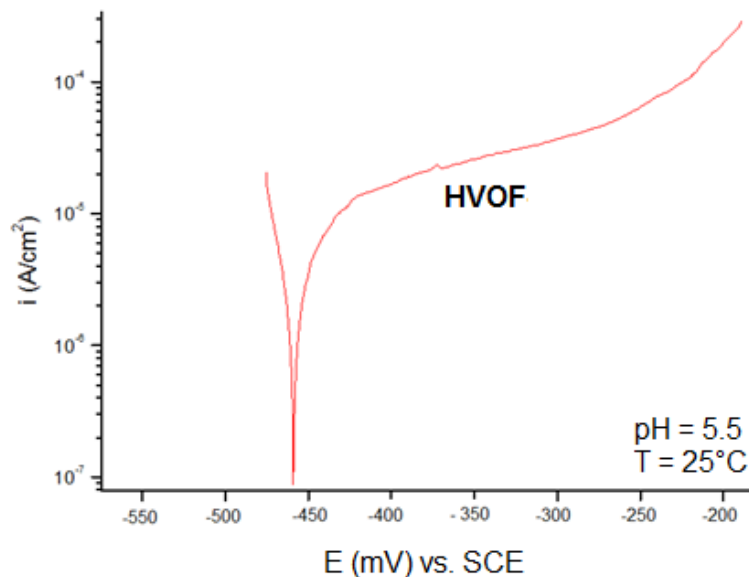


Figura 8 Curvas de polarização à pH=5.5 e T=25°C de revestimentos HVOF de composição Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄%at.

Os resultados obtidos através de teste de pino-sobre-disco comprovam a elevada resistência ao desgaste dos revestimentos obtidos por HVOF, **Figuras 9 e 10**, principalmente quando comparado ao substrato (API 5L X80). Observou-se que a taxa de desgaste dos revestimentos HVOF é cerca de duas ordens de grandeza inferior (taxa de desgaste média = $1.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) em relação à apresentada pelo API 5L X80 (taxa de desgaste média = $8.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$).

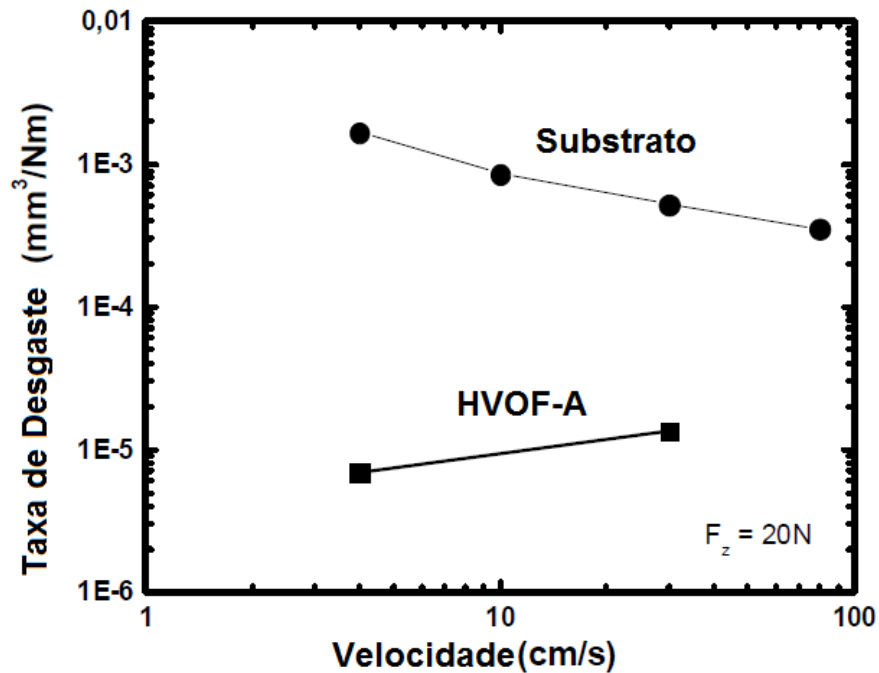


Figura 9 Taxa de desgaste em função da velocidade de deslizamento para o substrato (API 5L X80) e para revestimento (HVOF).

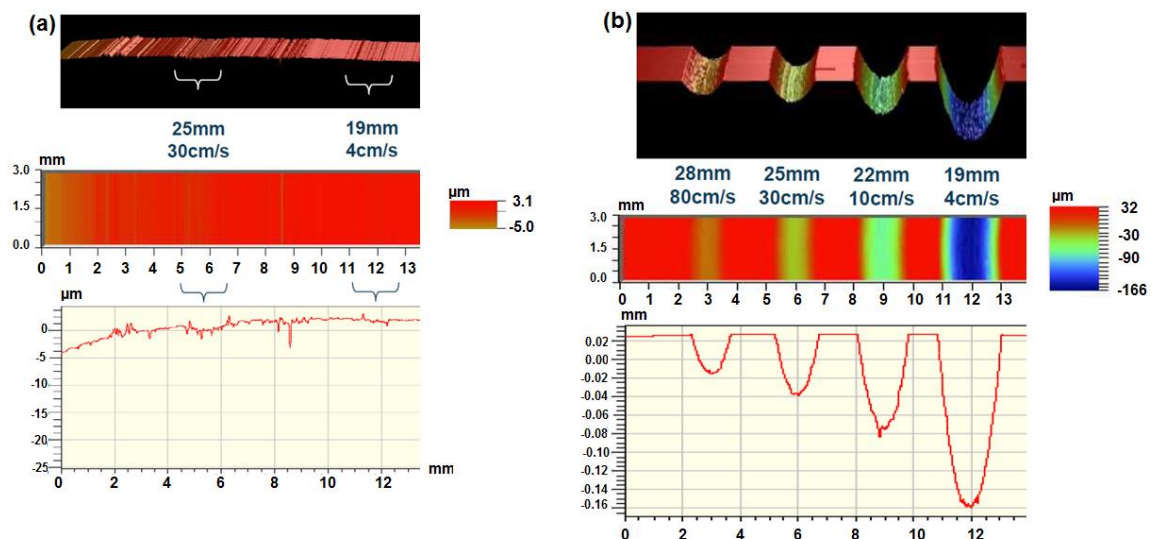


Figura 10 Topografia das regiões desgastadas após os ensaios de pino-sobre-disco para: (a) revestimentos HVOF-A e (b) substrato.

Conclusões

- Fitas completamente amorfas de composição $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}\%$ at., mesmo apresentando baixo teor em Cr, possuem elevada resistência à corrosão (semelhante ao aço inoxidável 316L) em meios alcalinos e ácidos ricos em íons cloreto. Tal fato pode representar economia de elementos de liga dispendiosos tais como Cr e Mo na produção de ligas altamente resistentes à corrosão, devido à estrutura amorfa.
- O processo de aspensão térmica HVOF viabilizou a obtenção de revestimentos de elevada fração de fase amorfa através do emprego de pós produzidos somente a partir matérias-primas de pureza comercial e de grande disponibilidade no mercado.
- Os revestimentos obtidos por HVOF apresentaram elevada resistência ao desgaste, sendo muito mais resistentes em relação ao aço API 5L X80.
- As fases cristalinas Fe- α e Fe_xB (1, 2 e 3) são responsáveis pela enorme deteriorização da resistência à corrosão de revestimentos obtidos por HVOF, quando comparada com a resistência apresentada por fitas completamente amorfas de mesma composição.

Referências bibliográficas

- [1] W. KLEMENT, R.H. WILLENS, P. DUWEZ, Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys, *Nature*. 187 (1960) 869–870. doi:10.1038/187869b0.
- [2] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306. doi:10.1016/S1359-6454(99)00300-6.
- [3] M. Ashby, A. Greer, Metallic glasses as structural materials, *Scr. Mater.* 54 (2006) 321–326. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.09.051.
- [4] C. Schuh, T. Hufnagel, U. Ramamurty, Mechanical behavior of amorphous alloys, *Acta Mater.* 55 (2007) 4067–4109. doi:10.1016/j.actamat.2007.01.052.
- [5] H. Habazaki, Corrosion of amorphous and nanograined alloys, in: *Shreir's Corros.*, 2010: pp. 2192–2204. doi:10.1016/B978-044452787-5.00107-4.
- [6] C. Suryanarayana, A. Inoue, Iron-based bulk metallic glasses, *Int. Mater. Rev.* 58 (2013) 131–166. doi:10.1179/1743280412Y.0000000007.
- [7] H. Li, S. Yi, Fabrication of bulk metallic glasses in the alloy system Fe–C–Si–B–P–Cr–Mo–Al using hot metal and industrial ferro-alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 449–451 (2007) 189–192. doi:10.1016/j.msea.2006.02.262.
- [8] P.H. Tsai, A.C. Xiao, J.B. Li, J.S.C. Jang, J.P. Chu, J.C. Huang, Prominent Fe-based bulk amorphous steel alloy with large supercooled liquid region and superior corrosion resistance, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 94–98. doi:10.1016/j.jallcom.2013.09.186.
- [9] Y. Hu, M.X. Pan, L. Liu, Y.H. Zhao, D.Q. Zhao, W.H. Wang, Synthesis of Fe-based bulk metallic glasses with low purity materials by multi-metalloids addition, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2698–2701. doi:10.1016/S0167-577X(02)01360-5.

-
- [10] T.D. Shen, R.B. Schwarz, Bulk ferromagnetic glasses in the Fe–Ni–P–B system, *Acta Mater.* 49 (2001) 837–847. doi:10.1016/S1359-6454(00)00365-7.
- [11] A. Kobayashi, S. Yano, H. Kimura, A. Inoue, Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process, *Mater. Sci. Eng. B.* 148 (2008) 110–113. doi:10.1016/j.mseb.2007.09.035.
- [12] A.H. Dent, A.J. Horlock, D.G. McCartney, S.J. Harris, Microstructural characterisation of a Ni-Cr-B-C based alloy coating produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying, *Surf. Coatings Technol.* 139 (2001) 244–250. doi:10.1016/S0257-8972(01)00996-3.
- [13] B. Fu, D. He, L. Zhao, Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Fe-based amorphous coatings, *J. Alloys Compd.* 480 (2009) 422–427. doi:10.1016/j.jallcom.2009.02.107.
- [14] Z. Zhou, L. Wang, F.C. Wang, H.F. Zhang, Y.B. Liu, S.H. Xu, Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings by HVOF thermal spraying, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 563–570. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.08.025.
- [15] C. Zhang, K.C. Chan, Y. Wu, L. Liu, Pitting initiation in Fe-based amorphous coatings, *Acta Mater.* 60 (2012) 4152–4159. doi:10.1016/j.actamat.2012.04.005.
- [16] Y. Wang, Y.G. Zheng, W. Ke, W.H. Sun, W.L. Hou, X.C. Chang, J.Q. Wang, Slurry erosion–corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3177–3185. doi:10.1016/j.corsci.2011.05.062.
- [17] R.Q. Guo, C. Zhang, Q. Chen, Y. Yang, N. Li, L. Liu, Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVAF and HVOF, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2351–2356. doi:10.1016/j.corsci.2010.12.022.
- [18] Y. Wang, S.L. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke, W.H. Sun, J.Q. Wang, Effect of porosity sealing treatments on the corrosion resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 1307–1318. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.08.045.
- [19] C. Zhang, L. Liu, K.C. Chan, Q. Chen, C.Y. Tang, Wear behavior of HVOF-sprayed Fe-based amorphous coatings, *Intermetallics.* 29 (2012) 80–85. doi:10.1016/j.intermet.2012.05.004.
- [20] J. Cheney, K. Vecchio, Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses, *Mater. Sci. Eng. A.* 492 (2008) 230–235. doi:10.1016/j.msea.2008.03.019.
- [21] A.K. Melle, Produção e caracterização de recobrimentos de aço, empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B, Universidade Federal de São Carlos, 2012.