

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

PRODUÇÃO POR FUSÃO SELETIVA A LASER DE REVESTIMENTOS
RESISTENTES AO DESGASTE UTILIZANDO A LIGA $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$.

Luana Cristina Miguel Rodrigues

São Carlos-SP
2021

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

PRODUÇÃO POR FUSÃO SELETIVA A LASER DE REVESTIMENTOS
RESISTENTES AO DESGASTE UTILIZANDO A LIGA $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$.

Luana Cristina Miguel Rodrigues

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

Orientador: Dr. Walter José Botta Filho

Coorientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: (CNPq - Processo: 130508/2019-5)

São Carlos-SP

2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Benedicto e Ana, à minha irmã Jéssica, ao meu esposo e companheiro Marcos, à minha sobrinha Yasmin e meu sobrinho Miguel, com imenso carinho, amor e gratidão.

VITAE

Bacharel em Engenharia Civil pelo Centro Universitário Central Paulista -
UNICEP (2015).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Luana Cristina Miguel Rodrigues, realizada em 29/06/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Dilermando Nagle Travessa (UNIFESP)

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

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me ajudado a chegar até aqui.

Aos meus pais Benedicto e Ana, por todo o incentivo, apoio e amor me dado.

Ao meu esposo que esteve sempre ao meu lado.

Ao professor Walter José Botta Filho, pela orientação e ao professor Guilherme Yuuki Koga pela coorientação, os quais foram essenciais para a minha formação acadêmica, profissional e pessoal. Agradeço a eles, pela paciência, amizade, oportunidade e pela confiança depositada em mim. A vocês, todo o meu agradecimento, respeito e admiração.

Ao professor Tomaz Ishikawa pela amizade, acolhimento e suporte nos meus primeiros dias de UFSCar/DEMa.

Aos membros das bancas examinadoras de qualificação e defesa, professor Claudemiro Bolfarini, professor Guilherme Zepon e ao professor Dilermando Nagle Travessa pela disponibilidade, ensinamentos e enriquecimento da minha dissertação.

Ao professor Piter Gargarella, pela ajuda na produção dos revestimentos por FSL.

À empresa Omnitek, pela colaboração e apoio na execução dos revestimentos por FSL.

Aos funcionários do PPGCEM/DEMa/UFSCar, em especial o Marcelo, por todo o suporte, esclarecimentos e por estar sempre disponível.

Aos professores do PPGCEM/DEMa/UFSCar pelo suporte necessário para a realização do presente mestrado.

Aos técnicos da metais, em especial ao Beto, por todo o apoio, ajuda e amizade.

Aos técnicos do LCE, por todos os ensinamentos e ajuda proporcionada.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo: 130508/2019-5.

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

Às novas amizades feitas durante o meu mestrado: Pâmela, Bertácia, Beatriz, César, Cláudio; aos colegas do mezanino e em especial a Brenda, e ao Gustavo Figueira, pela ajuda no desenvolvimento do presente trabalho.

À minha amiga Carla, que me incentivou a cursar o mestrado.

À todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

As ligas amorfas/cristalinas à base de Fe são promissoras a serem consideradas como revestimentos de proteção devido às suas altas temperaturas de cristalização, alta dureza e excelentes resistências à corrosão e ao desgaste. A aplicação destas ligas como revestimentos protetores pode aumentar a vida útil de peças que são empregadas em ambientes agressivos. Essas ligas, além de apresentarem interessantes combinações entre propriedades físicas e químicas, constituem-se como sistemas economicamente viáveis, devido ao baixo custo do Fe. Neste âmbito, o presente trabalho visou investigar a viabilidade em se produzir revestimentos de composição $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. por fusão seletiva a laser (FSL) a partir de elementos de pureza comercial. Os pós foram atomizados a gás e separados granulometricamente para posterior caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO), difratometria de raios-x (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). No processo por fusão seletiva a laser, foram utilizados pós selecionados com tamanho de partícula entre 53 μm e 106 μm . Os revestimentos produzidos por FSL foram caracterizados por DRX, MEV e microscopia confocal (MC). A microdureza Vickers foi analisada no topo dos revestimentos polidos. Os ensaios tribológicos foram realizados com base na norma (ASTM G133-05) em superfícies polidas (Al_2O_3 1- μm), em configuração recíproca pino sobre placa. Os resultados foram divididos em três partes: produção de pós por atomização a gás; produção e caracterização dos revestimentos por FSL e resistência ao desgaste dos revestimentos. Ao final do projeto verificou-se que os revestimentos da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. obtidos por FSL, utilizando pós atomizados a gás, apresentam dureza e resistência ao desgaste, taxa específica de desgaste da ordem de 10^{-5} mm^3/Nm , superior ao substrato SAE 1020, que apresentou taxa específica de desgaste da ordem de 10^{-4} mm^3/Nm .

Palavras-Chave: Aço; Ligas Amorfas; FSL; Revestimento; Desgaste

ABSTRACT

PRODUCTION BY LASER SELECTIVE FUSION OF WEAR RESISTANT COATINGS USING ALLOY $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}\%$ at.

Amorphous/crystalline Fe-based alloys are promising materials as protective coatings due to their high crystallization temperatures, high hardness and excellent resistance against corrosion and wear. The application of these alloys as protective coatings can increase the service life of engineering components operating in aggressive environments. Besides presenting interesting combinations between physical and chemical properties, these alloys are economically viable, due to the high content and low cost of Fe. In this context, the present work aimed to investigate the feasibility in producing coatings of composition $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}\%$ at. by selective laser melting (SLM) from commercially graded precursors. The powders were gas atomized and separated granulometrically for further characterization by scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (MO), x-ray diffractometry (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). In the selective laser melting process, selected powders with particle size between 53 μm and 106 μm were used. The coatings produced by FSL were characterized by XRD, SEM and confocal microscopy (MC). The Vickers microhardness was analyzed on the top of the polished coatings. Tribological tests were performed based on the standard (ASTM G133-05) on polished surfaces (Al_2O_3 1- μm), in a reciprocal pin-on-plate configuration. The results were divided into three parts: production of powders by gas atomization; production and characterization of SLM coatings and wear resistance of coatings. It was found that $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}\%$ at. coatings obtained by SLM, using gas atomized powders, have a higher hardness and wear resistance, specific wear rate in the order of 10^{-5} mm^3/Nm , superior the SAE 1020 substrate, specific wear rate in the order of 10^{-4} mm^3/Nm .

Keywords: Steel; Amorphous alloys; SLM; Coating; Wear

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Metais Amorfos e Vidros Metálicos	3
2.2 Formação de Fases Amorfas	5
2.3 Ligas Amorfizáveis à base de Fe	7
2.3.1 Resistência à Corrosão	8
2.3.2 Resistência ao Desgaste.....	14
2.4 Revestimentos amorfos à base de Fe produzidos por processos a laser	18
2.5 Resistência ao desgaste e a corrosão de revestimentos à base de Fe produzidos por processo a laser	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Materiais e Métodos.....	28
3.1.1 Elaboração do lingote	28
3.1.2 Produção dos pós: Atomização a gás.....	30
3.1.3 Produção de revestimentos: Fusão Seletiva à Laser (FSL)	32
3.1.4 Caracterização dos pós e dos revestimentos.....	34
3.1.4.1 Caracterização dos pós.....	34
3.1.4.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos	35
3.1.5 Medidas de dureza e ensaio tribológico.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Produção e caracterização dos pós	39
4.2 Produção e caracterização dos revestimentos.....	44

4.2.1	Caracterização (<i>Feedstock</i> FSL).....	44
4.2.2	Caracterização dos revestimentos	46
4.3	Resistência ao desgaste	55
5	CONCLUSÕES	65
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Composição elementar dos ferro-ligas de pureza comercial usados para a produção do lingote. Emprego de Fe comercialmente puro (Fornecedor: <i>Höganäs</i>) e Cr comercialmente puro (Fornecedor: ACL Metais).	28
Tabela 3.2 - Elementos e massas das matérias-primas que foram utilizadas na preparação do lingote da liga ($\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at.)	29
Tabela 3.3 - Composição química desejada e nominal (% at.) da liga estudada.	29
Tabela 3.4 - Parâmetros usados no processo de atomização a gás.	31
Tabela 3.5 - Parâmetros de processo e densidade volumétrica de energia calculada dos revestimentos obtidos.....	33
Tabela 4.1 - Composição química (%at.) obtida por EDS do pó das regiões mostradas na Figura 4.5 (b)	46
Tabela 4.2 - Resultados de EDS (%at.) das regiões indicadas como 1, 2 e 3 na Figura 4.11 , nas imagens (b, d, f, h).	55
Tabela 4.3 - Comparação dos valores das taxas de desgaste específica (k) para os diferentes processos de revestimentos.	58
Tabela 4.4 - Resultados de EDS (%at.) das regiões indicadas como 1, 2 e 3 nas imagens (b, d, f, h, j).....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Histórico do desenvolvimento das ligas amorfas. Adaptado de [25].	3
Figura 2.2 - Ilustrações de porções de uma célula unitária de agrupamento simples para modelo de empacotamento de aglomeramento denso [28]. (a) representação bidimensional de uma estrutura de empacotamento de aglomeramento denso no plano (100) e ilustrando aglomeramentos com características de aglomeramentos interpenetrantes e o empacotamento atômico eficiente ao redor de cada soluto. (b) Agrupamento de um sistema representando uma liga Zr-(Al,Ti)-(Cu,Ni)-Be. Adaptado de [28].	4
Figura 2.3 - Gráfico de entalpia versus temperatura para uma formação vítrea mostrando quatro estados distintos: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. T_f : temperatura de fusão, T_g : temperatura de transição vítrea. Adaptado de [29]... 5	5
Figura 2.4 - Taxas críticas de resfriamento necessárias em função da estabilidade do líquido super-resfriado para assegurar a produção de estrutura vítrea e, portanto, suprimir a cristalização. Adaptado de [31].....	6
Figura 2.5 - Mecanismos para a estabilização do líquido super-resfriado e elevação da TFA para ligas multicomponentes. Adaptado de [1].....	7
Figura 2.6 - Taxas de corrosão das ligas amorfas $Fe_{(65-x)}Cr_xMo_{14}C_{15}B_6$ em solução de 6 N H_2SO_4 em relação ao teor de Cr. Adaptado de [36].	9
Figura 2.7 - Curvas da densidade de corrente versus potencial da liga $Fe_{(65-x)}Cr_xMo_{14}C_{15}B_6$ em solução de 6N H_2SO_4 em relação ao teor de Cr. Adaptado de [36].	10
Figura 2.8 - Curvas de polarização potenciodinâmica em pH = 5.5 e T = 25 °C para amostras de composição $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ %at. obtidas através das seguintes rotas: <i>melt-spinning</i> (fita), fitas recozidas à 450 °C, fitas recozidas à 550 °C, fitas recozidas à 640 °C, revestimentos obtidos por LVOF-A (cristalina). A curva para o aço inoxidável AISI 430 foi incluída por razão comparativa. Adaptado de [11].	11
Figura 2.9 - 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. Adaptado de [11].	12
Figura 2.10 - Valores de dureza (curva cinza) e de densidade de corrente de corrosão (curva vermelha), correspondente ao tipo de microestrutura. Adaptado de [37].	13
Figura 2.11 - Inverso da taxa de desgaste (1/Q) e dureza para a liga $Fe_{68}Cr_{18}Mo_2B_{12}$ em função da temperatura de recozimento para períodos constantes de 30 min. Adaptado de [39].	15
Figura 2.12 - Microestrutura dos aços (a) API 5L X80 e (b) AISM. Adaptado de [40].	16
Figura 2.13 - Micrografia ótica dos aços F1, F2 e F4 conformados por spray. Adaptado de [40].	16
Figura 2.14 - Micrografias de elétrons retroespalhados do lingote $Fe_{76}Nb_5B_{19}$ (a) e (b) o microconstituente eutético. Adaptado de [37].	17
Figura 2.15 - Imagem obtida por MEV, modo BSE indicando as posições onde foram realizadas microanálises por EDS e microanálise por EDS dos pontos das regiões identificadas em (a) e (b). Adaptado de [12].	18
Figura 2.16 - (a) Imagem da seção transversal de uma faixa produzida por <i>laser cladding</i> com a potência do feixe de laser de 1350 W. PFS, CS, CDS e ES denotam plano frontal, celular, colunar dendrítico e eutético, respectivas regiões da solidificação. (b) Ampliação da região de solidificação dendrítica colunar. (c) Dendritas equiaxiais formadas na matriz amorfa, observadas na maior parte da espessura do revestimento. (d) Efeito do fluxo de líquido convectivo carregando dendritas para o topo e para a massa da poça de fusão. Adaptado de [20]. ...	21
Figura 2.17 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos com diferentes parâmetros (<i>laser cladding</i>) e curva do aço inoxidável 316L em solução de NaCl 3,5% em peso: (a) frequência de pulso, (b) potência. Adaptado de [23].	23
Figura 2.18 - Resultados do comportamento do teste de desgaste, (a) coeficiente de atrito do substrato e do revestimento, (b) perda volumétrica do substrato e da camada de revestimento. Adaptado de [24].	24

Figura 2.19 - Variação da microdureza ao longo da espessura da amostra de revestimento. Adaptado de [24].....	24
Figura 2.20 - Microdureza Vickers média das superfícies dos revestimentos Fe ₆₀ Cr ₈ Nb ₈ (%at.) produzidos por revestimento a laser, com diferentes sobreposições, 66%, 53% e 44%. Adaptado de [45].....	25
Figura 3.1 - Fluxograma compreendendo as principais atividades realizadas no presente trabalho.	27
Figura 3.2 - (a) Preparação da pré-liga, (b) Forno de indução <i>Inductotherm</i> , modelo <i>Power-Trak</i> 50-30 R do Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. .	30
Figura 3.3 - Imagem do atomizador, localizado no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar.....	31
Figura 3.4 - Desenho esquemático da estratégia de varredura Core-Shell.	32
Figura 3.5 - Fotografia dos revestimentos Fe-Cr-Mo-Nb-B no estado como obtidos, para diferentes condições de processamento por FSL a partir de um substrato de aço carbono 1020.	33
Figura 3.6 - Imagem do substrato (SAE 1020), obtido por microscopia óptica.	34
Figura 4.1 - Fração mássica e fração acumulada para diferentes faixas granulométricas de pós obtidos por atomização a gás.	40
Figura 4.2 - Micrografias de MEV, em elétrons secundários (SE), correspondentes às morfologias relativas aos diferentes tamanhos de partículas: (a) < 20 μm, (b) 20-32 μm, (c) 32-53 μm, (d) 53-75 μm, (e) 75-106 μm, (f) 106-180 μm, (g) 180-250 μm, (h) 250-500 μm e (i) > 500 μm. As setas na cor (laranja) presentes nas imagens (a, b, c, d, e, f) indicam as partículas-satélite e as setas (azuis) nas imagens (g, h, i) indicam a formação de placas.....	41
Figura 4.3 - Padrões de DRX dos diferentes tamanhos de partículas dos pós da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidos por atomização a gás. M representa os respectivos elementos metálicos da liga: Cr e Mo.....	43
Figura 4.4 - Termogramas DSC dos diferentes tamanhos de partículas dos pós da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B produzidos por atomização a gás. T _g indica a temperatura de transição vítrea e T _x o <i>onset</i> do primeiro evento de cristalização, sendo o intervalo de estabilidade do líquido super-resfriado, ΔT _x , a diferença entre T _x e T _g . Picos exotérmicos indicados pelas letras P.	44

- Figura 4.5** - Micrografias obtidas por MEV: (a) em elétrons secundários (SE) dos pós de 53-106 μm da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B indicando o tamanho/morfologia dos pós e (b) imagem da seção transversal dos pós em elétrons retroespalhados (BSE), revelando a respectiva microestrutura. Os resultados de EDS pontual das regiões indicadas na imagem (b) estão presentes na **Tabela 4.1**..... 46
- Figura 4.6** - Topografia e rugosidade superficial média (S_a) por microscopia confocal dos revestimentos como-obtidos a partir de diferentes condições de processamento por FSL: a) C1, b) C2, c) C3 e d) C4..... 47
- Figura 4.7** - Micrografias, seção transversal, elétrons retroespalhados (BSE), da interface dos revestimentos como-produzidos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidos com diferentes combinações de parâmetros de FSL: (a, b) C1, (c, d) C2, (e, f) C3 e (g, h) C4. As linhas pretas pontilhadas delimitam a interface (substrato/revestimento). A espessura dos respectivos revestimentos na condição como-produzido foi de: C1: $698 \pm 22 \mu\text{m}$; C2: $597 \pm 53 \mu\text{m}$; C3: $718 \pm 21 \mu\text{m}$ e C4: $559 \pm 34 \mu\text{m}$ 49
- Figura 4.8** - Mapeamento da interface dos revestimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B: (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4. As linhas pretas pontilhadas delimitam a interface (substrato/revestimento). 51
- Figura 4.9** - Micrografias da seção transversal dos revestimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidas com diferentes combinações de parâmetros do processo de FSL. A linha amarela corresponde a análise da distribuição dos elementos ao longo da interface (substrato/revestimento). O detalhamento dessas distribuições está representado nos gráficos ao lado de cada imagem, sendo: (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4. As linhas pretas pontilhadas nas imagens delimitam a interface (substrato/revestimento). 51
- Figura 4.10** - Padrões de DRX dos revestimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidos com diferentes parâmetros FSL. Padrão de difração de raios-X do pó (53-106 μm) obtido por atomização a gás utilizado na fabricação dos revestimentos também incluso. M representa os respectivos elementos metálicos da liga: Fe,Cr e Fe,Mo. 53
- Figura 4.11** - Micrografias, MEV BSE, do topo dos revestimentos polidos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidos por FSL: (a) C1, (c) C2, (e) C3 e (g) C4 representam a

ampla visão topográfica dos revestimentos (500 μm) e as imagens (b) C1, (d) C2, (f) C3 e (h) C4 indicam a presença de segundas fases nos revestimentos (5 μm).	54
Figura 4.12 - Valores de coeficiente de atrito (COF) no estado estacionário para os revestimentos obtidos por FSL. Valor para o substrato (SAE 1020) adicionado para comparação.	56
Figura 4.13 - Taxa específica de desgaste específica (k) e microdureza Vickers ($\text{HV}_{0.5}$) para os recobrimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B produzidos por FSL e para o substrato (SAE 1020).	58
Figura 4.14 – Topografias das superfícies desgastadas obtidas por microscopia confocal, indicando o volume desgastado: (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 e (e) substrato (SAE 1020).	60
Figura 4.15 - Imagens de MEV (SE e BSE) das superfícies desgastadas dos revestimentos após uma distância percorrida de 100 m nos ensaios de desgaste linearmente recíproco de deslizamento de esfera plana para as diferentes condições de processamento FSL: (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4. (e) Análises da superfície do substrato (SAE 1020) foram adicionadas para comparação..	62
Figura 4.16 - Micrografias em elétrons retroespalhados (BSE) dos pinos de Al_3O_2 utilizados no ensaio de desgaste dos revestimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B, sendo: (a, b) C1, (c, d) C2, (e, f) C3, (g, h) C4 e (i, j) substrato do aço (SAE 1020).	63

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
BMGs	<i>Bulk Metallic Glasses</i>
BSE	<i>Backscattered Electrons</i> (elétrons retroespalhados)
DRX	Difratometria (ou Difração) de Raios-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometria por Dispersão de Energia)
FSL	Fusão Seletiva a Laser
HVOF	<i>High Velocity Oxygen Fuel</i> (Aspersão Térmica por Oxicombustível de Alta Velocidade)
LVOF	<i>Low Velocity Oxygen Fuel</i> (Aspersão por Chamas)
MC	Microscopia Confocal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
SE	<i>Secondary Electrons</i> (Elétrons Secundários)
TFA	Tendência de formação de estrutura amorfa
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_x	Temperatura de cristalização
ΔT_x	Intervalo de estabilidade do estado líquido super-resfriado
% at.	Porcentagem atômica
α	alfa
Δ	delta
μ	mícron

1 INTRODUÇÃO

Em 1960 foi registrada a primeira síntese de metal amorfo a partir do processo de solidificação rápida, o que gerou uma revolução no campo da metalurgia [1]. Diferentemente de metais cristalinos, metais amorfos são caracterizados por um arranjo atômico desordenado de longo alcance [2]. Diversas ligas amorfas foram produzidas e estudadas, as quais demonstraram propriedades físicas, químicas e mecânicas superiores às ligas equivalentes cristalinas, despertando interesses científicos e industriais [3–5].

Atualmente, as ligas à base de Fe são as mais promissoras na produção e aplicação industrial de vidros metálicos em grande escala, em razão de sua excelente resistência à corrosão [6] e ao desgaste [7], que as tornam adequadas para revestimentos, aliado ao relativo baixo custo em relação a outros sistemas, tais como os de Pd e Zr. A primeira liga amorfa à base de ferro de grande volume foi sintetizada em 1995 no sistema Fe-Al-Ga-P-C-B [8]. Desde sua aparição, novas ligas foram relatadas constituindo diversos sistemas, tais como: (Fe-B-Si-Nb), (Fe-Cr-Mo-C-B), (Fe-Cr-Nb-B) e (Fe-Cr-Mo-Nb-B) [9–12].

As ligas amorfizáveis são aplicadas como revestimento protetor, visando elevar a resistência ao desgaste e a corrosão [11–14]. Pesquisas do grupo: “Metais amorfos e nanocristalinos DEMa/UFSCar” ressaltaram que o uso dessas ligas pode auxiliar no aumento da vida útil de peças que são empregadas em ambientes agressivos [15].

Diante disso, Koga *et al.* demonstraram que revestimentos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ %at. obtidos por HVOF (do inglês, *High Velocity Oxygen Fuel*), apresentam alta fração de fase amorfa e possuem boa resistência à corrosão e excelente resistência ao desgaste [14, 16]. Entretanto, a cristalização, mesmo que parcial, causa perda considerável de resistência à corrosão devido a formação de boretos (FeB e Fe_3B) e ferrita, os quais podem incorporar Cr substituindo parcialmente o Fe [17]. Recentemente, a liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. foi desenvolvida em nosso grupo, a qual se difere das ligas no sistema

Fe-Cr-Nb-B por resultar em perda reduzida da resistência à corrosão com os primeiros eventos de cristalização.

Devido a importância das mudanças de propriedades com o início da cristalização, ou mesmo da formação de fases cristalinas durante a solidificação, a escolha tanto da composição como das técnicas de processamento desempenha um papel importante na obtenção de microestruturas adequadas. Microestruturas compostas por partículas duras, como boretos e carbonetos, melhoram a resistência ao desgaste [18].

Como em outros processos de revestimentos, a formação de revestimentos por processos a laser (*laser cladding* e fusão seletiva a laser (FSL)) permitem o controle de diferentes tipos de microestrutura, principalmente em ligas que apresentam possibilidade de amorfização [19]. Por exemplo, a aplicação das técnicas de FSL pode resultar em microestruturas refinadas e com resistência à corrosão e ao desgaste aprimoradas [20–24].

No entanto, nota-se uma escassez de pesquisas associadas aos processamentos a laser para ligas a base de Fe contendo B, por isso o presente trabalho visa estudar a produção e as propriedades de resistência ao desgaste de revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. produzidos por fusão seletiva a laser (FSL), a partir de pós atomizados a gás.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metais Amorfos e Vidros Metálicos

Os primeiros relatos sobre os metais amorfos são datados do período de 1959 a 1960 por Klement *et al.* [4], a partir de trabalhos realizados no Instituto de Tecnologia da Califórnia (*Caltech*), nos EUA. Os estudos basearam-se na solidificação rápida da liga Au-25%Si, empregando-se uma taxa de resfriamento da ordem de 10^6 K/s. Desde então, os metais amorfos despertam um grande interesse científico, sendo realizados estudos de diversas ligas metálicas amorfas à partir do estado líquido [2]. Estes estudos podem ser compreendidos através da **Figura 2.1**, que ilustra o desenvolvimento histórico das técnicas utilizadas para a obtenção das ligas amorfas [25].

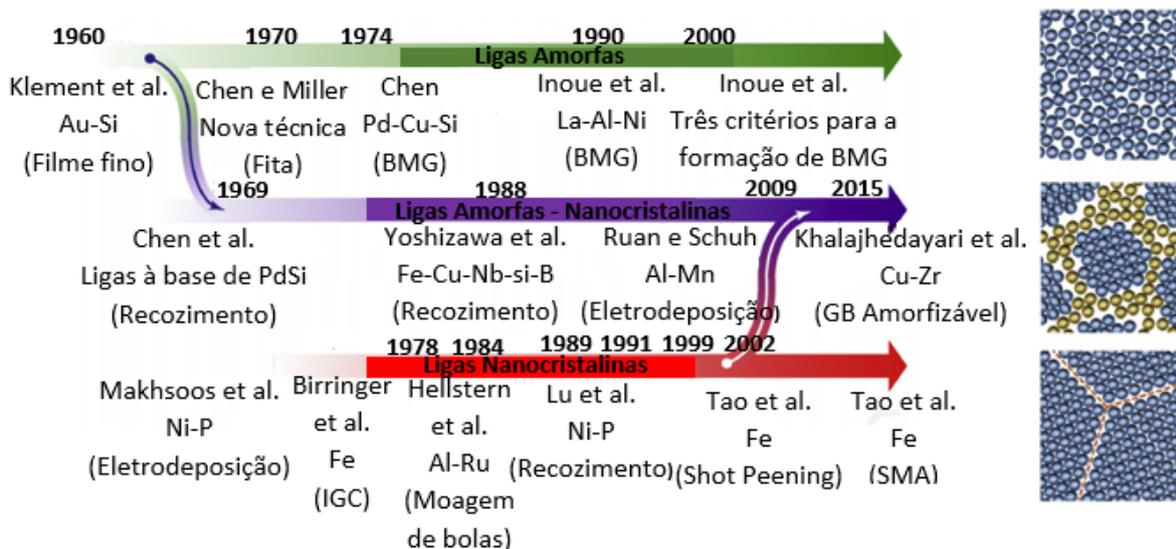


Figura 2.1 - Histórico do desenvolvimento das ligas amorfas. Adaptado de [25].

Os metais amorfos e vítreos não apresentam uma estrutura ordenada de longo alcance, a qual é característica de uma estrutura cristalina, cujo arranjo atômico é regular e sistemático ao longo de sua estrutura. Metais de estrutura atômica desordenada a longo alcance podem ser chamados de amorfos ou vítreos, resultantes de um líquido super-resfriado, e portanto, mantendo semelhança de sua estrutura com a de seu líquido parental. Portanto, qualquer sólido em que a periodicidade de átomos esteja ausente é considerado não-cristalino [26], [27].

Devido à ausência de uma ordenação atômica de longo alcance, as ligas amorfas apresentam características microestruturais distintas de um metal cristalino, isto é, são desprovidas de defeitos cristalinos, tais como contornos de grãos e discordâncias [26]. Um modelo desse tipo de estrutura amorfa/vítrea foi proposto por Miracle [28] e pode ser visto na **Figura 2.2**. A figura ilustra um modelo topológico baseado em poliedros que indica o empacotamento aleatório e denso da estrutura. Neste caso, trata-se de uma estrutura composta por 4 constituintes atômicos distintos: átomos de solvente (Ω), solutos primários (α), solutos secundários (β), que ocupam os interstícios octaédricos, e solutos terciários (γ) ocupando os interstícios tetraédricos. Assim, a estrutura compreende matrizes de interpenetração de aglomerados centrados em solutos [28].

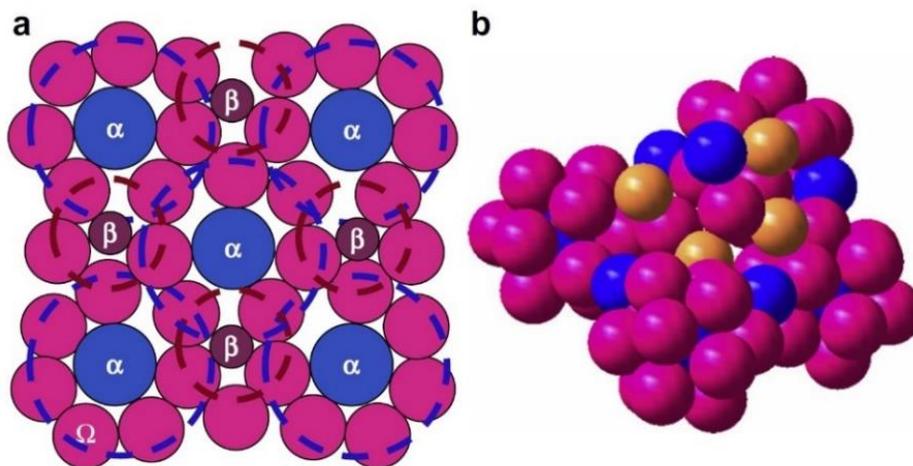


Figura 2.2 - Ilustrações de porções de uma célula unitária de agrupamento simples para modelo de empacotamento de aglomeramento denso [28]. (a) representação bidimensional de uma estrutura de empacotamento de aglomeramento denso no plano (100) e ilustrando aglomeramentos com características de aglomeramentos interpenetrantes e o empacotamento atômico eficiente ao redor de cada soluto. (b) Agrupamento de um sistema representando uma liga Zr-(Al,Ti)-(Cu,Ni)-Be. Adaptado de [28].

O resfriamento dos vidros metálicos exhibe a formação de líquido super-resfriado. Este fenômeno é ilustrado na **Figura 2.3**, à qual exhibe um gráfico da entalpia versus temperatura, demonstrando o resfriamento à partir do estado

líquido. Observa-se que o estado líquido é termodinamicamente estável em temperaturas acima do ponto de fusão. Os líquidos super-resfriados são metaestáveis e estão presentes entre as temperaturas de fusão e de transição vítrea. Este estado do líquido super-resfriado ocorre quando a fase líquida é resfriada rapidamente, evitando a formação de cristais a partir de temperaturas inferiores à temperatura de fusão. No entanto, o estado líquido pode avançar para o processo de cristalização, desde que uma barreira termodinâmica seja superada. Quanto aos vidros, eles são instáveis e existem abaixo da temperatura de transição vítrea. Já os cristais, são estáveis abaixo da temperatura de fusão [29].

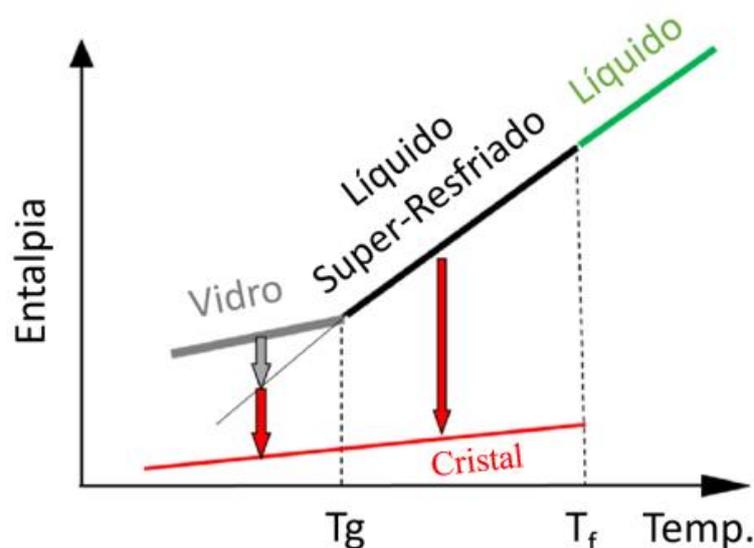


Figura 2.3 - Gráfico de entalpia versus temperatura para uma formação vítrea mostrando quatro estados distintos: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. T_f : temperatura de fusão, T_g : temperatura de transição vítrea. Adaptado de [29].

2.2 Formação de Fases Amorfas

A amorfização está associada aos parâmetros termodinâmicos e cinéticos do material. Estes parâmetros são capazes de restringir o processo de nucleação e crescimento de cristais, através da imposição de elevadas taxas de resfriamento no material fundido e de sua elevada tendência de formação de amorfo (TFA) [3]. Menores taxas de resfriamento críticas impedem a cristalização e resultam em ligas vítreas com espessuras cada vez

maiores. A **Figura 2.4** mostra as curvas TTT (temperatura-tempo-transformação) durante resfriamento contínuo para ligas vítreas de grande volume, amorfas convencionais e cristalinas convencionais [3, 30, 31].

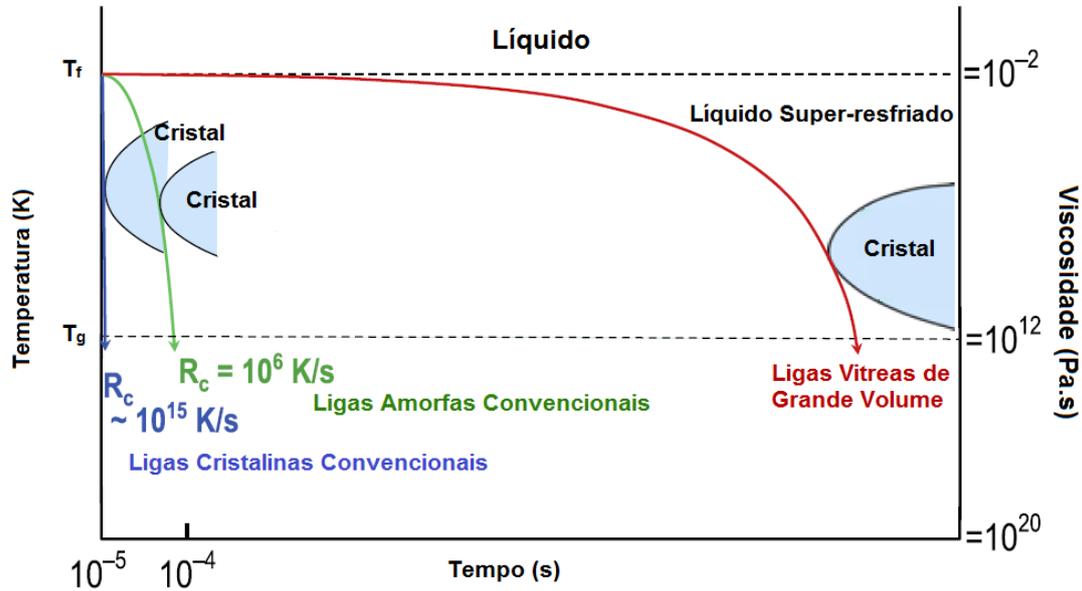


Figura 2.4 - Taxas críticas de resfriamento necessárias em função da estabilidade do líquido super-resfriado para assegurar a produção de estrutura vítrea e, portanto, suprimir a cristalização. Adaptado de [31].

Como se observa nesta figura, as ligas vítreas de grande volume permitem a obtenção de estruturas amorfas com taxas de resfriamento significativamente menores que as ligas amorfas convencionais. Inoue formulou três regras básicas para presumir a formação das ligas vítreas de grande volume, BMGs (do inglês, *Bulk Metallic Glass*), sendo [3], [32]:

- **Primeira regra:** É necessário que a liga possua pelo menos três ou mais componentes. A formação vítrea se torna mais fácil com um número elevado de elementos adicionados à liga.
- **Segunda regra:** Uma diferença significativa de raio atômico deve existir entre os elementos constituintes da liga. Sugere-se que as diferenças de raio atômico sejam aproximadamente de 12% entre os principais elementos constituintes.
- **Terceira regra:** Entalpia da mistura deve ser negativa entre os três principais elementos da liga.

O primeiro critério se baseia nos aspectos termodinâmicos e cinéticos relacionados à formação vítrea. O segundo critério refere-se aos aspectos topológicos (estrutura e empacotamento dos átomos). E o terceiro critério é essencial para que ocorra a formação de uma fase vítrea homogênea [3]. Os critérios citados e suas consequências para facilitar a formação de ligas vítreas, estão sumarizados na **Figura 2.5** [1].

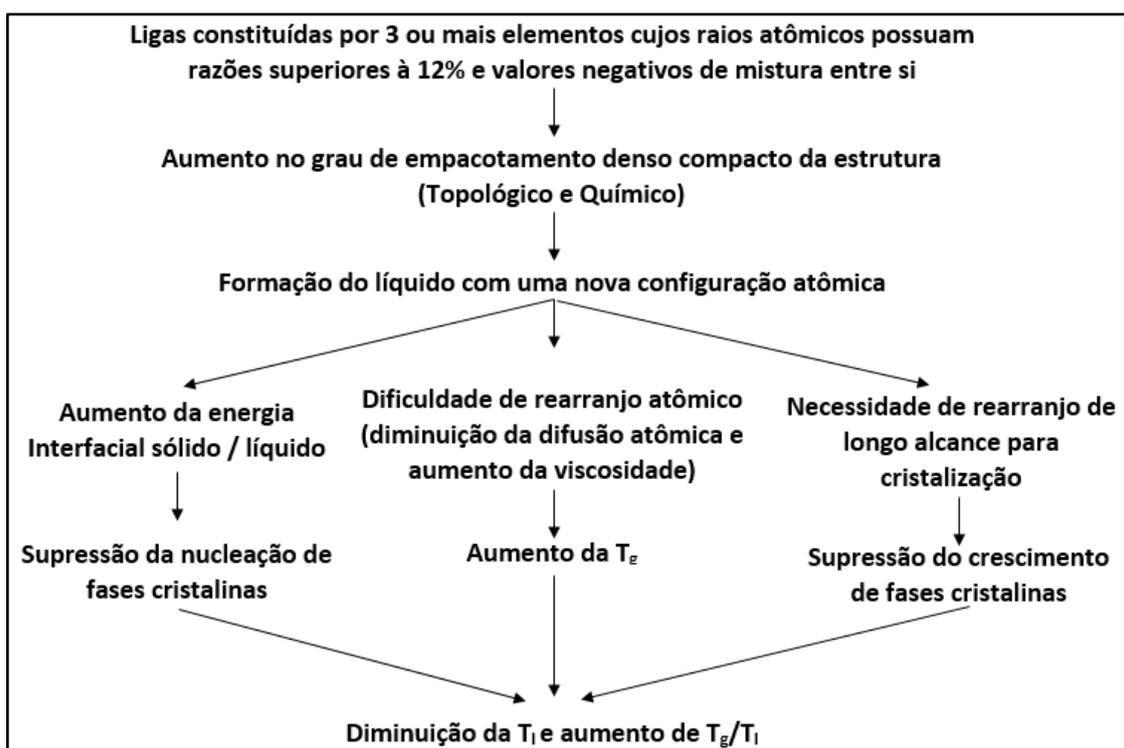


Figura 2.5 - Mecanismos para a estabilização do líquido super-resfriado e elevação da TFA para ligas multicomponentes. Adaptado de [1].

2.3 Ligas Amorfizáveis à base de Fe

As ligas amorfas à base de Fe apresentam características únicas que não são exibidas em ligas cristalinas equivalentes em termos de composição [2]. Elas podem garantir ótima combinação de propriedades tribológicas e eletroquímicas [2]. Tais propriedades estão associadas à grande homogeneidade química e à ausência de imperfeições cristalográficas, tais como contornos de grãos, segundas fases ou inclusões, discordâncias ou segregações. Imperfeições

microestruturais são suscetíveis ao ataque químico preferencial e levam a formação de filmes passivos menos estáveis e menos uniformes que os filmes formados na superfície de ligas amorfas [2]. As primeiras ligas amorfas à base de Fe foram identificadas em meados da década de 1970, utilizando a liga binária Fe-B processada por “melt-spinning” [2]. Somente em 1995 foi relatada a primeira liga amorfa de grande volume à base de Fe, isto é, $(\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4)$. Desde então, diversos estudos foram desenvolvidos à fim de aprimorar suas propriedades [2, 8, 33]. Posteriormente, Inoue et al. [34] no ano 2000 desenvolveram uma nova liga amorfa à base de Fe de grande volume a partir de precursores comerciais. A liga contemplava o sistema Fe-C-Si, utilizando o ferro fundido cinzento da classe (FC-20). A liga FC-20 fundida é composta pelas fases: Fe- α , Fe- γ e Fe₃C. No entanto, com o acréscimo de 0,3 % em massa de B, a estrutura foi alterada para uma mistura de fase amorfa coexistindo com Fe- α . Com o acréscimo de mais de 0,4 % em massa de B, foi possível obter estrutura completamente amorfa.

Dentre as ligas amorfizáveis à base de Fe, destaca-se ligas do sistema Fe-Cr-Nb-B, pois: i) é um sistema com relativamente poucos elementos (04) [35], ii) permite a produção de ligas de elevada estabilidade do líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g \sim 60 \text{ K}$) [11], iii) precursores comerciais permitem produção de ligas completamente amorfas, iv) ligas de elevada resistência à corrosão e ao desgaste podem ser produzidas [17].

Nas próximas seções, serão apresentadas importantes considerações sobre a resistência à corrosão e ao desgaste de ligas amorfas à base de Fe.

2.3.1 Resistência à Corrosão

Excelente resistência à corrosão também é uma propriedade característica de vidros metálicos, qual é atribuída aos seguintes fatores [3]:

- São produzidas por métodos de solidificação rápida. Não há tempo para ocorrer difusão apreciável e separação do soluto, portanto, o material exibe homogeneidade química.

- Defeitos tais como discordâncias, precipitados de segunda fase, contornos de grão, que poderiam atuar no início da corrosão, são ausentes.
- Os filmes passivos se formam rapidamente e uniformemente nas superfícies das ligas vítreas. Isso deve-se a maior homogeneidade composicional e elevada reatividade superficial, permitindo a rápida concentração de elementos passivantes para formar um filme protetor.

Madinehei *et al.* [36] analisaram o comportamento à corrosão da liga $\text{Fe}_{(65-x)}\text{Cr}_x\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ em solução de 6 N H_2SO_4 à temperatura ambiente, variando a proporção de Cr na liga. Notaram que mesmo com baixo teor de Cr (2 %at. e 4 %at.) a liga já apresentava baixa taxa de corrosão, cerca de 10^{-1} mm/ano. Constatou-se que o aumento excessivo de Cr não variava bruscamente os resultados, como visto na **Figura 2.6** abaixo.

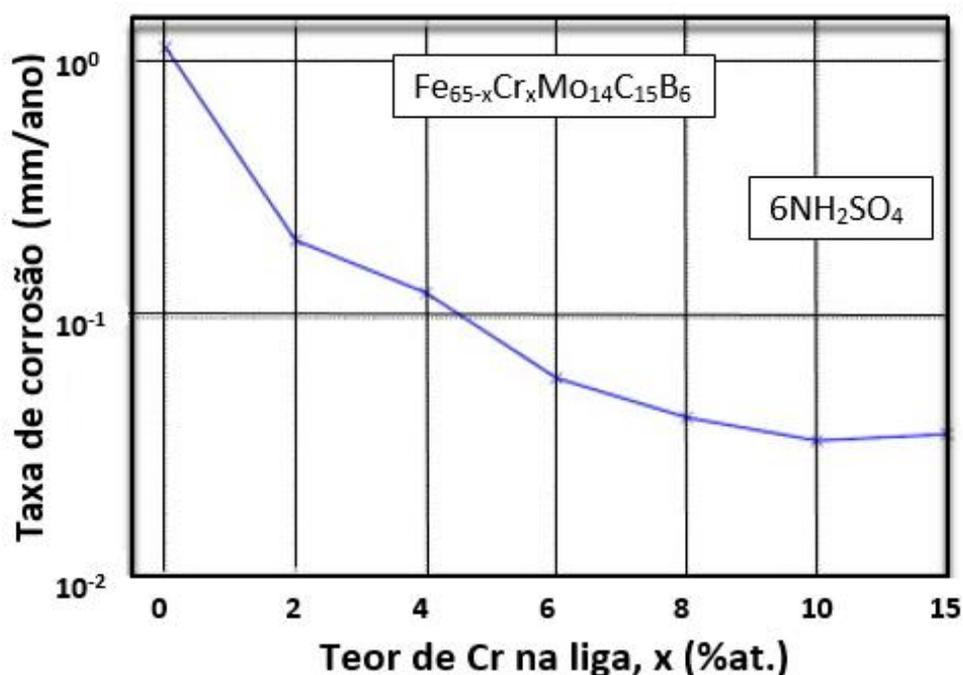


Figura 2.6 - Taxas de corrosão das ligas amorfas $\text{Fe}_{(65-x)}\text{Cr}_x\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ em solução de 6 N H_2SO_4 em relação ao teor de Cr. Adaptado de [36].

Madinehei *et al.* [36] também verificaram que mesmo a liga contendo baixo teor de Cr (4 %at.) passivam. O aumento acentuado em Cr permite a elevação da estabilidade do filme frente à transpassivação, **Figura 2.7**.

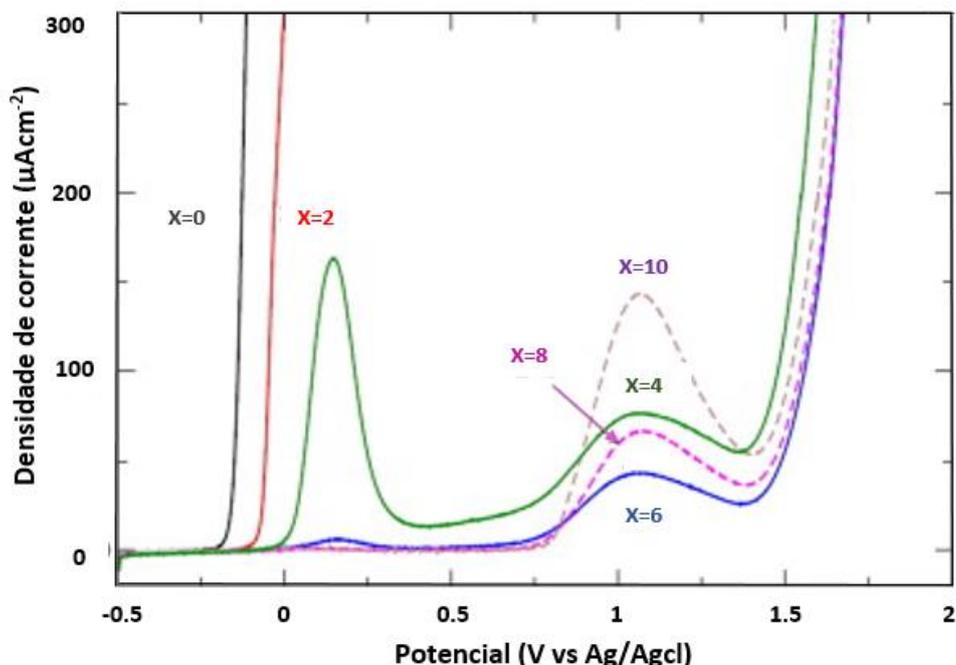


Figura 2.7 - Curvas da densidade de corrente versus potencial da liga $Fe_{(65-x)}Cr_xMo_{14}C_{15}B_6$ em solução de 6N H_2SO_4 em relação ao teor de Cr. Adaptado de [36].

Koga *et al.* [11] relataram que as fitas completamente amorfas de composição $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ %at. e as fitas recozidas à 450 °C e 550 °C apresentam menores valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) mais elevados em comparação ao aço inoxidável AISI 430, como visto na **Figura 2.8**. Também destacaram a resistência à corrosão das ligas amorfas $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ %at., visto que exibiram melhor desempenho em relação ao aço inoxidável AISI 430, liga base utilizada para a produção das ligas $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ %at.

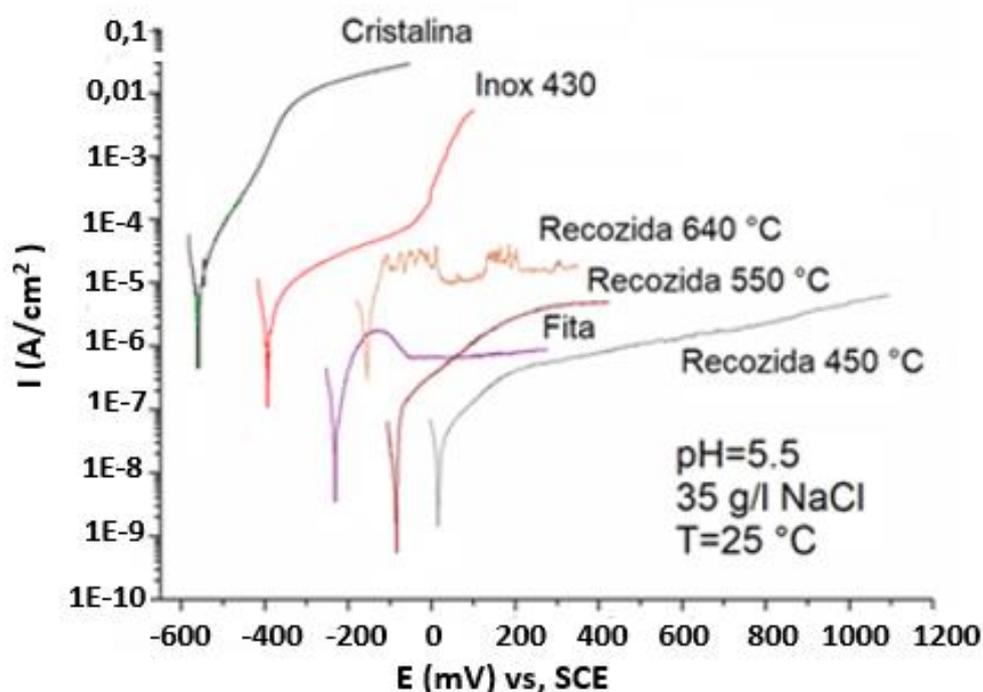


Figura 2.8 - Curvas de polarização potenciodinâmica em pH = 5.5 e T = 25 °C para amostras de composição Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ %at. obtidas através das seguintes rotas: *melt-spinning* (fita), fitas recozidas à 450 °C, fitas recozidas à 550 °C, fitas recozidas à 640 °C, revestimentos obtidos por LVOF-A (cristalina). A curva para o aço inoxidável AISI 430 foi incluída por razão comparativa. Adaptado de [11].

Os resultados observados na **Figura 2.8** são explicados pelo efeito da cristalização sobre a resistência a corrosão. A **Figura 2.9** mostra que as ligas produzidas por “*melt-spinning*” e após recozimento a 450 °C e 550 °C são completamente amorfas, o que justifica a excelente resistência a corrosão observada. Já a liga recozida a 640 °C apresenta nanocristais, os quais induziram perda de resistência à corrosão. Tal fato indica que a cristalização da liga Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ %at., mesmo que em pequeno grau, compromete significativamente a sua resistência a corrosão. Tal fato deve-se a elevada segregação composicional durante a formação das fases Fe- α e de boretos (FeB, Fe₃B e FeNbB), sendo parte do Cr da liga incorporado em tais fases substituindo parcialmente o Fe.

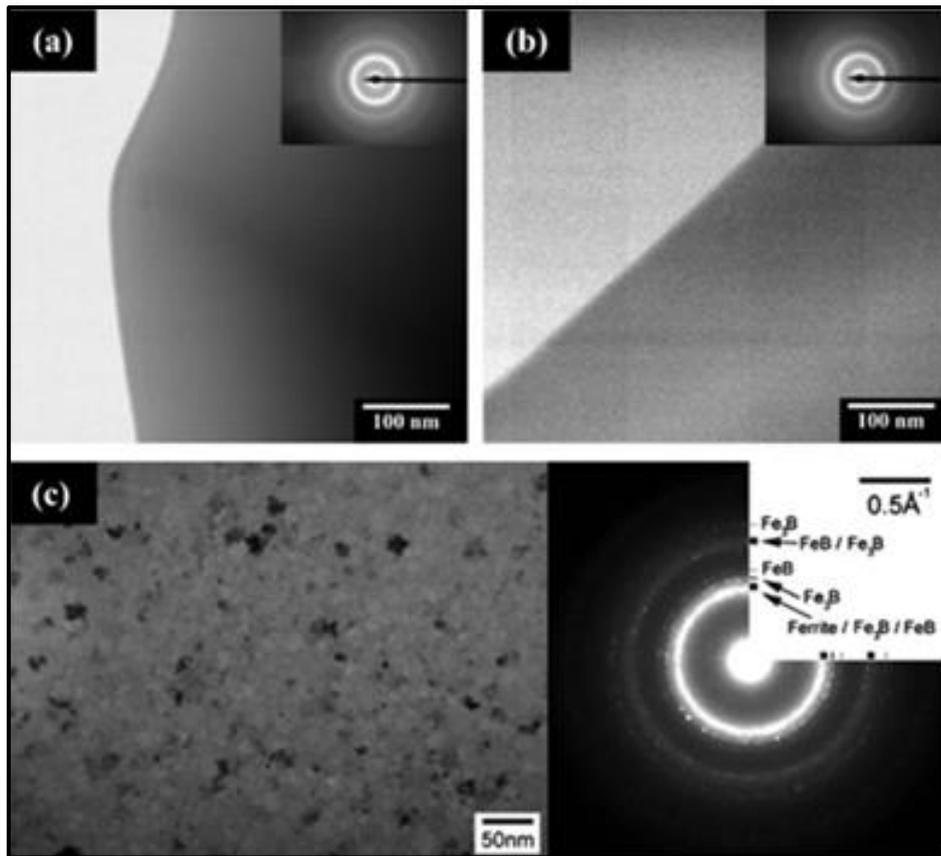


Figura 2.9 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em sinal de campo claro (BF) e a correspondente difração de elétrons para as áreas selecionadas para (a) fitas recozidas à 450 °C; (b) fitas recozidas à 550 °C e (c) fitas recozidas à 640 °C. Adaptado de [11].

Assim Koga *et al.* [37] relataram o desafio de manter a resistência à corrosão, mesmo na ocorrência de cristalização, para isso utilizaram a **Figura 2.10** como referência. Deste modo a **Figura 2.10** representa a combinação das curvas de dureza versus da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), para uma determinada microestrutura. A área verde selecionada na imagem corresponde às combinações de propriedades tribológicas e eletroquímicas aceitáveis para uma certa microestrutura.

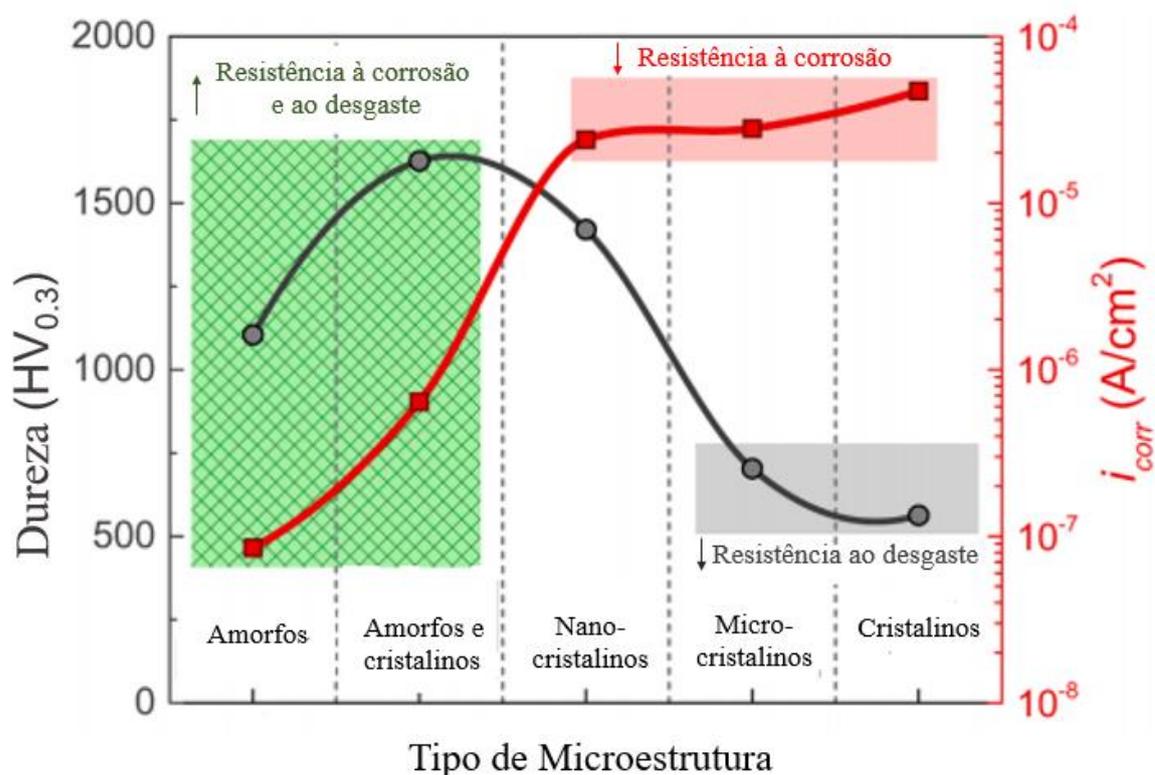


Figura 2.10 - Valores de dureza (curva cinza) e de densidade de corrente de corrosão (curva vermelha), correspondente ao tipo de microestrutura. Adaptado de [37].

Recentemente, Coimbra *et al.* [12] demonstraram que é possível manter a resistência à corrosão mesmo com os eventos iniciais de cristalização. Estudos mostraram que a liga completamente amorfa $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}\%$ at. permitiu a formação de um filme passivo altamente estável, e apresentou elevada resistência à corrosão. Porém, o principal resultado foi a manutenção de elevada resistência a corrosão mesmo após os primeiros eventos de cristalização. Contrariamente às ligas do sistema Fe-Cr-Nb-B, que precipitam ferrita e fases rica em boro, a cristalização inicial da liga amorfa $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}\%$ at. forma as fases χ (chi) e do tipo M₂₃B₆ (M = Fe, Cr, Mo, Nb). Essas fases se formam com pouca difusão e apresentam composição química muito próxima da matriz amorfa, o que justifica a manutenção de elevada resistência à corrosão.

2.3.2 Resistência ao Desgaste

As propriedades tribológicas distintas das ligas amorfas também tornam sua resistência ao desgaste de fundamental interesse. Greer *et al.* [38] demonstraram que estas ligas amorfas podem ter elevada resistência ao desgaste. Ligas amorfas apresentam elevada dureza devido à ausência de discordâncias e planos preferenciais de escorregamento. Observou-se que dentro de uma determinada classe das ligas amorfas, existe boa correlação entre resistência ao desgaste e dureza. No entanto, as resistências relativas ao desgaste das diferentes classes de ligas amorfas podem ser afetadas, não apenas pela dureza, mas também pela constituição química da liga e pela presença de cristais. Espera-se que haja uma correlação inversa entre a taxa de desgaste e a dureza em ligas com constituições químicas semelhantes.

Anis *et al.* [39] investigaram a correlação entre a temperatura de recozimento, dureza e a resistência à abrasão para a liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_2\text{B}_{12}$, **Figura 2.11**. Esses autores notaram que temperaturas de recozimento de 550 °C produzem partículas de Fe_3B finas próximas de 100 nm em matriz de Fe- α e resultam em dureza maior. Para temperaturas de recozimento de 800 °C, ocorre a maior resistência ao desgaste. Nesta temperatura a microestrutura é constituída de partículas de 300 nm de boretos de cromo, que formam a fase do tipo M_2B e partículas de 100 nm de boretos de molibdênio em matriz de Fe- α . Observou-se, também, que o aumento de resistência à abrasão pode estar relacionado com a presença de partículas duras, pois são suficientemente grandes, homogeneamente dispersas e com fração suficiente para reduzir a remoção eficaz da matriz mais macia. No entanto, temperaturas de recozimento acima de 800 °C geram microestruturas excessivamente grosseiras, reduzindo a dureza e conseqüentemente a resistência à abrasão [39].

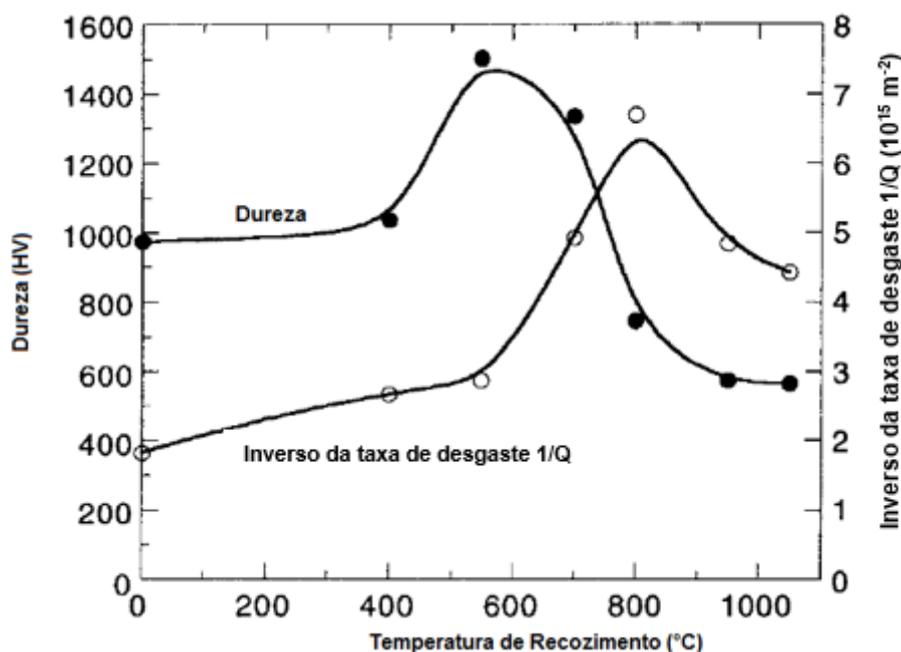


Figura 2.11 - Inverso da taxa de desgaste ($1/Q$) e dureza para a liga $Fe_{68}Cr_{18}Mo_2B_{12}$ em função da temperatura de recozimento para períodos constantes de 30 min. Adaptado de [39].

Nascimento [40] comparou dois grupos de materiais, para testes de desgaste, sendo um grupo referente aos aços obtidos por processo de laminação a quente (aço API 5L X80 e aço inoxidável VSM 13 supermartensítico) e o outro grupo referente aos aços inoxidáveis com microestrutura ‘compósita’ obtidos por conformação por spray (aço inoxidável ferrítico AISI 430 modificado com boro nos teores de 1,0% (F1), 2,0% (F2) e 4,0% (F4)). O aço API 5L X80 apresentou uma microestrutura de ferrita deformada oriunda do tratamento termomecânico que sofreu, e o aço inoxidável supermartensítico apresentou uma estrutura equiaxial de grãos martensíticos, **Figura 2.12**. Quanto aos aços conformados por spray, em suas microestruturas notou-se um aumento da quantidade de boretos (de F1 para F4), além de mudança de morfologia, **Figura 2.13**.

Com relação aos testes de desgaste, notou-se que o aço inoxidável martensítico possuiu resistência ao desgaste inferior ao aço API 5L X80 e no caso do aço inoxidável ferrítico AISI 430, o aumento da porcentagem de boro resultou no aumento da dureza e permitiu a formação de M_2B , os quais aprimoraram a resistência ao desgaste do aço inoxidável.

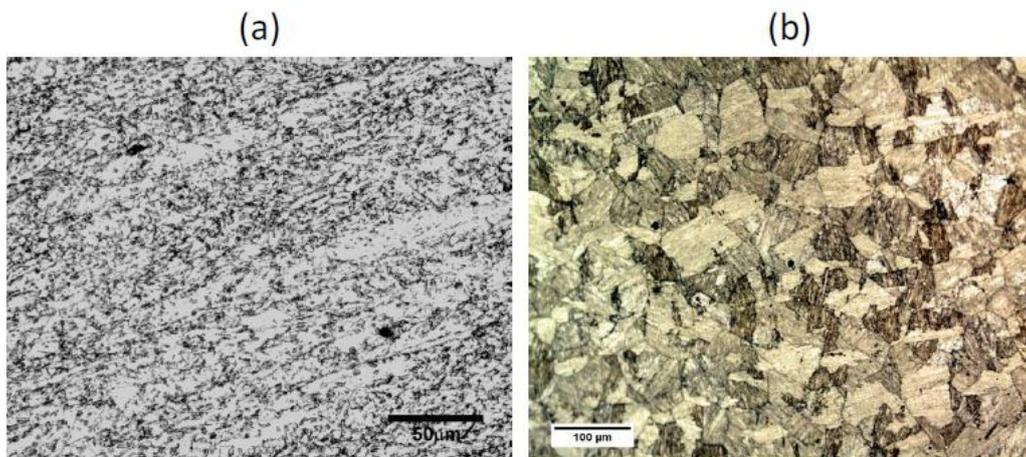


Figura 2.12 - Microestrutura dos aços (a) API 5L X80 e (b) AISI. Adaptado de [40].

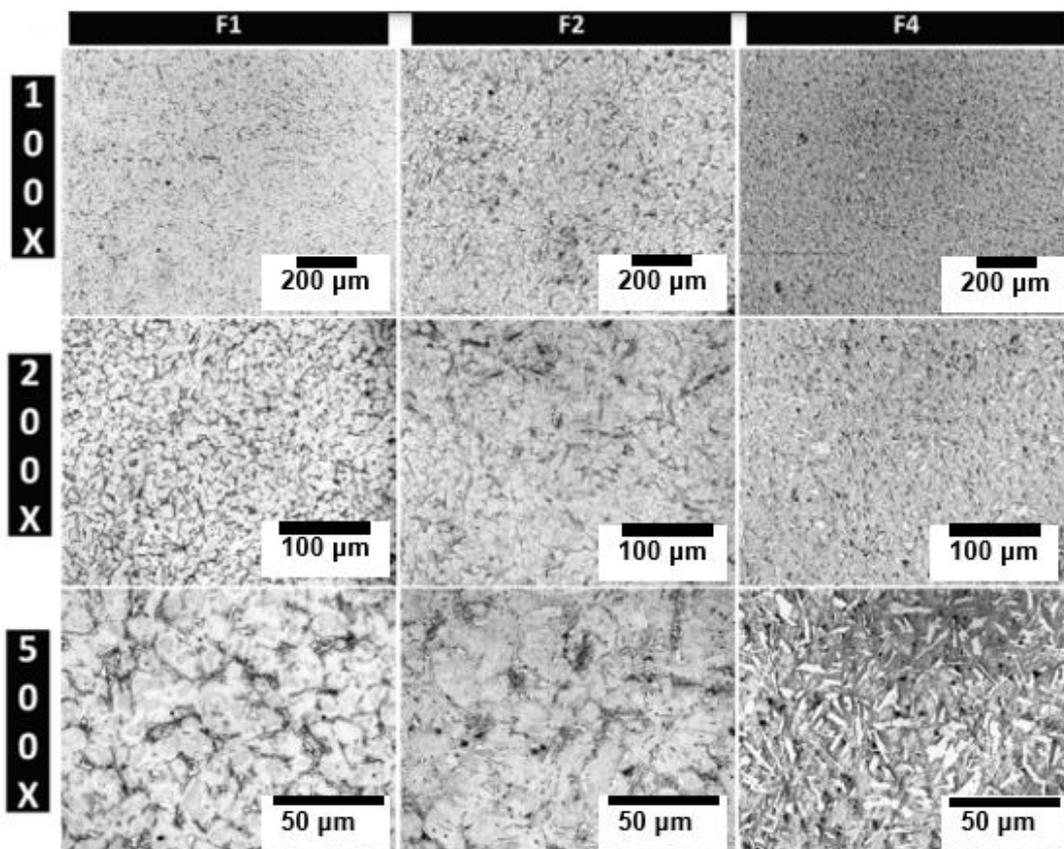


Figura 2.13 - Micrografia ótica dos aços F1, F2 e F4 conformados por spray. Adaptado de [40].

Koga *et al* [37], investigaram a resistência ao desgaste e a corrosão da liga $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$, em estruturas amorfas e cristalinas. As microestruturas cristalinas, **Figura 2.14**, apresentaram boa resistência ao desgaste, devido à grande fração de boretos (FeNbB , Fe_2B) em matriz (Fe , Cr) – α .

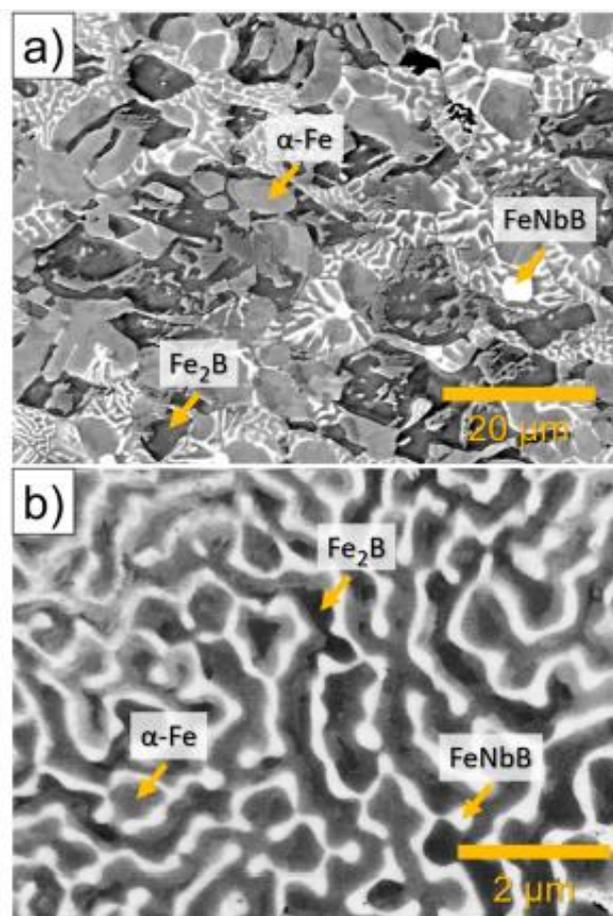


Figura 2.14 - Micrografias de elétrons retroespalhados do lingote $\text{Fe}_{76}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$ (a) e (b) o microconstituente eutético. Adaptado de [37].

Coimbrão *et al.* [12], reportaram a presença de boretos na microestrutura do lingote da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}\%$ at., **Figura 2.15**. Fases ricas em Nb e Mo, sugeriram boretos (regiões claras), destacadas por pontos (1, 2, 3, 4 e 5) e as regiões que contornaram os boretos, foram indicadas pelos pontos (6 e 7), à quais apontaram alto teor de Fe com presença de Cr, **Figura 2.15 (a)**. Os campos indicados pelos pontos (8, 9, 10 e 11) representaram as fases menores que estavam entre os boretos e a matriz, e a região escura, correspondeu ao EDS realizado no ponto 12, **Figura 2.15 (b)**. O boro não foi detectado no EDS, devido às limitações da técnica utilizada.

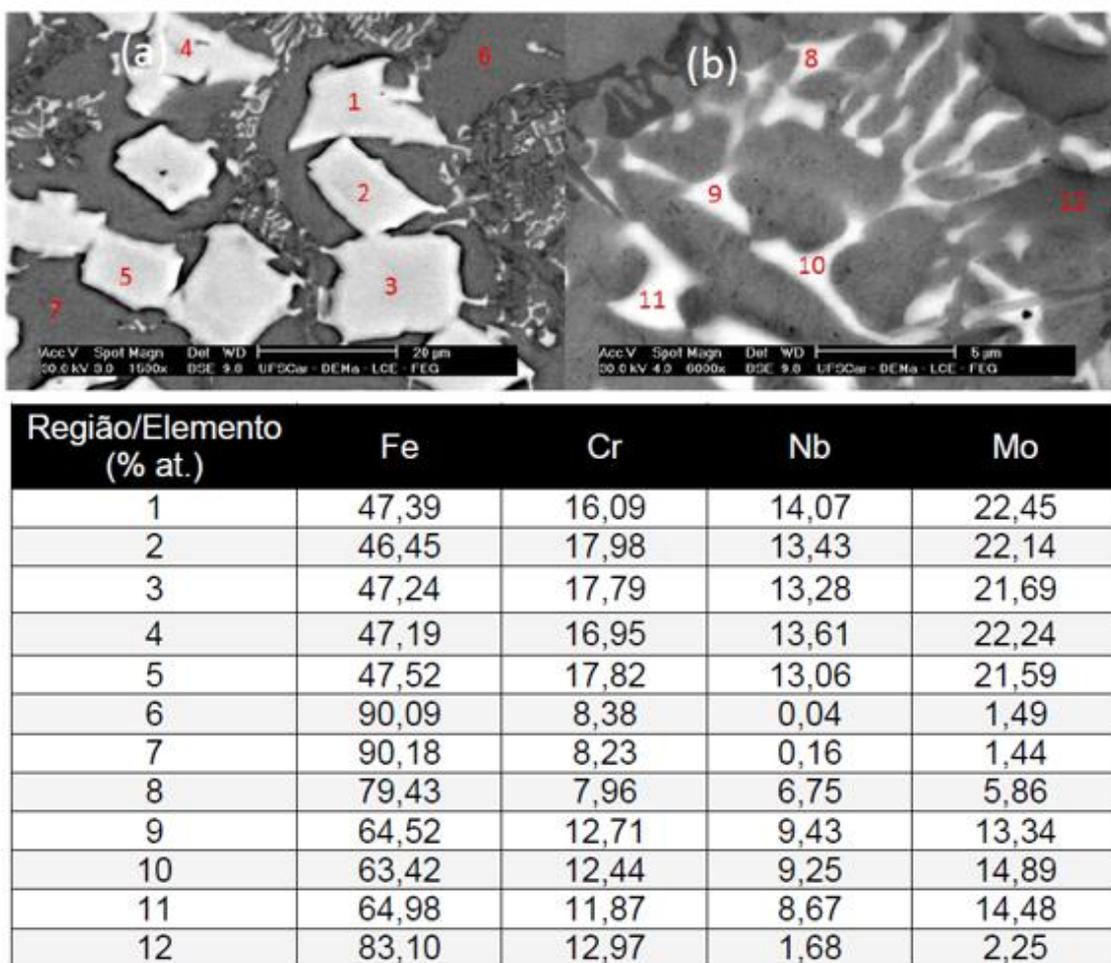


Figura 2.15 - Imagem obtida por MEV, modo BSE indicando as posições onde foram realizadas microanálises por EDS e microanálise por EDS dos pontos das regiões identificadas em (a) e (b). Adaptado de [12].

O estudo de Coimbra *et al.*[12] não investigou a resistência ao desgaste da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ %at., no entanto, a microestrutura do lingote indicou a formação de boretos, os quais, como correlacionado nos trabalhos anteriores, são os responsáveis pelo aumento da resistência ao desgaste.

2.4 Revestimentos amorfos à base de Fe produzidos por processos a laser

Os revestimentos à base de Fe podem ser produzidos por diferentes processos, um dos mais publicados refere-se à aplicação de ligas ferrosas,

abordando principalmente o recobrimento de peças através de métodos de aspersão térmica, tal como o processo *HVOF*. Outra rota alternativa seria recobrir peças utilizando técnicas associadas ao processamento a laser. Tais técnicas possibilitam aprimorar as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste do material, além disso, são métodos pouco estudados. [20].

Processos a laser tem se mostrado muito promissores para a produção de revestimentos e, especificamente, para ligas à base de Fe [41]. A solidificação no processo de *laser cladding*, ocorre mediante as altas taxas de resfriamento, próximas de ($10^4 - 10^5$ K/s), dependendo dos parâmetros de processamento, o que permite a formação de microestruturas muito refinadas e/ou fases metaestáveis, incluindo amorfos [20, 41, 42]. Além disso, a técnica permite a produção de revestimentos espessos (0,1 – 3 mm), com porosidade insignificante e boa adesão metalúrgica entre o revestimento e o substrato [20].

O processo de *laser cladding* pode ser subdividido em duas etapas, sendo a primeira a formação da camada de pó e a segunda o movimento e disparo do feixe de laser [19]. A formação da camada de pó diz respeito à forma como o pó é inserido na câmara de fusão e depositado sobre o substrato. A primeira forma possível é conhecida como *pre-placed method* e consiste em depositar o pó manualmente sobre o substrato e nivelando-o com o auxílio de uma ferramenta de varredura a fim de formar a camada de pó. A segunda forma de alimentação consiste em depositar o pó sobre o substrato e realizar a varredura de forma automatizada. Como a alimentação do pó ocorre com o auxílio de um fluxo de gás inerte, este método é conhecido como *blown powder method*. Uma vez formada a camada de pó, inicia-se a segunda etapa do processo, na qual o feixe de laser é disparado e incide seletivamente sobre o substrato, fundindo localmente o pó metálico e consolidando o revestimento. O processo de Fusão Seletiva a Laser (FSL) é um método de manufatura aditiva muito similar ao processo de *laser cladding*, no qual, grosso modo, as duas etapas citadas anteriormente são aplicadas sucessivamente de forma a obter uma peça tridimensional [43]. É digno de nota que a alimentação pelo *pre-placed method* não é possível na FSL, sendo necessário realizar a alimentação do pó através de meios automatizados.

Os revestimentos ferrosos obtidos por *laser cladding* apresentam alta resistência ao desgaste e elevada dureza. No entanto, em ligas que apresentam a formação de carbonetos durante a solidificação, pode ocorrer a propagação de trincas no revestimento que se originam através da precipitação de compostos intermetálicos frágeis [41]. Por conta disso, o pré-aquecimento do substrato juntamente com a otimização dos elementos de liga e os parâmetros de revestimento são geralmente necessários para evitar a formação de trincas durante o resfriamento e a solidificação [44].

Deste modo, Carvalho *et al.* [21] estudaram os parâmetros de processamento para a obtenção de revestimentos a laser, utilizando a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ (%at.). Os parâmetros observados foram: potência do laser, velocidade de varredura e sobreposição entre trilhas. Observaram que as camadas obtidas com menor tempo de interação e menor sobreposição (20%) apresentaram maior fração amorfa e valores de microdureza Vickers elevadas, entre 2161 ± 168 HV a 2294 ± 175 HV, ou seja, valores consideravelmente superiores aos do substrato cristalino (170 HV). Além disso, relataram que a microestrutura apresentou baixa porosidade. Assim, enfatizaram que o uso de processos de revestimento a laser, com parâmetros de processamento controlados, permite obter maior fração de fase amorfa e melhores resultados de dureza quando comparados à processos convencionais, melhorando as propriedades da peça final, para aplicações como revestimentos duros em vários setores da engenharia.

Outros pesquisadores também investigaram as propriedades dos revestimentos obtidos por este método, utilizando ligas à base de Fe. Gargarella *et al.* [20] utilizaram a liga $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Nb}_4\text{Si}_{4.8}$ como material de revestimento em substratos de aço (SAE 1020). A liga selecionada apresentava boa capacidade de formação vítrea e os pós utilizados no processo foram obtidos por conformação por spray. O material revestido apresentou uma estrutura graduada composta por 5 regiões com diferentes microestruturas, resultantes da solidificação e das condições de processamento utilizadas. A microestrutura obtida está demonstrada na **Figura 2.16**. Deste modo, observaram que na maior parte da espessura do revestimento prevalecia uma região de material amorfo

com dendritas incorporadas homogeneamente em ferrita delta. Por conta dessa microestrutura, os revestimentos indicaram alta dureza $1040 \pm 16 \text{ HV}_{0.5}$, enquanto que o substrato apresentou dureza de $160 \pm 10 \text{ HV}_{0.5}$. Além disso, a presença de fase amorfa também possibilitou a formação de revestimentos ausentes de trincas, cuja característica permitiu a ductilidade do material [20].

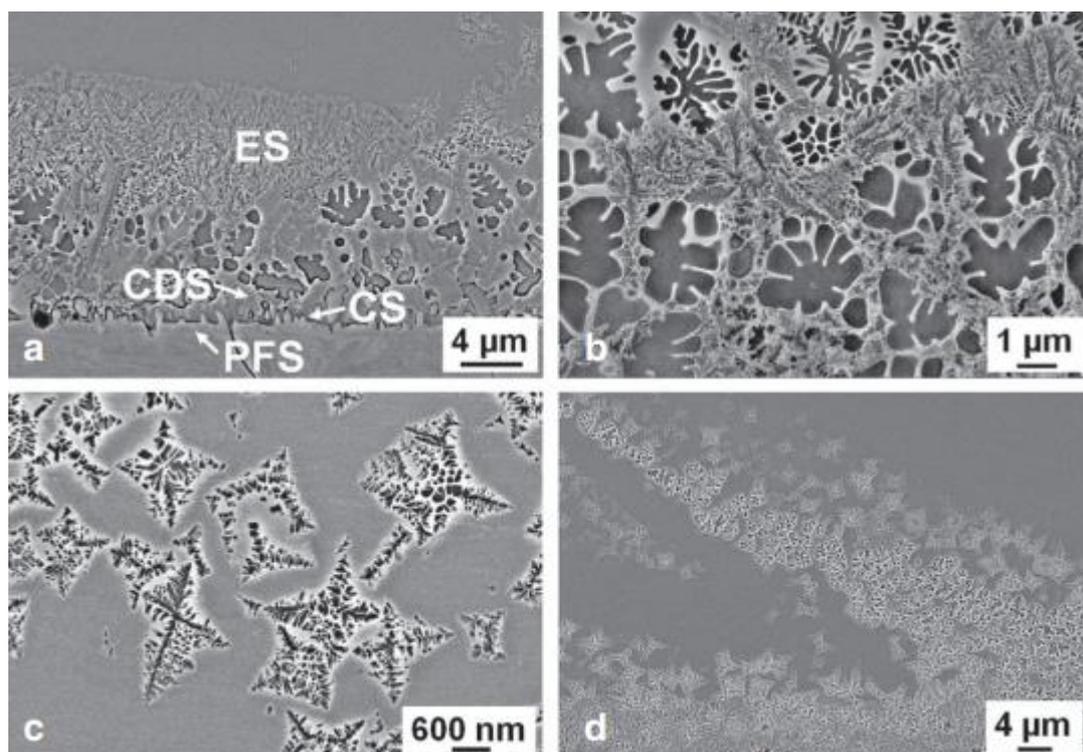


Figura 2.16 - (a) Imagem da seção transversal de uma faixa produzida por *laser cladding* com a potência do feixe de laser de 1350 W. PFS, CS, CDS e ES denotam plano frontal, celular, colunar dendrítico e eutético, respectivas regiões da solidificação. (b) Ampliação da região de solidificação dendrítica colunar. (c) Dendritas equiaxiais formadas na matriz amorfa, observadas na maior parte da espessura do revestimento. (d) Efeito do fluxo de líquido convectivo carregando dendritas para o topo e para a massa da poça de fusão. Adaptado de [20].

Lucena *et al.* [22] também analisaram o recobrimento por revestimento a laser de um substrato de aço carbono, utilizando a liga $(\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{17}\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{Si}_2)_{88}\text{B}_8\text{Nb}_4$. Os pós também foram obtidos por meio do processo de conformação por spray e o processo *laser cladding* foi efetuado formando trilhas de revestimento com espessura de 0,2 mm. As análises dos revestimentos resultaram em altos valores de microdureza Vickers, próximos de

1400 HV. Além dos excelentes resultados da microdureza, os autores também propuseram que os revestimentos podem ser úteis em aplicações que requer resistência ao desgaste e a corrosão.

2.5 Resistência ao desgaste e a corrosão de revestimentos à base de Fe produzidos por processo a laser

Como mencionado anteriormente, os revestimentos amorfos à base de Fe exibem alta dureza, excelente resistência à corrosão e ao desgaste. Diante disso, S.L. Wang *et al.* [23] investigaram a resistência à corrosão do revestimento amorfo/nanocristalino à base de Fe com composição de $\text{Fe}_{44.72}\text{Co}_{8.57}\text{Cr}_{14.95}\text{Mo}_{26.9}\text{C}_{3.2}\text{B}_{1.28}\text{Y}_{3.01}$ (% em peso). Os revestimentos foram fabricados a partir de matérias-primas industriais por revestimento a laser na superfície do aço carbono [23]. Deste modo, a **Figura 2.17** mostra as curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos revestidos com diferentes parâmetros (*laser cladding*) e a curva do aço inoxidável 316L em solução de NaCl 3,5% em peso à temperatura ambiente. Verificou-se que os revestimentos exibiram baixa densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e corrente passiva, **Figura 2.17 (a)**. Os filmes formados nas superfícies dos revestimentos eram muito estáveis, devido a ampla região passiva apresentada, superior a 1,0 V e exibiam excelente capacidade de resistir à corrosão localizada. Assim, retrataram que a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para todos os revestimentos é menor que a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) do aço inoxidável 316L, **Figura 2.17 (b)** [23].

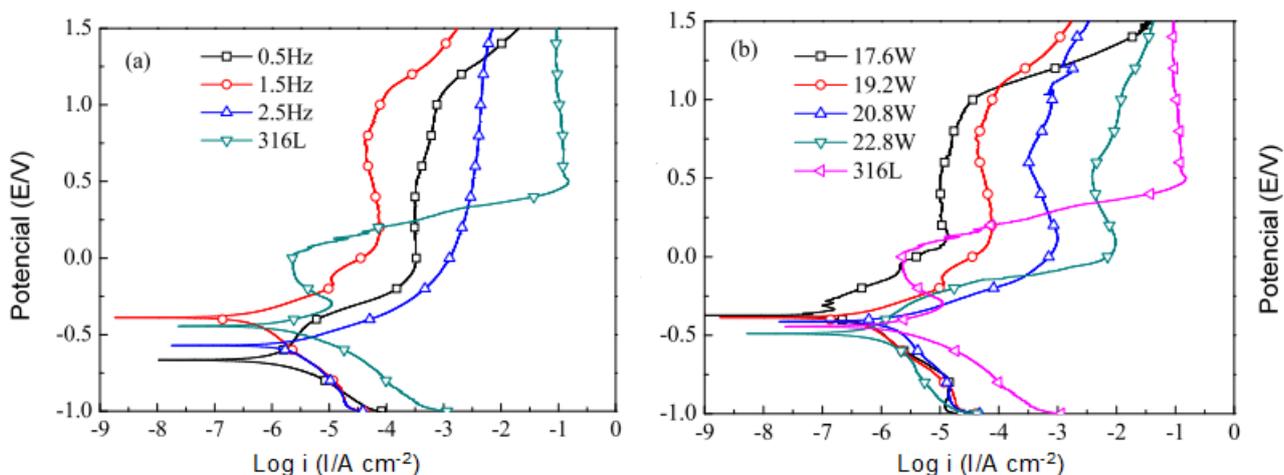


Figura 2.17 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos com diferentes parâmetros (*laser cladding*) e curva do aço inoxidável 316L em solução de NaCl 3,5% em peso: (a) frequência de pulso, (b) potência. Adaptado de [23].

Outro estudo envolvendo o uso de revestimento a laser foi analisado [24], objetivando verificar a resistência ao desgaste e a dureza. Para isso foi utilizado um novo revestimento de compósito amorfo à base de Fe, produzido por revestimento a laser de pós. O revestimento com composição $\text{Fe}_{45.8}\text{Mo}_{24.2}\text{Cr}_{14.7}\text{Co}_{7.8}\text{C}_{3.2}$ (% em peso), foi preparado em um substrato de aço inoxidável 3Cr13. A **Figura 2.18** mostra os resultados do coeficiente de atrito e da perda volumétrica que foram obtidos para o revestimento e o substrato. Visto que o coeficiente de atrito do revestimento a laser foi de 0,11, muito menor que o do substrato 0,29, e a perda volumétrica da camada do revestimento foi próxima a um quarto da perda do substrato, os pesquisadores puderam relatar que o revestimento produzido por processo a laser exibiu boa resistência ao desgaste. Além disso, a camada de revestimento apresentou elevada dureza ($1200 \text{ HV}_{0.5}$), correspondendo em seis vezes a dureza do substrato ($200 \text{ HV}_{0.5}$), **Figura 2.19** [24].

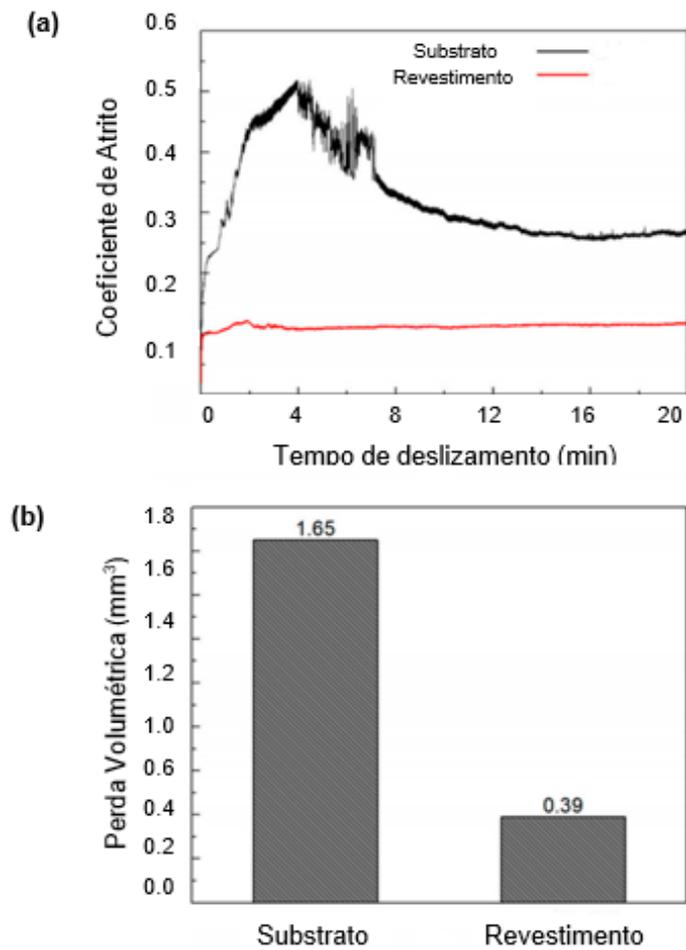


Figura 2.18 - Resultados do comportamento do teste de desgaste, (a) coeficiente de atrito do substrato e do revestimento, (b) perda volumétrica do substrato e da camada de revestimento. Adaptado de [24].

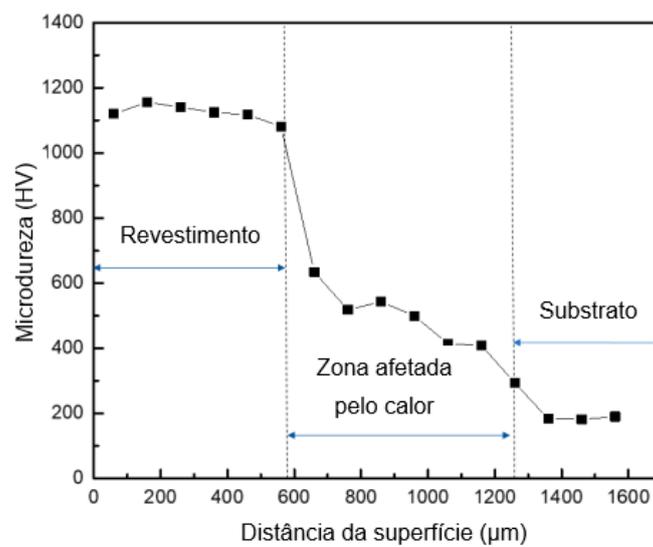


Figura 2.19 - Variação da microdureza ao longo da espessura da amostra de revestimento. Adaptado de [24].

Em trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa, Carvalho *et al.* utilizaram a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ (%at.), a fim de produzir revestimentos amorfos em substrato de aço SAE 1020, por revestimento a laser. Foi observado que mesmo com valores de sobreposição diferentes, as microestruturas dos revestimentos não apresentaram diferenças significativas, e exibiram microdureza Vickers superior à do substrato de aço SAE 1020, cerca de 6 vezes mais. Esses resultados estão representados na **Figura 2.20** [45].

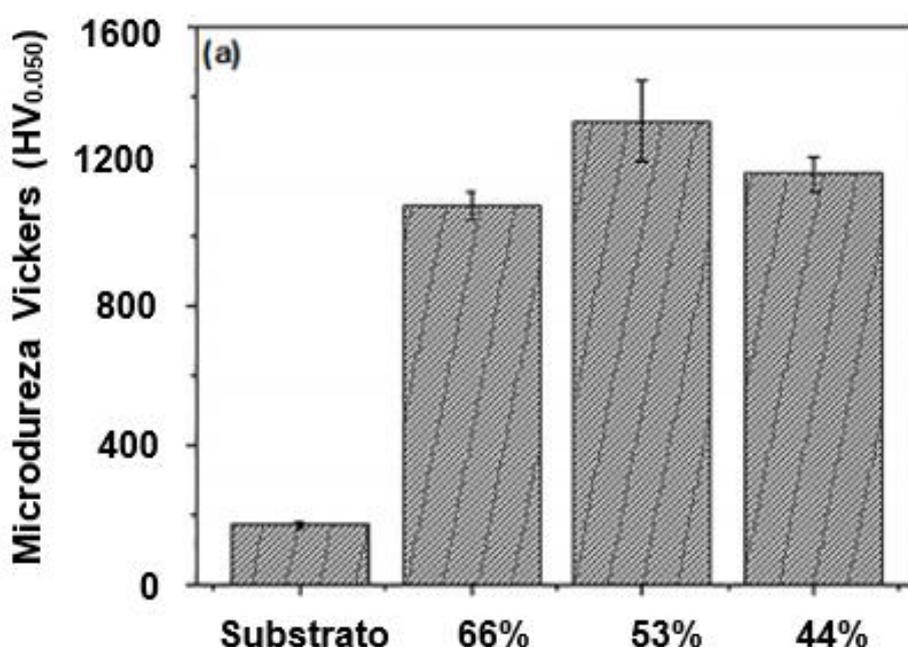


Figura 2.20 - Microdureza Vickers média das superfícies dos revestimentos $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ (%at.) produzidos por revestimento a laser, com diferentes sobreposições, 66%, 53% e 44%. Adaptado de [45].

Em outro estudo, Caneda *et al.* utilizaram a liga com a composição $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$ (% at.) para investigar os revestimentos produzidos pelo processo de revestimento a laser. Os resultados mostraram valores de dureza próximos de 760 HV_{0.5}. Os valores foram atribuídos a uma combinação de constituintes eutéticos ultrafinos e fases nanocristalinas juntamente com uma pequena fração de fase amorfa remanescente. Deste modo, esses autores concluíram que os revestimentos obtidos são promissores na melhoria da resistência ao desgaste [46].

Diante dos dados apresentados, é possível concluir que a produção de revestimentos por processos a laser, como o *laser cladding* e a FSL, possibilita a obtenção de elevados níveis de dureza através do controle dos parâmetros de processo. Desta forma, o controle de processo permite igualmente o controle da microestrutura formada, implicando no aumento do desempenho dos revestimentos obtidos em termos de resistência ao desgaste e à corrosão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A **Figura 3.1** apresenta o fluxograma da sequência de atividades experimentais desenvolvidas durante o presente trabalho. A divisão de cores na imagem corresponde à ordem dos acontecimentos. As caixas de texto verdes representam os experimentos iniciais, isto é, a etapa de preparação da pré-liga. As caixas cor-de-rosa referem-se à segunda etapa do trabalho, correspondente à produção e caracterização dos pós. As caixas azuis representam a última etapa do trabalho, às quais fazem referência a produção, caracterização e avaliação tribológica dos revestimentos.

As diferentes etapas mencionadas serão detalhadas nas seções subsequentes.

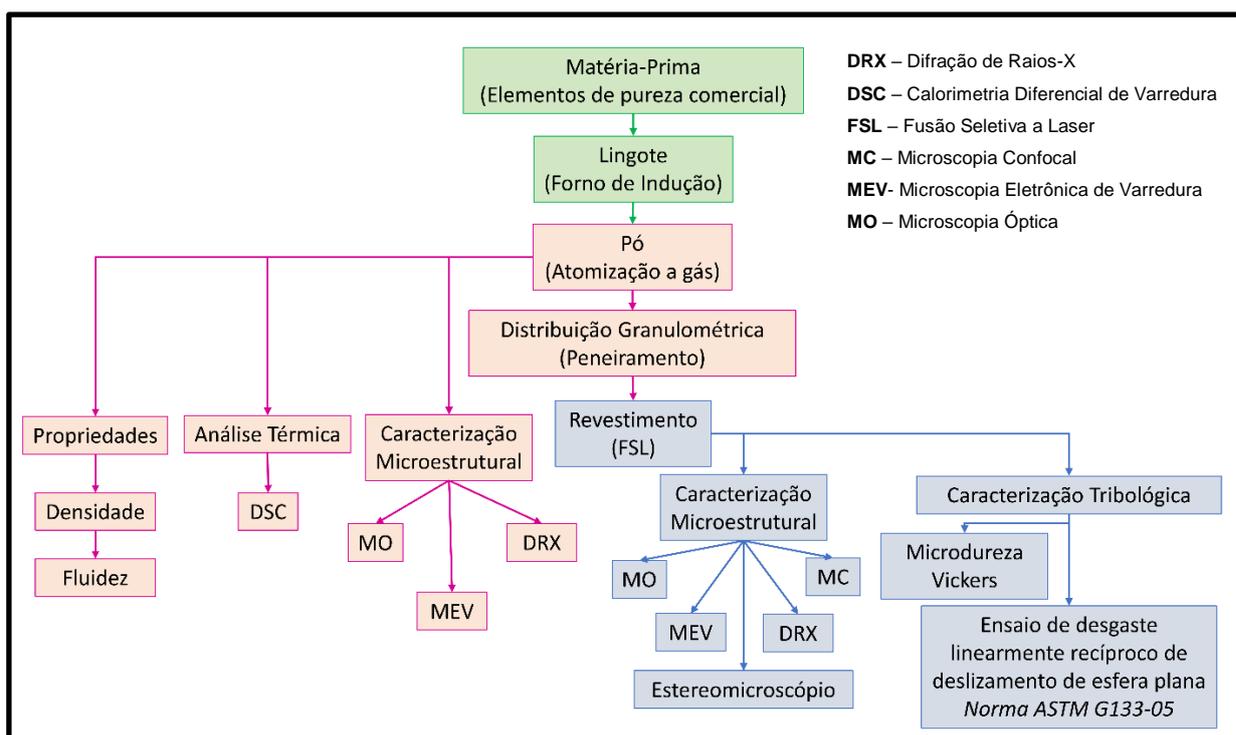


Figura 3.1 - Fluxograma compreendendo as principais atividades realizadas no presente trabalho.

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Elaboração do lingote

O lingote foi preparado a partir de elementos de pureza comercial, visando a composição $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ %at. Ao longo do trabalho, a liga será designada de $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ %at., mas ressalta-se que há contaminações inevitáveis devido o emprego de elementos de pureza comercial. A **Tabela 3.1** apresenta as composições dos precursores usados para a produção do lingote.

Tabela 3.1 - Composição elementar dos ferro-ligas de pureza comercial usados para a produção do lingote. Emprego de Fe comercialmente puro (Fornecedor: Höganäs) e Cr comercialmente puro (Fornecedor: ACL Metais).

Fe-B (Fornecedor: ACL Metais)								
Elemento	B	Al	Si	C	P	Fe	-	-
Pureza (%)	16,540	0,044	0,570	0,326	0,034	82,486	-	-
Fe-Mo (Fornecedor: ACL Metais)								
Elemento	C	S	Fe	Si	Mo	Cu	P	-
Pureza (%)	0,02850	0,02880	34,6927	2,2300	62,5800	0,3400	0,1000	-
Fe-Nb (Fornecedor: ACL Metais)								
Elemento	C	Si	S	P	Al	Nb	Fe	Ta
Pureza (%)	0,1	1,1	≤0,1	0,1	1,0	68,4	29,2	0,1

A **Tabela 3.2** apresenta a massa de cada elemento utilizado na preparação do lingote, totalizando uma carga de 5598 g. A composição química do lingote está descrita em duas diferentes nomenclaturas, **Tabela 3.3**: composição desejada e composição nominal. A composição desejada não considera as impurezas, enquanto que a composição nominal considera as impurezas provenientes dos precursores de pureza comercial. Deste modo, vale ressaltar que a composição nominal apresentada, não é uma composição que foi medida experimentalmente, mas uma composição que foi obtida considerando-se as impurezas da ficha de cada precursor detalhadas na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.2 - Elementos e massas das matérias-primas que foram utilizadas na preparação do lingote da liga ($\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at.).

Elementos (Pureza Comercial)	Massa Inicial da Matéria-Prima
Fe-B	1140 g
Fe-Nb	609 g
Cr	454 g
Fe-Mo	668 g
Fe Eletrolítico	2727 g
TOTAL	5598 g

Tabela 3.3 - Composição química desejada e nominal (% at.) da liga estudada.

Composição Química Desejada (%at.)										
Liga	Fe	Cr	Mo	Nb	B	C	Si	P	Cu	Al
FeCrMoNbB	68,00	8,00	4,00	4,00	16,00	-	-	-	-	-
Composição Química Nominal (%at.)										
Liga	Fe	Cr	Mo	Nb	B	C	Si	P	Cu	Al
FeCrMoNbB	66,66	7,95	3,97	3,96	15,88	0,34	0,91	0,05	0,06	0,23

O lingote foi produzido em forno de indução, **Figura 3.2 (b)**, fabricado pela *Inductotherm*, modelo *Power-Trak 50-30 R*, localizado no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. Para a fusão da liga ($\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at.), todos os elementos foram depositados no cadinho, exceto o Fe-B, para evitar perda excessiva de B. Após a fusão do Fe, Cr, Fe-Mo e Fe-Nb, foi introduzido o Fe-B. Durante toda a fusão, foi utilizado um fluxo de argônio e uma manta protetora (constituída de lã de rocha) sobre os elementos que estavam sendo fundidos, visando reduzir a oxidação e aumentar a eficácia térmica do procedimento. Após a fusão e completa homogeneização da liga no estado fundido, o material foi vertido em um molde de grafite, sendo a temperatura de vazamento próxima à 1350 °C.

A limpeza da superfície do lingote foi realizada utilizando uma lixadeira rotativa, com o intuito de retirar todas as impurezas “escórias” presentes na superfície. Em seguida, foram efetuados os cortes do lingote, adequando-os às dimensões do cadinho do atomizador. O peso do lingote final após a limpeza superficial e corte foi de 4190 g.

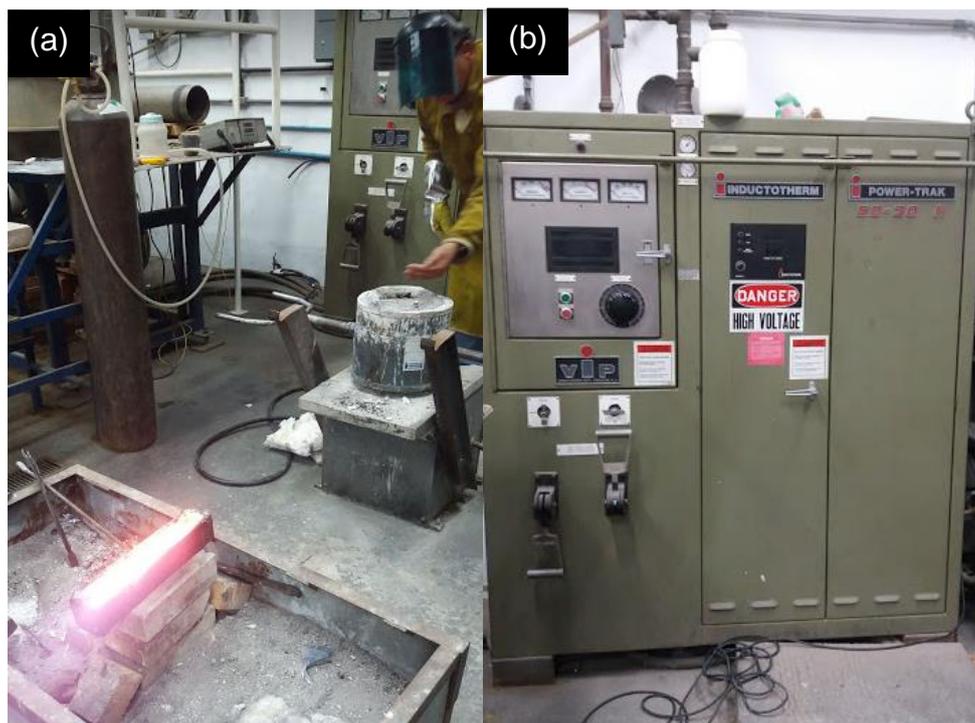


Figura 3.2 - (a) Preparação da pré-liga, (b) Forno de indução *Inductotherm*, modelo *Power-Trak 50-30 R* do Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar.

3.1.2 Produção dos pós: Atomização a gás

O lingote foi refundido no equipamento *Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI(EAC)* da marca PSI, **Figura 3.3**, localizado no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar. A temperatura de vazamento utilizada foi decidida com base na temperatura *liquidus* da liga reportado por Coimbrão *et al* [12]. Os parâmetros utilizados para a atomização a gás são detalhados na **Tabela 3.4**.



Figura 3.3 - Imagem do atomizador, localizado no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar.

Tabela 3.4 - Parâmetros usados no processo de atomização a gás.

Processo de Atomização a Gás	
Equipamento	Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI (EAC), marca PSI
Carga inicial (lingote, kg)	4,190
Cadinho	Alumina
Gás utilizado (pureza: 99,99 %)	Ar
Diâmetro do bocal (mm)	2,5
Temperatura de vazamento utilizada (°C)	1400
Pressão de atomização inicial (bar)	40
Massa de gás Ar consumida (kg)	0,8415
Razão Gás-Metal (u.a.)	1,12
Material recuperado (pó, kg)	3,773
Rendimento (%)	90

3.1.3 Produção de revestimentos: Fusão Seletiva à Laser (FSL)

Para a produção dos revestimentos por FSL, foram utilizados pós com tamanho de partículas entre 53 – 106 μm , utilizando o equipamento nacional modelo OmniSint-160, produzido pela empresa OMNITEK, localizada em São Paulo - SP. A máquina é equipada com um laser de fibra dopado com itérbio (Yb), e os parâmetros empregados na produção dos revestimentos são apresentados na **Tabela 3.5**.

Quatro combinações de parâmetros foram consideradas, alternando apenas a potência (W) e a velocidade de varredura (mm/s); os demais parâmetros, tais como o número de camadas, o ângulo de rotação entre as camadas e a estratégia de varredura, foram mantidos constantes. O número total de camadas correspondeu à 14, o ângulo de rotação entre as camadas foi de 67° e foi utilizado à fim de evitar o alinhamento dos poros. A estratégia de varredura selecionada foi a de *Core-Shell*, que consiste na construção de um fino envoltório nas bordas externas dos revestimentos, após a realização da varredura zig-zag bidirecional. A estratégia de varredura *Core-Shell*, está demonstrada esquematicamente na **Figura 3.4**.



Figura 3.4 - Desenho esquemático da estratégia de varredura Core-Shell.

A densidade volumétrica de energia foi calculada a partir da equação ($DVE = (10^3 \times P) / (V \times DP \times E)$), sendo: **P** (W) a potência, **V** (mm/s) a velocidade

de varredura, **DP** (mm) a distância entre pistas e **E** (μm) a espessura por camada.

Tabela 3.5 - Parâmetros de processo e densidade volumétrica de energia calculada dos revestimentos obtidos.

Equipamento de FSL OmniSint-160- Omnitek	C1	C2	C3	C4
Espessura por camada, E (μm)	60	60	60	60
Potência, P (W)	225	260	225	260
Distância entre pistas, DP (mm)	0,07	0,07	0,07	0,07
Velocidade de varredura, V (mm/s)	800	800	600	600
Densidade volumétrica de energia (J/mm ³) *	67,0	77,4	89,3	103,2

*Densidade Volumétrica de Energia = $(10^3 \times P) / (V \times DP \times E)$

Oito amostras foram produzidas, **Figura 3.5**, sendo: 4 amostras com dimensões de 60 mm x 40 mm e outras 4 amostras com dimensões de 20 mm x 20 mm sobre um substrato de aço carbono com espessura de 25 mm e diâmetro de 170 mm, não houve preparação prévia, **Figura 3.6**.

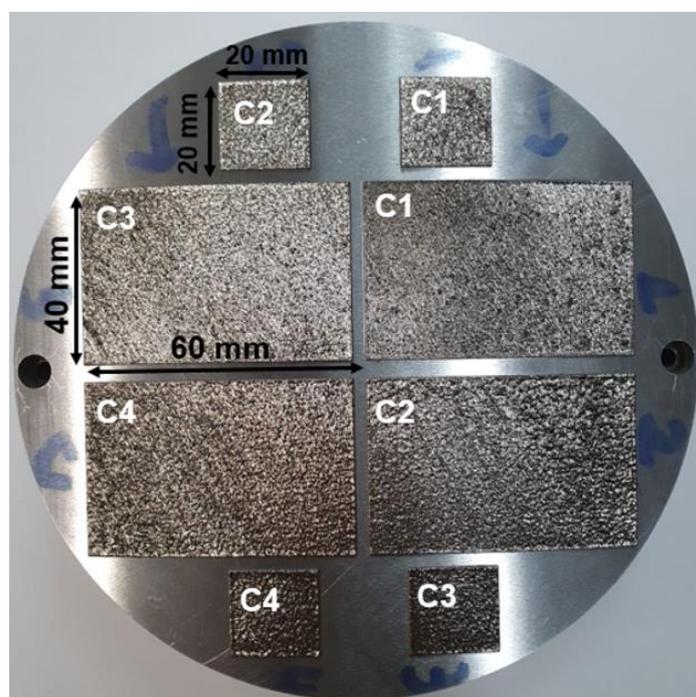


Figura 3.5 - Fotografia dos revestimentos Fe-Cr-Mo-Nb-B no estado como obtidos, para diferentes condições de processamento por FSL a partir de um substrato de aço carbono 1020.

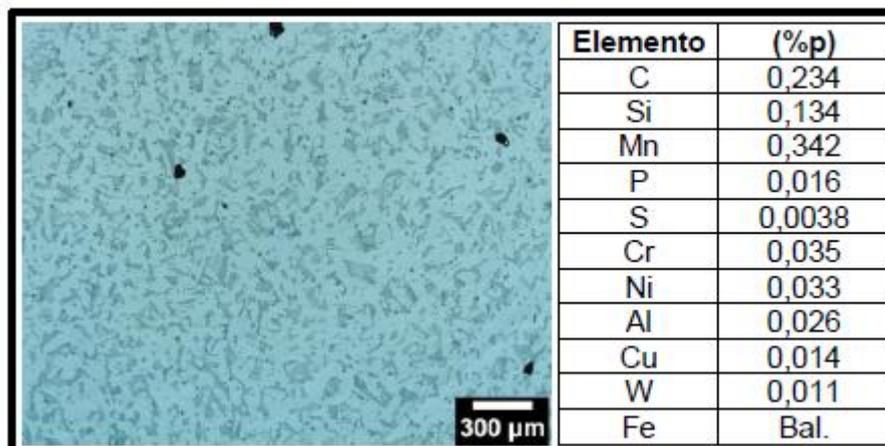


Figura 3.6 - Imagem do substrato (SAE 1020), obtido por microscopia óptica.

3.1.4 Caracterização dos pós e dos revestimentos

3.1.4.1 Caracterização dos pós

Os pós foram separados granulometricamente para posterior caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO), difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Peneiras metálicas da marca Bronzinox, limpas em equipamento de ultrassom *Ultronique*, modelo Ecosonics, presente no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar, foram empregadas para a seleção granulométrica. As faixas granulométricas adotadas foram: < 20 μm, 20-32 μm, 32-53 μm, 53-75 μm, 75-106 μm, 106-180 μm, 180-250 μm, 250- 500 μm e > 500 μm. Para o peneiramento, foi utilizada a agitadora da marca *Haver e Boecker*, presente no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar. Após a separação granulométrica, os pós foram pesados, obtendo as massas referentes aos diferentes intervalos de tamanho de partícula.

Os pós das faixas granulométricas até 106 μm foram caracterizados por DRX e DSC. Os ensaios de DRX foram efetuados em difratômetro da marca *Bruker D8 ADVANCE*, com radiação Cu-K α , localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/DEMa/UFSCar, intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ por 60 minutos. Os ensaios de DSC foram realizados no calorímetro Netzsch DSC 404,

localizado no Laboratório de Análises Térmicas e Termogravimétricas LATTE/DEMa/UFSCar, na faixa de temperatura ambiente até 1000 °C à 20 K/min em atmosfera de argônio.

Para a caracterização da morfologia dos pós no MEV, os pós foram espalhados em uma fita carbono. Para a análise da microestrutura dos pós no MEV, as amostras foram embutidas a frio em resina epóxi, lixadas, empregando lixas com partículas de carbeto de silício, com granas 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000, e polidas utilizando alumina em suspensão com granulometria média de 1 µm. Foram utilizados os microscópios eletrônicos de varredura FEI, modelo Inspect S 50 e Philips, modelo XL-30 FEG, ambos alocados no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/DEMa/UFSCar.

A densidade do pó com faixa granulométrica de 53-106 µm, selecionado para a fabricação dos revestimentos por FSL, foi realizada através do equipamento de modelo AccuPyc 1330 e marca micromeritics, localizado no Laboratório de Cerâmicas do DEMa/UFSCar. A amostra teve sua densidade aferida por cinco vezes, com posterior obtenção da média aritmética. Para os pós com esta faixa granulométrica 53-106 µm, também foram empregados ensaios de escoabilidade/fluidez. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Manufatura Aditiva, localizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais CCDM/DEMa/UFSCar. Foram adotados dois tipos de funis: funil de *Hall* e funil de *Carney*, deste modo, para a execução dos testes, seguiu-se as normas referentes à cada tipo de funil, respectivamente: *ASTM B213-17* (método 1) e *ASTM B964-16* (método 1).

3.1.4.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos

Os revestimentos produzidos por FSL foram caracterizados por DRX, MEV e microscopia confocal (MC). Ensaios de DRX foram efetuados no topo das amostras polidas, empregando o mesmo equipamento usado na caracterização dos pós. As análises da microestrutura dos revestimentos foram efetuadas após preparação metalográfica, através do lixamento, empregando lixas com partículas de carbeto de silício, com granas 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000, e

polimento utilizando alumina em suspensão com granulometria média de 1 μm . Para as análises da seção transversal, as amostras com dimensões de 20 mm x 20 mm foram cortadas ao meio e embutidas a quente, no Laboratório de Metalografia do DEMa/UFSCar. Em seguida, as amostras foram preparadas através de lixamento, com lixas com partículas de carbetto de silício, com granas 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000, e polimento utilizando alumina em suspensão com granulometria média de 1 μm . Os MEVs empregados foram os mesmos utilizados para a caracterização dos pós.

A porosidade dos revestimentos foi medida através de *software* de análise de imagens ImageJ a partir de micrografias da seção transversal obtidas por estereomicroscópio, localizado no Laboratório de Metais do DEMa/UFSCar. Para cada amostra, foram analisadas pelo menos cinco regiões, totalizando uma área de aproximadamente 9 mm² por amostra, na qual se extraiu o valor médio.

O microscópio confocal *LEXT 3D Measuring LASER Microscopy OLS4100 Olympus* alocado no LCE/DEMa/UFSCar foi utilizado nas análises de topografia/rugosidade dos revestimentos na condição como produzido.

3.1.5 Medidas de dureza e ensaio tribológico

A dureza (microdureza/Vickers) foi efetuada no topo dos revestimentos polidos empregando o microdurômetro *Newage Testing Instrument model Auto-C.A.M.S. Computer-Assisted Microhardness System*, carga de 500 g e 15 s, localizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM/DEMa/UFSCar). Dez medidas em diferentes regiões foram efetuadas para assegurar a reprodutibilidade.

Os ensaios tribológicos foram realizados com base na norma (ASTM G133-05) [47] em superfícies polidas (Al_2O_3 1- μm), em configuração recíproca pino sobre placa utilizando o equipamento *Plint and Partners*, modelo TE 67 COMPENDX do Laboratório de Desgaste do DEMa/UFSCar. O pino de alumina de 5,4 mm de raio, com pureza ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$), Ra de $0,12 \pm 0,03$ e dureza de $1560 \pm 70 \text{ HV}_{0,3}$ foi empregado para cada teste como contra corpo.

Os experimentos foram realizados utilizando uma carga de 25 N, distância de deslizamento de 10 mm, frequência de 5 Hz, velocidade de deslizamento 0,1 m/s, distância total 100 m, com umidade relativa (R.H.) $50 \pm 10\%$ e temperatura ambiente (25 ± 5 °C). A perda de volume foi determinada através de análise topográfica 3D gerada a partir da superfície desgastada (*LEXT 3D Measuring LASER microscopy OLS4100 Olympus*). A taxa de desgaste específica foi calculada usando a equação $k = V/(FL)$, onde V (mm³) é o volume total de material removido, F (N) é a carga normal e L (m) é a distância de deslizamento.

A caracterização das superfícies e dos pinos desgastados foi efetuada por MEV e MC, empregando os microscópios mencionados anteriormente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção de resultados e discussão é dividida em três partes. A primeira aborda a produção de pós por atomização a gás e sua caracterização morfológica, microestrutural, térmica e física. A segunda refere-se à produção e caracterização dos revestimentos por FSL. Finalmente, a terceira é dedicada à resistência ao desgaste dos revestimentos.

4.1 Produção e caracterização dos pós

O rendimento da atomização foi de aproximadamente 90%, isto é, de um lingote inicial de 4190 g, foram recolhidos 3773 g de pós. O restante foi o material que ficou aderido no cadinho do sistema de atomização. A fração mássica e acumulada dos pós separados por peneiramento em nove faixas granulométricas diferentes é apresentada na **Figura 4.1**. A maior fração mássica corresponde a faixa granulométrica 106-180 μm , a qual está próxima de 45%, seguidas pelas faixas 75-106 μm (~18%) e 53-75 μm (~13%).

Em processos de manufatura aditiva, *laser cladding*, distribuições granulométricas muito estreitas não são desejáveis, pois a presença de certa fração de partículas menores melhora a fluidez do pó [48], motivo pelo qual optou-se em utilizar pós com tamanhos de partículas entre 53 μm e 106 μm para a fabricação dos revestimentos. Ademais, não foi encontrado na literatura trabalhos com partículas maiores do que 106 μm em processos de *laser cladding* [21, 46, 48, 49], dado a dificuldade em assegurar a completa fusão de partículas demasiadamente grandes, empregando os níveis de potência de laser convencionais.

A **Figura 4.2** apresenta a morfologia topográfica dos pós obtidos por atomização a gás para diferentes faixas granulométricas (< 20 μm até 106-180 μm), às quais indicaram a presença de partículas essencialmente esféricas e de superfície lisa, características de estruturas amorfas [48]. Algumas partículas-satélite, isto é, partículas menores aderidas às maiores, foram constatadas como indicadas pelas setas laranjas nas **Figuras 4.2 (a - f)**. A ocorrência destas

partículas deve-se a turbulência durante o voo no processo de atomização a gás, onde partículas menores chocam-se com as maiores, que ainda não se solidificaram completamente, ocorrendo adesão a elas [50]. Em partículas com granulometrias menores, as taxas de resfriamento são maiores, e, portanto, solidificam mais rapidamente.

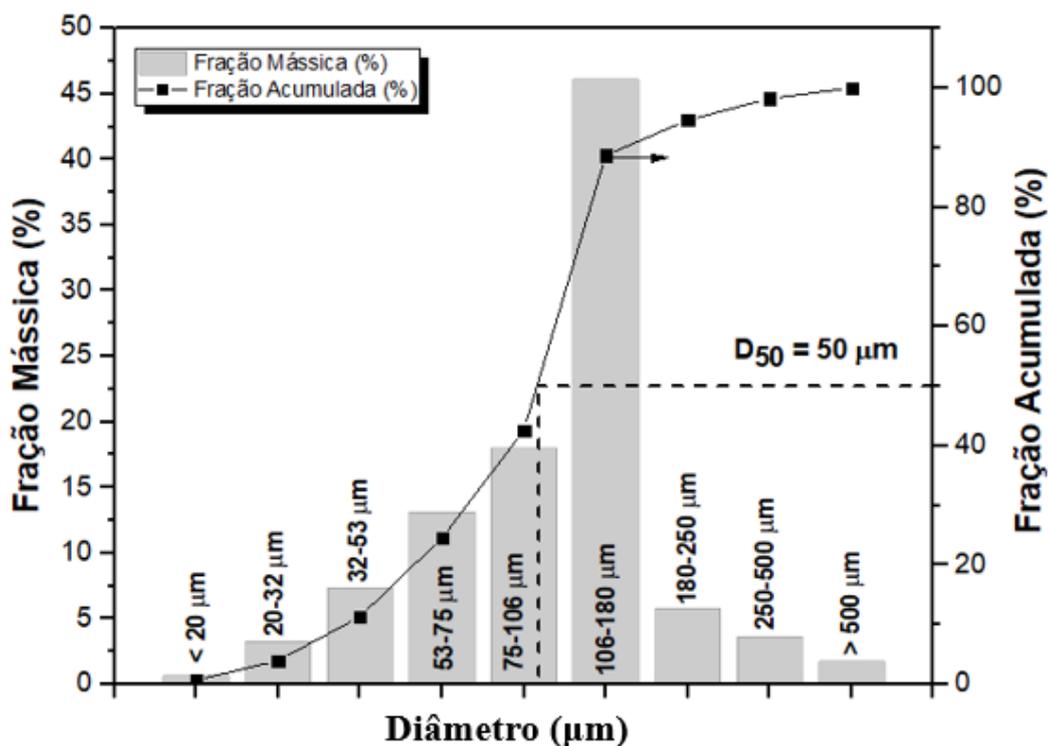


Figura 4.1 - Fração mássica e fração acumulada para diferentes faixas granulométricas de pós obtidos por atomização a gás.

As **Figuras 4.2 (g - i)** referem-se as morfologias dos pós nas faixas de ($180 - 250 \mu\text{m}$ até $> 500 \mu\text{m}$). Para tais faixas, as morfologias irregulares prevalecem. Uma explicação para este resultado é que, possivelmente, essas partículas atingiram as paredes da câmara de atomização ainda no estado líquido ou semissólido e foram deformadas pelo impacto.

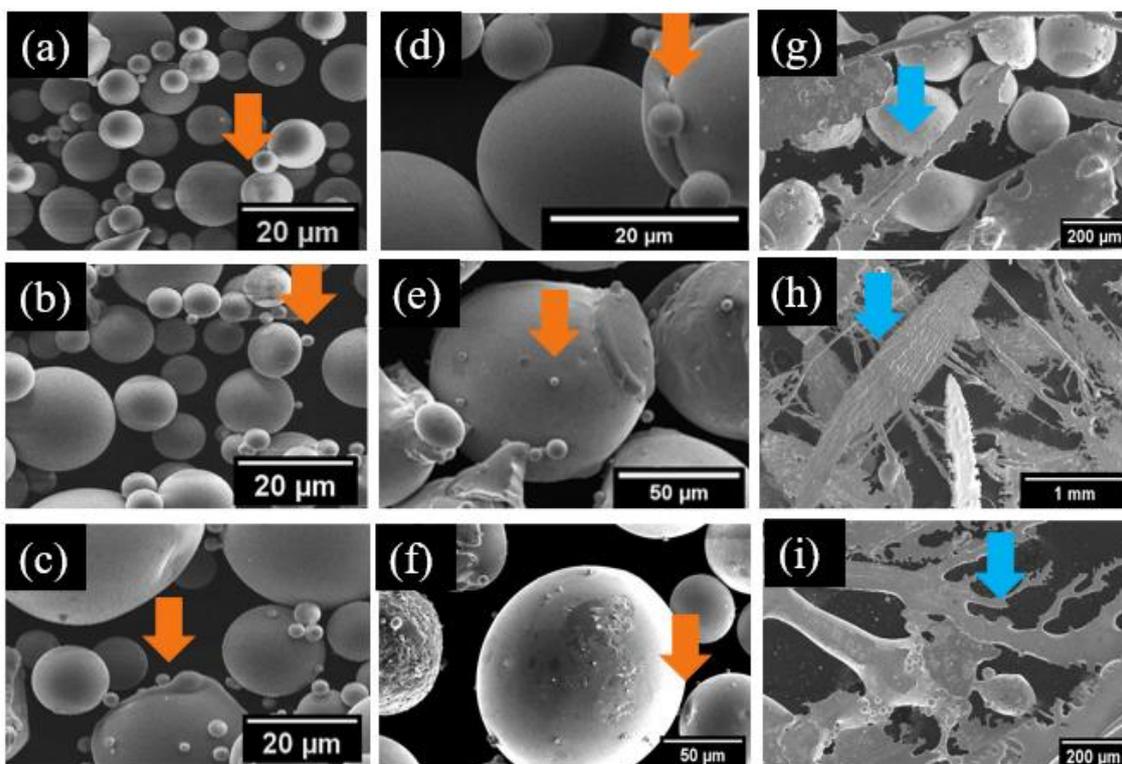


Figura 4.2 - Micrografias de MEV, em elétrons secundários (SE), correspondentes às morfologias relativas aos diferentes tamanhos de partículas: (a) $< 20 \mu\text{m}$, (b) $20\text{-}32 \mu\text{m}$, (c) $32\text{-}53 \mu\text{m}$, (d) $53\text{-}75 \mu\text{m}$, (e) $75\text{-}106 \mu\text{m}$, (f) $106\text{-}180 \mu\text{m}$, (g) $180\text{-}250 \mu\text{m}$, (h) $250\text{-}500 \mu\text{m}$ e (i) $> 500 \mu\text{m}$. As setas na cor (laranja) presentes nas imagens (a, b, c, d, e, f) indicam as partículas-satélite e as setas (azuis) nas imagens (g, h, i) indicam a formação de placas.

A **Figura 4.3** mostra os padrões de DRX dos pós obtidos por atomização a gás, para tamanho de partículas inferiores ou iguais à $106 \mu\text{m}$. A identificação das fases foi realizada através do software e banco de dados (*Vesta* e *Crystallography Open Database*), tendo também como referência o trabalho apresentado por Coimbrão *et al.* [12], no qual utilizou a mesma composição da liga aqui estudada. As fases indexadas e listadas na **Figura 4.3** foram (Fe, Cr) - α , M_2B -tetragonal e M_3B_2 ; onde na fase M_2B -tetragonal, M representa o elemento da liga: Cr e na fase M_2B_3 , M representa o elemento da liga: Mo.

Todos os padrões de DRX apresentaram um halo em torno de 2θ igual a 44° típico de uma estrutura amorfa e picos referentes às fases cristalinas. No entanto, nota-se que o padrão de DRX referente aos pós com tamanhos de partículas $< 20 \mu\text{m}$ exibe um halo amorfo mais largo do que os demais padrões

e picos cristalinos menos intensos são identificados. A partir do padrão de DRX dos pós com tamanhos de partículas de 20-32 μm nota-se o início da cristalização resultando na fase M_2B -tetragonal, à qual está localizada em torno de 2θ igual a 55° e os picos cristalinos tornam-se mais intensos. No caso do padrão de DRX dos pós com tamanhos de partículas de 32-53 μm identifica-se a formação da fase M_3B_2 , próxima de 2θ igual a 40° . A formação desses picos cristalinos, identificados como M_2B -tetragonal e M_3B_2 , aumenta nos padrões de DRX correspondentes aos pós com tamanhos de partículas de 53-75 μm e 75-106 μm , nesses casos, os picos também aparecem com maior intensidade.

Assim, observa-se que existe uma elevação na intensidade dos picos de difração de fases cristalinas na medida em que o tamanho das partículas dos pós aumenta. A intensificação dos picos cristalinos, decorrente do aumento do tamanho de partícula do pó, está relacionada a diminuição da fase amorfa, uma vez que, partículas maiores solidificam em menores taxas de resfriamento.

A **Figura 4.4** mostra os termogramas dos pós com diferentes tamanhos de partículas (< 20 μm até 75-106 μm), obtidos por atomização a gás. Os estágios de cristalização, representados pelos picos exotérmicos, estão indicados respectivamente como P1, P2, P3, P4 e P5.

Nota-se diferenças significativas entre uma faixa granulométrica e outra. As curvas dos pós das faixas granulométricas, < 20 μm e 20-32 μm são bem próximas, porém a segunda curva revela um pico exotérmico a mais, identificado como P5. A partir da curva do pó da faixa granulométrica de 32-53 μm , os picos exotérmicos P1 e P3 começam a desaparecer e os picos P4 e P5 diminuem. Na curva da faixa granulométrica de 53-75 μm , estes picos P4 e P5 quase não aparecem, já nas curvas dos pós com faixas granulométricas de 75-106 μm e 53-106 μm eles desaparecem totalmente. Deste modo, infere-se que à medida em que o tamanho das partículas de pó aumenta, a intensidade dos picos exotérmicos diminui, ou seja, existe uma diminuição da fase amorfa, comprovando as análises associadas aos padrões de DRX na **Figura 4.3**.

A caracterização por DSC também permitiu a obtenção de temperaturas características, tais como: (T_g); (T_x) e ΔT_x . A temperatura ($T_g = 466$ °C), aparece como um pico endotérmico classificado como temperatura de transição vítrea, a temperatura ($T_x = 537$ °C), expressa o início do primeiro evento de cristalização e o ΔT_x é o intervalo do líquido super-resfriado, representado pela diferença entre T_x e a T_g , correspondendo à 71 °C. Quanto maior for o valor de ΔT_x , maior será a estabilidade do líquido super-resfriado e, conseqüentemente, maior será a facilidade de amorfização. Neste caso o valor obtido, 71 °C, mostrou-se bastante interessante e equivale a uma elevada TFA da liga em questão.

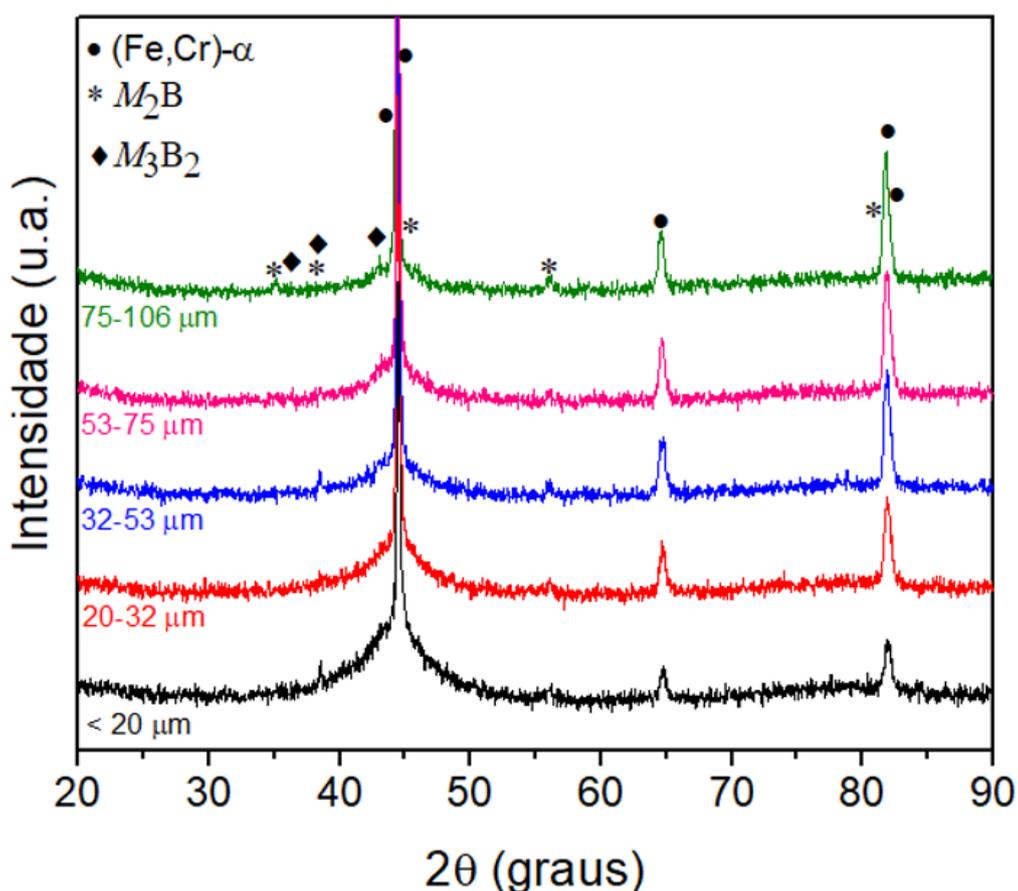


Figura 4.3 - Padrões de DRX dos diferentes tamanhos de partículas dos pós da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidos por atomização a gás. M representa os respectivos elementos metálicos da liga: Cr e Mo.

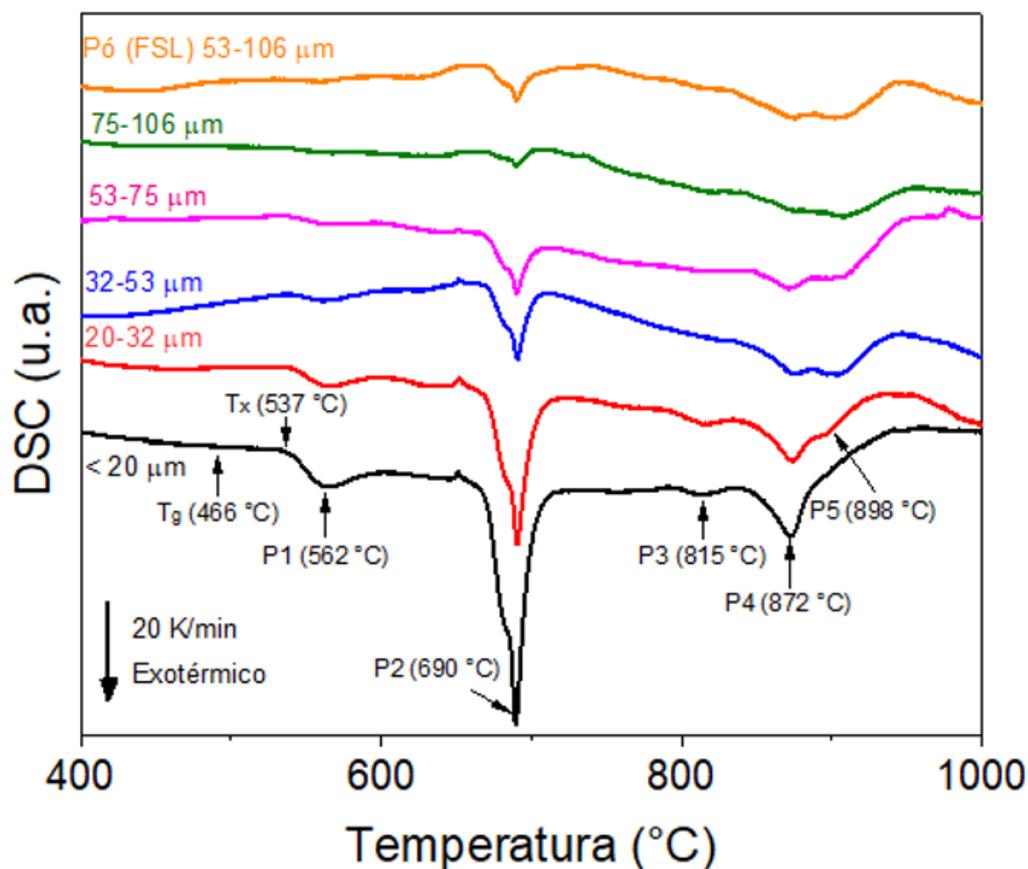


Figura 4.4 - Termogramas DSC dos diferentes tamanhos de partículas dos pós da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B produzidos por atomização a gás. T_g indica a temperatura de transição vítrea e T_x o *onset* do primeiro evento de cristalização, sendo o intervalo de estabilidade do líquido super-resfriado, ΔT_x , a diferença entre T_x e T_g . Picos exotérmicos indicados pelas letras P.

4.2 Produção e caracterização dos revestimentos

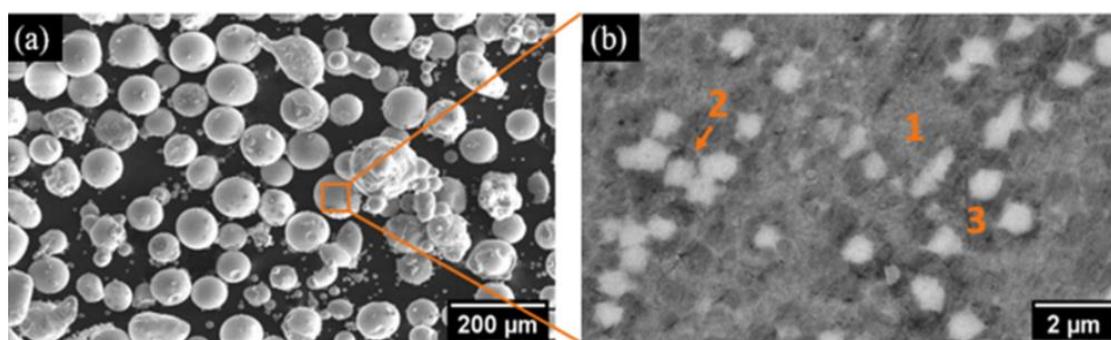
4.2.1 Caracterização (*Feedstock* FSL)

A **Figura 4.5** apresenta as micrografias do pó com tamanho de partícula entre 53 - 106 μm obtidas por MEV, sendo a **Figura 4.5 (a)** em elétrons secundários (SE) e a **Figura 4.5 (b)** em elétrons retroespalhados (BSE). As figuras indicam a morfologia/tamanho do pó e a seção transversal do pó, revelando a respectiva microestrutura. As análises de EDS nas regiões mostradas na **Figura 4.5 (b)** estão resumidas na **Tabela 4.1**.

Verifica-se na **Figura 4.5 (a)** a presença de partículas essencialmente esféricas e de superfície lisa, ademais, nota-se uma pequena quantidade de partículas-satélite, às quais podem afetar a fluidez/escoabilidade do pó. Elevada fluidez de pós é desejada em processos FSL, pois permitem a formação de camadas mais densas e homogêneas [48]. As taxas de fluxo de *Carney* e de *Hall* indicaram boa fluidez para os pós entre 53 - 106 μm , revelando que a existência das partículas-satélite não interferiu de modo expressivo na fluidez adequada do pó analisado.

Os ensaios de fluidez revelaram que a taxa de fluxo obtida pelo funil de *Carney* (0,05 s/g) foi cerca de oito vezes menor que a taxa de fluxo do funil de *Hall* (0,40 s/g). Essa discrepância pode estar associada à diferença dos diâmetros de cada funil, uma vez que, o orifício do funil de *Carney* (5,08 mm) é duas vezes maior que o orifício do funil de *Hall* (2,54 mm). Deste modo, entende-se que o funil com o orifício de diâmetro menor, requer mais tempo para a fluidez total do pó, resultando em taxas maiores. Além da fluidez, a densidade do pó também foi verificada e resultou em $7,59 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, valor próximo aos valores reportados na literatura para o aço inoxidável 316 L [48, 49] e para pós de composição $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{12}\text{B}_{16} \text{ at.}\%$ [51].

Quanto as análises microestruturais, a **Figura 4.5 (b)** indica 3 regiões distintas, as quais possivelmente referem-se as fases (Fe,Cr)- α , M_2B e M_3B_2 indexadas no DRX (**Figura 4.3**). Entretanto, a identificação exata das fases via EDS não foi possível (**Tabela 4.1**), visto que o detector usado não é capaz de quantificar de modo preciso o boro.



Faixa Granulométrica (μm)	53-106
Densidade do Pó (g/cm^3)	$7,59 \pm 0,02$
Taxa de Fluxo de Carney (FRC) (s/g)	$0,05 \pm 0,01$
Taxa de Fluxo Hall (FRH) (s/g)	$0,40 \pm 0,03$

Figura 4.5 - Micrografias obtidas por MEV: (a) em elétrons secundários (SE) dos pós de 53-106 μm da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B indicando o tamanho/morfologia dos pós e (b) imagem da seção transversal dos pós em elétrons retroespalhados (BSE), revelando a respectiva microestrutura. Os resultados de EDS pontual das regiões indicadas na imagem (b) estão presentes na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1 - Composição química (%at.) obtida por EDS do pó das regiões mostradas na **Figura 4.5 (b)**.

Região	Fe	Cr	Mo	Nb	Al	Si
1	77,41	9,68	5,31	3,02	2,78	1,80
2	57,31	14,89	17,58	7,90	1,40	0,92
3	76,20	10,54	-	4,36	7,47	1,43

4.2.2 Caracterização dos revestimentos

De modo a quantificar a rugosidade dos revestimentos na condição como produzidos, foram calculados os valores de S_a (rugosidade superficial média), a partir dos perfis obtidos por microscopia confocal para cada amostra. A **Figura 4.6** apresenta as topografias e rugosidades superficiais médias (S_a) dos revestimentos como-obtidos, a partir de diferentes condições de processamento FSL; os valores de S_a são apresentados acima da respectiva imagem. Constatase pouca diferença entre os valores de rugosidade, portanto, infere-se que

independentemente da condição utilizada, o acabamento superficial dos revestimentos é muito próximo.

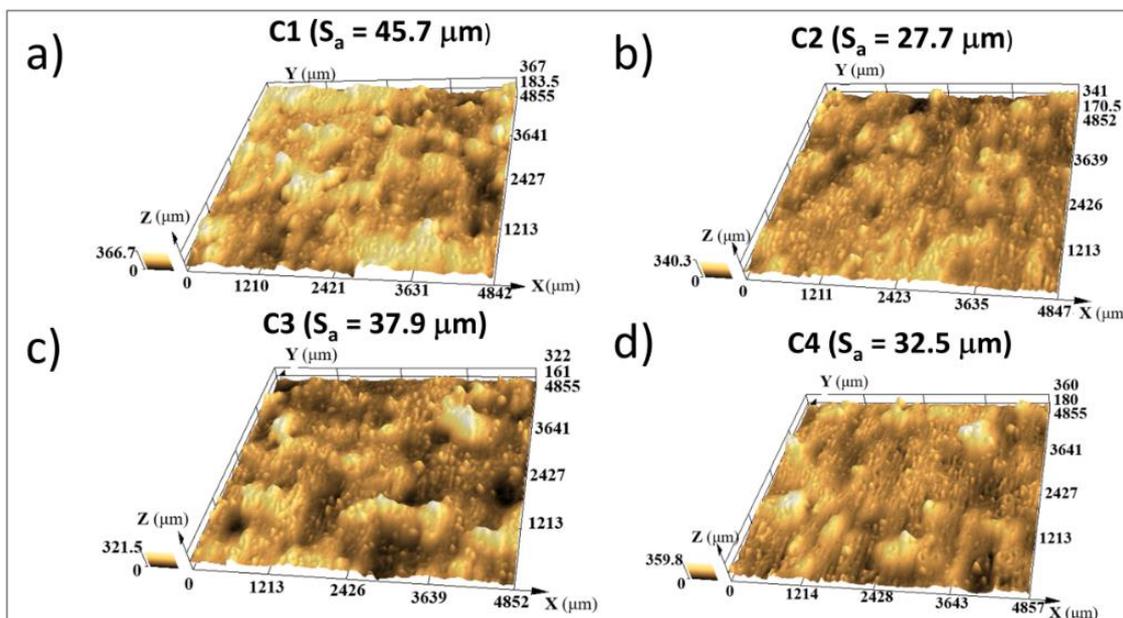


Figura 4.6 - Topografia e rugosidade superficial média (S_a) por microscopia confocal dos revestimentos como-obtidos a partir de diferentes condições de processamento por FSL: a) C1, b) C2, c) C3 e d) C4.

Análises das seções transversais dos revestimentos apresentadas na **Figura 4.7** destacam uma visão geral da interface entre o substrato/revestimento. As imagens obtidas por MEV, com o detector de BSE, mostra as diferentes combinações de parâmetros por FSL: (a, b) C1; (c, d) C2; (e, f) C3 e (g, h) C4. É possível constatar uma boa ligação metalúrgica entre o substrato e o revestimento independente da condição de processo FSL empregada. Além disso, na região da interface (substrato/revestimento), delimitada pelas linhas pretas pontilhadas, não há discontinuidades.

Nota-se que foram obtidas diferentes espessuras de camada dos revestimentos obtidos como-produzido. Tais espessuras, variaram conforme a condição de parâmetros utilizada e resultaram nas seguintes medidas: C1: $698 \pm 22 \mu\text{m}$; C2: $597 \pm 53 \mu\text{m}$; C3: $718 \pm 21 \mu\text{m}$ e C4: $559 \pm 34 \mu\text{m}$. Esperava-se uma espessura próxima de $840 \mu\text{m}$, no entanto, as espessuras alcançadas foram suficientes para as investigações determinadas. A diferença entre o valor de

espessura obtido e o desejado deve-se aos espaços vazios entre partículas, que são preenchidos pelo metal líquido durante o processo de FSL, diminuindo a espessura da camada.

A partir da **Figura 4.7**, verifica-se a presença de uma estrutura típica de camadas (natural do processo FSL), com pouca porosidade e a evidência clara de trincas. As trincas observadas estão presentes em toda a extensão dos revestimentos, independente dos parâmetros de processo FSL utilizados.

A formação de trincas está associada à tensão residual trativa na poça de fusão durante o processo FSL. Deste modo, se a tensão residual trativa ultrapassa o limite de resistência, as trincas se formam [52].

Nos trabalhos reportados por Aghasibeig *et al.* [41] e Toyserkani *et al.* [44], uma forma de evitar a formação de trincas está na combinação ideal entre o pré-aquecimento do substrato junto com a otimização dos elementos de liga e os parâmetros de revestimento. No entanto, no presente trabalho, não houve o pré-aquecimento do substrato, sendo essa uma provável causa da formação de trincas.

Quanto à porosidade, observa-se poros com tamanhos relativamente pequenos, possivelmente advindos do aprisionamento de gases. O gás que é liberado no momento da fusão do pó pode ficar aprisionado à medida que o pó se solidifica. O método pelo qual os poros podem escapar do aprisionamento é subindo à superfície antes da solidificação do material, mas isso dependeria de dois fatores: a velocidade da solidificação e a velocidade com que os poros sobem [52]. No presente trabalho obteve-se os seguintes valores de porosidade: $3 \pm 1\%$ para C1; $2,2 \pm 0,2\%$ para C2; $2,2 \pm 0,7\%$ para C3 e $2,0 \pm 0,7\%$ para C4. Deste modo, constata-se que os valores obtidos estão de acordo com os reportados na literatura, os quais variam de 1% a 8% [53]. Além disso, revestimentos produzidos por HVOF, empregando-se pós atomizados, apresentam porosidade próxima de $5,7 \pm 0,6\%$ [17], consideravelmente superiores aos valores encontrados para o presente estudo.

Vale ressaltar, que os revestimentos das condições 2 e 4 produzidos com potências maiores (260 W) exibiram menor porosidade.

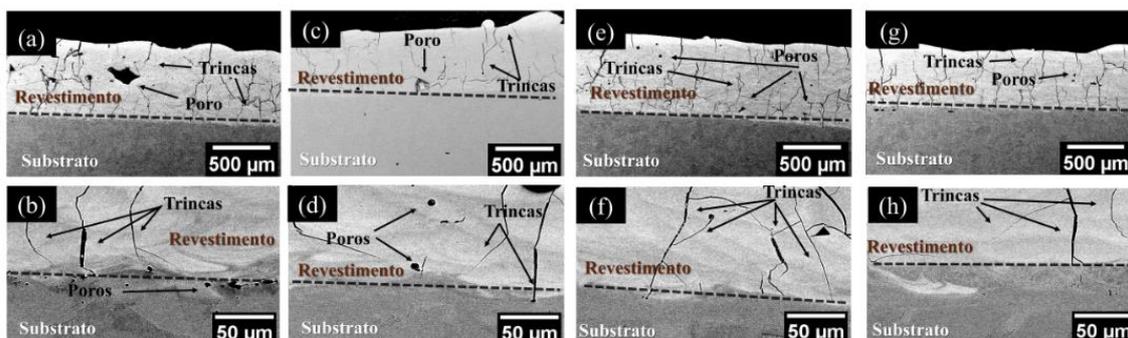


Figura 4.7 - Micrografias, seção transversal, elétrons retroespalhados (BSE), da interface dos revestimentos como-produzidos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidos com diferentes combinações de parâmetros de FSL: (a, b) C1, (c, d) C2, (e, f) C3 e (g, h) C4. As linhas pretas pontilhadas delimitam a interface (substrato/revestimento). A espessura dos respectivos revestimentos na condição como-produzido foi de: C1: $698 \pm 22 \mu\text{m}$; C2: $597 \pm 53 \mu\text{m}$; C3: $718 \pm 21 \mu\text{m}$ e C4: $559 \pm 34 \mu\text{m}$.

A alta diluição na interface substrato/revestimento pode influenciar na composição química dessas regiões e conseqüentemente afetar as propriedades de ambas. Deste modo a **Figura 4.8** mostra os mapeamentos químicos por EDS realizados nas regiões da interface, das diferentes amostras. Nas imagens de MEV, as linhas pretas pontilhadas delimitam a interface entre o substrato/revestimento.

A partir das análises de mapeamento químico por EDS, identificou-se na camada de revestimento, independente da condição de processo FSL empregada, os elementos químicos: Fe, Cr, Mo, Nb, Al e Si. No entanto, o elemento B não pôde ser detectado de modo confiável com o detector EDS utilizado.

Os elementos químicos citados encontrados na camada do revestimento, com exceção do Fe, não foram vistos na camada do substrato, indicando baixa diluição/difusão dos elementos (Cr, Mo, Nb) do revestimento no substrato. Essa pequena diluição/difusão está associada à energia empregada durante a produção do revestimento, à qual permitiu a fusão completa dos pós, mas não a

ponto de induzir fusão pronunciada na superfície do substrato. Em recobrimentos de peças, espera-se diluições com essas características, pois mantêm as propriedades do material revestido e do revestimento, mas proporcionando adesão metalúrgica entre revestimento/substrato. Com relação aos demais elementos químicos (Al e Si) observados, infere-se que estes provêm da composição química da matéria-prima utilizada, visto que, foram utilizados elementos de pureza comercial. Ademais, a existência de regiões com maior intensidade de Al possivelmente refere-se aos abrasivos (Al_2O_3) resultantes do polimento que se acumularam em trincas.

A mesma tendência da **Figura 4.8** é observada na **Figura 4.9**, ou seja, a constatação de baixa diluição dos elementos metálicos (Cr, Mo, Nb, Al e Si) do revestimento no substrato. A **Figura 4.9** destaca as micrografias da seção transversal dos revestimentos obtidos em diferentes condições de processamento FSL. A linha amarela corresponde à análise da distribuição dos elementos ao longo da interface (substrato/revestimento), mostradas nas imagens (a, b, c e d), respectivamente (C1, C2, C3 e C4). O detalhamento das análises de EDS em linha está representado nos gráficos ao lado de cada imagem e as linhas pretas pontilhadas delimitam a interface substrato/revestimento.

Deste modo, a **Figura 4.9** reforça o resultado discutido na **Figura 4.8**, e diferencia-se apenas pelo método de EDS no modo “*line scan*”, indicado pela linha amarela, que permitiu mapear a distribuição dos elementos metálicos nas interfaces substrato/revestimento. Assim, identificou-se novamente uma queda abrupta dos elementos do revestimento (Cr, Mo, Nb, Al e Si) no substrato.

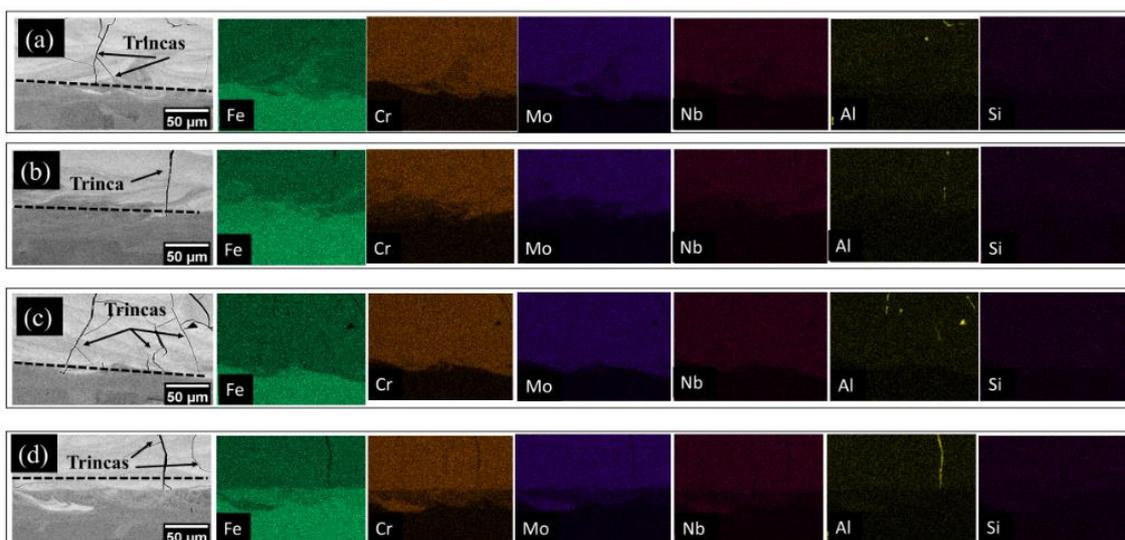


Figura 4.8 - Mapeamento da interface dos revestimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B: (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4. As linhas pretas pontilhadas delimitam a interface (substrato/revestimento).

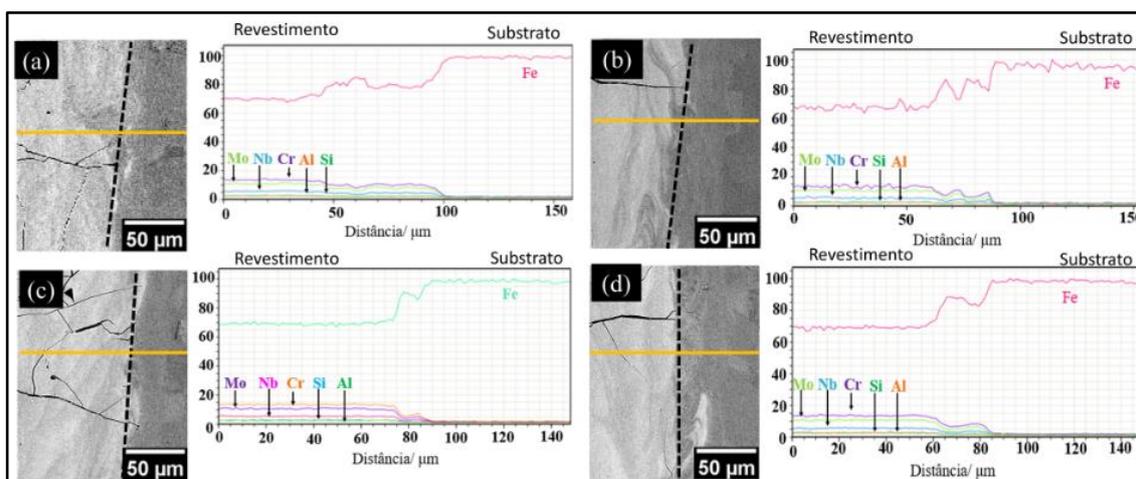


Figura 4.9 - Micrografias da seção transversal dos revestimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidas com diferentes combinações de parâmetros do processo de FSL. A linha amarela corresponde a análise da distribuição dos elementos ao longo da interface (substrato/revestimento). O detalhamento dessas distribuições está representado nos gráficos ao lado de cada imagem, sendo: (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4. As linhas pretas pontilhadas nas imagens delimitam a interface (substrato/revestimento).

A **Figura 4.10** apresenta os padrões de DRX dos revestimentos produzidos por FSL; o resultado do pó 53-106 µm, utilizado na fabricação dos revestimentos, foi incluso para comparação. Todos os padrões de DRX, isto é, dos revestimentos nas diferentes condições de processamento por FSL e

também o padrão de DRX do pó, indicaram a presença de um halo em torno de 2θ igual a 44° , indicativo de fase amorfa ou estrutura refinada. Nota-se a existência de fases cristalinas nos cinco padrões de DRX apresentados, indexados como (Fe,Cr)- α , M_2B -tetragonal e M_3B_2 , onde na fase M_2B -tetragonal, M representa o elemento da liga: Fe,Cr e na fase M_2B_3 , M representa o elemento da liga: Fe,Mo.

Comparando os padrões de DRX do pó com os dos revestimentos (C1, C2, C3 e C4) é possível inferir que a intensidade dos picos de difração das fases cristalinas do pó é menor. Essa verificação indica que os revestimentos apresentam uma diminuição de fase amorfa ou estrutura menos refinada em comparação com os pós precursores.

A partir da condição C3 identifica-se um pico cristalino referente à fase M_3B_2 em torno de 2θ igual a 43° , não observado nas condições C1 e C2. Já na condição C4, além desta fase, novos picos cristalinos (M_2B -tetragonal) são identificados, próximos de 2θ igual à 35° e 42° .

Ademais, percebe-se que a intensidade dos picos cristalinos nos padrões de DRX dos revestimentos da condição C1 e C3 são próximas, enquanto que a intensidade dos picos cristalinos dos revestimentos da condição C2 e C4 se assemelham. Essas semelhanças na intensidade dos picos cristalinos em diferentes condições estão relacionadas às mesmas características microestruturais obtidas pelo uso da mesma potência. Nesse caso, a potência (W) utilizada na condição 1 e 3 foi equivalente à (225 W) e na condição 2 e 4 correspondeu à (260 W).

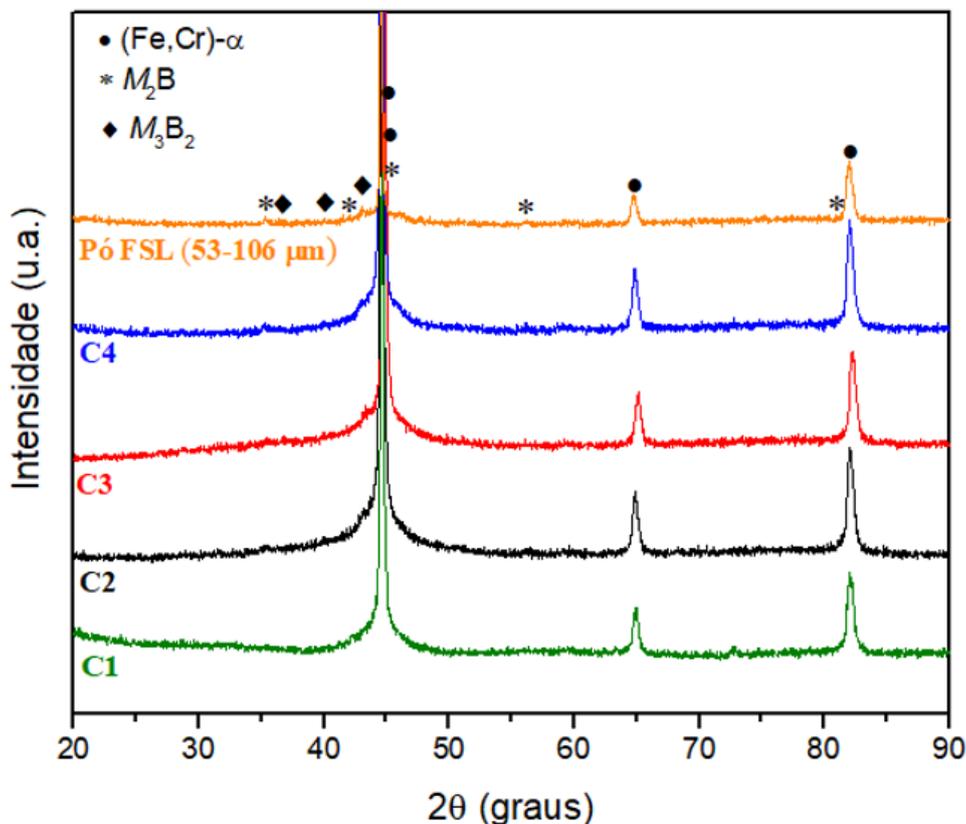


Figura 4.10 - Padrões de DRX dos revestimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidos com diferentes parâmetros FSL. Padrão de difração de raios-X do pó (53-106 μm) obtido por atomização a gás utilizado na fabricação dos revestimentos também incluso. M representa os respectivos elementos metálicos da liga: Fe,Cr e Fe,Mo.

As micrografias de MEV, em elétrons retroespalhados, do topo dos revestimentos polidos obtidos por FSL são mostradas na **Figura 4.11**. As imagens (a, b), (c, d), (e, f), (g, h), correspondem respectivamente as seguintes condições de processamento FSL (C1), (C2), (C3) e (C4). Repara-se que os mesmos defeitos (poros e trincas) observados nas microestruturas apresentadas na **Figura 4.7**, também estão presentes na **Figura 4.11**.

Assim, como mencionado anteriormente, os poros advêm do aprisionamento de gases e a formação de trincas está associada à tensão residual trativa na poça de fusão durante o processo FSL [52].

Quanto as regiões destacadas como 1, 2 e 3 sugere-se que sejam referentes às fases (Fe,Cr)- α e boretos do tipo M_2B -tetragonal e M_3B_2 respectivamente. Os resultados das análises de EDS dessas regiões estão detalhados na **Tabela 4.2**. Pressupõe-se que as partículas com formato arredondado e com tom claro, distribuídas na matriz dos revestimentos sejam os boretos, entretanto, o equipamento de EDS usado não identifica com precisão o elemento B.

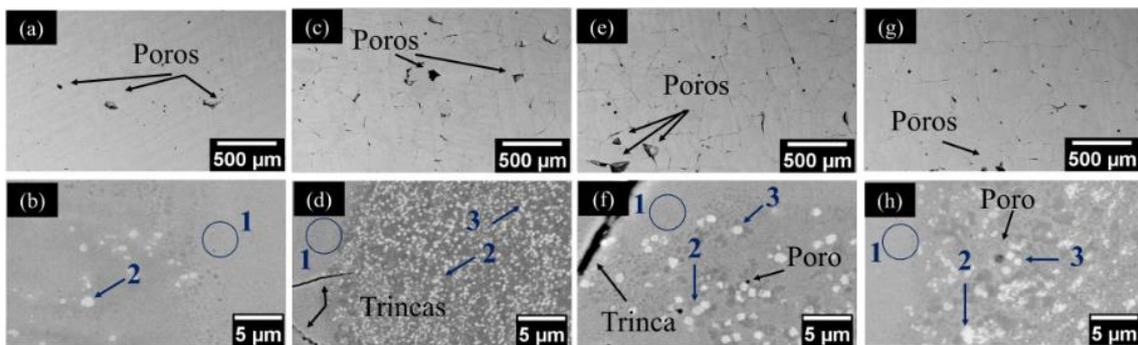


Figura 4.11 - Micrografias, MEV BSE, do topo dos revestimentos polidos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B obtidos por FSL: (a) C1, (c) C2, (e) C3 e (g) C4 representam a ampla visão topográfica dos revestimentos (500 μm) e as imagens (b) C1, (d) C2, (f) C3 e (h) C4 indicam a presença de segundas fases nos revestimentos (5 μm).

Tabela 4.2 - Resultados de EDS (%at.) das regiões indicadas como 1, 2 e 3 na **Figura 4.11**, nas imagens (b, d, f, h).

Amostra	Região	Fe	Cr	Mo	Nb	Al	Si
C1	1	75,45	9,90	6,53	3,22	3,25	1,65
	2	57,29	15,30	17,95	8,02	0,68	0,76
C2	1	75,80	9,99	6,50	3,19	2,93	1,59
	2	66,23	13,02	12,53	6,07	1,13	1,02
	3	69,95	11,12	10,57	5,35	1,85	1,16
C3	1	75,69	10,02	6,53	3,27	2,87	1,62
	2	62,12	13,48	15,35	6,89	1,33	0,83
	3	59,45	14,50	16,91	7,52	0,90	0,72
C4	1	76,03	10,00	6,45	3,25	2,75	1,52
	2	62,74	11,99	15,22	7,08	1,86	1,11
	3	54,27	13,91	20,93	9,83	0,47	0,59

4.3 Resistência ao desgaste

Com o objetivo de analisarmos a resistência ao desgaste dos revestimentos obtidos por FSL, diversos fatores foram investigados. Inicialmente foram examinados os valores de coeficiente de atrito (COF) dos revestimentos e do substrato (SAE 1020), apresentados na **Figura 4.12**. Observa-se valores em torno de 0,5, tanto para os revestimentos quanto para o substrato (SAE 1020). No mais, os resultados obtidos para os revestimentos produzidos por FSL, coincidem com os valores obtidos em revestimentos fabricados por HVOF, próximos de 0,5 [54].

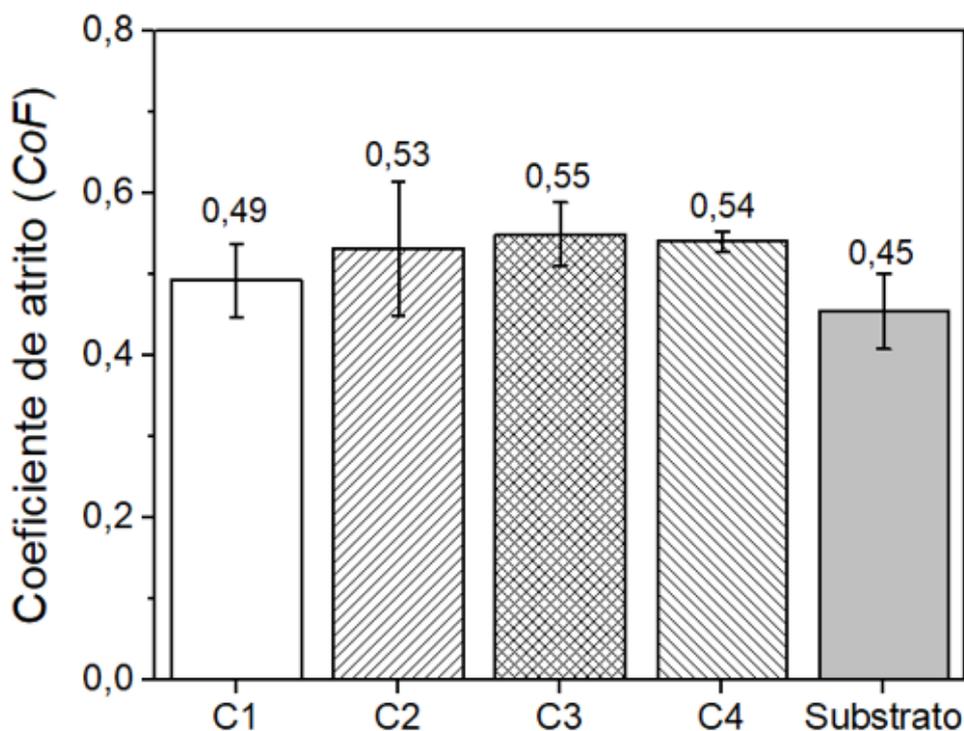


Figura 4.12 - Valores de coeficiente de atrito (COF) no estado estacionário para os revestimentos obtidos por FSL. Valor para o substrato (SAE 1020) adicionado para comparação.

A **Figura 4.13** apresenta os resultados obtidos para a taxa de desgaste específica (k) e para a microdureza Vickers, dos revestimentos produzidos por diferentes combinações por FSL e para o substrato (SAE 1020). Percebe-se que os valores da taxa de desgaste específica, (k), dos revestimentos é inferior ao valor da taxa do substrato. Isso mostra que a resistência ao desgaste dos revestimentos é consideravelmente superior à resistência ao desgaste do substrato. Interessante notar que dentre os revestimentos, o revestimento na condição 1 possui a maior taxa de desgaste específica, entretanto é ~5 vezes inferior à taxa apresentada para o substrato.

Quando comparados com outros processos, os valores da taxa de desgaste específica (k) obtidos para os revestimentos produzidos por FSL possuem valores na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos em revestimentos produzidos por HVOF [54] e por *electron beam cladding* [51]. A **Tabela 4.3** ilustra estes valores.

Ainda observando a **Figura 4.13** repara-se que o substrato (SAE 1020) apresentou o menor valor da microdureza Vickers ($114 \pm 5 \text{ HV}_{0.5}$). Entende-se que o valor obtido para o substrato, está de acordo com o previsto, visto que possui microestrutura refinada composta por matriz ferrítica e ausente de partículas duras, como detalhado na **Figura 3.6**. Em relação aos revestimentos obtidos por FSL os resultados mostram elevada dureza, C1: $1067 \pm 119 \text{ HV}_{0.5}$, C2: $1200 \pm 84 \text{ HV}_{0.5}$, C3: $1208 \pm 102 \text{ HV}_{0.5}$ e C4: $1169 \pm 115 \text{ HV}_{0.5}$. Tal dureza apresentada nos revestimentos, deve-se a presença de boretos extremamente duros, tais como M_2B -tetragonal e M_3B_2 , em matriz amorfa remanescente ou matriz cristalina refinada (Fe, Cr) – α .

De forma comparativa, a microdureza da condição C1, que é a mais baixa, ($1067 \pm 119 \text{ HV}_{0.5}$) revela uma superioridade em relação à microdureza do substrato ($114 \pm 5 \text{ HV}_{0.5}$). Aliás, a microdureza exibida na condição C1 ainda é superior aos valores de microdureza Vickers alcançados por aços inoxidáveis modificados com boro, resistentes ao desgaste, produzidos por conformação por spray [18, 55]. Tais valores são somente comparáveis aos revestimentos à base de Fe amorfos/cristalinos produzidos por HVOF [54]. A elevada dureza deve-se a estrutura refinada contendo boretos e a possível presença de fase amorfa remanescente, já que o máximo de dureza ocorre para a microestrutura amorfa/nanocristalina, como demonstrado em estudo a partir do recozimento de fitas amorfas e solidificação em molde de cobre em formato de cunha [37].

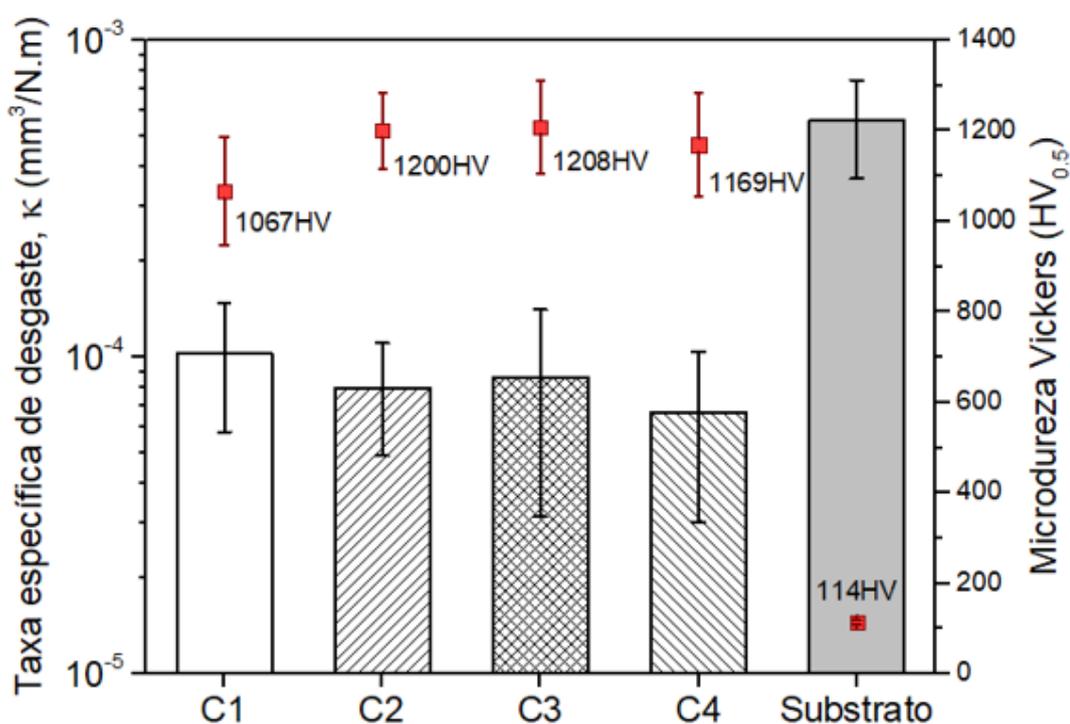


Figura 4.13 - Taxa específica de desgaste específica (κ) e microdureza Vickers ($HV_{0.5}$) para os revestimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B produzidos por FSL e para o substrato (SAE 1020).

Tabela 4.3 - Comparação dos valores das taxas de desgaste específica (κ) para os diferentes processos de revestimentos.

Tipo de processo	Velocidade de deslizamento (cm/s)	Taxa de desgaste específica (κ) (mm³/Nm)
FSL	10	$8,40 \times 10^{-5}$
HVOF	10	$4,00 \times 10^{-5}$
<i>Electron beam cladding</i>	10	$2,98 \times 10^{-5}$

A **Figura 4.14** ilustra as topografias obtidas por microscopia confocal, das superfícies desgastadas e o perfil dos volumes desgastados para os revestimentos e para o substrato (SAE 1020).

Tanto os revestimentos quanto o substrato (SAE 1020) foram submetidos ao ensaio de desgaste linearmente recíproco de deslizamento de esfera plana (Norma ASTM G133-05). Logo, percebe-se através das **Figuras 4.14 (a – e)** que

a perda volumétrica dos revestimentos (C1, C2, C3 e C4) é muito menor do que a perda volumétrica do substrato (SAE 1020). Os valores do volume desgastado para os revestimentos obtidos por FSL (C1, C2, C3 e C4), foram respectivamente: $0,3 \pm 0,1 \text{ mm}^3$, $0,20 \pm 0,08 \text{ mm}^3$, $0,2 \pm 0,1 \text{ mm}^3$ e $0,17 \pm 0,09 \text{ mm}^3$, por outro lado, o substrato (SAE 1020) apresentou o maior volume desgastado: $1,4 \pm 0,5 \text{ mm}^3$. Além do mais, análises das faixas de desgaste e dos perfis, entre os revestimentos e o substrato, indicam que o volume desgastado no substrato é mais profundo, enquanto que os volumes desgastados nos revestimentos são mais estreitos e superficiais.

Revestimentos obtidos por FSL, quando comparados, apresentam perda volumétrica na mesma magnitude de revestimentos produzidos por HVOF ($0,27 \pm 0,07 \text{ mm}^3$) [16].

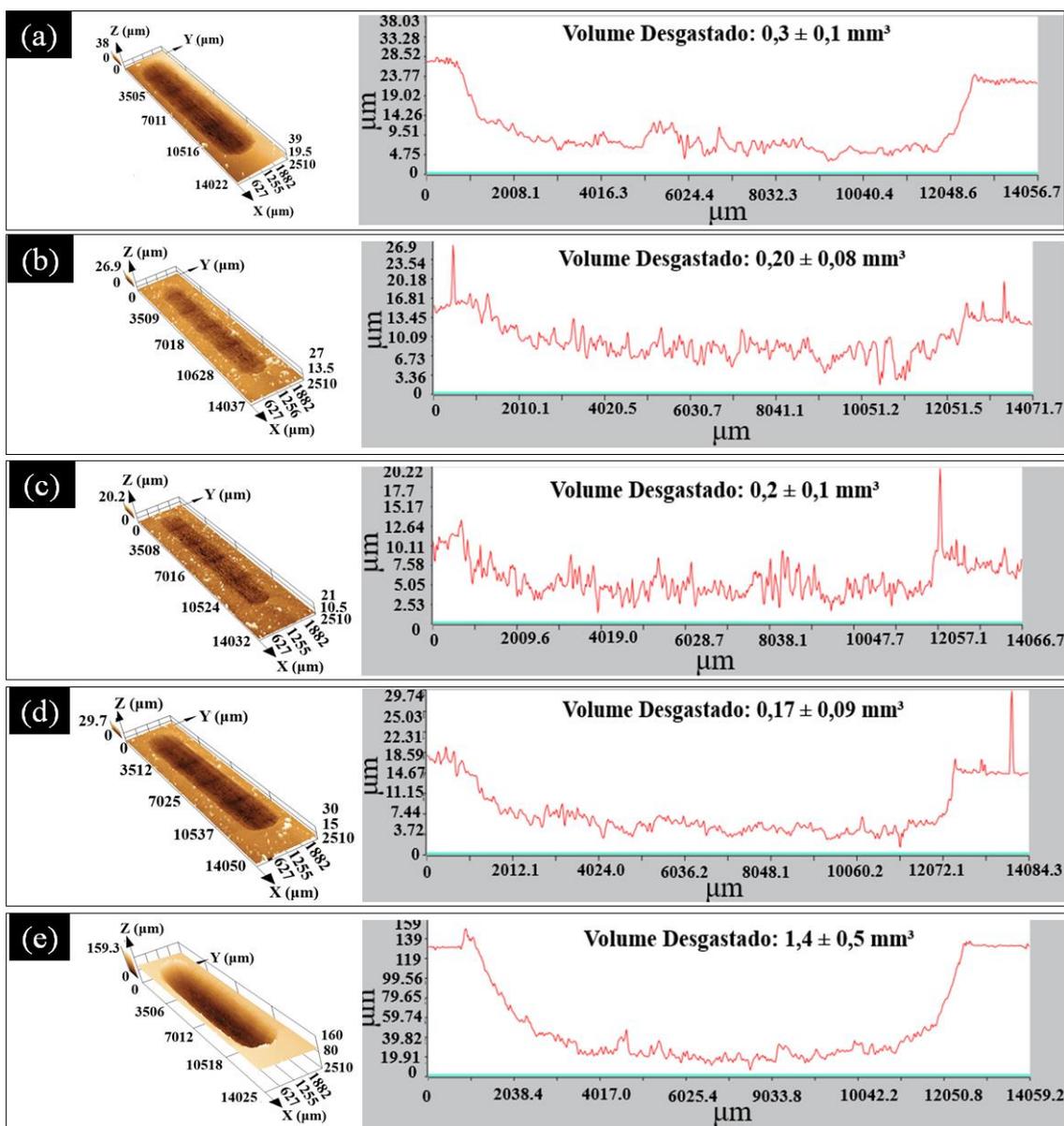


Figura 4.14 – Topografias das superfícies desgastadas obtidas por microscopia confocal, indicando o volume desgastado: (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 e (e) substrato (SAE 1020).

Imagens de MEV em (SE) e (BSE) complementam as verificações sobre a resistência ao desgaste, realizadas anteriormente. Deste modo, a **Figura 4.15** apresenta as imagens de MEV em SE e BSE das superfícies desgastadas dos revestimentos e do substrato (SAE 1020), após os ensaios de desgaste. Verifica-se nas superfícies desgastadas dos revestimentos obtidos por FSL e do substrato (SAE 1020) a presença de ranhuras ao longo da direção de deslizamento. Tais riscos indicam que ocorreu desgaste abrasivo.

O mecanismo de desgaste abrasivo observado nas superfícies desgastadas dos revestimentos está associado aos boretos duros, do tipo M_2B -tetragonal e M_3B_2 . Estes boretos são eventualmente removidos e incorporados no tribossistema durante o ensaio. Além disso, a presença de regiões mais susceptíveis a ação de partículas abrasivas origina fraturas [54]. Tais fraturas estão distribuídas especificamente nas superfícies dos revestimentos (C2, C3 e C4) preferencialmente ao redor das trincas. Ademais a superfície do revestimento na condição 1 apresenta menos evidência de fratura.

Quanto a superfície desgastada do substrato SAE 1020, além de indicativos de desgaste abrasivo, existe também a ocorrência de desgaste oxidativo, devido a formação da camada de óxido. Partículas de óxido agem como partículas abrasivas e dão origem a “sulcos” [24], por esse motivo, nota-se grande remoção de material na superfície do substrato. Tal característica, relacionada a remoção de material advinda da formação de sulcos, indica a ocorrência de severa deformação plástica e danos à superfície [54].

Ao comparar as superfícies dos revestimentos obtidos por FSL e do substrato SAE 1020, infere-se que os revestimentos obtidos por FSL possuem resistência ao desgaste superior. Tal resistência deve-se a presença de boretos duros do tipo M_2B -tetragonal e M_3B_2 na microestrutura dos revestimentos, os quais agem como um reforço que restringe a remoção do material. Por isso observa-se pouca perda de material nestas superfícies, contrariamente à superfície do substrato SAE 1020.

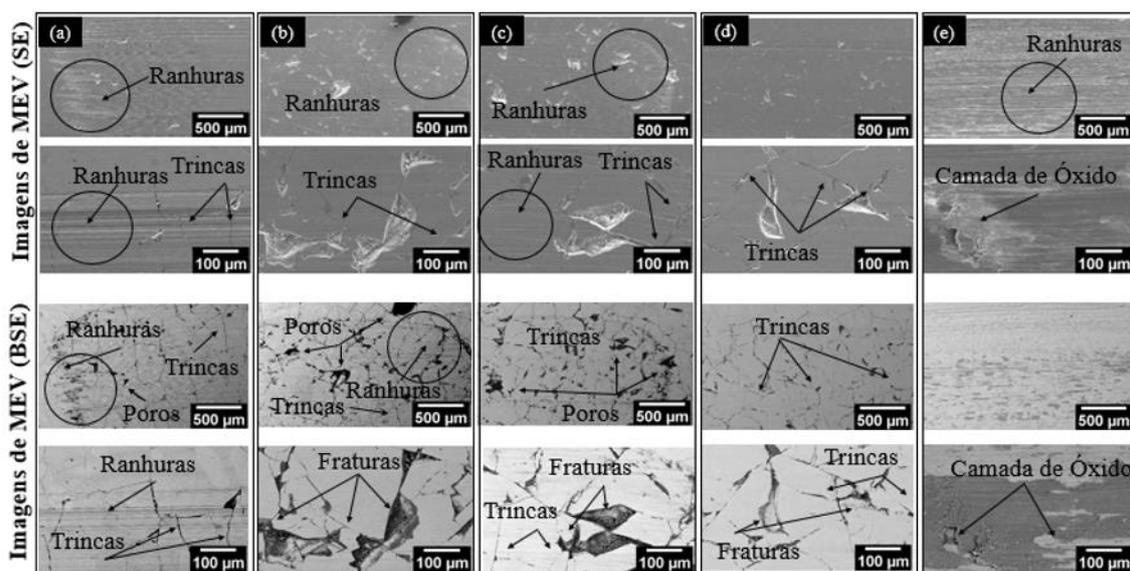


Figura 4.15 - Imagens de MEV (SE e BSE) das superfícies desgastadas dos revestimentos após uma distância percorrida de 100 m nos ensaios de desgaste linearmente recíproco de deslizamento de esfera plana para as diferentes condições de processamento FSL: (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4. (e) Análises da superfície do substrato (SAE 1020) foram adicionadas para comparação.

Além das superfícies dos revestimentos e do substrato SAE 1020, os pinos de alumina empregados como contra-corpo, também foram avaliados após os ensaios de desgaste. Assim, a **Figura 4.16** mostra imagens da superfície da esfera de alumina após os ensaios de desgaste para ambas as amostras revestimentos produzidos por FSL em diferentes condições e substrato (SAE 1020). Observa-se uma camada de material metálico em ambos os casos, no entanto, o pino de alumina usado como contra-corpo com o substrato SAE 1020 desgastou pouco, enquanto que o pino utilizado nos revestimentos apresentou desgaste mais pronunciado. Isso deve-se ao revestimento ser menos dúctil e mais duro, ademais, por esse motivo ambos apresentaram COF semelhantes, **Figura 4.12**.

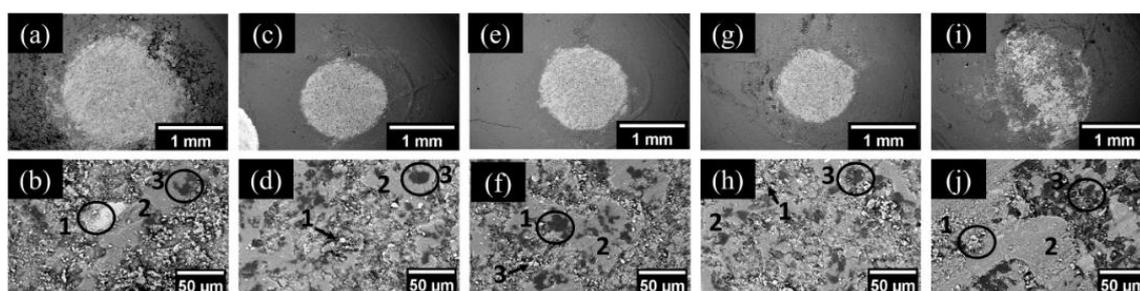


Figura 4.16 - Micrografias em elétrons retroespalhados (BSE) dos pinos de Al_3O_2 utilizados no ensaio de desgaste dos revestimentos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B, sendo: (a, b) C1, (c, d) C2, (e, f) C3, (g, h) C4 e (i, j) substrato do aço (SAE 1020).

A **Tabela 4.4** detalha os resultados de EDS das regiões mostradas na **Figura 4.16**.

Tabela 4.4 - Resultados de EDS (%at.) das regiões indicadas como 1, 2 e 3 nas imagens (b, d, f, h, j).

Imagem	Região	Fe	Cr	Mo	Nb	Al	Si	O	Mn
(b)	1	67,45	8,43	2,54	7,77	2,19	0,75	10,87	-
	2	49,30	6,32	1,53	7,91	2,86	0,54	31,54	-
	3	1,13	0,12	-	4,14	60,88	-	33,73	-
(d)	1	47,57	5,88	1,31	6,91	15,36	0,25	22,72	-
	2	40,95	5,07	1,75	6,04	7,19	0,57	38,43	-
	3	0,77	0,12	-	2,99	57,38	-	38,74	-
(f)	1	25,16	3,11	0,27	6,15	17,51	0,26	47,54	-
	2	42,06	5,35	1,03	8,13	9,56	0,40	33,47	-
	3	0,49	0,08	-	4,34	60,84	-	34,25	-
(h)	1	29,87	3,65	0,16	7,46	15,95	0,23	42,68	-
	2	53,61	6,66	1,27	9,56	1,34	0,55	27,02	-
	3	0,63	0,07	-	3,94	60,48	-	34,89	-
(j)	1	76,33	-	-	-	0,54	-	22,83	0,30
	2	87,95	-	-	-	0,48	-	11,17	0,40
	3	4,72	-	-	-	61,27	-	34,01	-

As regiões destacadas referentes aos pinos de alumina utilizados como contra-corpo com os revestimentos revelam a existência de oxigênio e a presença dos elementos (Fe, Cr, Mo, Nb, Al e Si), isto é, sugere-se a transferência de materiais e a ocorrência dos fenômenos de oxidação. Quanto as regiões associadas ao pino de alumina utilizado como contra-corpo com o substrato também há indícios de transferência de materiais (Fe, Al e Mn) e a presença de oxigênio.

5 CONCLUSÕES

A análise dos resultados permitiu chegar às seguintes conclusões:

- A atomização a gás da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at. produzida através de elementos de pureza comercial permitiu a formação de fase amorfa e grande fração de pós com tamanho variando de $<20 \mu\text{m}$ até $180 \mu\text{m}$. Os pós com tamanho igual ou inferior à $180 \mu\text{m}$ apresentaram morfologias diferentes dos pós com faixa granulométrica superior. As análises de DSC revelaram elevada TFA da liga em questão, ademais, juntamente com as análises de DRX notou-se significativa redução da fase amorfa associada ao tamanho da partícula, no qual, o aumento do tamanho de partícula levou a precipitação das respectivas fases cristalinas: (Fe, Cr) - α , M_2B -tetragonal e M_3B_2 .
- Os pós com tamanho de partícula entre $53\text{-}106 \mu\text{m}$, selecionados para a produção dos revestimentos se mostraram adequados para a técnica de fusão seletiva a laser (FSL), pois apresentaram superfície lisa, formato esférico e boa fluidez. Assim como nas análises de DRX realizadas nos pós, os padrões de DRX dos revestimentos também apresentaram um halo amorfo, e as mesmas fases cristalinas foram identificadas. O uso de potências (W) maiores levou a formação de superfícies menos porosas. Boa adesão metalúrgica entre o substrato SAE 1020 e o revestimento foi visualizada, independente da condição de processamento FSL. A distribuição dos elementos metálicos nas interfaces (substrato/revestimento) apontou uma queda abrupta dos elementos do revestimento (Cr, Mo, Nb, Al e Si) no substrato. O não pré-aquecimento do substrato SAE 1020 utilizado acarretou na formação de trincas nos revestimentos. Imagens de MEV e EDS revelaram revestimentos com fases ricas em Fe,Mo e Fe,Nb associadas a boretos do tipo M_2B -tetragonal e M_3B_2 . A condição de revestimento C1 (menor densidade volumétrica de energia) apresentou o melhor resultado para o coeficiente de atrito (0,49), ou seja, o menor valor em comparação às demais condições processadas por FSL. Já a menor taxa de desgaste específica

($k = 6,7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) foi observada para a condição C4 (a de maior densidade volumétrica de energia).

- Todas as condições de revestimentos apresentaram boa resistência ao desgaste, com taxa de desgaste específica na ordem de $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Tal resistência deve-se à existência de boretos duros M_2B -tetragonal e M_3B_2 incorporados na matriz amorfa remanescente ou matriz cristalina refinada (Fe, Cr) – α . Portanto, a liga aqui estudada $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at., empregando-se as técnicas de atomização a gás e FSL, se mostrou muito promissora como um revestimento protetor resistente ao desgaste.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar a otimização dos parâmetros de processo FSL e o pré-aquecimento do substrato, à fim de evitar a formação de trincas no revestimento.
- Fazer tratamento térmico nos revestimentos para verificar a resistência à corrosão.
- Utilizar a mesma composição da liga estudada $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ %at., porém adotando outro método de recobrimento. Tal como a técnica de aspersão térmica: HVOF, com o intuito de comparar a resistência ao desgaste nos diferentes processos.
- Produzir fitas amorfas através do método “*melt-spinning*”, com o objetivo de comparar a resistência ao desgaste de fitas amorfas produzidas com elementos de pureza comercial, em relação às fitas amorfas produzidas com elementos de alta pureza. Também analisar a sequência da formação de fases.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, **Acta Mater.**, vol. 48, no. 1, pp. 279–306, 2000.
- [2] C. Suryanarayana and A. Inoue, *Iron-based bulk metallic glasses*, **Int. Mater. Rev.**, vol. 58, no. 3, pp. 131–166, 2013.
- [3] A. Suryanarayana, C.; Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, vol. 1, no. 4. 2018.
- [4] P. Klement W.; Willens, R. H.; Duwez, *Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys*, **Nature**, 1960.
- [5] A. Inoue and A. Takeuchi, *Recent progress in bulk glassy alloys*, **Mater. Trans.**, vol. 43, no. 8, pp. 1892–1906, 2002.
- [6] C. A. Schuh, T. C. Hufnagel, and U. Ramamurty, *Mechanical behavior of amorphous alloys*, **Acta Mater.**, vol. 55, no. 12, pp. 4067–4109, 2007.
- [7] B. Huang, C. Zhang, G. Zhang, and H. Liao, *Wear and corrosion resistant performance of thermal-sprayed Fe-based amorphous coatings: A review*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 377, no. May, p. 124896, 2019.
- [8] B. L. Shen, H. Koshiba, T. Mizushima, and A. Inoue, *Bulk amorphous Fe-Ga-P-B-C alloys with a large supercooled liquid region*, *Materials Transactions, JIM*, vol. 41, no. 7. pp. 873–876, 2000.
- [9] A. Kobayashi, S. Yano, H. Kimura, and A. Inoue, *Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process*, **Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.**, vol. 148, no. 1–3, pp. 110–113, 2008.
- [10] B. you Fu, D. yong He, and L. dong Zhao, *Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Fe-based amorphous coatings*, **J. Alloys Compd.**, vol. 480, no. 2, pp. 422–427, 2009.
- [11] G. Y. Koga, R. P. Nogueira, V. Roche, A. R. Yavari, A. K. Melle, J. Gallego, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings*, **Surf. Coatings Technol.**, vol.

- 254, pp. 238–243, 2014.
- [12] D. D. Coimbra, G. Zepon, G. Y. Koga, D. A. Godoy Pérez, F. H. Paes de Almeida, V. Roche, J. C. Lepretre, A. M. Jorge, C. S. Kiminami, C. Bolfarini, A. Inoue, and W. J. Botta, *Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ alloy*, **J. Alloys Compd.**, 2020.
- [13] W. J. Botta, J. E. Berger, C. S. Kiminami, V. Roche, R. P. Nogueira, and C. Bolfarini, *Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys*, **J. Alloys Compd.**, 2014.
- [14] G. Y. Koga, A. M. Jorge Junior, V. Roche, R. P. Nogueira, R. Schulz, S. Savoie, A. K. Melle, C. Loable, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Production and Corrosion Resistance of Thermally Sprayed Fe-Based Amorphous Coatings from Mechanically Milled Feedstock Powders*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 49, no. 10, pp. 4860–4870, 2018.
- [15] P. Murkute, S. Pasebani, and O. B. Isgor, *Production of corrosion-resistant 316L stainless steel clads on carbon steel using powder bed fusion-selective laser melting*, **J. Mater. Process. Technol.**, 2019.
- [16] G. Y. Koga, R. Schulz, S. Savoie, A. R. C. Nascimento, Y. Drolet, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 309, pp. 938–944, 2017.
- [17] G. Y. Koga, *Produção por aspersão térmica de revestimentos amorfos resistentes à corrosão e ao desgaste utilizando a liga Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄*, pp. 217–219, 2014.
- [18] J. Soyama, T. P. Lopes, G. Zepon, C. S. Kiminami, W. J. Botta, and C. Bolfarini, *Wear Resistant Duplex Stainless Steels Produced by Spray Forming*, **Met. Mater. Int.**, vol. 25, no. 2, pp. 456–464, 2019.

- [19] W. M. Steen and J. Mazumder, *Laser Material Processing*, 4th ed. **Londres: Springer**, 2010.
- [20] P. Gargarella, A. Almeida, R. Vilar, C. R. M. Afonso, S. Peripolli, C. T. Rios, C. Bolfarini, W. J. Botta, and C. S. Kiminami, *Formation of Fe-based glassy matrix composite coatings by laser processing*, **Surf. Coatings Technol.**, 2014.
- [21] M. F. De Carvalho, R. Riva, J. B. Fogagnolo, C. S. Kiminami, and C. R. M. Afonso, *Metallic glass formation upon rapid solidification of Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (at%) alloy through LASER cladding and remelting*, in *Materials Research*, 2017.
- [22] F. A. de Lucena, *SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA E CONFORMAÇÃO POR SPRAY DE LIGAS FERROSAS AMORFIZÁVEIS A PARTIR DE FERROS FUNDIDOS COM ADIÇÃO DE BORO E NIÓBIO FeI*, 2015.
- [23] S. L. Wang, Z. Y. Zhang, Y. B. Gong, and G. M. Nie, *Microstructures and corrosion resistance of Fe-based amorphous/nanocrystalline coating fabricated by laser cladding*, **J. Alloys Compd.**, 2017.
- [24] X. Hou, D. Du, K. Wang, Y. Hong, and B. Chang, *Microstructure and wear resistance of Fe-Cr-Mo-Co-C-B amorphous composite coatings synthesized by laser cladding*, **Metals (Basel)**, 2018.
- [25] F. C. Li, T. Liu, J. Y. Zhang, S. Shuang, Q. Wang, A. D. Wang, J. G. Wang, and Y. Yang, *Amorphous–nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications*, **Mater. Today Adv.**, vol. 4, 2019.
- [26] A. Suryanarayana, C.;Inoue, *Bulk Metallic Glasses*. 2011.
- [27] J. Willian D. Callister and D. G. Rethwisch, *Ciência dos materiais - Callister - 8ª Ed.* p. 845, 2012.
- [28] D. B. Miracle, *A structural model for metallic glasses*, **Nat. Mater.**, 2004.
- [29] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, *The glassy state of matter: Its definition and*

- ultimate fate*, **J. Non. Cryst. Solids**, 2017.
- [30] D. Turnbull, *Under What Conditions Can A Glass Be Formed?*, **Contemp. Phys.**, vol. 10, no. 5, pp. 473–488, 1969.
- [31] A. Inoue and A. Takeuchi, *Recent development and application products of bulk glassy alloys*, **Acta Mater.**, 2011.
- [32] A. Inoue and T. Zhang, *Stabilization of supercooled liquid and bulk glassy alloys in ferrous and non-ferrous systems*, **J. Non. Cryst. Solids**, vol. 250-252 (I, no. 2, pp. 552–559, 1999.
- [33] A. Inoue and J. S. Gook, *Fe-based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region*, **Mater. Trans. JIM**, 1995.
- [34] A. Inoue and X. M. Wang, *Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties*, **Acta Mater.**, 2000.
- [35] J. Cheney and K. Vecchio, *Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 492, no. 1–2, pp. 230–235, 2008.
- [36] M. Madinehei, P. Bruna, M. J. Duarte, E. Pineda, J. Klemm, and F. U. Renner, *Glass-formation and corrosion properties of Fe-Cr-Mo-C-B glassy ribbons with low Cr content*, **J. Alloys Compd.**, 2014.
- [37] G. Y. Koga, T. Ferreira, Y. Guo, D. D. Coimbra, A. M. Jorge, C. S. Kiminami, C. Bolfarini, and W. J. Botta, *Challenges in optimizing the resistance to corrosion and wear of amorphous Fe-Cr-Nb-B alloy containing crystalline phases*, **J. Non. Cryst. Solids**, 2020.
- [38] A. L. Greer, K. L. Rutherford, and I. M. Hutchings, *Wear resistance of amorphous alloys and related materials*, **Int. Mater. Rev.**, vol. 47, no. 2, pp. 87–112, Apr. 2002.
- [39] M. Anis, W. M. Rainforth, and H. A. Davies, *Wear behaviour of rapidly solidified Fe₆₈Cr₁₈Mo₂B₁₂ alloys*, **Wear**, 1994.

- [40] A. Nascimento, *Efeito da porcentagem de boro na microestrutura e resistência ao desgaste do aço inoxidável AISI 430 conformado por spray em um tribossistema placa sobre cilindro*, 2014.
- [41] M. Aghasibeig and H. Fredriksson, *Laser cladding of a featureless iron-based alloy*, **Surf. Coatings Technol.**, 2012.
- [42] R. Vilar, *Laser cladding*, **Int. J. Powder Metall. (Princeton, New Jersey)**, 2001.
- [43] T. DebRoy, H. L. Wei, J. S. Zuback, T. Mukherjee, J. W. Elmer, J. O. Milewski, A. M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, and W. Zhang, *Additive manufacturing of metallic components - Process, structure and properties*, **Prog. Mater. Sci.**, vol. 92, pp. 112–224, Mar. 2018.
- [44] E. Toyserkani, A. Khajepour, and S. Corbin, *Laser Cladding Laser Cladding*. 2017.
- [45] & A. Carvalho, MF de, Riva, R., Fogagnolo, JB, Kiminami, CS, *Metallic Glass Formation Upon Rapid Solidification of Fe 60 Cr 8 Nb 8 B 24 (at %) Alloy through $t = v \text{ LASER Power}$* , vol. 24, pp. 580–587, 2017.
- [46] C. M. Caneda, J. B. Fogagnolo, C. S. Kiminami, and C. R. M. Afonso, *Ultrafine eutectic coatings from Fe-Nb-B powder using laser cladding*, **Mater. Charact.**, 2020.
- [47] R. F. Coeffi-, *Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear 1*, **Lubrication**, vol. 05, no. Reapproved 2010, pp. 1–10, 2011.
- [48] R. A. M. Montuori, G. Figueira, T. P. Cataldi, N. G. de Alcântara, C. Bolfarini, R. T. Coelho, and P. Gargarella, *Manufatura Aditiva de Aço Inoxidável 316L por Fusão Seletiva a Laser*, **Soldag. Inspeção**, vol. 25, pp. 1–15, 2020.
- [49] M. Yakout, M. A. Elbestawi, and S. C. Veldhuis, *Density and mechanical properties in selective laser melting of Invar 36 and stainless steel 316L*, **J.**

- Mater. Process. Technol.**, vol. 266, no. April, pp. 397–420, 2019.
- [50] A. K. Melle, *Produção e caracterização de recobrimentos de aço empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B*, **J. Chem. Inf. Model.**, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [51] D. A. Santana, G. Y. Koga, W. Wolf, I. A. Bataev, A. A. Ruktuev, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, W. J. Botta, and A. M. Jorge, *Wear-resistant boride reinforced steel coatings produced by non-vacuum electron beam cladding*, **Surf. Coatings Technol.**, 2020.
- [52] Y. L. Hu, X. Lin, K. Song, X. Y. Jiang, H. O. Yang, and W. D. Huang, *Effect of heat input on cracking in laser solid formed DZ4125 superalloy*, **Opt. Laser Technol.**, 2016.
- [53] L. Reddy, S. P. Preston, P. H. Shipway, C. Davis, and T. Hussain, *Process parameter optimisation of laser clad iron based alloy: Predictive models of deposition efficiency, porosity and dilution*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 349, no. December 2017, pp. 198–207, 2018.
- [54] G. Y. Koga, G. Zepon, L. S. Santos, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Wear Resistance of Boron-Modified Supermartensitic Stainless Steel Coatings Produced by High-Velocity Oxygen Fuel Process*, **J. Therm. Spray Technol.**, 2019.
- [55] G. Zepon, A. R. C. Nascimento, A. H. Kasama, R. P. Nogueira, C. S. Kiminami, W. J. Botta, and C. Bolfarini, *Design of wear resistant boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process*, **Mater. Des.**, vol. 83, pp. 214–223, 2015.