

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

ESTUDO DE LIGAS Fe-Nb-B NANOCRISTALINAS EUTÉTICAS ULTRAFINAS  
E *LASER CLADDING* DE PÓS ATOMIZADOS

Chaiane Messa Caneda

São Carlos-SP  
2020



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

ESTUDO DE LIGAS Fe-Nb-B NANOCRISTALINAS EUTÉTICAS ULTRAFINAS  
E *LASER CLADDING* DE PÓS ATOMIZADOS

Chaiane Messa Caneda

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

Orientador: Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Coorientador: Dr. Piter Gargarella

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88882.332713/2019-01

São Carlos-SP  
2020



## DEDICATÓRIA

Aos meus avós Anacleto e Zani. Aos meus pais Luís Henrique e Sirlei. À Maggie e Zoe.

## VITAE

Mestra em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2016). Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pampa (2013).





## 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 Tese de Doutorado da candidata Chaiane Messa Caneda, realizada em 20/05/2020, com o título: ESTUDO DE LIGAS Fe-Nb-B NANOCRISTALINAS EUTÉTICAS ULTRAFINAS E LASER CLADDING DE PÓS ATOMIZADOS

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar), participando à distância

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar), participando à distância

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar), participando à distância

Prof. Dr. João Batista Fogagnolo (UNICAMP), participando à distância

Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto (USP), participando à distância

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

A Ata de Defesa, assinada pelos membros da Comissão Julgadora, consta no Sistema Eletrônico de Informações da UFSCar (SEI) e na Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Conrado pelas oportunidades, insistência e orientações ao longo destes anos. Aos professores Piter Gargarella e Claudio Kiminami pelos momentos de ajuda. Aos professores Rudimar Riva e João Fogagnolo pelas colaborações. Ao professor Spinelli pelo espaço cedido a mim, em seu laboratório.

Aos amigos do laboratório M2PS, em especial: Marcela, Rodrigo, Leonardo e Guilherme.

Aos amigos do Laboratório de Corrosão: Rodrigo, Cristie, Guilherme e Felipe.

Aos técnicos dos Laboratórios de Metalurgia e Cerâmicas, em especial: Beto, Zé Luís e Walter.

À todos os técnicos do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE).

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos N° 88882.332713/2019-01.

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

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM e a FAPESP pelo projeto temático (processo n° 2013/05987-8).



## RESUMO

As ligas Fe-Nb-B ganharam destaque nos últimos anos devido à possibilidade de obtenção de diferentes constituintes em compósitos nanoestruturados, ligas amorfas e ligas eutéticas ultrafinas (escala de 100 nm a 1 µm), dependendo da composição e taxa de resfriamento imposta. Essas estruturas são originadas por processos de solidificação rápida fora do equilíbrio e apresentam excelentes propriedades mecânicas (alta dureza, alta resistência à fratura e plasticidade) e químicas. O processamento a LASER é considerado uma das rotas que também permite o desenvolvimento dessas estruturas, possibilitando novas perspectivas de aplicações tecnológicas dessas ligas. O presente trabalho tratou do desenvolvimento de ligas Fe-Nb-B nanocristalinas/eutéticas ultrafinas, buscando-se avaliar o comportamento mecânico em relação a resistência e ductilidade. A partir das composições selecionadas para a posterior produção de pós por atomização a gás foram fabricados os revestimentos dessas ligas sobre substratos de aço C 1020, através da técnica de LASER *cladding* pelo método do pó pré-colocado. Os revestimentos produzidos nas composições Fe<sub>76.5</sub>Nb<sub>8.5</sub>B<sub>15</sub> e Fe<sub>74.25</sub>Nb<sub>8.25</sub>B<sub>17.5</sub> (% at.) permitiram investigar as faixas de parâmetros adequados para se obter revestimentos livres de defeitos e com elevada dureza e resistência mecânica. Os revestimentos das ligas foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) de amostra preparada por *FIB* (feixe de íons focalizado), permitiram a análise das fases formadas. A resistência ao desgaste dos revestimentos da liga Fe<sub>76.5</sub>Nb<sub>8.5</sub>B<sub>15</sub> (% at.) e do substrato foram avaliados através do ensaio de pino sobre disco com abrasivo de três-corpos e indicaram valores mais baixos de taxas de desgaste em comparação com o substrato de aço ( $1,9 \times 10^{-5}$  a  $3,9 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/Nm, respectivamente).

**Palavras-chave:** ligas Fe-Nb-B; LASER *cladding*; revestimentos eutéticos ultrafinos; propriedades de desgaste;



## ABSTRACT

### STUDY OF ULTRAFINE EUTETIC Fe-Nb-B ALLOYS AND LASER CLADDING OF ATOMIZED POWDERS

Fe-Nb-B alloys have gained much attention in recent years because of the possibility to obtain different constituents in nanostructured composites, amorphous and ultrafine eutectics (scale of 100 nm to 1  $\mu$ m) alloys depending on composition and cooling rate. These structures are originated by rapid solidification in non-equilibrium balance and have excellent mechanical (high hardness, high resistance to fracture and plasticity) and chemical properties. LASER processing is considered one of the routes that also allows the development of these structures, enabling new perspectives on technological applications of these alloys. This work presents aimed the development of ultrafine eutectic nanocrystalline Fe-Nb-B alloys seeking to evaluate the mechanical behavior on strength and ductility. From these selected compositions for the subsequent production of gas atomized powders were manufacturing the coatings of these alloys onto AISI 1020 mild steel substrate by LASER *cladding* using a pre-placed powder method. The compositions in which the coatings were produced, Fe<sub>76.5</sub>Nb<sub>8.5</sub>B<sub>15</sub> and Fe<sub>74.25</sub>Nb<sub>8.25</sub>B<sub>17.5</sub> (at. %), allowed to investigate the appropriate parameters ranges to obtain coatings with high microhardness and at the same time, with possible wear resistance. Both coatings were characterized using the techniques of X-ray Diffraction (DRX), Scanning (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) of a samples prepared by Focused Ion Beam (FIB) allowed the analysis of the formation of eutectic phases (as predicted). The wear resistance of coatings for Fe<sub>76.5</sub>Nb<sub>8.5</sub>B<sub>15</sub> (at.%) alloy were evaluated through the pin-on-disk test with three-body abrasive indicated lower wear rates values compared to the steel substrate ( $1.9 \times 10^{-5}$  to  $3.9 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/Nm, respectively).

**Keywords:** Fe-Nb-B alloys; LASER *cladding*; ultrafine eutectic coatings; wear properties;



## PUBLICAÇÕES

**CANEDA, C. M.;** FOGAGNOLO, J.B; KIMINAMI, C. S.; AFONSO, C. R.M.;  
Ultrafine eutectic coatings from Fe-Nb-B powder using laser cladding.  
MATERIALS CHARACTERIZATION, v160, p.110080, 2020.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Propriedades e classificação das ligas nanocristalinas.....	5
2.2 Sistema Fe-Nb-B: características e propriedades.....	8
2.3 Solidificação fora do equilíbrio (resfriamento rápido): ligas eutéticas.....	13
2.3.2 Processamento de ligas metálicas a LASER.....	18
2.4 Mecanismos de desgastes em materiais ferrosos.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Seleção composicional das ligas Fe-Nb-B.....	35
3.1.1 Fabricação de lingotes em forno a arco.....	37
3.1.2 Caracterização microestrutural das ligas.....	37
3.2 Atomização.....	38
3.2.1 Caracterização Microestrutural dos pós atomizados.....	41
3.3 Produção de trilhas e revestimentos através da técnica de <i>LASER cladding</i> pelo método do pó pré-colocado (“ <i>pre-placed</i> ”).....	42
3.3.1 Caracterização microestrutural das trilhas e revestimentos.....	46
3.4 Ensaio de Microdureza Vickers.....	49
3.5 Caracterização tribológica dos revestimentos na composição de Fe <sub>76.5</sub> Nb <sub>8.5</sub> B <sub>15</sub> (% at.).....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Seleção do sistema das ligas.....	51
4.3 Caracterização de pós atomizados das ligas selecionadas.....	55

4.4	Caracterização de trilhas e revestimentos produzidos por laser <i>cladding</i>	61
4.4.1	Trilhas e revestimento da liga Fe <sub>76.5</sub> Nb <sub>8.5</sub> B <sub>15</sub> produzidos sob substrato de aço 1020.....	61
4.4.2	Trilhas e revestimento da liga Fe <sub>74.25</sub> Nb <sub>8.25</sub> B <sub>17.5</sub> (% at.) produzidos sob substrato de aço 1020 .....	73
4.5	Desgaste dos revestimentos na composição Fe <sub>76.5</sub> Nb <sub>8.5</sub> B <sub>15</sub> (% at.).....	86
5	CONCLUSÕES .....	99
5.1	Caracterização microestrutural de ligas Fe-Nb-B fundidas e do pó atomizado das ligas selecionadas .....	99
5.2	Caracterização das trilhas e revestimentos da liga Fe <sub>76.5</sub> Nb <sub>8.5</sub> B <sub>15</sub> (% at.) produzidos sob substrato de aço C 1020 .....	99
5.3	Caracterização das trilhas e revestimentos da liga Fe <sub>74.25</sub> Nb <sub>8.25</sub> B <sub>17.5</sub> (% at.) produzidos sob substrato de aço C 1020 .....	100
5.4	Desgaste dos revestimentos na composição de Fe <sub>76.5</sub> Nb <sub>8.5</sub> B <sub>15</sub> (% at.)..	101
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	103
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	105

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Descrição de trabalhos mais relevantes do sistema Fe-Nb-B reportados na literatura [12]. .....	12
Tabela 3. 1- Composição nominal das ligas selecionadas, preparadas e caracterizadas.....	35
Tabela 3. 2- Composição química dos elementos utilizados na obtenção das ligas.....	36
Tabela 3.3 - Parâmetros empregados no processo de atomização da liga Fe <sub>76.5</sub> Nb <sub>8.5</sub> B <sub>15</sub> . .....	40
Tabela 3.4- Parâmetros empregados no processo de atomização da liga Fe <sub>74.25</sub> Nb <sub>8.25</sub> B <sub>17.5</sub> .....	41
Tabela 3.5 - Parâmetros utilizados na produção de trilhas e revestimentos por LC para a liga Fe <sub>76.5</sub> Nb <sub>8.5</sub> B <sub>15</sub> . .....	43
Tabela 3.6 - Parâmetros utilizados na produção de trilhas e revestimentos por LC para a liga Fe <sub>74.25</sub> Nb <sub>8.25</sub> B <sub>17.5</sub> .....	44
Tabela 4.1 - Valores de microdureza Vickers para os lingotes das ligas fabricadas por fundição em coquilha de cobre. ....	53
Tabela 4.2 - Valores de volume desgastado (mm <sup>3</sup> ) realizados através de ensaio .....	88



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Lista de publicações anuais sobre as ligas eutéticas ultrafinas (a) e de ligas eutéticas ultrafinas a base de ferro até abril de 2020 (b) [12].	2
Figura 2.1 - Classificação dos materiais nanocristalinos [37].	7
Figura 2.2 - Diagrama hipotético para representação da energia livre da fases presentes nas ligas ternárias Fe-Nb-B em função da quantidade de boro, análogo ao sistema binário Fe-B. Adaptado de [48].	10
Figura 2.3 - Diagramas binários: Fe-B (a) [52] e Fe-Nb (b) [53]. Diagrama ternário do sistema Fe-Nb-B, em % mol, a 873 (c) e 1473 K (d) adaptados da referência [54].	12
Figura 2. 4- Representação de um diagrama binário com ponto eutético (a) e as possíveis microestruturas da liga (b), adaptado de [1,64].	14
Figura 2. 5- Microestrutura eutética de uma liga ternária: eutético planar (a); eutético ternário e dendrita de duas fases (b); eutético ternário e dendrita de fase única (c); e eutético ternário, dendrita de duas fases e dendrita de fase única (d). Adaptado de Gouveia [65].	16
Figura 2.6 - Estrutura bimodal eutética ultrafina da liga $(Fe_{0.9}Nb_{0.1})_{100-x}B_x$ com $X=5$ %at., adaptado de [7].	17
Figura 2.7- Visão global das radiações eletromagnéticas no espectral, adaptado de [83].	19
Figura 2.8 - Espectro eletromagnético na região de emissão de alguns principais LASERs [81].	20
Figura 2.9 - Diferentes técnicas de processando de materiais a LASER (a) e diferentes microestruturas originadas dos processos (b). A e B representam as composições do substrato e do material para revestimento, respectivamente. Figura adaptada de [84].	21
Figura 2. 10- Características comuns da seção transversal do revestimento produzido por <i>cladding</i> . Adaptado de [84].	23
Figura 2.11 - Descrição geral de um tribosistema, adaptado de [92].	26
Figura 2.12 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície desgastada do revestimento a base de ferro produzido por LASER cladding, indicando surgimento de detritos e grooves (sulcos) (a). O aparecimento de	

sulcos é um indicativo de que um dos principais mecanismos de desgaste é o micro-corte [23]. Taxa de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{m} \times 10^{-2}$ ) em função da carga efetiva (kgf) em uma amostra de aço 1020 abrasada por partículas de 250 $\mu\text{m}$ sob condições de dois- e três-corpos (b), adaptado de [102].....	28
Figura 2.13- (a) Mapa empírico dos mecanismos de desgaste para aço de baixo carbono na configuração pino sobre disco [107]. (b) Formação de trincas na superfície do aço 1020 recozido, mostrando o mecanismo de delaminação, adaptado de [106].....	30
Figura 2.14- (a) Transição dos regimes de desgaste moderado e severo a uma velocidade de deslizamento constante (100 cm/s) para um aço com 3% de Cr e 0,28 % de C na configuração pino sobre disco; (b) trilhas de desgaste no aço, adaptado de [108].....	31
Figura 2.15- Representação de uma curva típica de coeficiente de atrito em relação ao tempo ou distância de deslizamento [107]. .....	32
Figura 3.1- Amostra de lingote da liga eutética ultrafina produzida em forno a arco, na composição de $\text{Fe}_{81}\text{Nb}_9\text{B}_{10}$ (% at.) .....	37
Figura 3. 2- Porcentagem de massa de pó em função das faixas granulométricas (a). Distribuição cumulativa do tamanho de partícula do pó $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ atomizado a gás (b).....	39
Figura 3.3 - Porcentagem de massa de pó em função das faixas granulométricas (a). Distribuição cumulativa do tamanho de partícula do pó $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$ atomizado a gás (b).....	40
Figura 3. 4- Esquemática do processo (a). Detalhes das trilhas únicas e da sobreposição delas (b) para a formação do revestimento (c);.....	42
Figura 3.5 - Sequência de preparação de amostra para MET através de FIB (feixe de íons focalizado) do centro da trilha de LASER <i>cladding</i> da liga Fe-Nb-B com $P = 400\text{W}$ e $V = 20 \text{ mm/s}$ . Início da usinagem <i>in-situ</i> da trincheira por FIB e a camada depositada de Pt (Platina) de 2 $\mu\text{m}$ de altura (a); detalhe das trincheiras em ambos os lados (b); afinamento grosseiro da lamela (c); soldagem com Pt para remoção da lamela através do nanomanipulador (d); Fixação da lamela no suporte de cobre com soldagem pela deposição de Pt (e) e afinamento final da lamela por FIB (f).....	48

Figura 3.6 – Figura esquemática do teste pino sobre disco. R= raio de ensaio, F é a força aplicada no ensaio, d é o diâmetro da esfera (contra-corpo), D é o diâmetro do disco e W é a velocidade de ensaio, adaptado de [120].	50
Figura 4.1 - Padrões de difração raio-X para as amostras fabricadas por fundição em coquilha de cobre da liga $(Fe_{0.9}Nb_{0.1})_{100-x}B_x$ nas composições: X=10,15, 17,5 e 20 %.	51
Figura 4.2 - Microscopia eletrônica de varredura das ligas obtidas por sucção em molde de cobre das ligas $(Fe_{0.9}Nb_{0.1})_{100-x}B_x$ nas composições de X=10 (a),15(b), 17,5(c) e 20(d) % at.	52
Figura 4.3 - Curvas de análise térmica das ligas selecionadas durante aquecimento a uma taxa de 10 °C/min.	54
Figura 4.4 - Padrão de difração de raio-X para o pó da liga $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$ (% at.) na faixa granulométrica de 45-75 $\mu m$ .	55
Figura 4.5 - Morfologia do pó $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$ (% at.) atomizado na faixa granulométrica de 45-75 $\mu m$ (a), observada em MEV no modo retroespalhado (BSE). BSE da seção transversal do pó (b) e (c). Curva de DSC do pó $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$ (% at.) a uma taxa de aquecimento de 40 K/min (d).	57
Figura 4.6 - Padrão de difração de raio-X para o pó da liga $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$ (% at.) na faixa granulométrica de 75-106 $\mu m$ .	58
Figura 4.7 - Morfologia do pó $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$ (% at.) atomizado na faixa granulométrica de 75-106 $\mu m$ (a), no modo retoespalhado (BSE). BSE da seção transversal do pó, (b), (c) e (d). Curva de DSC do pó $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$ (%at.) a uma taxa de aquecimento de 40 K/min (e).	60
Figura 4.8 – Imagens obtidas por MEV (modo restroespalhado) da seção transversal das trilhas produzidas a uma potência de 1200 W com 30 mm/s (40 J/mm <sup>2</sup> ) (a) e (b) 60 mm/s (20 J/mm <sup>2</sup> ).	62
Figura 4.9 - Padrões de difração de raio-X dos revestimentos produzidos com 800 W/15 mm/s (LC-07), 1200 W/30 mm/s (LC-08) e 1200W/60 mm/s (LC-09), respectivamente, produzidos com uma sobreposição de 50%.	63
Figura 4.10- MEV (modo restroespalhado) da seção transversal dos revestimentos LC-07 (a-b), LC-08 (c-d) e LC-09 (e-f).	65

- Figura 4.11 – Imagem obtido em MEV da seção transversal do revestimento LC-08. Linhas tracejadas mostrando a zona de diluição..... 66
- Figura 4.12 - Imagem de MET no modo campo claro (BF) da seção transversal do revestimento LC-08. Respectiveos mapeamentos de raios-X (Imagem espectral – IS, 512 x 512 pixels) através do EDX de distribuição elementar: Fe-K (b), Nb-K(c) e B-K (c). ..... 67
- Figura 4.13 - Imagem de MET no modo campo claro (BF) da seção transversal do revestimento LC-08. Respectiveos mapeamentos de raios-X (Imagem espectral – IS, 512 x 512 pixels) através do EDX de distribuição elementar: Fe-K (b), Nb-K (c), B-K (d), Ti-K (e) e Si-K(f). ..... 69
- Figura 4.14 - Análise de ACOM do revestimento LC-08 (a); imagem da microestrutura no modo VBF (campo claro virtual) (b); orientação IPF-y dos grãos de Fe- $\alpha$  e precipitados (c); imagem das fases apresentando a distribuição da fase Fe- $\alpha$  (amarela), do intermetálico FeNbB (azul) e dos boretos Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (verde) e Fe<sub>2</sub>B (vermelho)..... 71
- Figura 4.15 - Valores de microdureza Vickers das trilhas e revestimentos (sobreposição de 50 %) da liga Fe<sub>76.5</sub>Nb<sub>8.5</sub>B<sub>15</sub> (% at.) produzidos por LASER *cladding*. LC-07: 800 W e 15 mm/s (DE: 54 J/mm<sup>2</sup>), LC-08: 1200 W e 30 mm/s (DE: 40 J/mm<sup>2</sup>) e LC-09: 1200 W e 60 mm/s (DE: 20 J/mm<sup>2</sup>). ..... 72
- Figura 4.16 – Imagens obtidas em MEV (modo restroespalhado) da seção transversal da trilha produzida a uma potência de 400W com (a) 5 mm/s (160 J/mm<sup>2</sup>), (b) 10 mm/s (80 J/mm<sup>2</sup>) e (c) 20 mm/s (40 J/mm<sup>2</sup>). ..... 74
- Figura 4.17 – Imagem de MEV (modo restroespalhado) da seção transversal das trilhas produzidas a uma potência de (a) 200 W e velocidade 10 mm/s; (b) 300 W e 20 mm/s (b). ..... 75
- Figura 4.18 - Padrões de difração de raio-X dos revestimentos produzidos na potência de 400 W nas velocidades de: 5 mm/s (LC-10), 10 mm/s (LC-11) e 20 mm/s (LC-12)..... 76
- Figura 4.19 – Imagens de MEV (modo retroespalhado) da seção transversal dos revestimentos a uma potência de 400 W com diferentes DEs: LC-10: 160 J/mm<sup>2</sup> (a); LC-11: 80 J/mm<sup>2</sup> (c); LC-12: 40 J/mm<sup>2</sup> (e). Imagens em maior magnificação mostrando o refinamento da microestrutura eutética: (b), (d) e (f). ..... 78

Figura 4.20 - Imagem de MEV em alta magnificação do revestimento LC-10 e seu respectivo mapa elementar de raio-X obtido através de EDX (a). Elemento Fe na camada K (b) e elemento Nb na camada L (c). .....	80
Figura 4.21 - Imagem de MET-ADF (campo escuro anular) da lamela preparada por FIB da seção transversal das trilhas produzidas por LC com potência de 400 W e velocidade de varredura de 5 mm/s (a). Padrão de difração da área selecionada (SAD) das amostras preparadas para análise de MET (b). Imagens de MET em campo claro (BF) da seção transversal da área da trilha(c)-(d). SAD (e) em detalhes da Figura 4.21 (c) mostrando os pontos de difração (dhkl) para as respectivas fases Fe- $\alpha$ (amarelo) e FeNbB (branco). Respectivos planos de difração para a fase Fe <sub>2</sub> B (azul) (f). .....	82
Figura 4.22 - (a) Imagem de MET-ADF da seção transversal da lamela da trilha preparada por FIB produzida por LASER <i>cladding</i> na potência de 400 W e velocidade de 5 mm/s. Detalhe da SAD da Figura 4.19 (a) mostrando os pontos de difração (dhkl) para a fase Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> (amarelo). Respectivos mapas elementares através de MET-EDX de Fe-K(c) e Nb-L(d). .....	84
Figura 4. 23- Valores de Microdureza Vickers das trilhas e revestimentos (sobreposição de 50 %) Fe <sub>74.25</sub> Nb <sub>8.25</sub> B <sub>17.5</sub> (% at.) produzidos por LASER <i>cladding</i> . LC-10: 400 W e 5 mm/s (DE: 160 J/mm <sup>2</sup> ), LC-11: 400 W e 10 mm/s (DE: 80 J/mm <sup>2</sup> ) e LC-12: 400 W e 20 mm/s (DE: 40 J/mm <sup>2</sup> ). .....	85
Figura 4. 24- Curvas de coeficiente de fricção vs. distância (m) a uma carga de 9,8 N. Curvas realizadas em 0,04 m/s (a) e 0,05 m/s (b), para os revestimentos LC-07, LC-08, LC-09 e substrato de aço C 1020. ....	87
Figura 4.25 - Taxa média de desgaste dos revestimentos Fe <sub>76.5</sub> Nb <sub>8.5</sub> B <sub>15</sub> (% at.) e substrato em função da velocidade de deslizamento (m/s). .....	89
Figura 4.26 - Micrografias de MEV das superfícies desgastadas dos revestimentos e substratos na velocidade de 0,04 m/s e 0,05 m/s, .....	92
Figura 4.27 – Imagem de MEV em modo restroespalhado da bola de alumina após o teste de desgaste (a) no revestimento LC-08 na velocidade de deslizamento de 0,05 m/s (b). MEV em modo BSE do LC-08 (c) e mapas elementares de raio-X em modo restroespalhado do Fe (d), Nb (e), Al (f) e O <sub>2</sub> (g). .....	94

Figura 4. 28- Imagem de MET no modo campo claro (BF) da seção transversal dos detritos do revestimento LC-08 mostrando em detalhes (nanoescala) a formação de nanopartículas (NPs) de Fe, Nb, partículas/fases de B, óxidos e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) das esferas de desgaste. Respectivo mapeamento elementar de raio-X através de EDX dos elementos: Fe-K (b), Nb-K (c), B-K (d), O-K (e) e Al-K (f)..... 96

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>ACOM</b>	Mapeamento automático de Orientação Cristalográfica
<b>ASTM</b>	American Standard for Testing of Materials
<b>BF</b>	Campo Claro
<b>BSE</b>	Elétrons Retroespalhados
<b>CBMM</b>	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
<b>CVD</b>	Deposição de Vapor Químico
<b>DE</b>	Densidade de Energia
<b>DF</b>	Campo Escuro
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>DSC</b>	Calorimetria Diferencial de varredura
<b>EDX</b>	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia
<b>EU</b>	Eutético Ultrafino
<b>FIB</b>	Feixe de Íons Focalizado
<b>HVOF</b>	High Velocity Oxygen Fuel
<b>HAADF</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão em Campo Escuro Anular de Alto Ângulo
<b>HV</b>	Microdureza Vickers
<b>LASER</b>	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
<b>LC</b>	Laser <i>Cladding</i>
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition
<b>SAD</b>	Difração da Área Seleccionada
<b>SE</b>	Elétrons Secundários
<b>SI</b>	Imagem espectral
<b>STEM</b>	Scanning Transmission Electron Microscopy
<b>VBF</b>	Campo Claro Virtual
$\alpha$	Difusividade Térmica
$\varepsilon$	Deformação Plástica
$n$	Diluição
$\lambda$	Comprimento de onda de radiação emitida

$\mu_{\text{máx}}$	Coeficiente de atrito máximo
$\mu_{\text{ss}}$	Coeficiente de atrito em regime permanente
$\sigma$	Resistência ao escoamento
$\sigma_{\text{máx}}$	Resistência a compressão

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

As ligas eutéticas estão ganhando cada vez mais popularidade e estão sendo desenvolvidas principalmente como materiais estruturais avançados tanto em sistemas binários, ternários e de multicomponentes devido às suas propriedades mecânicas superiores [1]. Quando submetidas a processos de solidificação fora do equilíbrio (elevadas taxas de resfriamento,  $\sim 10^3$  K/s) uma microestrutura ultrafina (escala submicrométrica ou menor), apresentando uma variedade microestrutural, é obtida. Essa característica microestrutural leva a uma atratividade e diversidade de aplicações dessas ligas [2–4]. Combinações de algumas propriedades [3,5] como maior dureza (alguns boretos apresentaram valores em torno de 3000 HV) [2], elevada resistência à fratura e plasticidade ( $> 15\%$ ) [6], boa resistência a fluência, resistência à elevadas temperaturas e boa resistência a oxidação, é o que vêm se destacando dessas ligas [1].

Alguns trabalhos sobre eutéticos ultrafinos de ligas a base de ferro têm sido reportados na literatura, especialmente no sistema Fe-Nb-B [7–9]. Na maioria desses estudos, foi observada a formação de colônias eutéticas submicrométricas e formação de intermetálicos na região interdendrítica de uma matriz ultrafina rica em ferro. Uma aplicação promissora dessas ligas eutéticas ultrafinas (EU) são em revestimentos de proteção pois, a elevada dureza e resistência combinada com sua alta tenacidade podem resultar em elevada resistência ao desgaste [10,11].

Na literatura, existem poucos relatos sobre estudos de ligas eutéticas ultrafinas à base de Fe e principalmente, sobre revestimentos eutéticos ultrafinos. Na Figura 1.1 (a) são mostradas algumas publicações de pesquisas reportadas até o momento no campo das ligas eutéticas ultrafinas e observa-se um aumento significativo. No campo de eutético ultrafino a base de ferro apresentado na Figura 1.1 (b), nota-se ainda a deficiência de trabalhos reportados na área.

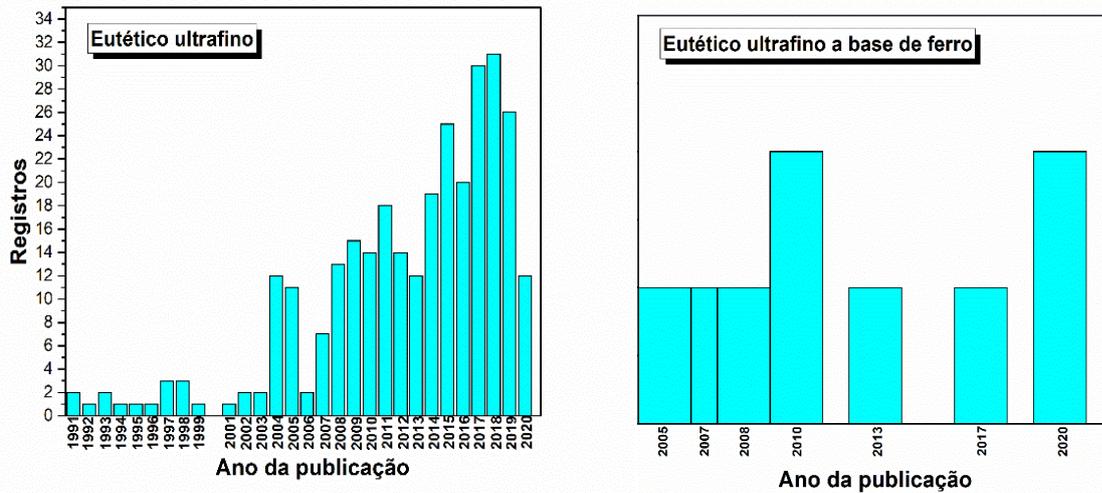


Figura 1.1- Lista de publicações anuais sobre as ligas eutéticas ultrafinas (a) e de ligas eutéticas ultrafinas a base de ferro até abril de 2020 (b) [12].

São necessárias elevadas taxas de resfriamento a fim de promover o refinamento microestrutural das colônias eutéticas e aumentar a resistência e a tenacidade do material. Um dos processos de solidificação rápida que permite o desenvolvimento de estruturas refinadas é o processamento a LASER [13,14]. Diferentes processos a LASER podem ser usados de acordo com sua aplicação. Essa técnica é uma ferramenta poderosa no aumento da produtividade e na melhora das diferentes propriedades de superfície. O tratamento a laser mais utilizado para metais é o revestimento por laser *cladding* (LC), em que o revestimento é formado pela adição de material previamente fundido por um feixe de laser [15–17]. Nesse processo pequenas áreas podem ser modificadas, permitindo tratamentos muito localizados. Outra vantagem é a flexibilidade, produtividade e rapidez para obter revestimentos com boa ligação metalúrgica e uma menor espessura ( $\mu\text{m}$ ) [18–20]. Para produzir revestimentos sem poros e com boa ligação metalúrgica são necessários que valores de diluição (mistura de materiais do revestimento e substrato durante a produção do revestimento) sejam suficientemente baixos e estes, apresentam uma variação de acordo com a velocidade de varredura do laser imposta [20]. Outros parâmetros do processamento a LASER também precisam ser ajustados na tentativa de obter

a diluição desejada, como potência, densidade de energia e sobreposição (%) entre a largura da trilha [21]. Essas configurações de parâmetros podem ser ajustadas a fim de, maximizar as taxas de resfriamento impostas para formar estruturas eutéticas ultrafinas, fases nanocristalinas ou até mesmo, frações de fase amorfa na microestrutura de revestimento. Entre as alternativas no desenvolvimento de revestimentos por LASER *cladding*, o método do pó pré-colocado pode ser citado [22]. A camada de pó pré-colocado é fundida no substrato através do feixe de laser.

Embora as propriedades corrosivas e de desgaste de alguns revestimentos desenvolvidos por LASER *cladding* (ligas à base de Fe, Ti, Ni, por exemplo) tenham sido extensivamente estudadas, também há poucos trabalhos relacionados à investigação do comportamento de desgaste dos revestimentos metálicos nanocristalinos, em especial, os revestimentos eutéticos ultrafinos. Revestimentos a base de ferro têm sido desenvolvidos e utilizados para proteger superfícies e reparar componentes submetidos a severos regimes de desgaste [23,24].

Diante deste contexto, este trabalho buscou desenvolver e caracterizar revestimentos de ligas Fe-Nb-B eutéticas ultrafinas sobre substrato de aço C 1020, partindo de algumas composições conhecidas na literatura:  $(\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_{100-x}\text{B}_x$  ( $x= 5, 10, 15$  e  $20$  % at.) [2,3,7,25]. A rota de processamento de solidificação rápida (fora do equilíbrio) utilizada para o desenvolvimento dos revestimentos foi a técnica de LASER *cladding*. Foram estudados e selecionados os melhores parâmetros de processo para obter revestimentos com elevada dureza e resistência, baixa diluição e boa resistência ao desgaste. A microestrutura dos lingotes das ligas, pós atomizados, trilhas e recobrimentos produzidos por LASER *cladding* foram caracterizados através de técnicas tradicionais e avançadas de caracterização.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Propriedades e classificação das ligas nanocristalinas

Nos últimos anos os materiais nanocristalinos vêm sendo bastante estudados e reportados na literatura [21,26–28]. Tais materiais são policristais multifásicos ou monofásicos que tem se mostrados com propriedades melhoradas em relação aquelas exibidas por materiais policristalinos com tamanho de grão convencional (tamanhos de grãos na escala micrométrica:  $>10\ \mu\text{m}$ ). Possuem grãos na faixa de nanômetros (até 100 nm) e acima deste limite. Destaca-se o termo “tamanho de grão ultrafino” para materiais com grãos da ordem de 100 a 250 nm [29].

Suryanarayana [30] relatou também que, uma forma de se referir à materiais que sofrem transformações a partir de um estado metaestável através da redução do tamanho de grão à valores muito pequenos (na ordem de alguns nanômetros) podem ser chamados de materiais nanocristalinos ou ainda, de nanocristais, nanoestruturas, materiais nanofásicos ou nanométricos. Essa redução do tamanho de grão origina-se quando a proporção de átomos nos limites do contorno de grão é equivalente ou superior à dos grãos. Pequenos tamanhos de grãos são responsáveis pela grande diferença nas propriedades desses materiais em relação aos materiais convencionais [31]. A nanoestrutura desses materiais é classificada em quatro grupos de acordo com a sua dimensão: dimensão zero, que são os aglomerados de átomos ou *clusters*; dimensão um, em que se destacam as multicamadas moduladas; dimensão dois que é a sobreposição de grãos ultrafinos; e a terceira dimensão em que, destacam-se as estruturas nanocristalinas [32].

A variação microestrutural desses materiais é responsável pelas propriedades superiores diferenciadas das ligas convencionais, como por exemplo, elevada resistência a corrosão [33], elevada resistividade elétrica, boa estabilidade térmica e elevado valor de permeabilidade magnética [34]. Essas características conferem as ligas nanocristalinas uma grande possibilidade de aplicações como, por exemplo, em dispositivos eletrônicos (como por exemplo, os sensores de corrente para sistemas de proteção) [35]. Podem também, exibirem maior resistência e dureza [36], melhora da tenacidade e da

difusividade, entre outras características. As propriedades únicas dos materiais nanocristalinos são originadas a partir do seu grande número de contornos de grão pois, uma grande fração dos átomos que compõem esse material (cerca de 49 %) passam a fazer parte desses contornos. Dentro da classe de materiais nanocristalinos existem materiais com estruturas cristalinas, quasicristalinas e amorfas, podendo ser encontrados tanto em metais, compósitos, como em cerâmicas [32].

De acordo com Gleiter [37], ele classificou os sólidos nanocristalinos em doze grupos de acordo com as seguintes características:

- Forma dos grãos que podem ser distinguidos em três categorias: em forma de camada, em forma de bastão e materiais nanocristalinos compostos por cristalitos equiaxiais de tamanho nanométrico.
- Composição química de seus elementos estruturais em que, as três categorias citadas acima podem ser agrupadas em quatro grupos:
  - 1°: Todos os grãos e as regiões interfaciais tem a mesma composição química;
  - 2°: Grãos com diferentes composições químicas;
  - 3°: Só é obtido se a variação de composição do segundo grupo ocorrer entre o cristalito e região interfacial;
  - 4°: Formado por grãos de tamanho nanométrico (bastão, camada, equiaxiais) disperso em uma matriz de composição diferente. Na Figura 2.1 é mostrada a classificação dos sólidos nanocristalinos e seus grupos. A região de contorno da primeira e segunda família são representadas pela cor preta, enfatizando os diferentes arranjos atômicos nos cristalitos e contornos. A composição química da região de contorno (preto) e os grãos são iguais aos da primeira família. Na segunda família, os contornos (preto) são regiões onde dois cristais de diferentes composições químicas são unidos (gradiente de concentração acentuado).

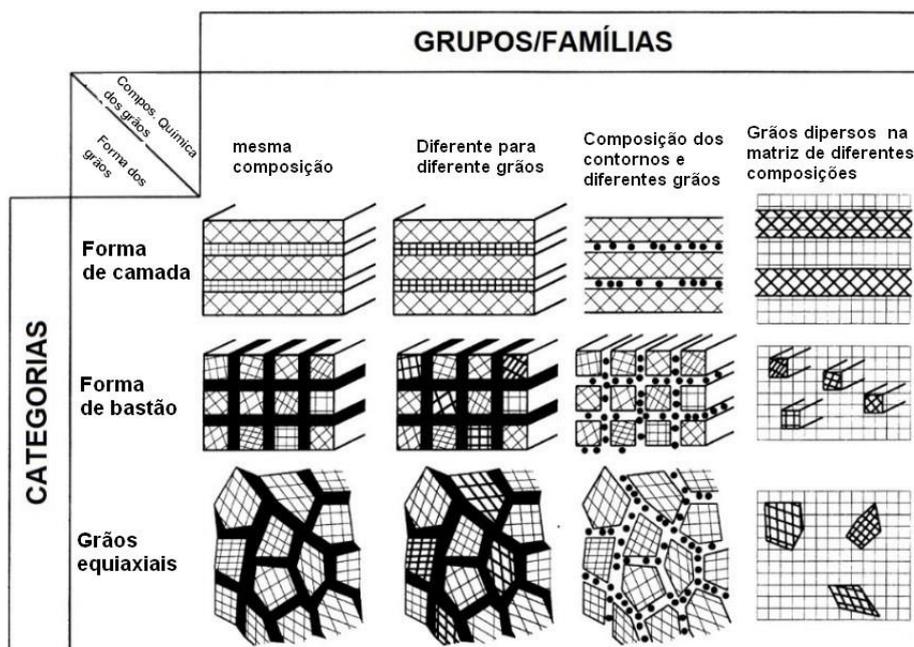


Figura 2.1 - Classificação dos materiais nanocristalinos [37].

Os materiais nanocristalinos podem ser sintetizados através da consolidação de pequenos *clusters* ou da decomposição de materiais policristalinos na forma volumosa, em unidades cristalinas com dimensões da ordem de nanômetros [29]. Para isso, destacam-se alguns métodos: *sputtering*, síntese por plasma, cristalização a partir do material amorfo, eletrodeposição, condensação de gás inerte (exemplo, pulverização [26]), atomização, deformação plástica severa, deposição química e física de vapor. A morfologia, o tamanho de grão e textura variam de acordo com o controle das variáveis de processo em cada um desses métodos. As estruturas da interface também desempenham grande importância na determinação das propriedades físicas e mecânicas dos materiais nanocristalinos.

Dentre as rotas de processamento desses materiais, destaca-se o desenvolvimento de revestimentos. A busca por esse material é impulsionada pela disponibilidade de várias técnicas (PVD, CVD, HVOF, LASER *cladding*, LASER *remelting*, etc. [22,38]) e pela sintetização a partir de nanopós (pós compostos por nanopartículas). Por exemplo, Zhang *et al.* [39] sintetizaram a partir do pó metálico, revestimentos amorfos e compósitos cristalinos à base de ferro através das técnicas de LASER *cladding* e *remelting*. Os tipos de

microestruturas apresentadas em todos os revestimentos foram diferentes. Foram observadas a formação de grãos grandes, pequenos e equiaxiais de granulação fina. As frações das fases cristalinas ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  e  $\gamma\text{-(Fe-Ni)}$ ) formadas nos revestimentos diminuíram com o aumento da fração de fase amorfa. Crescimento de grãos epitaxiais em revestimentos cristalinos obtidos por LASER *cladding* a partir de pós amorfos e microestruturas bifásicas compostas de cristais planos e colunares, também foram observados por Zhu *et al.* [40] durante a zona de transição entre o substrato e o revestimento. Os revestimentos a base de ferro também revelaram um crescimento epitaxial na interface e um crescimento de grãos a partir do substrato para interface apresentando a forma de grãos colunares.

Em pós metálicos de Fe-Al pulverizados através da técnica de aspensão térmica HVOF (*high-velocity oxy-fuel*) para aplicações em revestimentos, Ji, Elkedim e Grosdidie [41] investigaram através de técnicas detalhadas de microscopia eletrônica as fases nanocristalinas presentes no pó e confirmaram que sua microestrutura é composta por nanogrãos equiaxiais dispersos na matriz e formados a partir de recristalização dentro da matriz altamente deformada, incluindo a fase Fe-Al. Já a mesma fase quando encontrada na forma de *splats* (discos de espessura micrométrica), se mostrou de maneira ordenada. As características atribuídas à essas microestruturas foram relacionadas tanto ao processo de solidificação rápida do líquido ao impactar a superfície como à formação de grão colunares.

## **2.2 Sistema Fe-Nb-B: características e propriedades**

O sistema ternário Fe-Nb-B tem sido bastante estudado até o momento em relação ao comportamento dos elementos boro e nióbio nas ligas ferrosas, pois contém informações ainda complexas no equilíbrio de fases desse sistema. Segundo a literatura, uma das principais dificuldades experimentais na determinação do diagrama de fases é a formação do grande número de intermetálicos. As propriedades desse sistema permitem também o desenvolvimento de ligas no seu estado amorfo que podem ser promissoras no desenvolvimento de materiais ferromagnéticos. A adição de boro e nióbio,

podem resultar em um material com propriedades de magneto mole e melhora da formação do estado líquido super-resfriado, respectivamente [42].

As ligas Fe-Nb-B também podem exibir uma boa capacidade de formação vítrea (GFA) podendo ser obtidas fitas amorfas através da técnica de *melt spinning* [43]. Essa capacidade pode ser atribuída ao alto teor de boro adicionado na liga, originando vidros metálicos volumosos (BMGs, na ordem de mm) que também são responsáveis por boas propriedades magnéticas [44,45]. Microestruturas nanocristalinas também podem ser obtidas neste sistema através do controle da cristalização da fase amorfa [27]. Essa cristalização ocorre em dois estágios exotérmicos: a primeira etapa consiste na formação da fase Fe- $\alpha$  (CCC) e na segunda etapa terá a formação de intermetálicos, ambas ocorrendo através de processo de nucleação e crescimento. Ligas em seu estado amorfo apresentam maior resistência à corrosão do que as ligas cristalinas, pois essas apresentam elementos (relacionados ao estado de não equilíbrio [46]) de dissolução mais ativos.

Fases metaestáveis, ou seja, fases que não são previstas nos diagramas de fases, também são obtidas por técnicas de solidificação rápida através de processos como fundição em coquilha de cobre, aspersão térmica, atomização e processamento a LASER (*cladding, remelting, etc*) [5,25,47]. Até o ano de 2001, nenhum estudo havia sido reportado sobre a formação de uma nova fase metaestável no sistema Fe-Nb-B através de solidificação rápida. De acordo com Imafuku et al. [48] após o recozimento (500 a 1000 °C) das ligas vítreas Fe<sub>70</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>20</sub> e Fe<sub>60</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>30</sub>, foi identificada o surgimento da fase cúbica (Fe,Nb)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> indicando que a cristalização começaria com uma solução sólida desordenada da fase FCC e depois, transformava-se em uma fase primária cúbica (Fe, Nb)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> com um padrão de rede de 1,0735 nm. Essa transformação foi atribuída a alta energia livre da fase Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, que se decompôs nas fases Fe- $\alpha$  (fase metaestável supersaturada), Fe<sub>3</sub>B e Fe<sub>2</sub>B, como mostra a Figura 2.2. Em 2016, Sviridova et al. [49] confirmou a presença de quatro fases nesse sistema: Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2</sub>B, FeNbB, NbB<sub>2</sub>. Após o processo de recozimento (700 a 850 °C) da liga amorfa foi identificada uma nova fase metaestável do tipo FCC, conhecida como Fe<sub>33</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>10</sub> e sua formação atribuída à uma solução sólida desordenada a

base de ferro. Através da determinação dos parâmetros de rede dessa fase constaram que, sua estrutura se aproximava à dois intermetálicos já conhecidos:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (cúbico) [50] e da fase tetragonal  $\text{Ni}_8\text{Nb}$  [49].

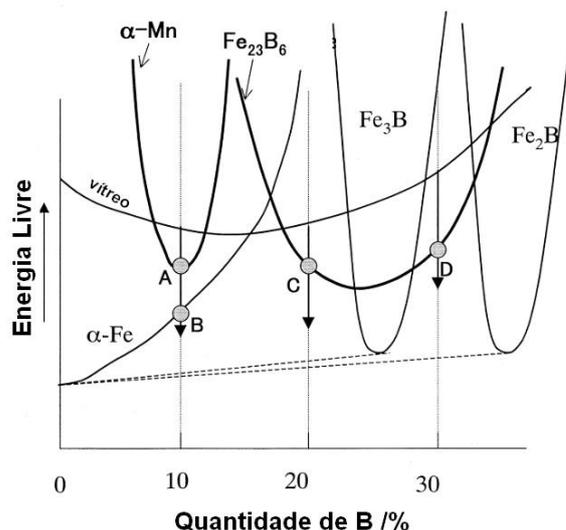


Figura 2.2 - Diagrama hipotético para representação da energia livre das fases presentes nas ligas ternárias Fe-Nb-B em função da quantidade de boro, análogo ao sistema binário Fe-B. Adaptado de [48].

Em 2019 Yuan et al., [51] analisaram a estrutura atômica e eletrônica ao redor do elemento boro no sistema ternário Fe-Nb-B e constataram que, através da propagação de poliedros, a fase primária  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  é formada em um sistema rico em boro através de ligações diretas B-B. Em pequenas quantidades dessa ligação direta, em um sistema pobre em B e rico em ferro ( $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$ ), a precipitação da fase Fe- $\alpha$  é facilitada porém, ocorre a piora do GFA. Aumentando a adição de boro (20 e 30 %) e conseqüentemente, aumentando as ligações diretas de B-B, a formação das ligas vítreas ocorre mais facilmente.

Através do diagrama binário Fe-B (Figura 2.3 (a)), nota-se que com composições com menos de 10 % at. de boro ocorre a formação das fases cristalinas Fe- $\alpha$ , o- $\text{Fe}_3\text{B}$ , t- $\text{Fe}_3\text{B}$  (~25% at. B) e  $\text{Fe}_2\text{B}$  [52] e para haver a ocorrência de fases amorfas, as ligas são obtidas em composições próximas ao ponto eutético. No diagrama Fe-Nb (Figura 2.3 (b)) analisado por Li et al. [53], também foram confirmadas as fases primárias Fe- $\delta$  ou  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  (fase de LAVES),

responsáveis pela formação da estrutura eutética ( $\text{Fe-}\delta + \text{Fe}_2\text{Nb}$ ) e pela transformação da fase  $\text{Fe-}\delta$  no final da solidificação em  $\text{Fe-}\alpha$ . Mais tarde, na tentativa de avaliar as propriedades termodinâmicas dos intermetálicos do sistema Fe-Nb-B através de cálculos termodinâmicos por primeiros princípios Yoshitomi et al. [54] constatou uma ampla variedade de intermetálicos além dos que haviam sido reportados na literatura até o momento:  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $I4/mcm$ ),  $\text{FeB}$  ( $Pbmn$ ),  $\text{Fe}_3\text{B}_2$  ( $P4/mbm$ ),  $\text{NbB}$  ( $Cmcm$ ),  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  ( $P4/mbm$ ),  $\text{Nb}_5\text{B}_6$  ( $Cmmm$ ),  $\text{Nb}_3\text{B}_4$  ( $Immm$ ), e os compostos ternários,  $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{B}_4$  (Figuras 2.3 c-d) e  $\text{FeNbB}$  ( $P\bar{6}2m$ ). No sistema binário de Fe-B deste mesmo trabalho foi confirmada a presença da fase Fe-Nb a qual, apresenta uma estrutura cristalina do tipo  $\text{W}_6\text{Fe}$  originada a partir da reação da  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  e da fase líquida [55]. No sistema Nb-B também foram reportados seis compostos intermetálicos:  $\text{Nb}_3\text{B}_2$ ,  $\text{NbB}$ ,  $\text{Nb}_5\text{B}_6$ ,  $\text{Nb}_3\text{B}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{B}_3$  e  $\text{NbB}$ . Na Tabela 2.1, são listados em ordem cronológica alguns trabalhos mais relevantes desse sistema nos últimos vinte e três anos.

Apesar da existência de muitas informações relacionadas às fases no sistema ternário Fe-Nb-B, a abordagem no desenvolvimento de revestimentos por LASER a partir dessas ligas vem ganhando espaço devido ao seu grande potencial de aplicação [8,37].

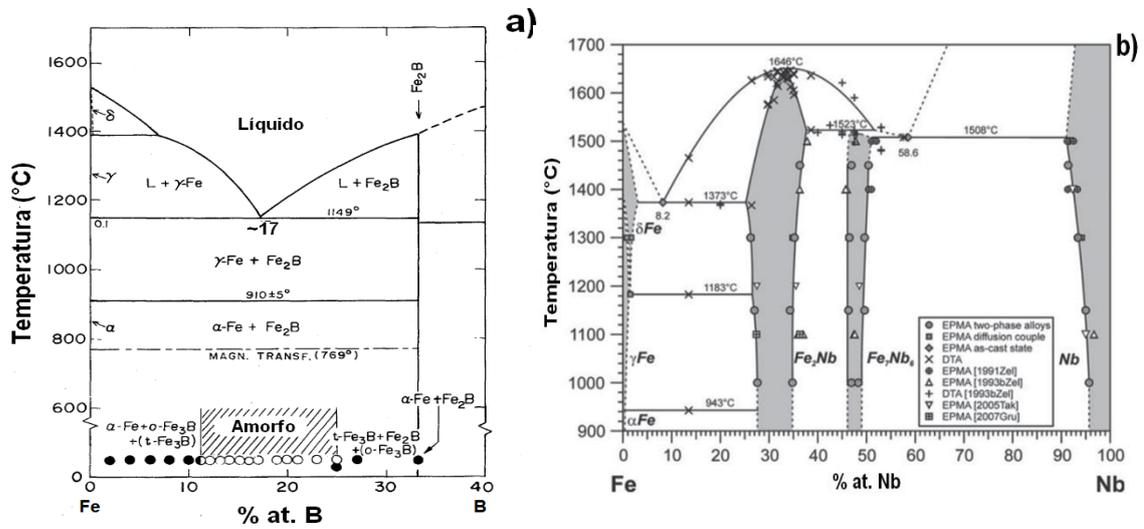
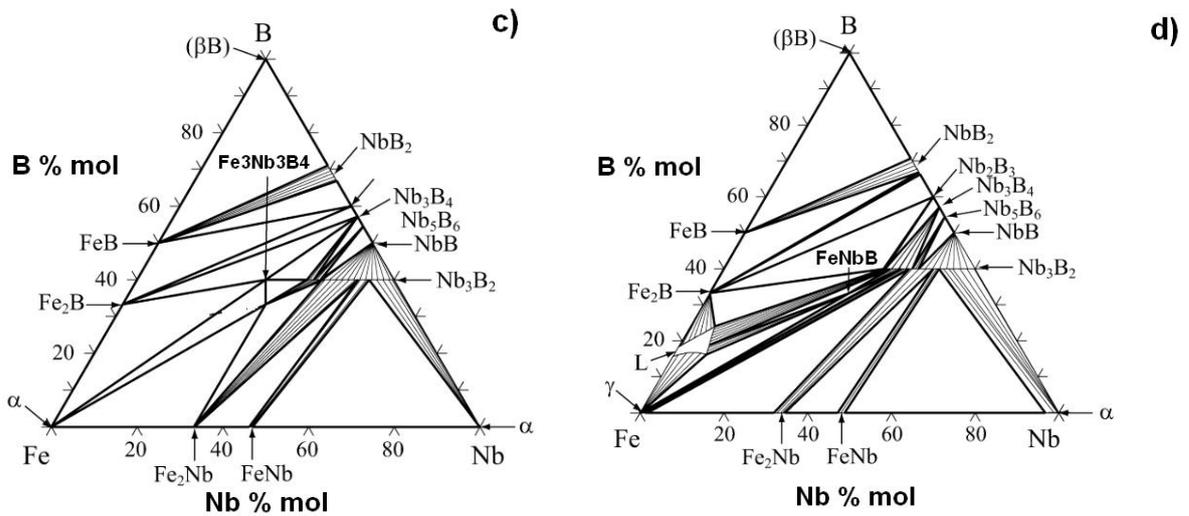


Figura 2.3 - Diagramas binários: Fe-B (a) [52] e Fe-Nb (b) [53]. Diagrama



ternário do sistema Fe-Nb-B, em % mol, a 873 (c) e 1473 K (d) adaptados da referência [54].

Tabela 2.1 - Descrição de trabalhos mais relevantes do sistema Fe-Nb-B reportados na literatura [12].

Composição	Ano da publicação	Autor (s)
$Fe_{80}Nb_{10}B_{10}$ $Fe_{70}Nb_{10}B_{20}$ (%at.) $Fe_{60}Nb_{10}B_{30}$	2019	Yuan et al. [51]

Fe <sub>70</sub> Nb <sub>10</sub> B <sub>20</sub> (% peso)	2016	Sviridova et al.[49]
(Fe <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> ) <sub>100-x</sub> B <sub>x</sub> (x=5, 10,15 e 20 % at.)	2015	Kim et al.[8]
Fe <sub>94.4</sub> Nb <sub>5.6</sub> Fe <sub>90</sub> Nb <sub>5</sub> B <sub>10</sub>	2014	Blázquez, Ipus, C.F. Conde e A. Conde [56]
Fe <sub>90</sub> Nb <sub>10</sub> B <sub>x</sub> (x=10, 20, 30 % at.) Fe <sub>71</sub> Nb <sub>6</sub> B <sub>23</sub>	2014	Kaban et al. [43]
Fe <sub>75</sub> Nb <sub>10</sub> B <sub>15</sub> (% at.)	2014	Ipus et al. [57]
Fe <sub>70</sub> Nb <sub>10</sub> B <sub>20</sub>	2009	Hirata, Hirotsu e Matsubara [58]
Fe <sub>80.5</sub> Nb <sub>6.9</sub> B <sub>12.6</sub> (%at.)	2008	Krausl et al. [59]
Fe-Nb-B [1]	2008	Yoshitomi et al. [54]
Fe <sub>93</sub> Nb <sub>7</sub> B <sub>x</sub> (x=9, 14 e 20 %at.)	2007	Min et al. [60]
Fe <sub>80</sub> B <sub>14</sub> Nb <sub>6</sub>	2006	Karolus [61]
Fe <sub>77-x</sub> Nb <sub>6</sub> B <sub>17</sub> Y <sub>x</sub> (x=0-4)	2005	Song et al. [62]
Fe <sub>86-x</sub> Nb <sub>x</sub> B <sub>14</sub> (x=0-8)	1997	Suzuki et al. [63]

[1]Fe-Nb-B: análise realizada em várias faixas de composição.

### 2.3 Solidificação fora do equilíbrio (resfriamento rápido): ligas eutéticas

Sabe-se que em processos de manufatura de componentes metálicos e de peças, todos passam pelo processo de solidificação. Uma rota para esse desenvolvimento, são os processos de solidificação rápida (fora do equilíbrio) [64]. Esse tipo de processo se adequa à produção de seções de dimensões mais restritas (mm a microns) como fios, filamentos, tiras, pós e fitas metálicas.

As ligas eutéticas destacam-se pela grande variedade de morfologias que podem assumir durante o processo de solidificação. Mesmo em condições de solidificação fora do equilíbrio (taxas de resfriamento na ordem de  $10^3 - 10^8$  K/s) o campo é bastante diversificado quando se trata da formação microestrutural dessas ligas polifásicas que conseqüentemente, conduzem à aplicações bastante diversificadas [64]. A propriedade de apresentar ponto de fusão menor do que os apresentados pelos dois constituintes que a compõem, é uma das principais características dessa liga (palavra eutética, de origem grega: facilmente fundida/fusão mais fácil ou ainda, facilmente derretida) [64,65].

Na Figura 2.4 é mostrado o digrama de um sistema binário típico de uma liga de composição eutética.

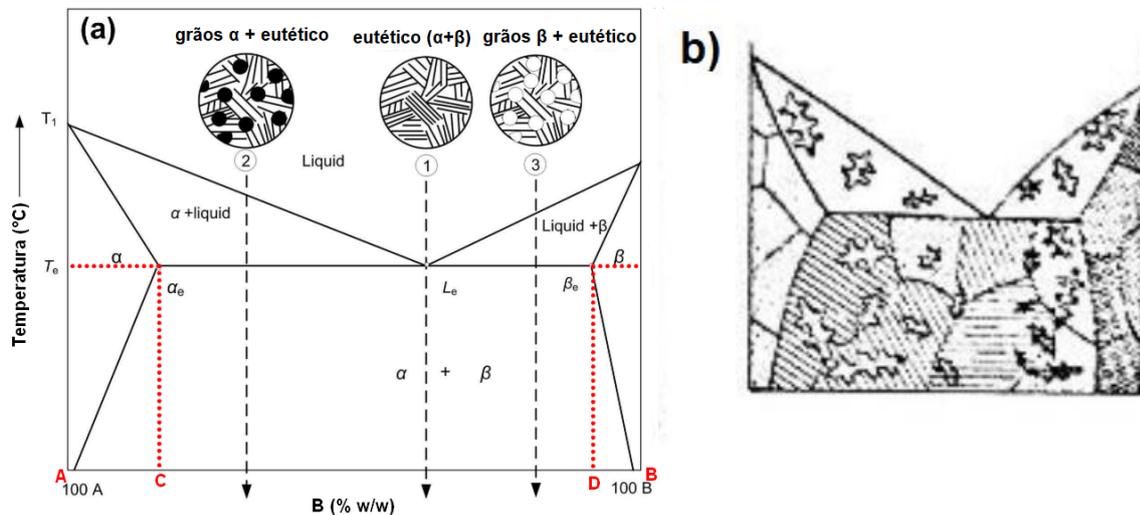


Figura 2. 4- Representação de um diagrama binário com ponto eutético (a) e as possíveis microestruturas da liga (b), adaptado de [1,64].

Nota-se através da Figura 2.4 (a) que o líquido do ponto eutético solidifica-se simultaneamente formando o constituinte eutético, o qual é uma mistura de duas ou mais fases sólidas: L (eutético)  $\leftrightarrow$   $\alpha_e + \beta_e$ . Essas três fases estarão em equilíbrio (temperatura eutética) somente nos pontos ao longo da isoterma eutética [66]. Nota-se que a evolução da microestrutura corresponde as diferentes composições ao longo do diagrama. As ligas apresentadas à esquerda do ponto C e a direita do ponto D são resfriadas a partir do estado líquido em condições de equilíbrio, solidificando-se na forma de solução sólida.

Por outro lado, as composições da liga (linha 2) com menor teor de soluto situado ao lado esquerdo do ponto eutético são conhecidas como hipo-eutética enquanto que, a composição da liga com maior teor de soluto, situada ao lado direito do ponto eutético (linha 3), são conhecidas como hiper-eutéticas. A fase primária pro-eutética de  $\alpha$  ou  $\beta$  se formará primeiramente no líquido no caso de ligas hipo e hiper-eutéticas, respectivamente [1]. A microestrutura eutética composta de duas fases têm sido bastante estudada em sistemas ternários como Ti-Fe-Sn [67] e Fe-Nb-Al [68], devido a sua importância tecnológica.

Em ligas ternárias compostas por componentes A, B e C, três fases sólidas ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) podem ser formadas após a solidificação do líquido  $L$  através da reação eutética:  $L$  (eutético)  $\leftrightarrow \alpha_e + \beta_e + \gamma_e$ , também conhecida como equilíbrio de quatro fases de Classe I [69].

Em resfriamentos fora do equilíbrio (comum para muitas ligas de interesse de engenharia), ou seja, em casos em que durante a solidificação a velocidade de avanço da interface sólido/líquido não seja suficientemente lenta para permitir que a solidificação ocorra em equilíbrio [64] ou ainda que, taxas de resfriamento não correspondam às condições de equilíbrio [70], pode ser observada a formação da quantidade de microestrutura eutética em algumas regiões de solidificação (Figura 2.4 (b)).

A microestrutura das ligas eutéticas, o refinamento das fases constituintes e a fração volumétrica das fases desempenham papel crucial para a aplicação prática. De acordo com a variação microestrutural, as ligas eutéticas podem ser classificadas em duas categorias com base na morfologia e no crescimento:

- Morfologia lamelar ou fibrosa (barras finas ou lâminas);
- Crescimento regular ou irregular.

Na morfologia lamelar, a formação dessa estrutura ocorre quando a fração volumétrica de ambas as fases eutéticas são praticamente iguais. Por outro lado, a microestrutura fibrosa ocorre quando a fração volumétrica de uma das fases eutéticas é menor. Geralmente ela é obtida quando a fração é menor que 0,25 do volume. Este fato pode estar relacionado a separação entre as duas fases e uma grande área interfacial (aproximadamente  $1\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) entre as fases eutéticas [1]. As eutéticas regulares incluem estruturas lamelares ou fibrosas com periodicidade e regularidade específica, formadas geralmente em amostras solidificadas unidirecionalmente. As irregulares ocorrem quando uma fase exhibe crescimento facetado ao longo de uma direção preferencial determinada pelos planos atômicos [64,70]. De acordo com Ma e Chang [71], em um sistema ternário (três fases sólidas que serão produzidas a partir de um líquido de composição eutética) as morfologias da interface de crescimento podem originar tanto estruturas simples com lamelas alternadas das fases, como estruturas

complexas. Na Figura 2. 5 são representadas as possíveis formas de crescimento da estrutura eutética.

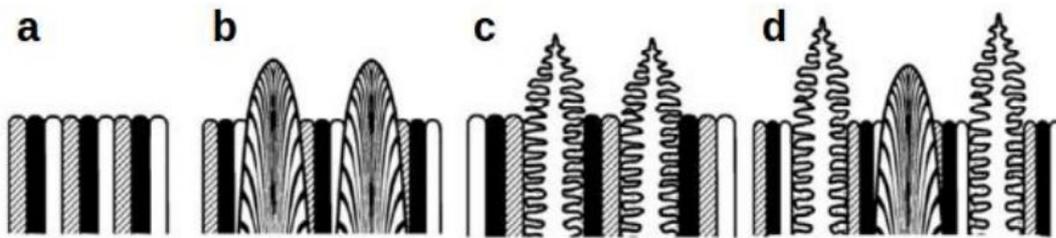


Figura 2. 5- Microestrutura eutética de uma liga ternária: eutético planar (a); eutético ternário e dendrita de duas fases (b); eutético ternário e dendrita de fase única (c); e eutético ternário, dendrita de duas fases e dendrita de fase única (d). Adaptado de Gouveia [65].

Outra possibilidade estrutural para as ligas de composição eutética é a morfologia bimodal estudada em [2,3,7], em que a liga apresenta duas morfologias distintas em composição e escala. A microestrutura final é constituída por um eutético ternário composto pela fase Fe-Nb-B e pela fase Fe- $\alpha$  dispersas homoganeamente e, Fe<sub>2</sub>Nb de morfologia lamelar com diferentes espaçamentos coexistentes. O tamanho desses espaçamentos na colônia eutética grosseira e fina varia de 200 a 300 e de 150 a 200 nm, respectivamente. A distância entre as colônias eutéticas e o espaçamento interdendrítico foi de 10-14 e 10-16  $\mu$ m, respectivamente. Essas microestruturas quando adquirem escalas submicrométricas ou menores, recebem o nome de eutético ultrafino [6,72–74]. Na Figura 2.6 é mostrada a morfologia de uma liga Fe-Nb-B desenvolvida através da técnica de Fundição por Sucção.

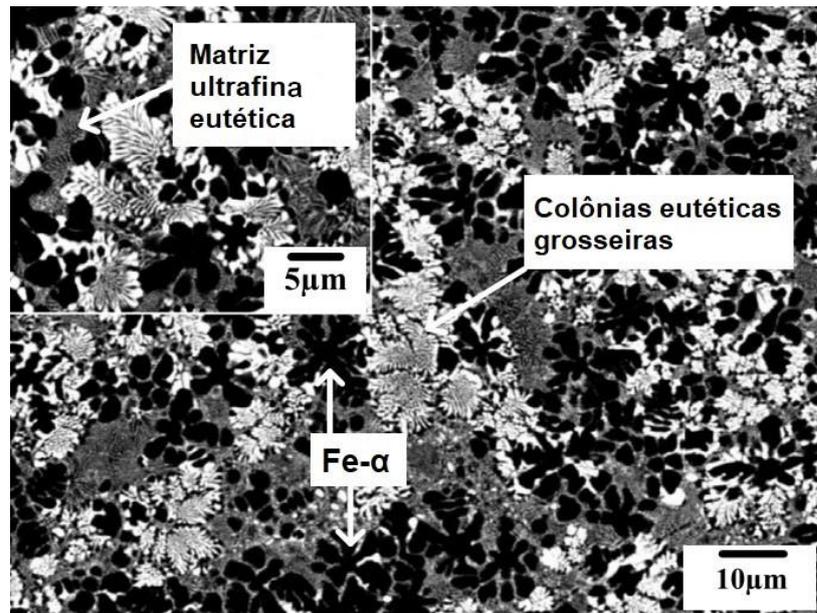


Figura 2.6 - Estrutura bimodal eutética ultrafina da liga  $(\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_{100-x}\text{B}_x$  com  $X=5$  %at., adaptado de [7].

Microestruturas do tipo hipo- e hiper-eutéticas isto é, matriz eutética formada juntamente com fases pro- e hiper-eutéticas, e totalmente eutéticas compostas por lamelas ultrafinas, fornecem uma ampla gama de propriedades mecânicas. Tais propriedades e características microestruturais podem ser facilmente adaptadas através do controle de taxas de resfriamento adequadas durante os processos de solidificação. Nesse contexto, os compósitos eutéticos ultrafinos desenvolvidos através de processos de solidificação rápida fora do equilíbrio [5,7] vem despertando interesse devido a atratividade da combinação de algumas propriedades. Podem apresentar elevada resistência a fratura (~1500–2200 MPa) e boa plasticidade (>15%) [6] quando comparado à metais vítreos (~2%), por exemplo.

O comportamento microestrutural e mecânico estudados em [8] foi verificado através da variação de teores de boro na liga eutética ultrafina do sistema ternário Fe-Nb-B. A adição de B promoveu o surgimento de compostos intermetálicos (Fe-Nb-B,  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  e  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) e a formação destes foram favoráveis para o aumento da resistência (~3,2 GPa) porém, não apresentou uma melhora significativa na deformação plástica. A fase intermetálica Fe-Nb-B apresentou elevado valor de dureza (~3000 HV), ocasionando o aumento da resistência ao

escoamento. Em outro estudo da liga eutética ternária Fe-Nb-B [7], também foi verificado a melhoria das propriedades mecânicas e a heterogeneidade microestrutural (morfologia e seleção de fases) através do controle da quantidade adicionada de boro (5 e 10 % at.). O aumento contribuiu para o crescimento lento do eutético e conseqüentemente, ao refinamento do espaçamento lamelar. Em ambas as composições foram observados dois mecanismos de deformação: movimento de rotação de colônias eutéticas e migração da interface de deformação induzida na estrutura lamelar nas colônias eutéticas. No estágio inicial de deformação (nas duas composições) várias bandas de cisalhamento foram geradas nas proximidades das dendritas de Fe- $\alpha$  endurecidas, sendo propagadas ao longo da colônia eutética, consumindo a energia de deformação devido ao movimento rotacional das colônias eutéticas (morfologia esférica fina) [7]. A morfologia dessas colônias favoreceu o rearranjo da estrutura lamelar devido a propagação das bandas de cisalhamento e conseqüentemente, levou à melhora das propriedades mecânicas. A deformação plástica passou de 12,5 para 20,5 % com o aumento de 5 a 10 % de boro na liga. Compostos que apresentam em sua microestrutura fases cristalinas dispersas na matriz amorfa podem efetivamente controlar a propagação dessas bandas de cisalhamento e assim, um aumento tanto na plasticidade como na resistência a fratura é alcançado [75].

Ligas metálicas compostas por fases nanocristalinas/eutéticas estão sendo bastantes investigadas por conta de sua ampla faixa de aplicações e por apresentarem propriedades mecânicas interessantes. Parâmetros como tamanho, fração volumétrica e distribuição dos precipitados na matriz eutética ultrafina são influenciados pela composição da liga e pelo processo de solidificação. Uma das possibilidades mais promissoras para a aplicação dessas ligas é em revestimentos de proteção superficial [47,76–78].

### **2.3.2 Processamento de ligas metálicas a LASER**

Algumas rotas de processamento tradicionais como por exemplo, fusão a arco [79] e a atomização [22], são utilizadas para o desenvolvimento de ligas eutéticas ultrafinas (EU). Um dos processos de solidificação rápida que também

permitem o desenvolvimento de estruturas refinadas são os processamentos a LASER. Essa rota de solidificação torna-se uma ferramenta poderosa na melhora de propriedades mecânicas dos materiais, melhora da qualidade e acabamento dos produtos e também na redução de custos operacionais [80].

A palavra LASER pode ser traduzida como “Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação” (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Ele é considerado um dispositivo que produz radiação eletromagnética com características muito especiais como comprimento de onda específico, frequência bem definida (monocromática) e coerência, em que ondas da luz LASER oscilam em forma ordenada (em fase) ocorrendo um alinhamento das ondas eletromagnéticas no tempo e espaço [81], além de ser colimada (propaga-se como um feixe paralelo) [82] ou ainda é uma fonte de radiação capaz de produzir, em bandas espectrais extremamente finas, intensos campos eletromagnéticos coerentes no intervalo espectral (Figura 2.7) que se estende do infravermelho ao ultravioleta. De acordo com a Figura 2.7 a faixa útil do espectro eletromagnético (emissão da maioria dos LASERs) estende-se de ondas eletromagnéticas médias até o UV (200 nm).

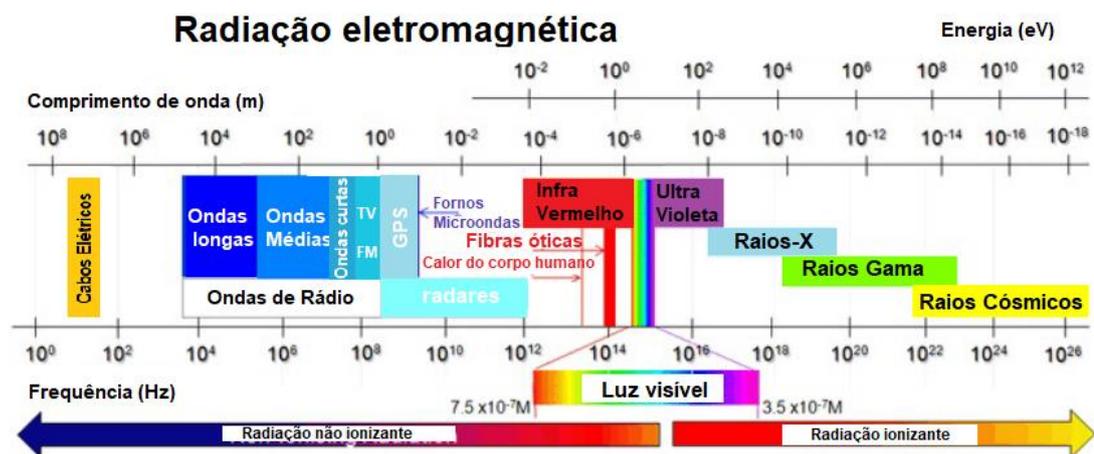


Figura 2.7- Visão global das radiações eletromagnéticas no espectral, adaptado de [83].

Atualmente, existem centenas de tipos de LASERs comerciais, mas somente o de Itérbio (Yb), CO<sub>2</sub> (emissão da luz em  $\lambda=10,64 \mu\text{m}$ ) [84], neodímio

(Nd:YAG), excímero e os de semicondutores (radiação emitida através da junção p-n) estão disponíveis em potências suficientemente altas para fins de processamento de materiais [85]. O laser de neodímio ( $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ ) é considerado um laser isolante dopado que funciona em regime pulsado: a matriz isolante pode ser cristalina (YAG) ou vítrea (vidro dopado) [81]. Nesse tipo de LASERS são utilizados cristais de óxido de ítrio-alumínio dopado com neodímio (o que encarece o processo), mais conhecido como Nd:YAG. Dos mais utilizados atualmente para várias aplicações industriais, destacam-se os lasers de fibra que utilizam Itérbio como dopante (meio ativo que gera a luz laser a partir de íons de terras raras) e caracterizam-se por emitirem fótons com comprimentos de onda entre 1030 a 10100 nm. A emissão de radiação com comprimento de onda próximo do infravermelho facilita a sua absorção pelos materiais metálicos. Essa fibra apresenta elevada razão superfície/volume, facilitando a dissipação do calor e tornando possível que elas suportem potências na ordem de quilowatts [86,87]. O que distingue os LASERS são as propriedades incomuns exploradas em numerosas aplicações. Essas propriedades relacionam-se com a monocromaticidade da radiação LASER, ou seja, com sua precisão espectral. Na Figura 2.8 são mostradas as respectivas posições dos comprimentos de ondas de emissão de LASER mais comuns que se encontram no mercado.

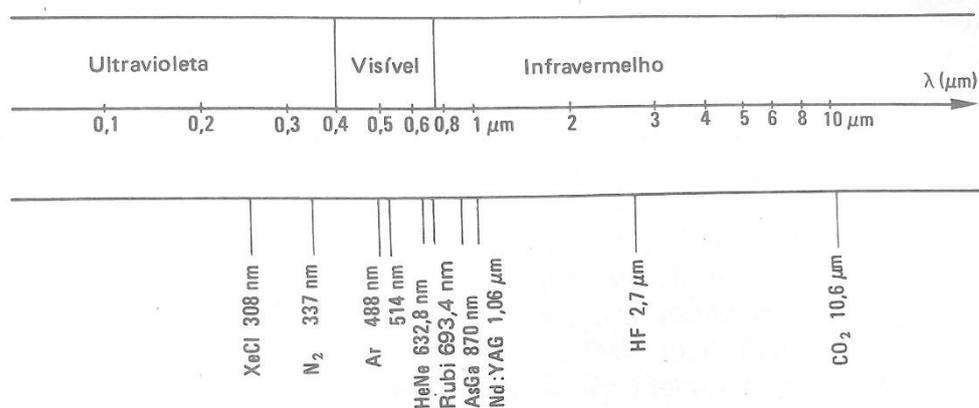


Figura 2.8 - Espectro eletromagnético na região de emissão de alguns principais LASERS [81].

A soldagem a LASER pode ser realizada de dois modos: por penetração (conhecida como *keyhole* [84]) ou condução. No modo de penetração, a zona de fusão apresenta-se com alta razão entre profundidade e largura do cordão fundido e elevada densidade de energia ( $> 10^6$  W/cm<sup>2</sup>) que é suficiente para vaporizar o material processado e formar o plasma [88]. Nesse método, tem-se uma maior instabilidade (colapso da cavidade de vapor) do processo, podendo gerar porosidade. No segundo modo, caracterizado por apresentar uma zona de fusão rasa de pouca profundidade e penetração, a soldagem ocorre em densidades de energia baixa ou moderada, em que a energia fornecida pelo LASER é insuficiente para causar vaporização significativa do material processado, favorecendo a pouca formação de poros, trinca e respingos [84]. Na identificação dos modos de condução e penetração, Weckman et al. [86] classificaram que valores de razão (profundidade/largura) menores que 0,4 encontram-se no modo condução e valores acima de 0,4 são classificados como *keyhole*. Porém, para a classificação devem ser levadas em conta as condições do processamento, o tipo de soldagem a LASER aplicado e o material. A Figura 2.9 ilustra as diferentes técnicas de processamento a LASER.

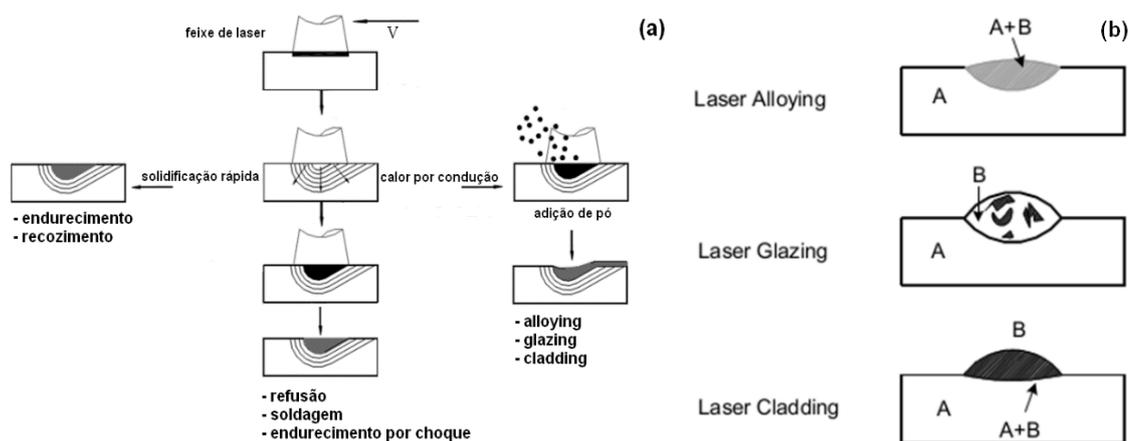


Figura 2.9 - Diferentes técnicas de processamento de materiais a LASER (a) e diferentes microestruturas originadas dos processos (b). A e B representam as composições do substrato e do material para revestimento, respectivamente. Figura adaptada de [84].

Nos processos de *LASER hardening* (endurecimento por LASER), *LASER remelting* (refusão a LASER [89]), *LASER welding* (soldagem a LASER) e *LASER shock hardening* (endurecimento por choque a LASER) todos são baseados na mudança microestrutural da camada superficial. Em processos de *LASER cladding* [19,20] e *alloying*, a adição do material que formará o revestimento gera uma camada chamada “*clad*” com composição química diferente no topo e na base (revestimento/substrato) do revestimento (Figura 2.9 (b)) [84]. No *LASER cladding* (LC) é necessário a fusão do revestimento e de uma fina camada do substrato, enquanto a evaporação é evitada. O que difere nesse processo é que a diluição pelo substrato é minimizada e uma maior adição de material é necessária à sua superfície. Esse material (pó, pasta, lascas, fio, etc.) pode ser depositado através de dois métodos: fundindo o material aditivo pré-colocado (*pre-placed*) na superfície do material base (substrato) ou [22] alimentando-o dinamicamente (através de pó) na poça fundida [13].

A qualidade e as propriedades de revestimentos desenvolvidos por LC podem ser influenciados por uma variedade de fatores como diluição, rugosidade da superfície, geometria do revestimento, alterações metalúrgicas do substrato, entre outros [20,84]. Por exemplo, para se obter um revestimento com uma boa diluição (deve ser a mínima possível) a escolha dos parâmetros de processos é um critério minucioso. Sua escolha pode influenciar por exemplo, na geometria de um revestimento produzido que, dependendo do objetivo de sua aplicação pode influenciar conseqüentemente na qualidade final do revestimento [90]. Defeitos como rachaduras, poros e vazios são os defeitos mais comuns nesse processo e estão atrelados a escolha desses parâmetros. A geometria típica da seção transversal de um revestimento produzido por *cladding* é mostrado na Figura 2.10 em que, L é largura da camada, H é a altura do revestimento sob a superfície do substrato, B é a profundidade da fusão no substrato, A é área da seção transversal do revestimento,  $A_{HAZ}$  é a área termicamente afetada pelo calor no substrato,  $B_{HAZ}$  é a profundidade da zona termicamente afetada pelo calor no substrato e  $\alpha_{cont}$  é o ângulo entre a superfície do substrato e a tangente à superfície revestida, também conhecido como ângulo de molhamento.

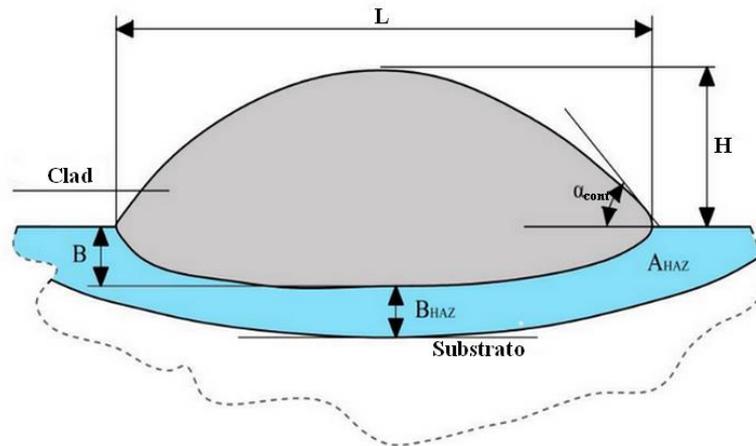


Figura 2. 10- Características comuns da seção transversal do revestimento produzido por *cladding*. Adaptado de [84].

Na literatura são encontradas diferentes formas de medir a diluição. Em uma delas, descrita por Chen et al. [90], a taxa de diluição pode ser calculada analisando a qualidade da trilha/revestimento (trilhas sobrepostas). Neste trabalho, a forma da seção transversal foi classificada em dois grupos ( $S_1$  e  $S_2$ ) e o método utilizado foi a combinação de dois círculos com diferentes raios, representada pela Equação 2.1 e 2.2:

$$S_1 = \left[ \left( \frac{L^2}{4+B^2} \right) / 2B \right]^2 \cdot \arcsin \left[ L \cdot B / \left( B^2 + \frac{L^2}{4} \right) \right] - \left[ L \left( \frac{L^2}{4-B^2} \right) \right] / 4B \quad (2.1),$$

$$S_2 = \left[ \left( \frac{L^2}{4+H^2} \right) / 2H \right]^2 \cdot \arcsin \left[ L \cdot H / \left( H^2 + \frac{L^2}{4} \right) \right] - \left[ L \left( \frac{L^2}{4-H^2} \right) \right] / 4H \quad (2.2).$$

Nessas equações, B é a profundidade da poça fundida do substrato (mm), H é a espessura do revestimento formado acima da superfície do substrato (mm),  $S_1$  e  $S_2$  correspondem a zona de fusão da área do revestimento sobre a superfície do substrato e a área da pista abaixo do substrato ( $\text{mm}^2$ ), respectivamente. Assim, a diluição pode ser calculada pela Equação 2.3:

$$n = \left[ \frac{S_1}{(S_1+S_2)} \right] \times 100\% \quad (2.3).$$

O processo de *LASER cladding* através do método do pó pré-colocado tem sido amplamente descrito na literatura [21,89–91]. Em alguns casos, a influência da diluição tem se mostrado um parâmetro essencial na determinação da qualidade de revestimentos superficiais. Para Carvalho et al. [21] ao estudarem a formação de revestimentos a partir de pós vítreos de Fe-Cr-Nb-B por LC e *remelting*, também verificaram que trilhas produzidas (por LC) com menor densidade de energia foram suficiente para atingir o estado vítreo, apresentando boa diluição e qualidade superficial do revestimento. Em potências consideradas muito baixas, a diluição foi desprezível pois a ligação revestimento/substrato não ocorreu, originando poros [89] e trincas [20]. Tais condições de processamento como, potência, velocidade de varredura, diâmetro do feixe de LASER e temperatura do substrato também podem influenciar tanto na microestrutura, como no tamanho da geometria da poça fundida que, conseqüentemente, é influenciada pelas condições de solidificação: taxa de resfriamento (R) e gradiente térmico na interface sólido-líquido (G) [89]. Em processos de LC as taxas de resfriamento elevadas ( $>10^5$  K/s) aplicadas às ligas, são responsáveis pelas características morfológicas e estruturais nos revestimentos. Crescimento dendrítico [20], planar e celular [89] são os tipos de microestruturas frequentemente detectadas nos revestimentos deste processo.

Como conseqüência da estrutura e morfologia apresentada pelas ligas cristalinas/nanocristalinas, suas propriedades funcionais apresentam diferenças com relação aos materiais metálicos amorfos. Ligas metálicas compostas por fases nanocristalinas podem apresentar propriedades mecânicas excepcionais como boa ductilidade, elevada dureza e resistência ao desgaste. Essas excelentes propriedades são atribuídas as elevadas taxas de resfriamento durante processamento a LASER e conseqüentemente, a aplicação mais promissora para essas ligas seja também como revestimentos de proteção.

O *LASER cladding* pode ser citado como uma alternativa eficiente, rápida e produtiva, para obter revestimentos com uma microestrutura mais refinada. No estudo de Afonso et al. [47], também foram avaliados microestrutura e propriedades dos revestimentos de ligas eutéticas ultrafinas de ferro e titânio com elementos  $\beta$ -estabilizadores biocompatíveis, considerando a aplicação

dessas ligas para implantes. A adição de Sn e Fe na liga de Ti-Nb resultaram em revestimentos compósitos ultrafinos (eficazes na mudança do crescimento das fases eutéticas e desestabilização de sua morfologia) com valores de dureza dos revestimentos sobre o substrato de Ti c.p. em torno de 700 HV. Esses valores foram relacionados com a fração volumétrica das dendritas submicrométricas, com a escala nanométrica do espaçamento lamelar eutético, e com a matriz de baixa dureza da fase Ti- $\beta$ .

## **2.4 Mecanismos de desgastes em materiais ferrosos**

Embora algumas propriedades mecânicas e corrosivas de alguns revestimentos por processamento a laser (Fe, Ti, Ni entre outros) tenham sido extensivamente estudadas, existem poucos trabalhos relacionados ao comportamento de desgaste dos revestimentos metálicos cristalinos/nanocristalinos, especialmente os revestimentos nanocristalinos eutéticos ultrafinos.

O processo de desgaste surge da eliminação de material de uma superfície sólida como resultado do movimento relativo entre as superfícies de contato. A análise da evolução do desgaste é verificada através desse contato entre as superfícies.

Os mecanismos de desgaste descrevem a energia e as interações dos materiais entre os elementos de um tribosistema (Figura 2.11). O movimento relativo entre os corpos de contato também pode ser utilizado para descrever diferentes processos de desgastes [92]. Há uma variedade de sistemas de desgaste que podem ocorrer na prática, por isso não há especificações padronizadas para a realização de testes de desgaste e por consequência, várias técnicas vêm sendo desenvolvidas por pesquisadores.

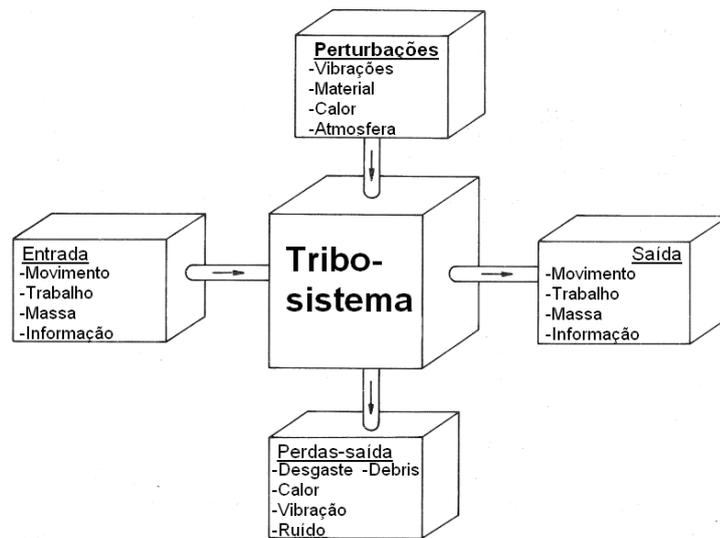


Figura 2.11 - Descrição geral de um tribosistema, adaptado de [92].

Através da interação do contato entre as superfícies, a força de fricção e o desgaste tornam-se respostas a esse sistema. A fricção pode ser definida como uma resistência ao movimento quando um corpo se move tangencialmente sobre o outro com qual está em contato [93]. O desgaste é definido como eliminação do material de uma superfície sólida a partir do contato com o contra material [94] e que depende de fatores extrínsecos e intrínsecos. Nos extrínsecos são relacionadas às condições de realização dos ensaios e do sistema como por exemplo, meio ambiente, umidade, carga aplicada, distância percorrida, velocidade de deslizamento, etc. Os fatores intrínsecos, são os que não podem ser alterados sem que ocorram mudanças microestruturais (tamanho de grão, porosidade, etc.) ou na composição do material. Alterações das propriedades mecânicas também entram nessa classificação [95]. No processo de desgaste o material desgastado pode ser eliminado e expulso da superfície, transferido à outra parte da superfície ou ainda ficar preso entre as superfícies de contato como uma partícula livre conhecida como *debris* ou detrito (Figura 2.12 (a)) [93,96]. Dois tipos de detritos podem ser removidos de uma superfície metálica: detritos passivos, o qual são removidos a partir da zona de contato imediatamente após deixar o local de origem, e detritos ativos que participam do

processo de desgaste como um abrasivo interfacial adicional ou até mesmo como um lubrificante [97].

Do contato entre as duas superfícies o desgaste pode ocorrer através de diversos mecanismos: adesivo (formação e rompimento das ligações adesivas superficiais) [98], abrasivo (remoção de material) [96], fadiga superficial (formação de fissuras na superfície devido a tensões que resultam na separação de materiais), de reações triboquímicas ou corrosivas (formação de produtos de reações química resultantes da interação química dos elementos iniciada pela ação tribológica) [99].

No desgaste abrasivo tem-se a remoção do material causado pelas partículas duras (produto do processamento, sílica, alumina, fragmentos de desgaste) devido ao contato entre as duas superfícies. Podem ser originadas do sistema tribológico de modo intencional ou de detritos de desgaste [92,93]. Em casos de fratura e permanência desses fragmentos na região de desgaste, estes podem atuar como partículas abrasivas, podendo até mesmo ocorrer simultaneamente desgastes abrasivo e adesivo [98]. O contato entre o abrasivo e o corpo são classificados em dois tipos: abrasão a dois corpos e a três corpos. Em dois corpos, as partículas abrasivas movem-se livremente sobre o material. Já em três corpos, as partículas atuarão como elementos interfaciais entre o corpo e o contra-corpo e, apenas uma pequena proporção delas causará o desgaste [92,100].

Os mecanismos de desgaste abrasivo são separados em “macro-mecanismos” e “micro-mecanismos”. Nos micro-mecanismos ocorrem o arrancamento de material e dividem-se em: micro-sulcamentos (não causam desprendimento do material), micro-corte (perda de material), micro-fadiga (deformação e delaminação) e micro-lascamento (detritos na superfície devido as trincas) [94]. Nos macro-mecanismos originados a partir dos micro-mecanismos, destacam-se: deformação plástica ou de fratura frágil. Na deformação plástica a remoção do material pode ocorrer através de micro-mecanismos de sulcamento e corte. O micro-corte é efetivo para a remoção de material em um processo abrasivo controlado por deformação plástica.

Em consequência desses mecanismos, os ensaios a dois e a três corpos podem originar diferenças nos valores de taxas de desgaste em diferentes ordens de grandezas, como reportado em [101] e mostrado na Figura 2.12 (b).

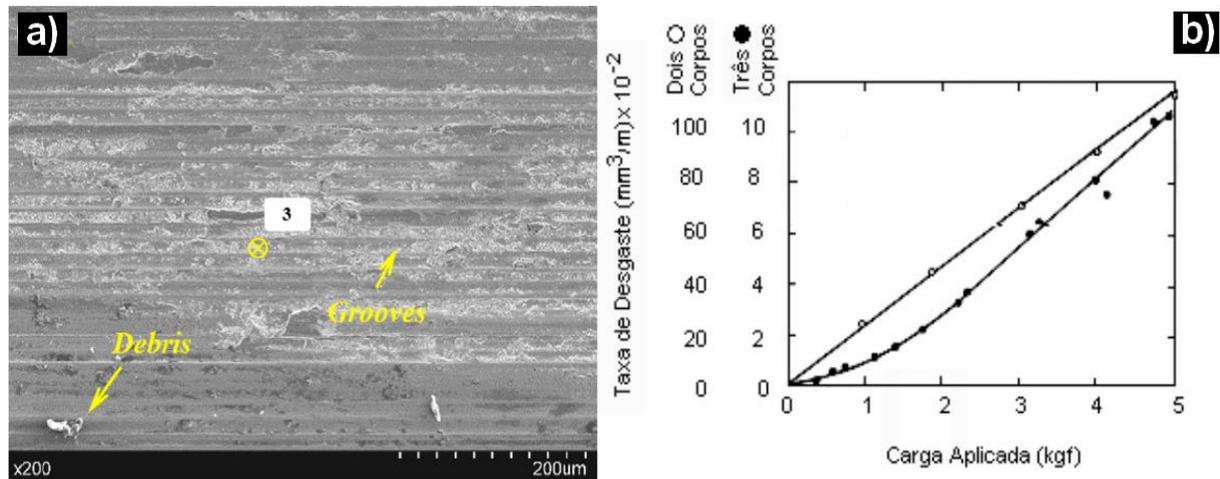


Figura 2.12 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície desgastada do revestimento a base de ferro produzido por LASER cladding, indicando surgimento de detritos e grooves (sulcos) (a). O aparecimento de sulcos é um indicativo de que um dos principais mecanismos de desgaste é o micro-corte [23]. Taxa de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{m} \times 10^{-2}$ ) em função da carga efetiva (kgf) em uma amostra de aço 1020 abrasada por partículas de  $250 \mu\text{m}$  sob condições de dois- e três-corpos (b), adaptado de [102].

Como reportado anteriormente, mais de um mecanismo pode atuar em um mesmo processo. Para auxiliar nessa classificação, no trabalho realizado por Richardson [103] foram estabelecidos valores de resistência ao desgaste para metais e ligas baseados em valores de abrasivos duros e de dureza máxima ( $H_u$ ) da superfície do material quando tensionados plasticamente. Dependendo de sua aplicação, esses abrasivos podem causar uma série de problemas de desgastes em equipamentos, peças, máquinas, entre outros. Em virtude disso, ele é classificado em dois tipos: abrasivo duro (ou material metálico mole) que é definido em relação a um abrasivo se  $H_u < 0,8 H_a$  e abrasivo mole quando  $H_a = H_u$ , em que  $H_a$  corresponde a dureza do material abrasivo. Testes com materiais mais duros em um abrasivo de dureza moderada usando um metal mole como

referência também foram realizados nesse trabalho. Nestes, a relação  $H_u/H_a$  deve ser  $\sim 1$  para que o abrasivo seja considerado mole. Baseados nesses definições, Allen e Torrance [104], com o objetivo de melhorar a resistência ao desgaste do aço 4140 através da adição de revestimentos produzidos pela técnica de endurecimento por indução, notaram um aumento na tendência de resistência ao desgaste através do aumento da relação  $H_u/H_a > 1$ . Além da influência da dureza na determinação da resistência ao desgaste, fatores como tenacidade à fratura também foram relacionados ao comportamento. Todas essas classificações da literatura apresentadas até o momento, são utilizadas geralmente para situações em que são verificados mecanismos controlados por deformação plástica.

Juntamente com essa classificação, o regime de desgaste em metais, ou seja, a velocidade ou taxa em que o desgaste ocorre também pode ser classificado. Porém, a região de transição entre os regimes não é bem definida e frequentemente pode ser caracterizada pela rugosidade e demais características da superfície desgastada [94]. Lim e Ashby [105] analisaram através de ensaios pino sobre disco, mapas de mecanismos de desgaste em aços com relação entre a pressão e a velocidade de deslizamento (Figura 2.13 (a)). Foram definidos quatro regimes de desgaste: regime moderado com a presença do mecanismo oxidativo em que este, divide-se em moderado e severo para identificar o caráter da oxidação; regime severo apresentando os mecanismos de delaminação, emperramento/*seizure* (adesão severa acompanhada de deformação plástica) e de fusão (resultado da dissipação de calor). O mecanismo de delaminação (Figura 2.13 (b)) [106] consiste na acumulação de deformação cisalhante na região de superfície, na qual se nucleiam e propagam trincas paralelas à superfície de deslizamento.

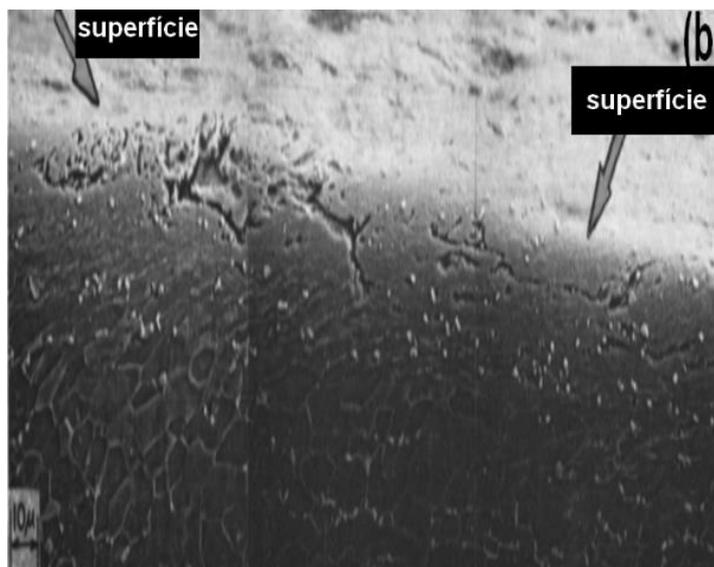
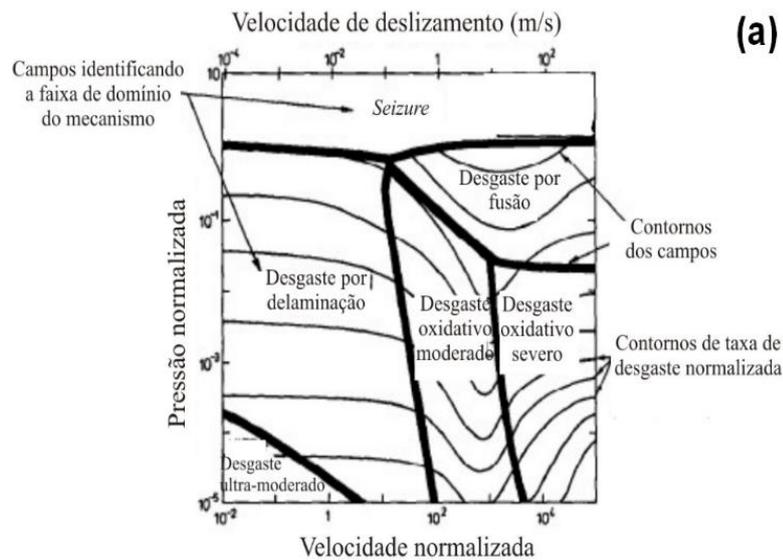


Figura 2.13- (a) Mapa empírico dos mecanismos de desgaste para aço de baixo carbono na configuração pino sobre disco [107]. (b) Formação de trincas na superfície do aço 1020 recozido, mostrando o mecanismo de delaminação, adaptado de [106].

Eyre e Maynard [108] analisaram além dos aspectos metalúrgicos das características de desgaste, o deslizamento em aços através de ensaios pino sobre disco e pino sobre anel aplicando cargas variadas. Os materiais desgastados revelaram dois regimes: moderado e severo (Figura 2.14 (a)). O desgaste moderado foi definido através da produção de uma camada de óxido

na superfície endurecida e o regime severo (Figura 2.14 (b)) ocorreu quando o amolecimento térmico permitiu a deformação plástica das camadas superficiais. A transição desses regimes foi atribuída ao aumento da carga. Além disso, foi verificado que antes do regime moderado ocorreu um estado inicial de regime severo, definido como *running-in* (amacramento, e ocorre no começo da interação entre duas superfícies) e que, a distância de deslizamento requerida para iniciar a oxidação diminuiu de forma logarítmica.

Na maioria dos casos, os regimes são separados em função da taxa específica de desgaste de um material, porém, não é correto considerar o processo de desgaste de uma forma tão simplista.

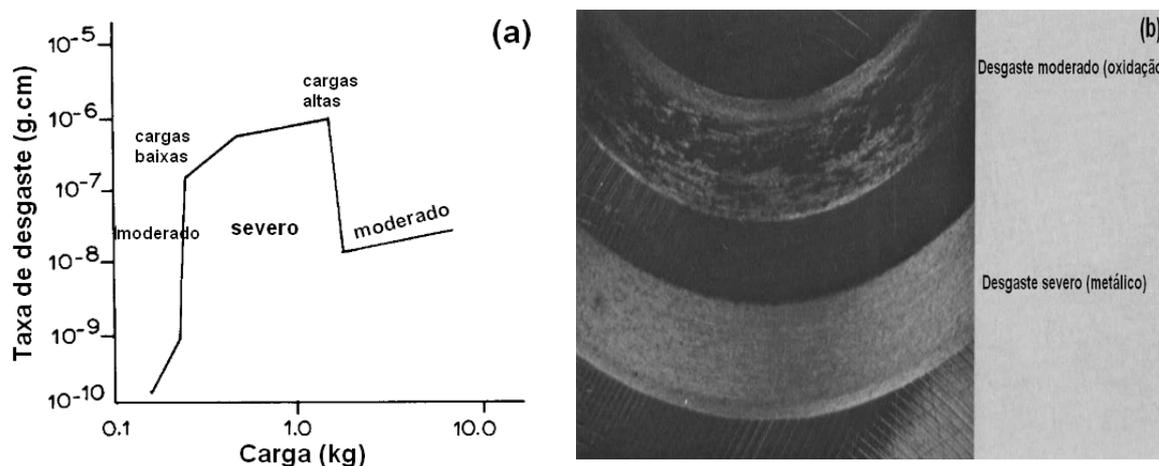


Figura 2.14- (a) Transição dos regimes de desgaste moderado e severo a uma velocidade de deslizamento constante (100 cm/s) para um aço com 3% de Cr e 0,28 % de C na configuração pino sobre disco; (b) trilhas de desgaste no aço, adaptado de [108].

O período *running-in* citado anteriormente é associado ao estabelecimento de uma área real de contato constante, que é evidenciada ao atingir uma força de atrito aproximadamente constante [107]. Existem os *running-in* no atrito e os *running-in* em desgaste (conhecidos também como *break-in* ou *wear-in*), ambos ligados intrinsecamente. Nos *running-in* em desgaste, a perda de massa em função da superfície e da distância percorrida apresenta um comportamento não linear. Em ambos os casos, os ensaios são

de difíceis reprodução embora sejam realizados sob as mesmas condições. Após as etapas de *running-in* é que são determinados os posteriores mecanismos. Blau [97] mostrou a curva para o deslizamento de metais a seco em que valores máximos do coeficiente de atrito ( $\mu_{\max}$ ) foram associados à alta taxa de desgaste, atingida pelo desgaste das asperezas.  $\mu_{ss}$  foi definido como regime permanente e tornou-se constante quando a superfície desgastada começou a ficar mais lisa, diminuindo o atrito. Na Figura 2.15 são mostradas essas transições.

Os fenômenos de atrito (fricção) são apresentados como uma das propriedades mais importantes em desgastes de materiais. O coeficiente de fricção (ou de atrito) originado a partir dessa propriedade, apesar de ser medido com pouca dificuldade em condições laboratoriais, mostra-se de difícil entendimento quando associado as características das superfícies (limpas ou lubrificadas) do material a ser desgastado.

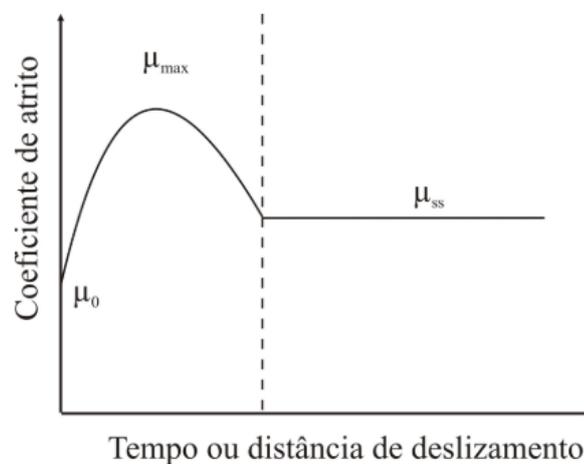


Figura 2.15- Representação de uma curva típica de coeficiente de atrito em relação ao tempo ou distância de deslizamento [107].

Nos últimos anos, revestimentos metálicos desenvolvidos por técnicas a LASER têm sido efetivamente aplicados devido ao aprimoramento das propriedades através de alterações nas condições térmicas (potência, velocidade do LASER) originadas desse processo, o que possibilita a obtenção de revestimentos com microestruturas desejadas. Melhorias no desempenho

tribológicos de peças revestidas como em eixos, manivelas, peças de válvulas, bem como equipamentos que atuam sob condições de fricção severas também vêm sendo relatadas.

Revestimentos amorfos e cristalinos de ligas a base Fe [109], Co [110] e Ni [111] vêm se destacando por apresentarem resistência elevada ao desgaste. Lu et al. [23] analisaram revestimentos a base de ferro com partículas de WC sobre o substrato de aço H13, produzidos por *LASER cladding*. O aumento da microdureza (~640 a 680 HV) foi relacionado ao surgimento de fases duras de  $M_{23}Cr_6$  e  $M_7C_3$  e da precipitação das partículas de WC (carbetos de tungstênio) no revestimento. A melhoria da resistência ao desgaste desses revestimentos foi avaliada através de duas características: primeiro pelos valores de coeficientes de atrito, que foram inversamente proporcionais aos valores de microdureza e, pelos valores de taxa de desgaste que mostraram uma tendência decrescente com o aumento das partículas de WC. A grande quantidade de fases formadas além de reduzir a ação de cisalhamento e da adesão molecular proporcionando a melhora da resistência de adesão dos revestimentos, também foi efetiva no impedimento do efeito *ploughing* (aragem), que protegeu o substrato minimizando o desgaste. *Grooves* (sulcos) curtos e intermitentes indicaram um desgaste adesivo severo em alguns revestimentos. Mecanismo de desgaste abrasivo moderado por micro-corte também foi observado e predominante em algumas superfícies desgastadas. Revestimentos a base de ferro reforçados com partículas de TiC (formadas através de reações *in situ* entre o titânio puro e o grafite) sobre o substrato de aço 1045 desenvolvidos por LC, também se mostraram eficientes na resistência ao desgaste abrasivo. Porém, a elevação da temperatura local nos pontos de contato entre as superfícies desgastadas durante o teste ocasionou a diminuição da dureza próxima a esses pontos, resultando em deformações plásticas severas [112]. Jiang et al. [24] desenvolveram revestimentos amorfos a base de ferro através da técnica de *LASER remelting*. Foram avaliados a resistência ao desgaste (ensaio pino sobre disco) sob as condições de atrito. Após o processo de fusão, a fase amorfa presente no revestimento se transformou em fases cristalinas de  $Fe_2B$  e  $Fe-\alpha$  dispersas na matriz, resultando em valores de microdureza em torno de 1190

HV. Os resultados de desgaste confirmaram uma relação entre a perda de massa com o aumento da carga aplicada. Os mecanismos abrasivos predominantes observados e que levaram a deformação plástica foram, delaminação, fratura e *ploughing*.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Seleção composicional das ligas Fe-Nb-B

Como ponto de partida para a escolha das composições ternárias no desenvolvimento das ligas Fe-Nb-B nanocristalinas eutéticas ultrafinas, foram levados em conta os resultados reportados na literatura por Kim et al. [7] e [2]. Nas composições eutéticas escolhidas,  $(\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_{100-x}\text{B}_x$  ( $x=5, 10, 15$  e  $20$  % at.), o principal objetivo foi avaliar o comportamento mecânico dessas ligas em relação a deformação, resistência mecânica e a microdureza. Partindo desses bons resultados (plasticidade ~20 %, microdureza até 2000 HV e resistência mecânica ~1600 MPa) e pensando na posterior aplicação dessas ligas eutéticas como revestimentos produzidos através da técnica de *LASER cladding*, a diluição também foi um dos fatores primordiais na escolha da composição da liga a ser atomizada. E como descrito anteriormente, as diferentes condições de processamento a LASER em que são produzidos os revestimentos, podem levar a uma variação da composição química de seus componentes devido à diluição do substrato durante a fusão e sabe-se que, uma das características exclusivas do *LASER cladding* é a forte união entre o substrato e o revestimento. Na tabela 3.1 são mostradas as composições que foram fabricadas no presente projeto.

Dessa forma, uma nova composição de liga baseada nesse sistema ternário foi adicionada e projetada buscando-se avaliar primeiramente o comportamento mecânico. A caracterização microestrutural foi então, realizada para ajudar a definir as composições das ligas que seriam selecionadas para a fabricação de revestimentos e também para o posterior estudo de desgaste. Na Tabela 3.2 é mostrada a composição química dos elementos utilizados na obtenção das ligas.

Tabela 3. 1- Composição nominal das ligas selecionadas, preparadas e caracterizadas.

Liga	Composição (% at.)
1	$\text{Fe}_{81}\text{Nb}_9\text{B}_{10}$
2	$\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$
3	$\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$
4	$\text{Fe}_{72}\text{Nb}_8\text{B}_{20}$

Tabela 3. 2- Composição química dos elementos utilizados na obtenção das ligas.

Elemento/ Ferroliga	Elementos de impureza (% peso)							
	Fe-B	B	Al	Si	C	P	Fe	
	16,54	0,04	0,57	0,33	0,03	balanço		
Fe-Nb	C	Si	S	P	Al	Nb	Fe	Ta
	0,10	1,10	≤0,10	0,10	1,00	66,40	29,20	0,10
Fe eletrolítico						0,99		

Os ferroligas fornecidos pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) foram utilizados tanto no processamento dos lingotes quanto na atomização a gás. O balanço de massa dos ferroligas para cada composição é mostrado na Tabela 3.3. O ferro eletrolítico de pureza comercial (99,9 % em peso) foi empregado para ajustar a composição das ligas.

Tabela 3. 3 - Composição química dos elementos utilizados na obtenção das ligas.

Elemento/ Ferroliga	Composição (%)	Balanço de massa (% peso)		
		Fe	Nb	B
Fe-B	Fe <sub>81</sub> Nb <sub>9</sub> B <sub>10</sub>	1,5	-	0,3
Fe-Nb		1,0	2,3	-
Fe eletrolítico		9,8	-	-
Fe-B		1,0	-	0,5
Fe-Nb	Fe <sub>76.5</sub> Nb <sub>8.5</sub> B <sub>15</sub>	2,4	2,3	-
Fe eletrolítico		8,8	-	-
Fe-B		5,8	-	1,2
Fe-Nb		2,0	4,0	-
Fe eletrolítico		16,6	-	-
Fe-B	Fe <sub>72</sub> Nb <sub>8</sub> B <sub>20</sub>	6,8	-	1,4
Fe-Nb		2,0	4,5	-
Fe eletrolítico		15,4	-	-

### 3.1.1 Fabricação de lingotes em forno a arco

Na elaboração dos lingotes em escala laboratorial (Figura 3.1), foi utilizado o forno a arco voltaico (Edmund Bühler, MAM 1) localizado no Laboratório de Materiais Nanocristalinos I do DEMa/UFSCar, sendo o material fundido em um cadinho de cobre refrigerado sob atmosfera de argônio. Os lingotes foram utilizados para a produção de corpos-de-prova (diâmetro de 5 mm) para ensaios de compressão através da fundição por sucção em molde de cobre.



Figura 3.1- Amostra de lingote da liga eutética ultrafina produzida em forno a arco, na composição de Fe<sub>81</sub>Nb<sub>9</sub>B<sub>10</sub> (% at.).

### 3.1.2 Caracterização microestrutural das ligas

Os lingotes fabricados foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a análise das fases formadas através da técnica de DRX, foi utilizado um difratômetro Siemens D5005, radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) e varredura de 1 °/min, de 20 a 90 ° ( $2\theta$ ). As amostras foram analisadas através do método de incidência rasante, resultando na difração dos planos. Na análise de MEV foi utilizado o microscópio de modelo FEI Inspect S50 acoplado com acessório de microanálise por dispersão de raios-X (EDX). Para a preparação das amostras para essa análise, ambas foram embutidas em baquelite seguidas de lixamento (lixa d'água) até lixa com granulo 2000 e polimento em alumina 1  $\mu\text{m}$ . No final

foram recobertas com ouro e aterradas em uma porta amostra para análise de MEV.

Para a análise estrutural das ligas selecionadas, também foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizando as amostras resultantes dos ensaios de compressão. Nessa análise o objetivo era determinar as temperaturas de transformação microestrutural de interesse: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ), para avaliação e quantificação da existência de fase amorfa nas amostras. O equipamento para a análise foi da NETZSCH 404 utilizando um cadinho de alumina e atmosfera de argônio com aquecimento até 1350 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min.

As análises de DRX e MEV dessa primeira etapa foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, no DEMa/UFSCar. Além disso, a interpretação das análises de DRX também foi realizada com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus. O estudo dessas análises juntamente com os resultados da curva tensão x deformação permitiram selecionar o sistema de composição que dará continuidade do trabalho, através da fabricação de revestimentos e caracterização das amostras. Os sistemas que se mostraram mais promissores para a fabricação dos revestimentos foram:  $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$  e  $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$  (% at.) baseados nos seus melhores resultados em relação ao aumento da resistência a fratura, plasticidade e de microdureza. Os resultados mais detalhados serão discutidos na seção 4.1.

Procedimentos de atomização e de processamento a laser para cada uma das ligas escolhidas serão descritos nos tópicos a seguir.

### 3.2 Atomização

A atomização das ligas escolhidas objetivou a produção de pó para posterior etapa de desenvolvimento dos revestimentos por *LASER cladding*. Devido a limitações experimentais, durante a produção foram utilizados dois métodos diferentes para atomizar cada uma das ligas escolhidas.

Na etapa de atomização da liga  $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$ , cinco quilos foram preparados diretamente no atomizador HERMIGA 75/5VI (EAC) (PSI/England) localizado no

Laboratório de Atomização e Revestimento (DEMa/UFSCar), com um bocal de 3 mm. Para a escolha da temperatura de atomização do material, foi feita inicialmente uma análise térmica por DSC. Através desta, obteve-se a temperatura de fusão ( $T_{\text{solidos}}$ ) de 1140 °C. Após o aquecimento do material (cerca de 100 °C acima da ( $T_m$ ) e com uma pressão média de 55 bar, este então, foi homogeneizado e atomizado com gás de argônio. Essas características de processamento limitam a taxa de fluxo de gás e consequentemente, restringem os valores que podem ser atingidos da razão gás/metálico [113].

Após a realização da atomização, obteve-se aproximadamente 386 g de pó com granulometria inferior a 75  $\mu\text{m}$  (Figura 3.2 (a)) e o tamanho médio de partícula ficou na faixa de 75 a 106  $\mu\text{m}$ , como mostra a Figura 3.2 (b). Os parâmetros adotados nesse procedimento são apresentados na Tabela 3.4. Analisando esses valores, nota-se o superaquecimento de 230 °C. Esse elevado valor é necessário para que ocorra a fusão devido à alta viscosidade da liga (7,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) que poderia levar ao entupimento do bocal de atomização.

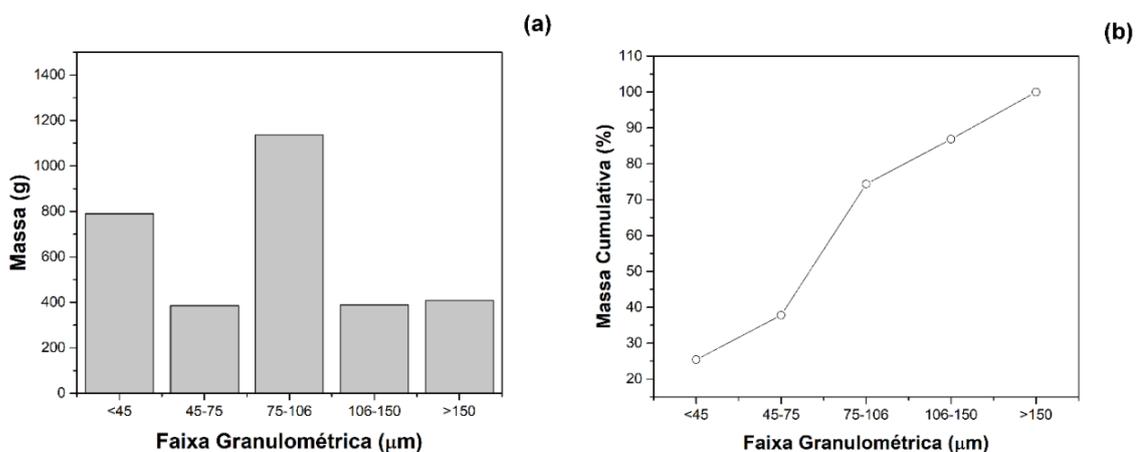


Figura 3. 2- Porcentagem de massa de pó em função das faixas granulométricas (a). Distribuição cumulativa do tamanho de partícula do pó  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  atomizado a gás (b).

Tabela 3.4 - Parâmetros empregados no processo de atomização da liga  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ .

Parâmetros	$\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$
Razão G/M	1,37
Carga atomizada (kg)	5,0
Temperatura de vazamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	1370
Superaquecimento ( $^{\circ}\text{C}$ )	230
Bocal de atomização (mm)	3,0

Para a atomização da liga  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$ , primeiramente foi realizada a fusão da liga por indução, em um cadinho com revestimento de refratário sílico-aluminoso, sendo o banho protegido por atmosfera de argônio. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. Para a escolha da temperatura de vazamento ( $T_v$ ) da liga, também foram realizados ensaios de DSC. A  $T_m$  e  $T_{\text{solidos}}$  obtidas para essa liga foram de 1140 e 1189  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. A diferença entre  $T_v$  e  $T_L$  denomina-se como superaquecimento e também torna-se um importante parâmetro do processo, como mostra a Tabela 3.5. A uma pressão média de 5 bar durante o processo, cerca de 38 g (Figura 3.3) do pó com granulometria inferior a 75  $\mu\text{m}$  foram produzidos após a atomização. Nota-se que, em comparação ao pó  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ , o rendimento foi menor, ou seja, em pressões maiores que 5 bar haverá maiores rendimentos para a faixa desejada no equipamento utilizado. O tamanho médio de partícula ( $d_{50}$ ) ficou na faixa de 75 a 106  $\mu\text{m}$ .

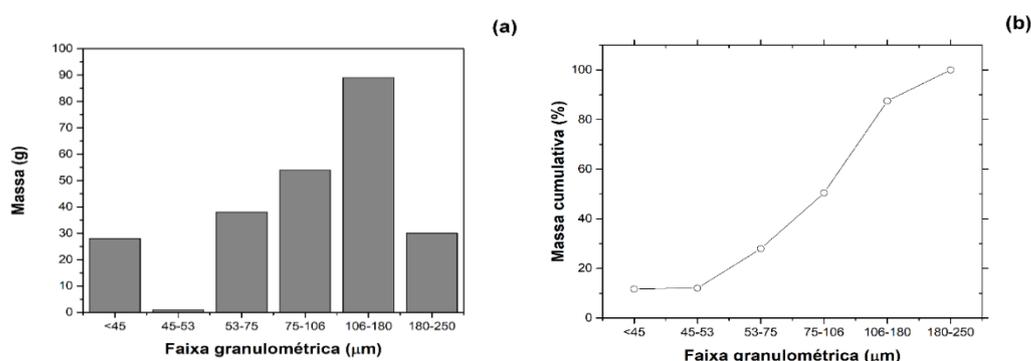


Figura 3.3 - Porcentagem de massa de pó em função das faixas granulométricas (a). Distribuição cumulativa do tamanho de partícula do pó  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$  atomizado a gás (b).

Tabela 3.5- Parâmetros empregados no processo de atomização da liga  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$ .

Parâmetros	$\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$
Razão G/M	0,80
Carga atomizada (kg)	3,0
Temperatura de vazamento (°C)	1270
Superaquecimento (°C)	80
Bocal de atomização (mm)	4,0

Os procedimentos de atomização para ambas as ligas, resultaram em algumas camadas de partículas que permaneceram aderidas nas paredes do atomizador. As camadas possuíam espessuras variadas, sendo que em menores distâncias axiais houveram menores espessuras de depósitos.

Os pós atomizados de ambas as ligas foram separados por peneiramento, através de um conjunto de peneiras variando a abertura de 45 a 250  $\mu\text{m}$ . As amostras foram peneiradas em bateladas com um tempo de 45 minutos.

### 3.2.1 Caracterização Microestrutural dos pós atomizados

Para a análise microestrutural dos pós atomizados das ligas  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  e  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$ , eles foram preparados por metalografia e impregnados em resina, polidos (até grana 2000 seguido de polimento em alumina 5  $\mu\text{m}$ ), recobertos com ouro e aterrados em um porta-amostra metálico e tiveram sua seção transversal analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Philips XL-30 FEG. A densidade das ligas (na forma de pó) e do substrato de aço 1020 também foram medidas pela técnica de picnometria, utilizando um equipamento do fabricante Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 que encontra-se no Laboratório de Materiais Cerâmicos (DEMa-UFSCar). A análise térmica das faixas de pós escolhidas para ambas as ligas também foi realizada através da curva de análise térmica (DSC), no equipamento DSC NETZSCH 404 sob uma taxa de aquecimento de 40  $^{\circ}\text{K}/\text{min}$ .

### 3.3 Produção de trilhas e revestimentos através da técnica de *LASER cladding* pelo método do pó pré-colocado (“*pre-placed*”)

A rota de produção dos revestimentos em ambas as ligas foi a mesma, entretanto, devido às limitações experimentais de equipamentos, assim como na atomização, foram utilizados modelos diferentes de equipamentos a laser.

Na produção de trilhas e revestimentos (trilhas sobrepostas) por LC em ambas as composições, os pós secos foram dispersos uniformemente em um substrato retangular de aço carbono 1020 (previamente lixado, usinado e limpo por ultrassom em solução de álcool) até a superfície, com 6mm de espessura e um rebaixo de 0,5 mm de profundidade, mostrado na Figura 3.4 (a)-(c).

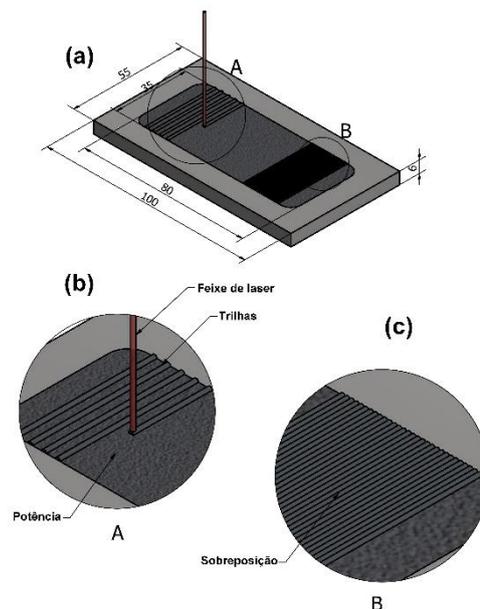


Figura 3. 4- Esquemática do processo (a). Detalhes das trilhas únicas e da sobreposição delas (b) para a formação do revestimento (c);

Esta parte do trabalho teve como objetivo avaliar o efeito dos parâmetros do processo de *LASER cladding* através da espessura da camada de pó pré-depositada e a microestrutura das trilhas e revestimentos das ligas Fe-Nb-B.

A faixa de tamanho de partículas selecionada para trilhas e revestimentos de  $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$  baseado no rendimento do pó, foi de 45-75  $\mu m$ , a fim de obter maior densificação. O aparato encontra-se no Laboratório de Desenvolvimento

de Aplicações de LASERs e Óptica - DedALO do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) da Aeronáutica, localizado na cidade de São José dos Campos (SP). As trilhas e revestimentos foram produzidos através de LASER de Itérbio (Yb-IPG, YLS2000) com um comprimento de onda de radiação emitida na faixa de  $\lambda = 1070$  nm [47] e, diâmetro de feixe de LASER focado em aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . O diâmetro do feixe de laser estava a 160 mm de distância focal. Nessa configuração, um total de dezesseis combinações diferentes de potência do LASER (400 a 1600 W) e velocidade de varredura (15 a 120 mm/ s) foram adotadas para resultar em diferentes trilhas. A partir da escolha das melhores condições das trilhas, foram produzidos os revestimentos denominados: LC-07, LC-08 e LC-09 (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 - Parâmetros utilizados na produção de trilhas e revestimentos por LC para a liga  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ .

Trilhas		Revestimentos (sobreposição de 50 %)	
Potência (W)	Velocidade de varredura do LASER (mm/s)	Potência (W)	Velocidade de varredura do LASER (mm/s)
800	120, 60, 30, 15	LC-07: 800	15
1200		LC-08: 1200	30
1200		LC-09: 1200	60

Devido a quantidade de pó disponível para a produção das trilhas e do revestimento, a faixa de tamanho de partículas de pó selecionada para a produção dos revestimentos  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$  foi de 75-106  $\mu\text{m}$ . Nesse processamento, o equipamento de LASER utilizado encontra-se no Laboratório de Processamento de Materiais a LASER na Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UNICAMP. O LASER utilizado também foi de fibra dopada com Itérbio (Yb-IPG, modelo YLR-500) porém, com potência máxima de 500 W e um comprimento de onda de radiação emitido de  $\lambda = 1070$ -1080 nm, em uma atmosfera de gás argônio de alta pureza, focado em um diâmetro de feixe gaussiano de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . As camadas foram cladiadas com potências de LASER (P) de 200, 300 e 400 W e com velocidades de varredura do feixe de laser (V) em 5, 10 e 20 mm/s, respectivamente (Tabela 3.6). O feixe

de LASER foi transmitido através de uma fibra óptica de 500 µm de diâmetro. Nesta configuração, o diâmetro do feixe de LASER (na posição de foco) era de 3 mm afastado do ponto focal.

Tabela 3.7 - Parâmetros utilizados na produção de trilhas e revestimentos por LC para a liga Fe<sub>74.25</sub>Nb<sub>8.25</sub>B<sub>17.5</sub>.

Trilhas		Revestimentos (sobreposição de 50 %)	
Potência (W)	Velocidade de varredura do LASER (mm/s)	Potência (W)	Velocidade de varredura do LASER (mm/s)
200	5, 10 e 20	LC-10: 400	5
300		LC-11: 400	10
400		LC-12: 400	20

A seção transversal das trilhas produzidas por LC sobre o substrato de aço 1020 foram processadas sob diferentes combinações de parâmetros (P e V) como mostraram as Tabelas 3.5 e 3.6. Pode-se notar que em velocidades de varredura mais elevadas e menor potência, promoveram maiores taxas de resfriamento [47]. Apesar dos altos valores de taxa de resfriamento, os valores de diluição entre a trilha/substrato levam a ocorrência de uma ligação metalúrgica. A combinação desses parâmetros (P e V), resultam em diferentes densidades de energia (DE) em J/mm<sup>2</sup>, que são calculadas pela Equação 3.1 [21].

$$ED = \frac{P}{V \times \text{diâmetro do feixe}} \quad (3.1)$$

Algumas soluções de modelos analíticos para o cálculo da distribuição de temperatura em sólidos, são relatados na literatura por [114,115]. Tais modelos, assumem inicialmente que esses materiais, quando submetidos a uma fonte de calor, a distribuição interna da temperatura deve atender à Equação de Fourier (3.2):

$$\nabla^2 \cdot T - \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{dT}{dt} + \frac{q}{v} \quad (3.2),$$

em que,  $\alpha$  é a difusividade térmica (J/s.m.K),  $q$  é a potência do laser (W). Entretanto, muitas soluções assumem que a quantidade de calor é uma fonte pontual. Ashby e Easterling [116] propuseram um modelo analítico (Equação 3.3) que permite uma estimativa das taxas de resfriamento a partir de uma quantidade de energia irradiada na superfície de um metal. Nesta solução, algumas considerações foram assumidas: a quantidade de calor aplicado mostra um perfil gaussiano; a energia de entrada é movida através de um sólido semi-infinito com velocidade  $V$  e ambas as perdas convectivas e de radiação na superfície do material são negligenciadas [117]. Assim, a taxa de resfriamento ( $T'$ ) durante o processo de LC pode ser determinada por:

$$T' = - \frac{2\pi\lambda(T_m - T_o)^2}{Ab \cdot \left(\frac{q'}{v}\right)} \quad (3.3),$$

em que  $Ab$  é a absorvância da amostra, igual a 0,75 [88],  $\lambda$  é a condutividade térmica, 80,2 J/ m.s.K [89], e  $T_m - T_o$  é a diferença entre a temperatura inicial e a de fusão e  $q'$  é a potência corrigida do laser [47].

A potência corrigida em relação a  $Z_m$  e citada anteriormente é dada pela Equação (3.4) [89]:

$$q' = q - 2 \cdot r_b \cdot Z_m \cdot v \cdot L \quad (3.4).$$

em que,  $q$  é a potência do laser utilizada em Watts,  $r_b$  é o raio do feixe do laser (mm),  $v$  a velocidade de varredura do laser e  $L$  é o calor latente de fusão,  $1,94 \times 10^9$  J/m<sup>3</sup> [89].

Nesta etapa, foram investigadas e avaliadas as condições que favorecessem a obtenção de trilhas e, conseqüentemente, revestimentos com menor quantidade de defeitos (poros e trincas) para obter uma boa ligação metalúrgica. Valores de potência e velocidade de varredura do laser foram escolhidos em função dos resultados obtidos no estudo das trilhas.

### 3.3.1 Caracterização microestrutural das trilhas e revestimentos

#### 3.3.1.1 Trilhas e revestimentos da liga $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$

A seção transversal das trilhas e revestimentos foram caracterizadas visando analisar e determinar sua morfologia e dimensão assim como as fases formadas, microestrutura e composição química. Antes da caracterização, as amostras de trilhas e revestimentos foram preparadas pela técnica de *FIB* - feixe de íons focalizado. Nesta etapa, apenas uma parte da amostra é selecionada ( $10 \times 20 \mu\text{m}$ ) para ser analisada. A Microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foi realizada em um Tecnai FEI F20 G2200 kV-FEG, obtendo imagens nos modos campo claro (BF), campo escuro (DF) e microscopia eletrônica de transmissão em campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) e também análise química através de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) acoplada ao MET.

A caracterização ocorreu de forma similar à realizada nos lingotes, mas neste caso também foram analisados com a utilização de um microscópio FEI Magellan 400 L e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em um Tecnai FEI G2 F20 200 kV (LaB6) com sistema ASTAR™ NanoMega (MET/ASTAR) e um JEOL JEM 2100F. As análises químicas foram realizadas usando espectrômetros dispersivos de energia (EDS) acoplados aos MEVs e METs.

O mapeamento da orientação cristalina (ACOM) dos revestimentos foi adquirido por um microscópio FEI Tecnai G2 F20 200 kV (LaB6) e um microscópio JEOL JEM 2100F.

#### 3.3.1.2 Trilhas e revestimentos da liga $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$

Foram realizadas a caracterização microestrutural similar aos procedimentos descritos na seção 3.1.3.

As amostras de trilhas e revestimentos também foram preparadas pela técnica de FIB, com uma fonte de íons líquidos de gálio ( $\text{Ga}^+$ ) em um equipamento Dual Beam FEI Helios NanoLab 660 instalado no LNNano/ CNPEM em Campinas (SP). Neste método, os íons de gálio incidem sobre o material e

chocam-se contra a superfície, provocando a formação de elétrons secundários (SE) que levarão a remoção de material (Figura 3.5) na forma de átomos ou íons. Estes sinais são coletados e geram as imagens. Assim, o procedimento das trilhas analisadas foi dividido nas seguintes etapas:

- 1- A aplicação do filme de platina ( $2 \times 20 \mu\text{m}^2$ ), que atua como uma camada protetora, é disposto em três fases:
  - 1.1 Eletroplatina (e-Pt): em que, a voltagem do feixe (V), densidade de corrente (I) e espessura são definidas com o objetivo de limpar e proteger a superfície desbastada;
  - 1.2 Platina iônica (I-Pt): definição também da voltagem e espessura;
  - 1.3 Outra camada adicional de I-Pt.
- 2- Desbaste iônico da trincheira ( $23 \times 4 \mu\text{m}^2$  e  $1 \mu\text{m}$  de profundidade), em ambos os lados da barreira protetora de platina. Voltagem e correntes também são definidas nessa etapa.
- 3- Soldagem da nanosonda de tungstênio (Figura 3.5 (d)).
- 4- Desbaste final e montagem na agulha de cobre (porta amostra), mostrado na Figura 3.5 (e). A amostra é retirada, posicionada na agulha e soldada através de íons de platina em ambos os lados. Finalmente a amostra passa pelo “afinamento final” (Figura 3.5 (f)) e então, é retirada a nanosonda através do desbaste da soldadura.

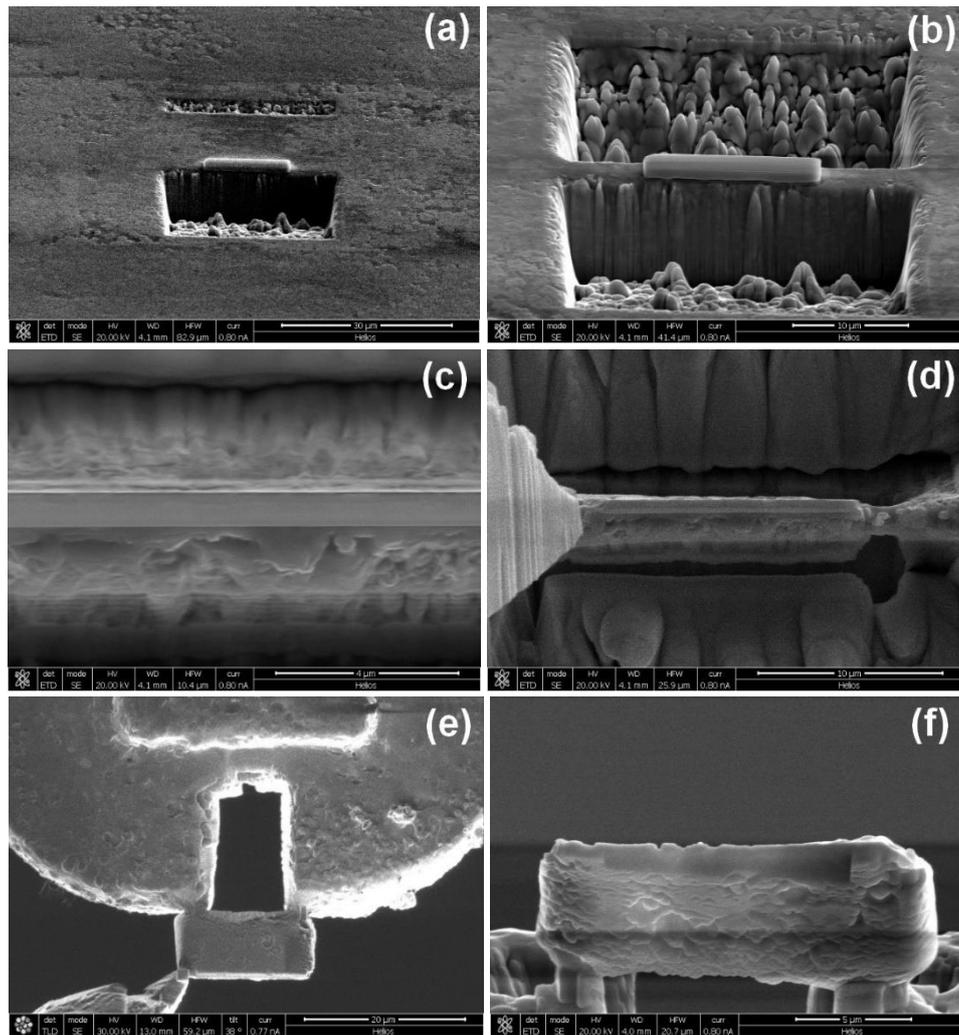


Figura 3.5 - Sequência de preparação de amostra para MET através de FIB (feixe de íons focalizado) do centro da trilha de LASER *cladding* da liga Fe-Nb-B com  $P = 400\text{W}$  e  $V = 20\text{ mm/s}$ . Início da usinagem *in-situ* da trincheira por FIB e a camada depositada de Pt (Platina) de  $2\ \mu\text{m}$  de altura (a); detalhe das trincheiras em ambos os lados (b); afinamento grosseiro da lamela (c); soldagem com Pt para remoção da lamela através do nanomanipulador (d); Fixação da lamela no suporte de cobre com soldagem pela deposição de Pt (e) e afinamento final da lamela por FIB (f).

### 3.4 Ensaio de Microdureza Vickers

A avaliação mecânica tanto para os lingotes, substrato e revestimentos de ambas as ligas foram realizadas através de medidas de microdureza Vickers. Nos revestimentos, as medidas foram realizadas ao longo de sua espessura. As medidas (um total de 10 cada) foram realizadas para todos os lingotes e recobrimentos produzidos em microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-G, com carga de 500 gramas-força e tempo de penetração de 15 segundos. Para isso, primeiramente cada amostra foi lixada e polida de acordo com a norma ASTM E92-17 [118].

### 3.5 Caracterização tribológica dos revestimentos na composição de $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ (% at.)

Os revestimentos além de terem suas propriedades superficiais caracterizadas por microdureza Vickers, ensaios de desgaste do tipo pino sobre disco também foram realizados com esse objetivo.

Os ensaios de desgaste dos revestimentos e substratos foram realizados em um equipamento pino sobre disco controlado por um Microprocessador TE 67 da PLINT. O módulo experimental é esquematizado na Figura 3.6. Os contrapostos foram pinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (formato esférico) com  $\varnothing$  65 x 2,7 mm e 99 % de pureza. A esfera de alumina (5,4 mm de diâmetro) utilizada nos testes possui um valor de microdureza de  $1700 \pm 38 \text{ HV}_{0.5}$ . Os parâmetros utilizados para o desgaste dos revestimentos e substrato foram raios de 5 e 7 mm com velocidades de deslizamento de 0,04 e 0,05 m/s, respectivamente. A carga constante utilizada em todos os testes foi de 9,81 N com uma distância percorrida de 500 m. Parâmetros extrínsecos como a temperatura e umidade do ambiente foram controladas:  $19$  a  $21 \pm 0,6$  ° C e umidade relativa de  $58 \pm 5,0\%$ .

A perda de volume foi determinada a partir de medições de perda de massa e utilizando a densidade para converter em volume [119]. A taxa de desgaste foi determinada pela Equação 3.5 [10]:

$$K = \frac{v}{F.d} \quad (3.5)$$

em que  $v$  ( $\text{mm}^3$ ) é o volume total de material removido,  $F$  (N) é a carga normal e  $d$  (m) é a distância percorrida. A reprodutibilidade da medição foi garantida repetindo o teste mais uma vez.

As curvas do coeficiente de atrito foram obtidas através da utilização de uma célula de carga e os cálculos foram realizados pelo software COPEND 2000. A morfologia dos contra-pinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e das calotas desgastadas foram analisadas por MEV Philips XL-30 FEG e os detritos caracterizados por MET/ASTAR.

Antes dos ensaios de desgaste, medidas de rugosidade máxima da superfície ( $R_z$ ) dos revestimentos e do aço 1020 foram realizadas em três regiões diferentes de cada amostra com o auxílio da análise de imagens através de microscópio óptico ZEISS (ampliação de 20 X), dos revestimentos e substratos desgastados e da superfície do substrato.

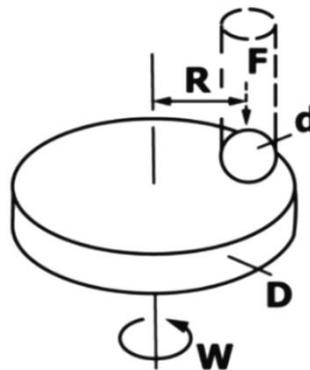


Figura 3.6 – Figura esquemática do teste pino sobre disco.  $R$  = raio de ensaio,  $F$  é a força aplicada no ensaio,  $d$  é o diâmetro da esfera (contra-corpo),  $D$  é o diâmetro do disco e  $W$  é a velocidade de ensaio, adaptado de [120].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Seleção do sistema das ligas

Os padrões de DRX das ligas fabricadas por fundição em molde de cobre são mostrados na Figura 4.1. Os picos de Bragg das fases cristalinas, Fe-Nb-B, Fe<sub>2</sub>B e Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> e os picos intensos da fase primária de Fe- $\alpha$  ( $Im\bar{3}m$ ) foram identificados [8]. Observa-se que na liga Fe<sub>81</sub>Nb<sub>9</sub>B<sub>10</sub> somente três fases cristalinas foram identificadas: Fe- $\alpha$  (bcc), FeNbB ( $P\bar{6}2m$ ) e Fe<sub>2</sub>B ( $I4/mcm$ ) [121]. Com a adição de boro à 15 % ocorreu o surgimento de uma quarta fase cristalina, a Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> [121] com intermetálicos indexados como uma estrutura tetragonal tP10 ( $P4/mbm$ ). A partir de 17,5 % de boro, nota-se uma alteração significativa no aumento das frações volumétricas das fases Fe-Nb-B e Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>.

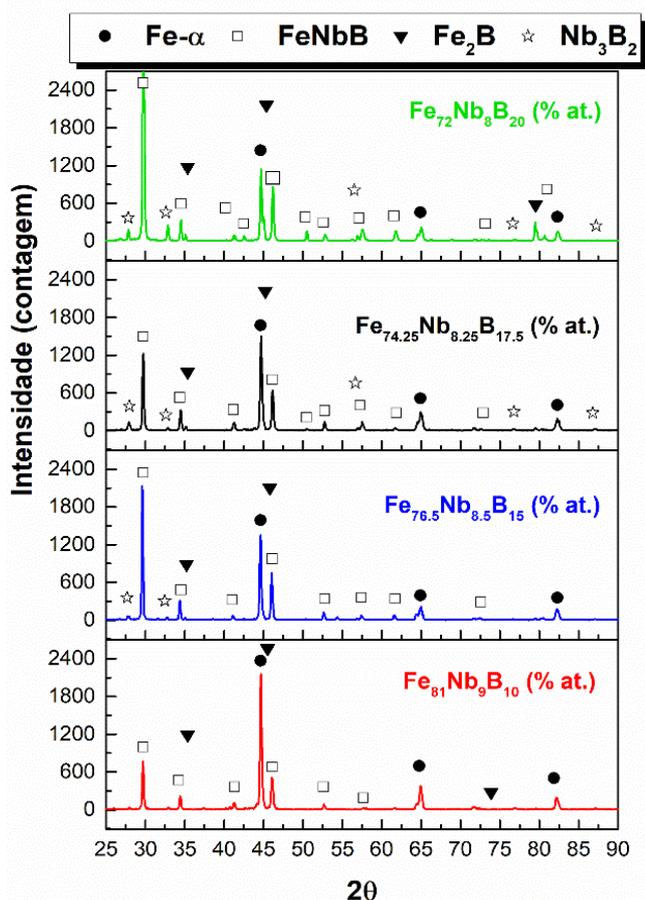


Figura 4.1 - Padrões de difração raio-X para as amostras fabricadas por fundição em coquilha de cobre da liga  $(Fe_{0.9}Nb_{0.1})_{100-x}B_x$  nas composições: X=10,15, 17,5 e 20 %.

Na Figura 4.2 (a-d) são mostrados os resultados da microestrutura das amostras de 10 a 20 % at. de boro. Comparando a microestrutura das amostras, pode-se atribuir a elevada resistência mecânica à formação de colônias de eutético ultrafino equiaxiais e fases duras como Fe-B e Fe-Nb-B [2]. Verifica-se que a resistência aumenta gradualmente com a adição de B até 17,5 % at. boro. A partir dessa composição, uma maior quantidade de intermetálicos frágeis ocorre no material (Figura 4.2 (d)) podendo reduzir a resistência e ductilidade da liga.

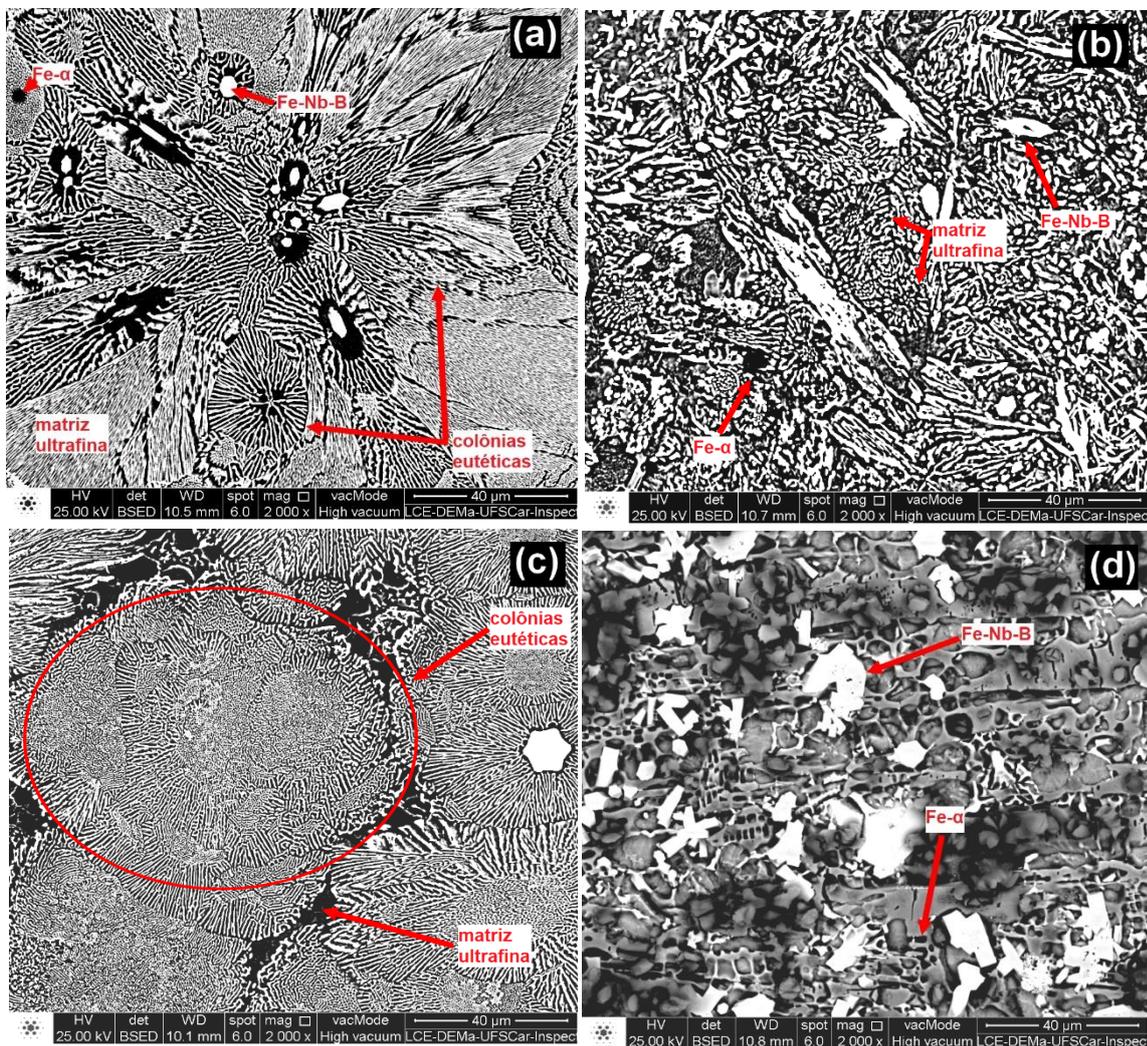


Figura 4.2 - Microscopia eletrônica de varredura das ligas obtidas por sucção em molde de cobre das ligas  $(\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_{100-x}\text{B}_x$  nas composições de X=10 (a), 15(b), 17,5(c) e 20(d) % at.

Para o complemento das análises microestruturais foram realizadas medidas de microdureza nos lingotes (Tabela 4.1) a uma carga de 500 g. A partir da Figura 4.2(a) juntamente com as imagens de MEV (b-e), nota-se que na composição de  $Fe_{81}Nb_9B_{10}$ , que exibiu uma elevada resistência, os valores de microdureza foram menores ( $360 \pm 14 HV_{0.5}$ ) quando comparado com as das ligas com 15, 17,5 e 20 %at. de boro. Uma justificativa para esses valores seria a formação de quantidade de fases duras presentes em cada composição, ou seja, maior quantidade de intermetálicos (Figura 4.2 (d)) resultam em maiores valores de microdureza.

Tabela 4.1 - Valores de microdureza Vickers para os lingotes das ligas fabricadas por fundição em coquilha de cobre.

<b>Composição (%at.)</b>	<b>HV<sub>0.5</sub></b>
$Fe_{81}Nb_9B_{10}$	$360 \pm 14$
$Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$	$555 \pm 28$
$Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$	$503 \pm 14$
$Fe_{72}Nb_8B_{20}$	$568 \pm 40$

Ao realizar medidas com maior sensibilidade a cada fase, com carga de 200 g, os valores de microdureza para a fase Fe-Nb-B ( $660 \pm 44 HV_{0.2}$ ) por exemplo, foram menores do que os valores medidos na matriz eutética ( $808 \pm 93 HV_{0.2}$ ). A fase Fe- $\alpha$  também apresentou valores em torno de  $322 \pm 102 HV_{0.2}$ .

Diante desses resultados e considerando principalmente a mudança de composição durante a diluição das ligas quando processadas a LASER, ou seja, maiores quantidades de ferro (substrato de aço) são adicionadas ao revestimento logo, tem-se uma diminuição nos valores de dureza. Duas composições desse sistema ternário mostraram-se promissoras para a produção dos revestimentos:  $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$  e  $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$  (% at.).

Na Figura 4.3 são mostradas as curvas de DSC para as ligas  $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$  e  $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$  (% at.). O objetivo inicial da caracterização por DSC dos lingotes foi a confirmação ou não da presença de alguma fase amorfa nas composições escolhidas. Nota-se através da Figura 4.3 que em ambas as ligas foram indicados picos endotérmicos de fusão das fases identificadas pelo DRX. Os picos foram indicados em 734 e 724 °C para a liga com 15 e 17,5 % de

boro, respectivamente. Pode-se inferir que essas reações talvez estejam associadas as transformações das fases cristalinas metaestáveis e não a formação de fases amorfas nas condições de solidificação rápida em molde de cobre. A temperatura eutética ( $T_L$ ) apresentada por ambas as ligas foi de 1140 °C. Observa-se também que aumentando o conteúdo de boro, a  $T_L$  diminui de 1240 para 1189 °C.

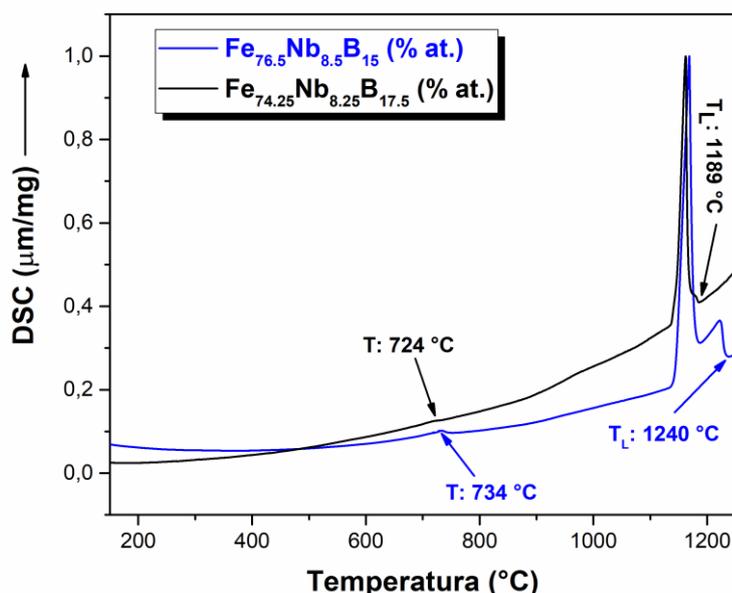


Figura 4.3 - Curvas de análise térmica das ligas selecionadas durante aquecimento a uma taxa de 10 °C/min.

A caracterização microestrutural utilizando MEV e apresentada na Figura 4.2 corroborou com os resultados de DRX e DSC, confirmando a presença somente de fases cristalinas. Microestruturalmente foram visualizadas fases primárias e uma matriz eutética ultrafina. A presença de fases mais claras, segundo a literatura, representariam Fe-Nb-B,  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  [8]. No entanto, esses resultados não foram completamente comprovados por EDX devido a impossibilidade de quantificar corretamente elementos de baixo peso molecular como B e C.

### 4.3 Caracterização de pós atomizados das ligas selecionadas

Na Figura 4.4 é apresentada a caracterização da liga  $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$  por DRX. A característica apresentada por essa faixa granulométrica (45-75  $\mu m$ ), confirma a presença das mesmas fases cristalinas ( $Fe-\alpha$ ,  $FeNbB$ ,  $Fe_2B$  e  $Nb_3B_2$ ) identificadas nas ligas fundidas em coquilha de cobre. Nota-se um maior aumento dos picos de  $Fe-\alpha$  concomitantemente com a redução da intensidade dos picos de  $FeNbB$  quando comparado aos resultados apresentados na Figura 4.1. Este comportamento pode indicar o aumento da formação de colônias eutéticas na microestrutura [122] sob as taxas de resfriamento originadas desse processo (da ordem de  $10^3$  K/s).

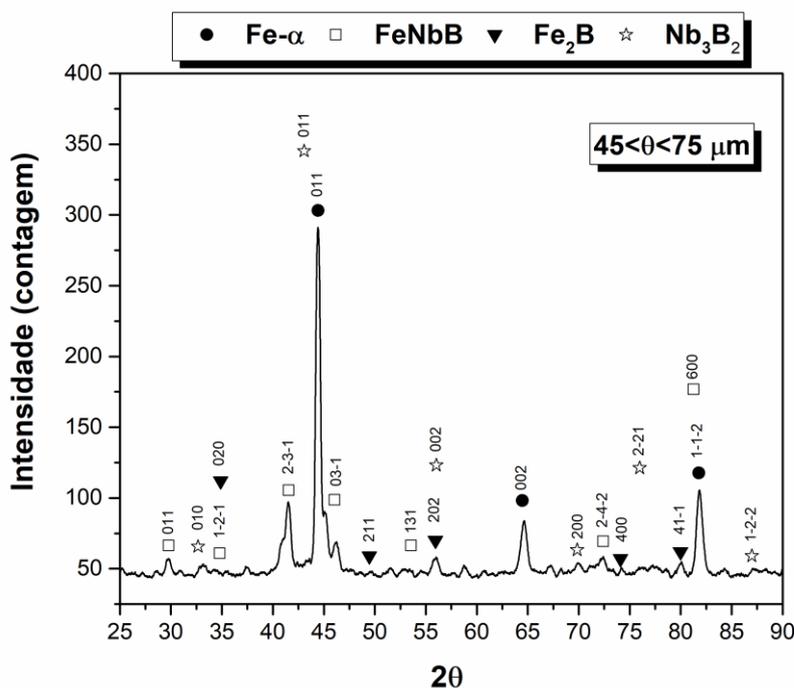


Figura 4.4 - Padrão de difração de raio-X para o pó da liga  $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$  (% at.) na faixa granulométrica de 45-75  $\mu m$ .

Na Figura 4.5 (a-c) são mostradas as imagens obtidas usando MEV em modo elétrons retroespalhados (BSE). Na Figura 4.5 (a) nota-se a morfologia esférica das partículas. Algumas partículas menores são aderidas às maiores (que ainda não se solidificaram) devido a turbulência do spray durante a atomização [113], dando origem as chamadas partículas satélites. Em uma

maior magnificação de uma partícula esférica (Fig. 4.5 (b)), percebe-se regiões esféricas em tons de cinza mais claro. Dentro dessas regiões é confirmada a formação de colônias eutéticas em uma matriz ultrafina (Fig. 4.5 (c)). Percebe-se a presença de diferentes morfologias em escala, na formação da estrutura composta. A presença de colônias eutéticas com esta morfologia é considerada uma fase concomitantemente formada em um estágio anterior a solidificação [2,7]. Através das investigações por DRX juntamente com MEV do pó nessa composição, nota-se que a microestrutura final do pó é constituída por um colônias eutéticas, alguns intermetálicos e fase Fe- $\alpha$  dispersos homogeneamente com uma morfologia lamelar. Com o objetivo principal de corroborar essas análises, na Figura 4.5 (d) é mostrada a caracterização por DSC do pó  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ . Nota-se que não foram identificados picos de cristalização definidos. Porém identifica-se a temperatura *liquidus* ( $T_L$ ) em torno de 1290 °C.

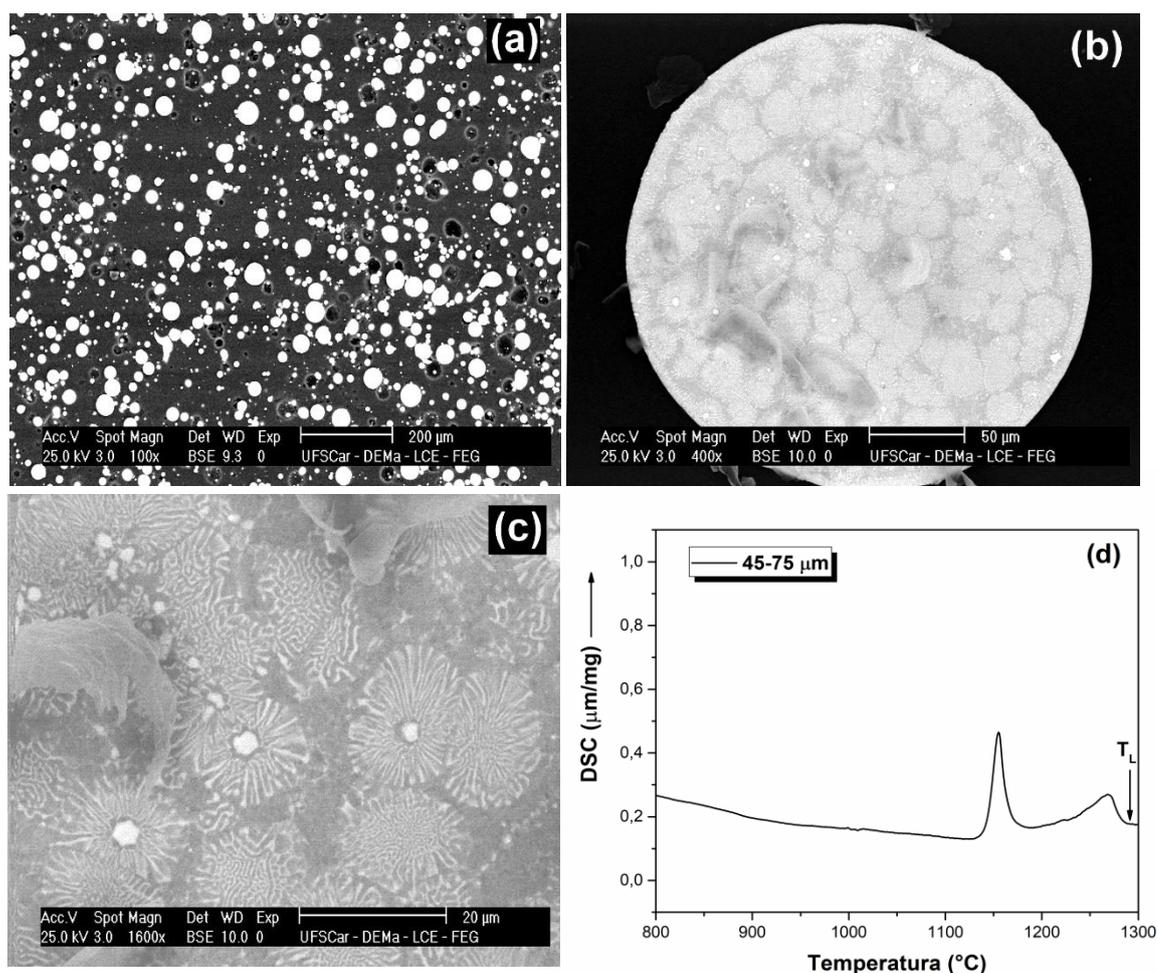


Figura 4.5 - Morfologia do pó  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  (% at.) atomizado na faixa granulométrica de 45-75  $\mu\text{m}$  (a), observada em MEV no modo retroespalhado (BSE). BSE da seção transversal do pó (b) e (c). Curva de DSC do pó  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  (% at.) a uma taxa de aquecimento de 40 K/min (d).

Na Figura 4.6 é confirmado um comportamento similar em relação a presença das fases mostradas na Figura 4.4: presença de picos das fases cristalinas  $\text{Fe}-\alpha$ ,  $\text{FeNbB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{Nb}_3\text{B}_2$ . Porém, nessa maior granulometria, nota-se o surgimento de um pequeno halo de difração em torno de 25 a 35° e maior quantidade da fase  $\text{FeNbB}$ . Esse padrão apresentado é característico de nanocristais imersos em uma matriz amorfa remanescente e um indicativo do surgimento de uma estrutura amorfa [113].

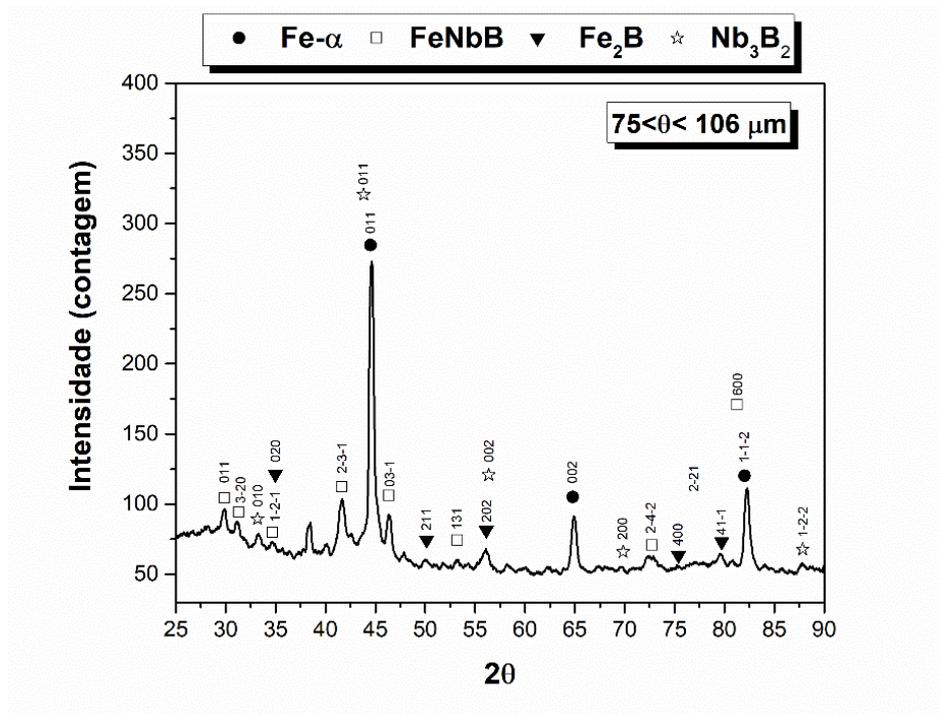


Figura 4.6 - Padrão de difração de raio-X para o pó da liga  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$  (% at.) na faixa granulométrica de 75-106  $\mu\text{m}$ .

A Figura 4.7 (a) mostra a micrografia do pó  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$  atomizado, destacando a morfologia das partículas. Verifica-se a presença de algumas partículas esféricas tornando-se mais irregulares e adquirindo formato de placas. Percebe-se também nessa maior granulometria (75-106  $\mu\text{m}$ ) a presença de alguns intermetálicos (indicados por setas vermelhas na Fig. 4.7 (b-d)) nas partículas (provavelmente a pouca fusão de Nb), porém, ocorreu uma diminuição da quantidade de fases cristalinas e talvez um aumento na porcentagem de amorfo. Através das imagens de MEV da morfologia dessas partículas infere-se que as partículas em forma de placas foram deformadas devido ao impacto quando atingiram a câmara de atomização durante seu estado líquido ou parcialmente líquido e então foram solidificadas e amorfizadas através das transferências de calor com as paredes da câmara. Este resultado é coerente com o DRX apresentado na Figura 4.6, indicando que mesmo para partículas com granulometrias um pouco maiores, a presença de picos de fases cristalinas ainda é observada. Na Figura 4.7 (e) a curva de DSC para essa composição de

liga mostrou dois picos exotérmicos mais definidos em torno de 575 ( $T_{x1}$ ) e 700°C ( $T_{x2}$ ), respectivamente, e a  $T_L$  em 1189 °C. Esses resultados indicaram que além da diferença no tamanho da granulometria do pó selecionado (maior que na liga  $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$ ) e da taxa de resfriamento imposta ter sido responsável por essa amorfização parcial, outro fator que contribuiu para a maior formação de fase amorfa foi o aumento do teor de boro na composição da liga.

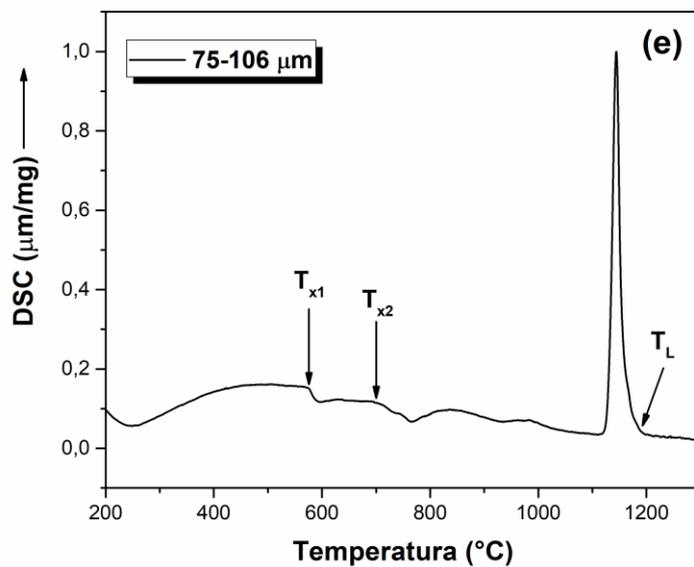
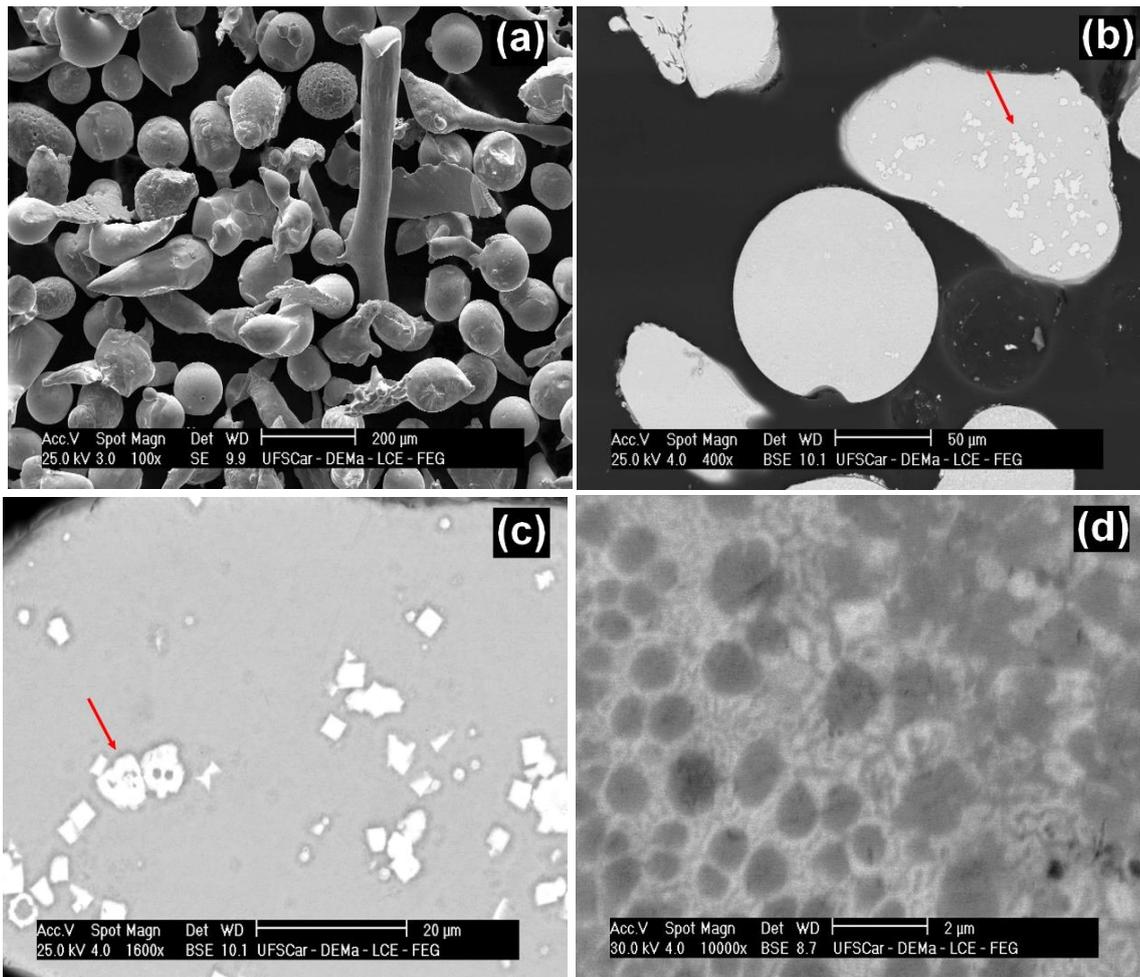


Figura 4.7 - Morfologia do pó  $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$  (% at.) atomizado na faixa granulométrica de 75-106 μm (a), no modo retoespalhado (BSE). BSE da

seção transversal do pó, (b), (c) e (d). Curva de DSC do pó  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$  (%at.) a uma taxa de aquecimento de 40 K/min (e).

#### **4.4 Caracterização de trilhas e revestimentos produzidos por laser *cladding***

##### **4.4.1 Trilhas e revestimento da liga $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ produzidos sob substrato de aço 1020**

Um estudo preliminar através da análise das trilhas foi realizado para estimar a correlação da diluição com os parâmetros do processo: potência e velocidade de varredura. Várias trilhas foram produzidas utilizando os parâmetros de processo apresentados na seção 3.3 para estimar uma boa condição para produzir pistas com uma menor diluição e boa ligação metalúrgica entre o revestimentos e substrato. O fator diluição promove a mistura entre material cladiado e o substrato levando a alterações na composição química do revestimento e conseqüentemente, ocasionando alterações nas propriedades mecânicas [99]. Para as trilhas na composição de  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  (% at.), os valores de diluição calculados pela Equação 2.3 variaram de 2 a 32 % e foi observado que esses valores aumentaram com o aumento da quantidade de energia imposta para fundir o revestimento ao substrato. A energia de entrada imposta neste processo é determinada pelo parâmetro densidade de energia (DE), outro fator determinante na produção de trilhas e revestimentos. Os valores de DEs para as trilhas nessa composição variaram de 14 (na menor potência: 400 W) à 106 J/mm<sup>2</sup> (maior potência: 1600 W). Esses valores influenciam na qualidade dos revestimentos levando à variações de espessura da camada, podendo originar trincas e poros [21].

A seção transversal das trilhas para a composição  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  (% at.) em duas condições de processamento é mostrada através de MEV na Figura 4.8. Com uma DE=40 J/mm<sup>2</sup> as trilhas formadas sobre o substrato de aço resultaram em valores de diluição em torno de 18 %. E nota-se através do aspecto visual (Figura 4.8 (a)) a presença de poros no interior da trilha (provavelmente devido ao aprisionamento de gás liberado durante o aquecimento a laser). Com a diminuição da DE em 20 J/mm<sup>2</sup> observa-se uma

menor área de diluição e uma boa ligação entre o revestimento e o substrato. A energia imposta aos pós pré-colocados pareceu ser alta o suficiente para resultar em valores de diluição acima de 6 %. Através desses resultados, pode-se confirmar que os valores de diluição diminuíram com a diminuição de densidade de energia.

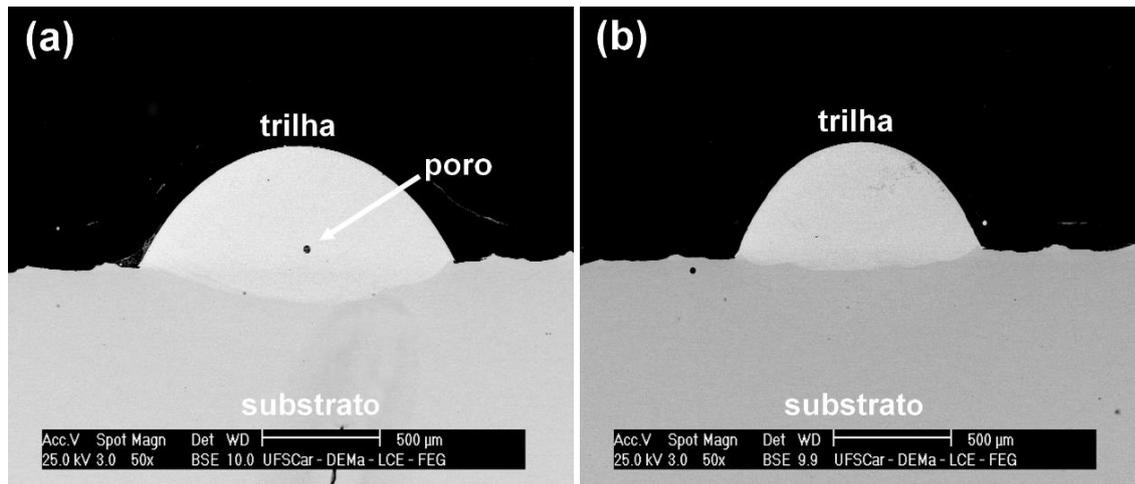


Figura 4.8 – Imagens obtidas por MEV (modo restroespalhado) da seção transversal das trilhas produzidas a uma potência de 1200 W com 30 mm/s (40 J/mm<sup>2</sup>) (a) e (b) 60 mm/s (20 J/mm<sup>2</sup>).

Após este estudo preliminar, as melhores combinações de potência e velocidade de varredura foram selecionadas, baseados nos valores de diluição, poros e boa ligação metalúrgica para a produção das trilhas e então, originados os revestimentos. A combinação otimizada de velocidade de varredura e potência do laser foi de 15 mm/s e 800 W (revestimento LC-07), 30 mm/s e 1200 W (revestimento LC-08) e 60 mm/s a 1200 W (revestimento LC-09).

Os padrões de DRX dos revestimentos LC-07, LC-08 e LC-09 são mostrados na Figura 4.9. Pode-se observar que as fases cristalinas formadas em LC-07 e LC-09 são semelhantes às observadas para o pó: Fe- $\alpha$  e intermetálicos (Fe<sub>2</sub>B, FeNbB e Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>). Essa diferença na formação das fases pode ser explicada pelas diferentes taxas de resfriamento durante o processamento.

Considerando a altura da poça fundida, 0,50 para LC-07 e LC-08 e, 0,67  $\mu\text{m}$  para LC-09, os valores das taxas de resfriamento de  $1,8 \times 10^4$ ,  $2,5 \times 10^4$  e  $4,9 \times 10^4$  K/s foram determinadas e mostraram que tendem a aumentar com a evolução da microestrutura ou seja, maiores taxas de resfriamento promovem um maior refinamento microestrutural.

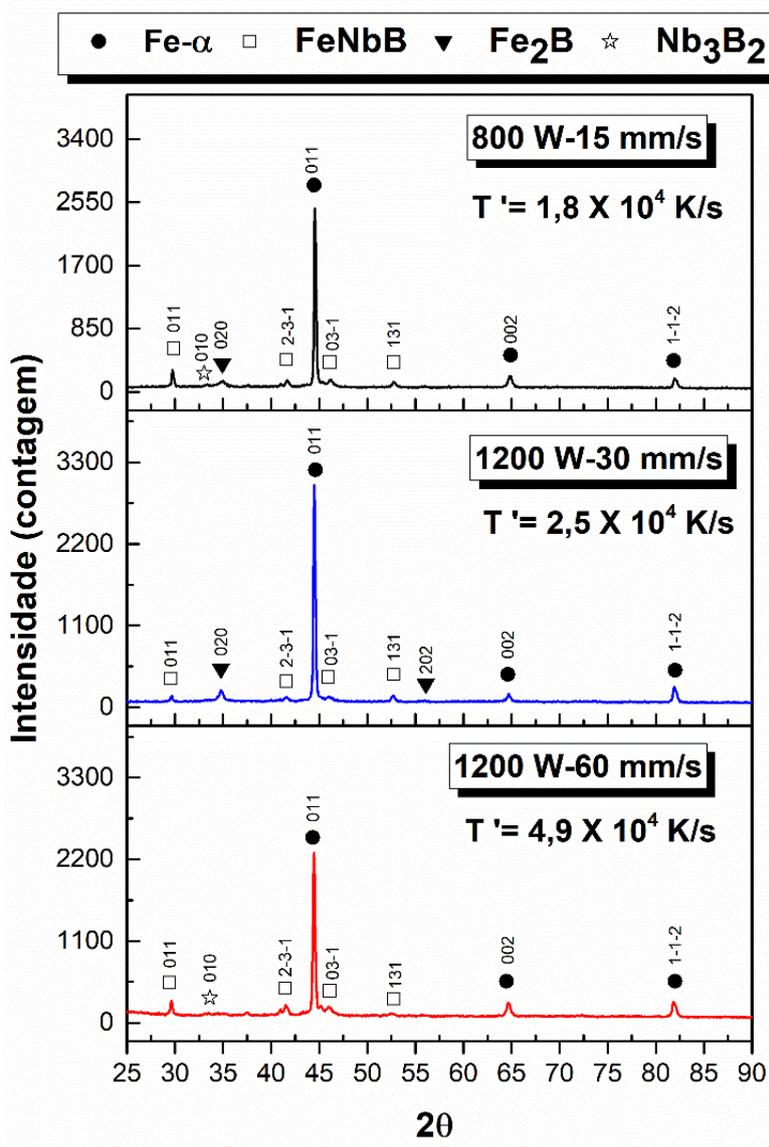


Figura 4.9 - Padrões de difração de raio-X dos revestimentos produzidos com 800 W/15 mm/s (LC-07), 1200 W/30 mm/s (LC-08) e 1200W/60 mm/s (LC-09), respectivamente, produzidos com uma sobreposição de 50%.

A microestrutura dos revestimentos é mostrada na Figura 4.10 (a-f). Nota-se que o revestimento LC-07 (Fig. 4.10 (a)) foi produzido com uma elevada densidade de energia,  $54 \text{ J/mm}^2$ , ocasionando o surgimento de alguns poros, uma maior zona de diluição entre o substrato e o revestimento. Diminuindo a DE para  $40 \text{ J/mm}^2$  (Fig. 4.10 (c)) no revestimento LC-08) observa-se que praticamente não há presença de poros ao longo da camada. Diminuindo ainda mais a DE no revestimento LC-09,  $20 \text{ J/mm}^2$ , nota-se o surgimento de trincas no revestimento. Nas Figuras 4.10 (b), (d) e (e) é mostrada uma maior magnificação das microestruturas na zona de diluição entre o revestimento e substrato. A origem da morfologia apresentada, dependerá da razão  $G/R$  ou seja, do gradiente térmico ( $G$ ) na interface sólido-líquido e da taxa de resfriamento ( $R$ ). Se  $G/R$  for menor que um valor crítico, a interface é desestabilizada levando a ocorrência da solidificação do tipo celular ou dendrítica [123].  $G$  é máximo na base da poça fundida e diminui gradualmente até a superfície.  $R$  tem um comportamento oposto: o valor é mínimo na parte inferior da poça e aumenta em direção ao topo do revestimento. Isto torna a razão  $G/R$  muito maior na parte inferior da trilha/revestimento e menor no topo, o que leva a mudanças de crescimento epitaxial na parte inferior para crescimento dendrítico na parte superior. As dendritas formadas nesse processo tendem a ser orientadas na direção de extração máxima de calor a qual é perpendicular à frente de solidificação. Outra observação feita é que ao aumentar a velocidade de varredura do laser em uma mesma potência (Fig. 4.10 (d e f)) observa-se que a estrutura eutética torna-se mais refinada e a presença de fases duras é diminuída. Além disso, a qualidade dos revestimentos pode ser influenciada por alguns parâmetros do laser e flutuações como, variação na espessura da camada de pó disperso sobre o substrato, posição e diâmetro do feixe de laser.

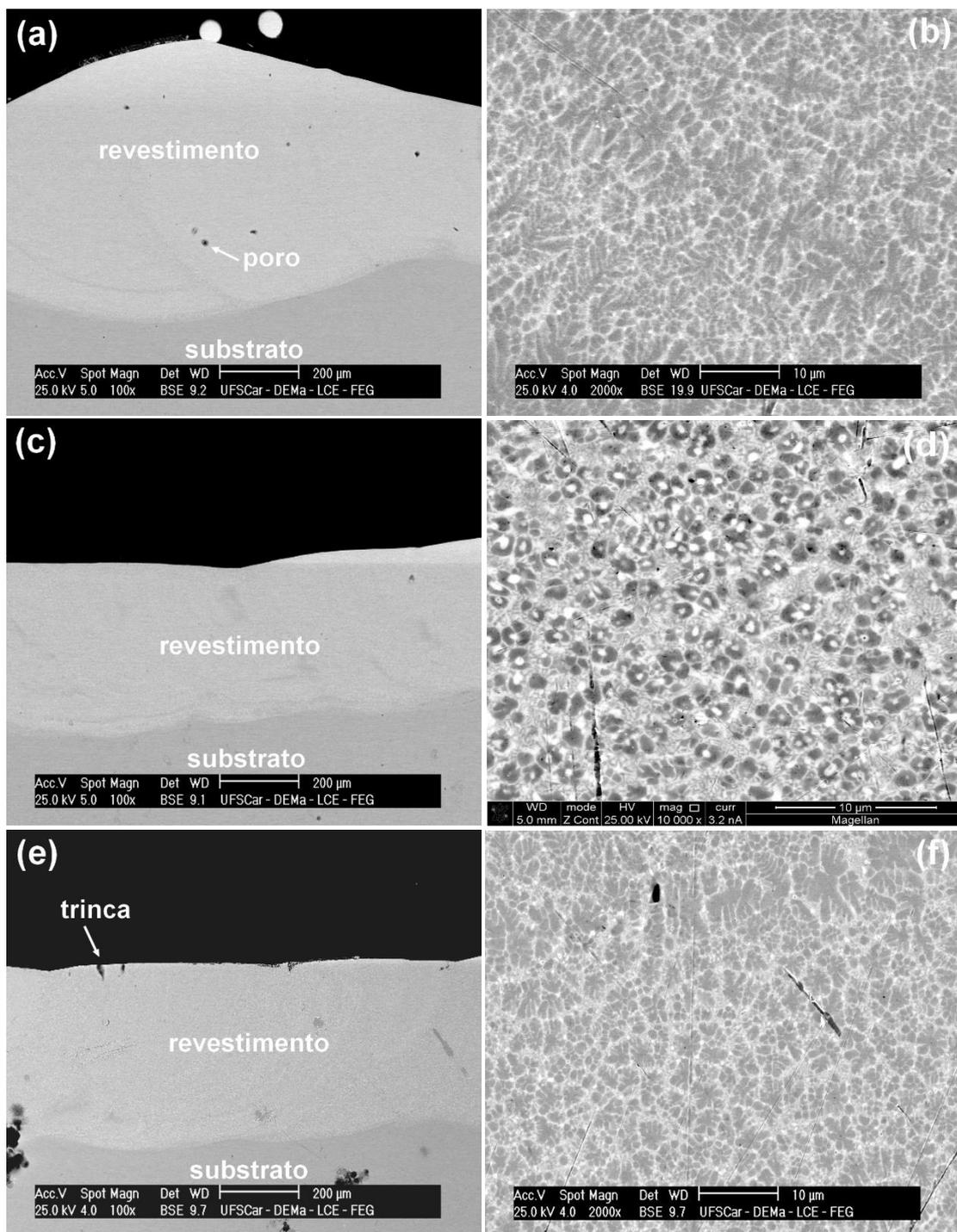


Figura 4.10- MEV (modo restroespalhado) da seção transversal dos revestimentos LC-07 (a-b), LC-08 (c-d) e LC-09 (e-f).

Para ilustrar a zona de transição da diluição, na Figura 4.11 é mostrada a microestrutura da seção transversal entre revestimento (LC-08) e o substrato. Como apresentado na Figura 4.11 nota-se uma clara transição do crescimento

epitaxial na parte inferior do revestimento seguido de um crescimento celular e crescimento dendrítico da parte inferior para a superior do revestimento. Observa-se também a formação da matriz eutética ultrafina com seus constituintes.

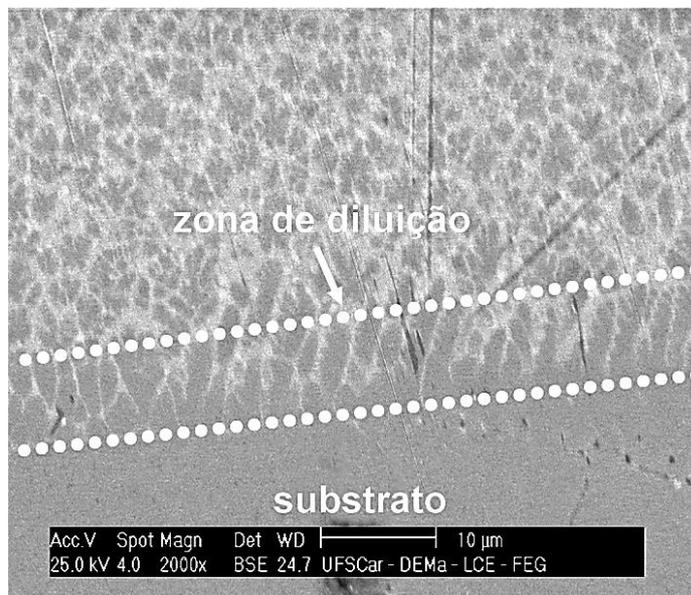


Figura 4.11 – Imagem obtido em MEV da seção transversal do revestimento LC-08. Linhas tracejadas mostrando a zona de diluição.

A Figura 4.12 mostra imagem de MET no modo BF da seção transversal do revestimento LC-08 mostrando a visão geral da microestrutura do revestimento (Fig. 4.11) com os boretos  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  e  $\text{FeNbB}$  dispersos na matriz de  $\text{Fe-}\alpha$ . As demais imagens (Figura 4.12 (a)-(d)) mostram os respectivos mapeamentos de raios-X (Imagem espectral – SI, 512 x 512 pixels) através do EDX de distribuição elementar: Fe-K (Fig. 4.12 (b)), Nb-K (Figura 4.12 (c)) e B-K (Figura 4.12 (d)). É possível observar através dos mapas de Nb (Figura 4.12 (c)) e B (Figura 4.12 (d)) que a concentração de ambos os elementos é maior em relação ao boreto  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  e ao intermetálico  $\text{FeNbB}$ , com quantidade reduzida de Fe-K (Figura 4.12 (b)).

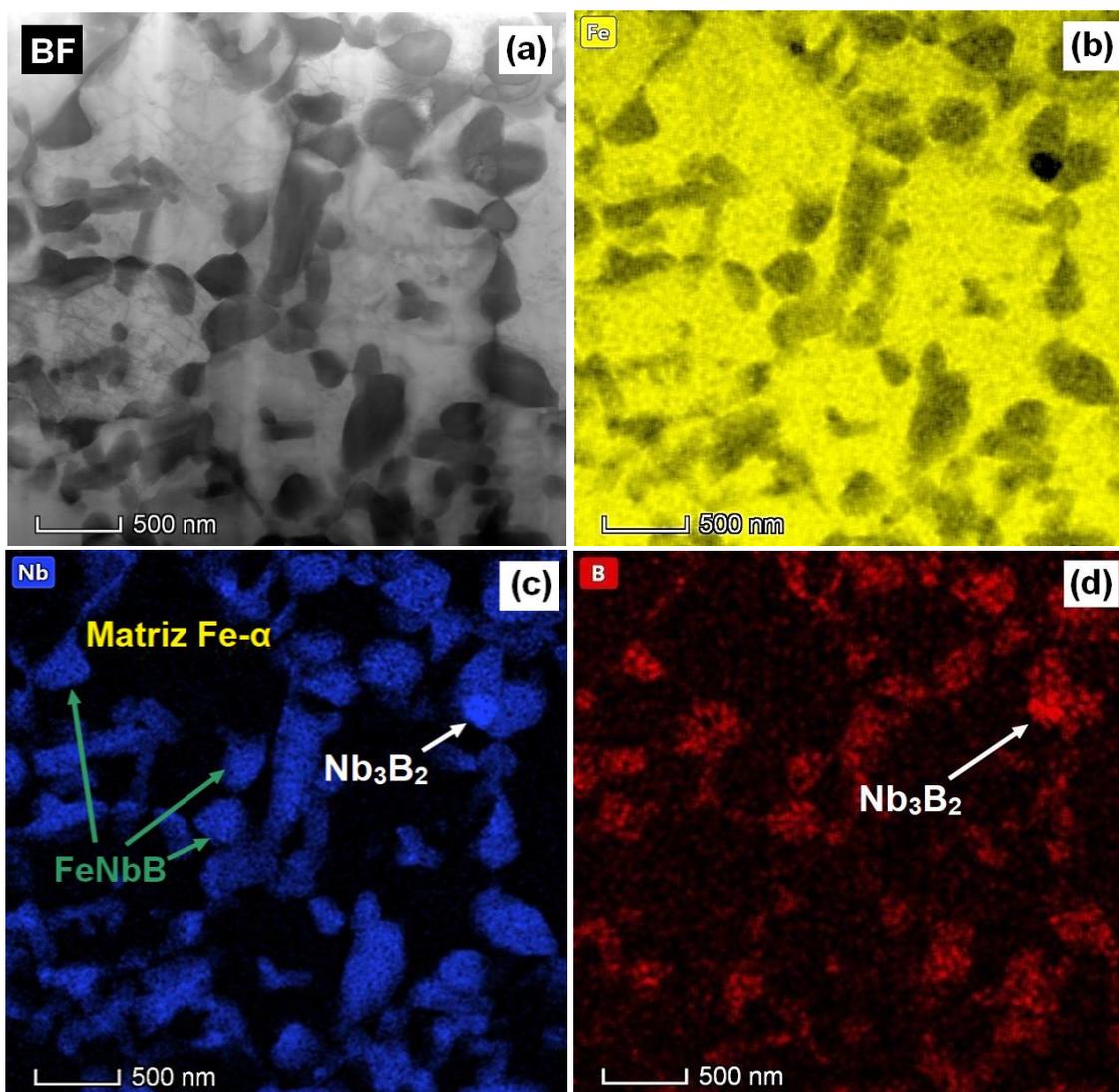


Figura 4.12 - Imagem de MET no modo campo claro (BF) da seção transversal do revestimento LC-08. Respectivos mapeamentos de raios-X (Imagem espectral – IS, 512 x 512 pixels) através do EDX de distribuição elemental: Fe-K (b), Nb-K(c) e B-K (c).

A Figura 4.13 apresenta a imagem MET no modo de campo claro (BF) da seção transversal do revestimento LC-08 mostrando a estrutura FeNbB com os boretos  $\text{Fe}_2\text{B}$ , FeNbB e  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  dispersos na matriz de Fe- $\alpha$  (Figura 4.13 (a)). As micrografias a partir da Figura 4.13 (c) a (f) mostram que há uma maior fração de Nb, B, além dos elementos Ti e Si distribuídos no boreto  $\text{Nb}_3\text{B}_2$ , denotando uma substituição parcial desses elementos na composição da fase  $\text{Nb}_3\text{B}_2$ . Regiões com conteúdo intermediário de Fe, Nb e B compõem a fase ternária

intermetálica FeNbB (em verde na Figura 4.13 (c)) e maior fração de Fe e B (baixa fração de Nb) compõe a fase Fe<sub>2</sub>B (em azul claro na Figura 4.13 (d)), com alguma substituição de Si (Figura 4.13 (f)) de acordo com o mapeamento de raios-X. Vale ressaltar que Ti e Si são apenas contaminantes nos ferros-ligas Fe-Nb e Fe-B mas é possível observar que eles têm distribuição preferencial em fases específicas.

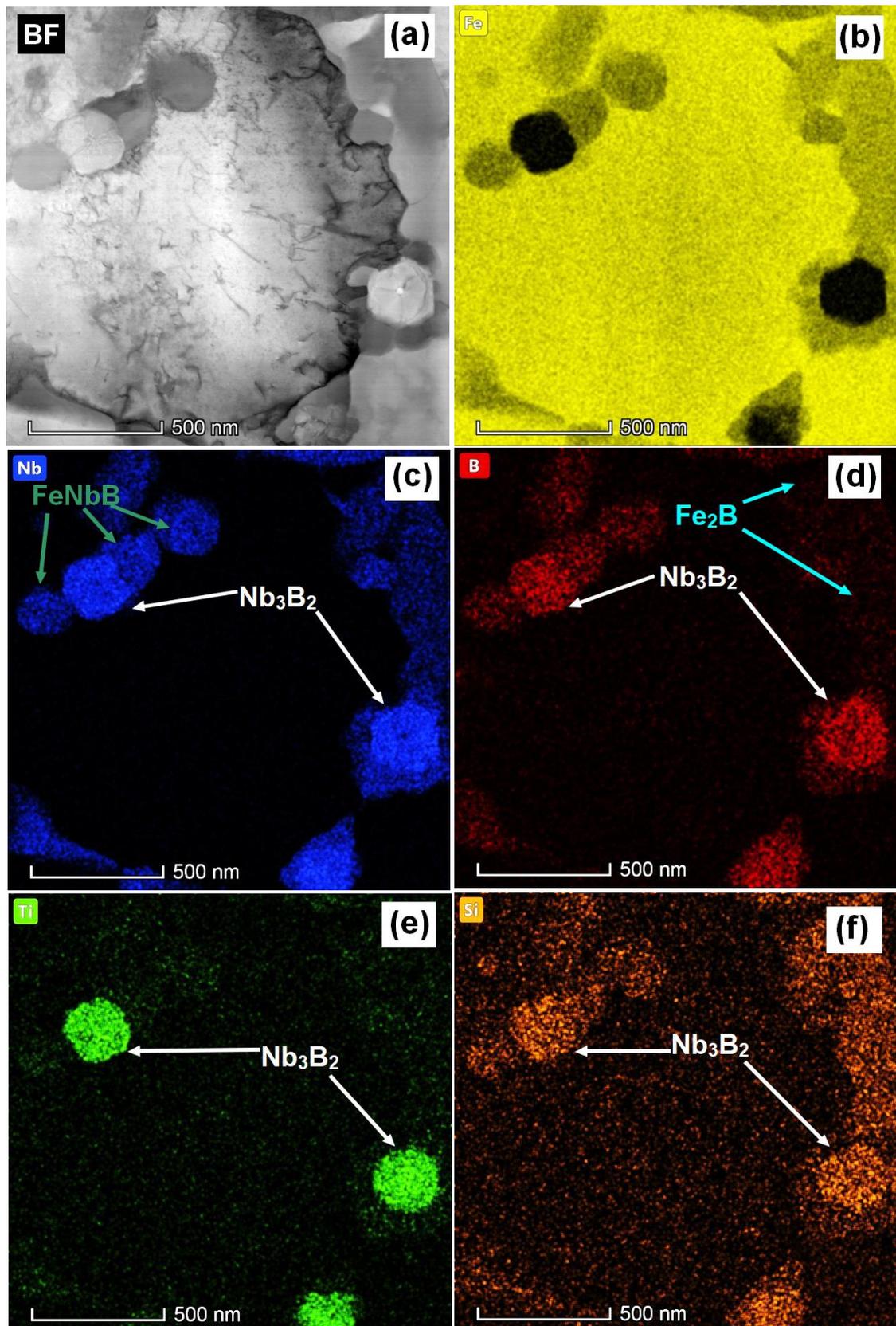


Figura 4.13 - Imagem de MET no modo campo claro (BF) da seção transversal do revestimento LC-08. Respetivos mapeamentos de raios-X (Imagem

espectral – IS, 512 x 512 pixels) através do EDX de distribuição elementar: Fe-K (b), Nb-K (c), B-K (d), Ti-K (e) e Si-K(f).

A Figura 4.14 mostra o ACOM (mapeamento automático de orientação cristalográfica) da amostra do revestimento LC-08 preparado por FIB mostrando o mapeamento cristalográfico da matriz Fe- $\alpha$  e dos boretos, confirmando a tendência apresentada na Figura 4.13. Há uma maior fração de precipitados de FeNbB (azul) em comparação ao boreto Fe<sub>2</sub>B (vermelho), o qual ocorre em uma fração menor. Parece que em certas regiões, como a representada pelo círculo preto na Figura 4.14 (b), alguns precipitados não foram totalmente identificados pelo programa, provavelmente devido ao espaçamento interplanar e a estrutura cristalina das fases Fe- $\alpha$  e de alguns boretos serem muito semelhantes. Por outro lado, a fase Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (verde) foi identificada e confirmada facilmente pelo ASTAR, corroborando os dados anteriormente obtidos pelas análises de DRX e MET. Embora os padrões de DRX não mostrem claramente picos do boreto Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, ele é claramente identificado nas imagens com tamanho nanométrico e reforça a necessidade de técnicas avançadas de caracterização.

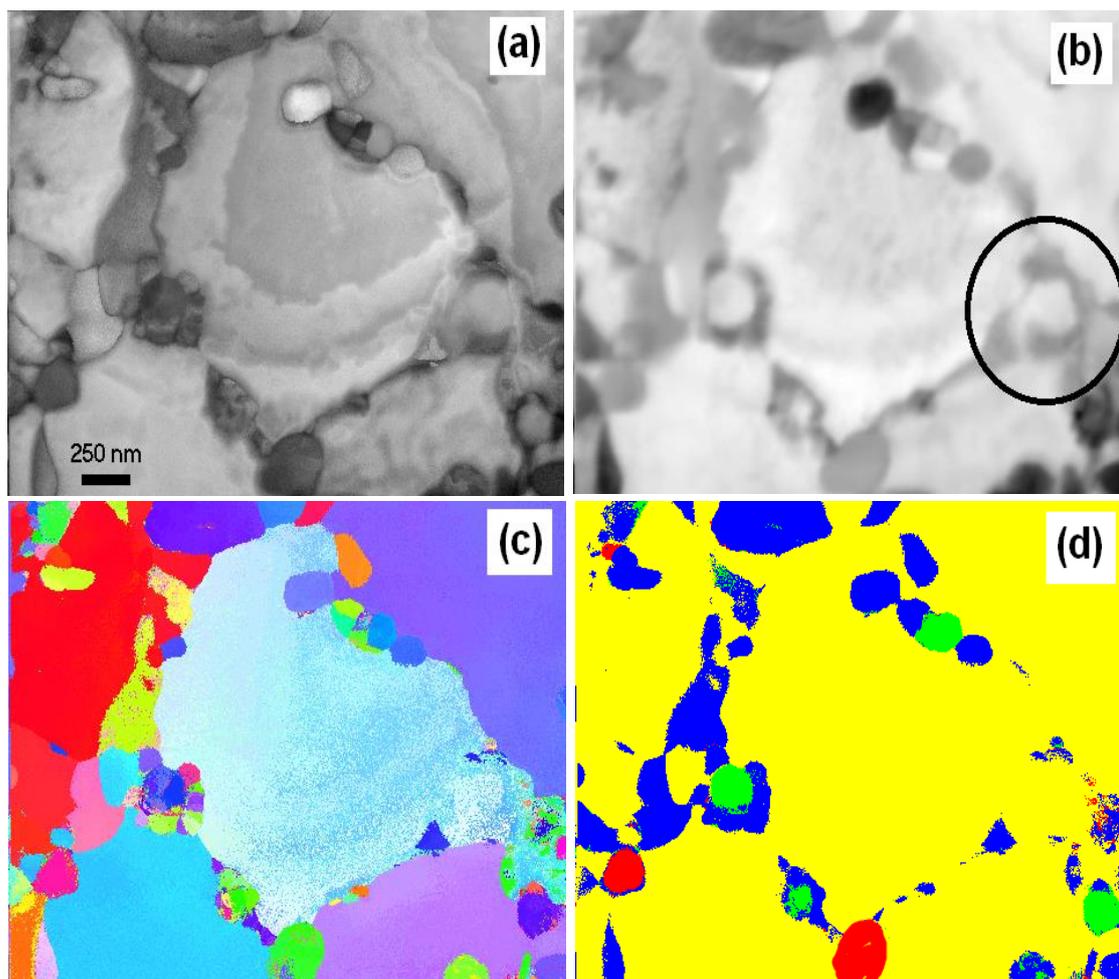


Figura 4.14 - Análise de ACOM do revestimento LC-08 (a); imagem da microestrutura no modo VBF (campo claro virtual) (b); orientação IPF-y dos grãos de Fe- $\alpha$  e precipitados (c); imagem das fases apresentando a distribuição da fase Fe- $\alpha$  (amarela), do intermetálico FeNbB (azul) e dos boretos Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (verde) e Fe<sub>2</sub>B (vermelho).

Uma das propriedades mecânicas avaliadas de trilhas e revestimentos produzidos a partir do pó de Fe<sub>76.5</sub>Nb<sub>8.5</sub>B<sub>15</sub> (% at.) foram as medidas de microdureza. Os valores obtidos a partir deles são mostrados na Figura 4.15. Os valores de microdureza foram  $375 \pm 19$ ,  $462 \pm 47$  e  $534 \pm 31$  HV<sub>0.5</sub> para os revestimentos LC-07, LC-08 e LC-09, respectivamente, e  $134 \pm 3$  HV<sub>0.5</sub> para o substrato de aço. Todos os revestimentos exibiram valores de dureza maior que o do substrato. Essa diferença de valores também foi atribuída ao refinamento microestrutural promovido pelas altas taxas de resfriamento durante a produção do revestimento e à formação de boretos [47]. Claramente como mostrado nas

Figuras 4.13 e 4.14, os revestimentos são compostos de uma microestrutura heterogênea que consiste de intermetálico e boretos ( $\text{FeNbB}$ ,  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) e de uma matriz eutética ultrafina. Além disso, foi notado que o valor de dureza aumenta do LC-07 para LC-09. Pode-se relacionar esse comportamento pelas diferentes taxas de resfriamento aplicadas para se obter cada revestimento, a qual é proporcional a velocidade de varredura do laser e inversamente proporcional a potência do laser [124].

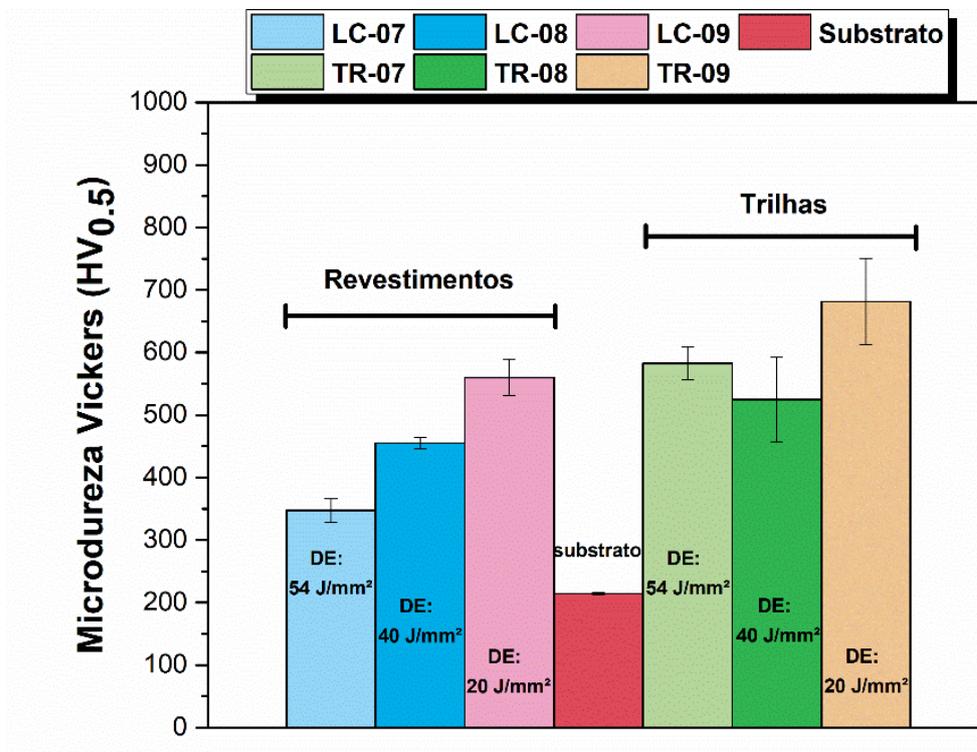


Figura 4.15 - Valores de microdureza Vickers das trilhas e revestimentos (sobreposição de 50 %) da liga  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  (% at.) produzidos por LASER *cladding*. LC-07: 800 W e 15 mm/s (DE: 54 J/mm<sup>2</sup>), LC-08: 1200 W e 30 mm/s (DE: 40 J/mm<sup>2</sup>) e LC-09: 1200 W e 60 mm/s (DE: 20 J/mm<sup>2</sup>).

#### 4.4.2 Trilhas e revestimento da liga Fe<sub>74.25</sub>Nb<sub>8.25</sub>B<sub>17.5</sub> (% at.) produzidos sob substrato de aço 1020

Como reportado no item 3.3.1.2, pistas individuais da liga Fe<sub>74.25</sub>Nb<sub>8.25</sub>B<sub>17.5</sub> foram produzidas com o intuito de estimar a diluição durante LASER *cladding*.

A Figura 4.16 (a-c) mostra imagens de MEV (BSE) da seção transversal das trilhas produzidas com potência de 400 W. Figura 4.16 (a) mostra que a DE= 160 J/mm<sup>2</sup> levou a valor de diluição aceitável para processos de LASER *cladding*, cerca de 17 % [6]. Diminuindo a DE= 80 J/mm<sup>2</sup> (Figura 4.16 (b)), aparentemente as trilhas formadas sobre o substrato originaram uma estrutura mais homogênea e valores de diluição em torno de 14%, entre a região trilha/substrato. Já com uma DE= 40 J/mm<sup>2</sup>, observa-se a formação de poros tanto na parte superior da trilha, quanto na região da poça fundida. A energia de entrada imposta resultou em valor de diluição de aproximadamente 12 %. Em todas as condições apresentadas pela Figura 4.16 foi observado que para revestimento produzidos com uma mesma potência, o parâmetro principal responsável pelos valores de diluição é a velocidade de varredura do laser, ou seja, a diluição diminui com o aumento dessa velocidade. Em condições ótimas para revestimentos produzidos por LASER *cladding* (revestimentos densos, sem poros e com boa ligação metalúrgica) pode-se inferir que, uma excelente condição de ligação metalúrgica (revestimento/substrato) deve ser onde valores de diluição não causem degradações futuras nas propriedades do revestimento.

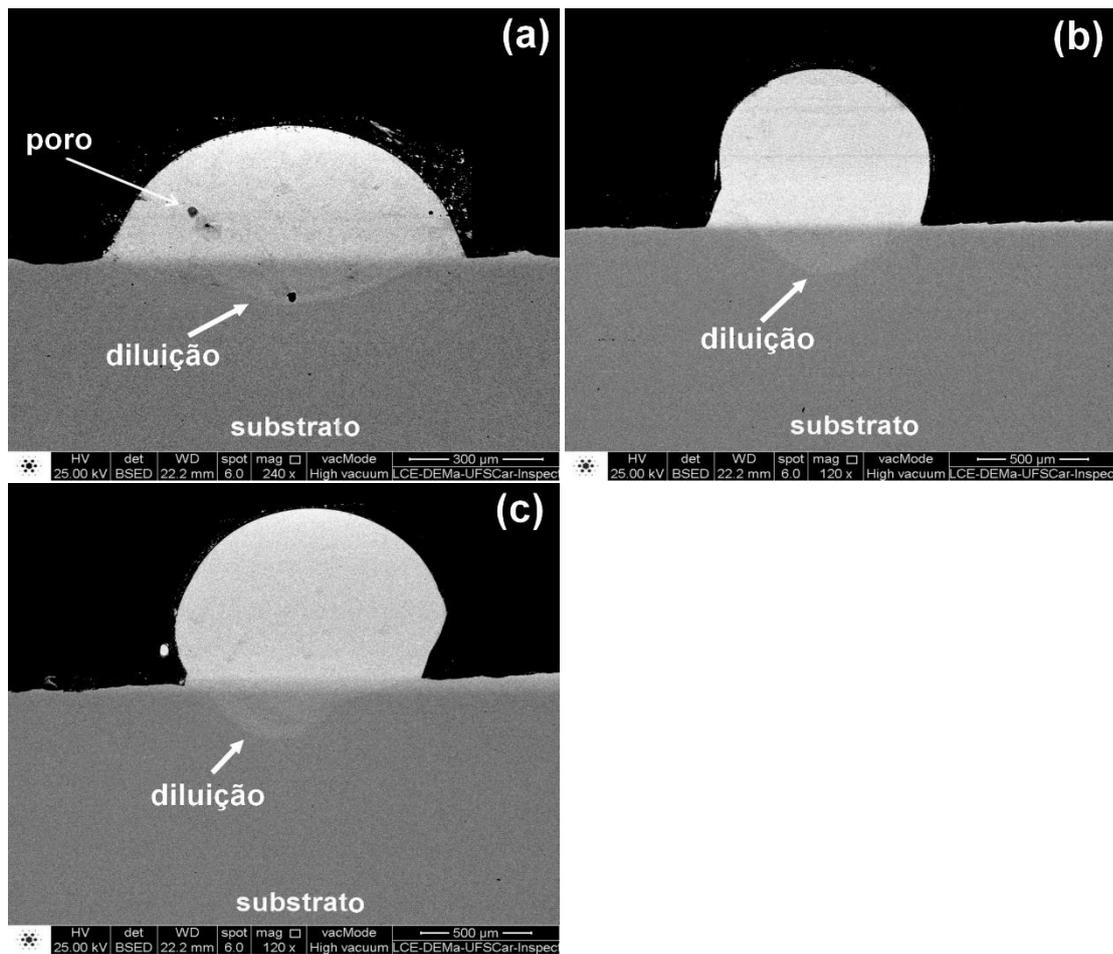


Figura 4.16 – Imagens obtidas em MEV (modo restroespalhado) da seção transversal da trilha produzida a uma potência de 400W com (a) 5 mm/s (160 J/mm<sup>2</sup>), (b) 10 mm/s (80 J/mm<sup>2</sup>) e (c) 20 mm/s (40 J/mm<sup>2</sup>).

Diluição das trilhas produzidas a 200 e 300 W também foram calculadas e os valores obtidos variaram de 1 a 9%. No entanto, além de apresentarem o mesmo comportamento em relação as DEs dos revestimentos produzidos utilizando potência de 400 W, as trilhas apresentaram trincas e poros em todas as combinações de parâmetros de processamento. Na Figura 4.17 são mostradas as imagens da seção transversal das trilhas produzidas com potência de 200 e 300 W. Nota-se que em 200 W (Figura 4.17 (a)) além da quebra do revestimento, praticamente não ocorre a ligação metalúrgica entre o substrato e a trilha ocasionado pela pouca energia fornecida durante a fusão do revestimento, levando ao não coalescimento do pó. Em 300 W (Figura 4.17 (b)),

observa-se uma diluição muito pequena, cerca de 3,5 % e a presença de alguns poros.

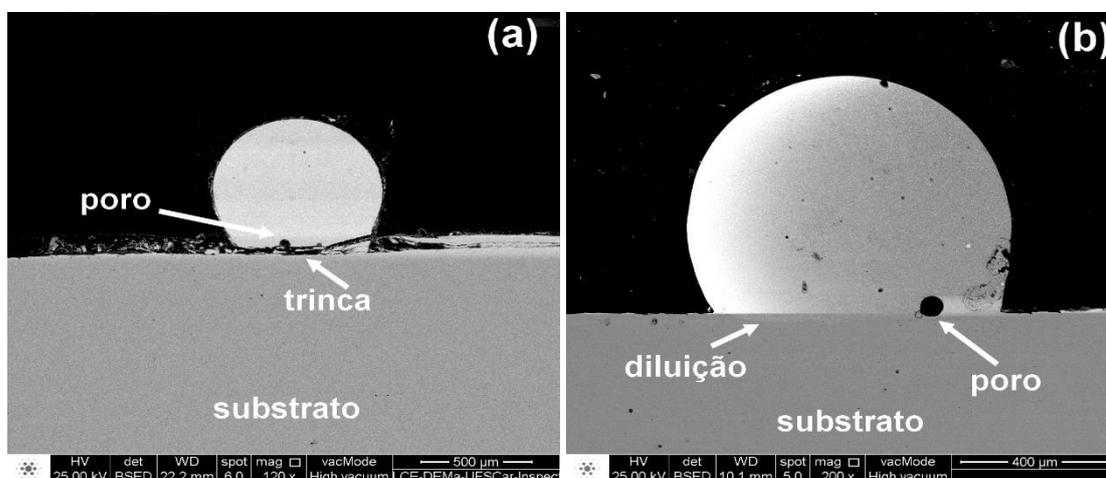


Figura 4.17 – Imagem de MEV (modo restroespalhado) da seção transversal das trilhas produzidas a uma potência de (a) 200 W e velocidade 10 mm/s; (b) 300 W e 20 mm/s (b).

Os padrões de DRX dos revestimentos LC-10, LC-11 e LC-12 são mostrados na Figura 4.18. Através desses padrões, também identificaram-se a presença das mesmas fases cristalinas formadas tanto no pó, quanto nos revestimentos de  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ : Fe- $\alpha$  e boretos ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeNbB}$  e  $\text{Nb}_3\text{B}_2$ ). Embora a fase  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  tenha sido suprimida no revestimento LC-08 ( $\text{DE} = 40 \text{ J/mm}^2$ ), no LC-11 ( $\text{DE} = 80 \text{ J/mm}^2$ ) ela é vista através dos pequenos picos de difração ( $2\theta = 33, 43 \text{ e } 56^\circ$ ). Nota-se que as taxas aplicadas para a produção dos revestimentos na composição de  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$  foram maiores do que as dos revestimentos  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  (% at.), cerca de  $4,2 \times 10^2$  a  $2,8 \times 10^4 \text{ K/s}$ , ou seja, mesmo com elevados valores de taxas, esses valores não foram suficientemente elevados nesse processamento para que ocorresse a amorfização total do revestimento e conseqüentemente a supressão da formação de alguns boretos.

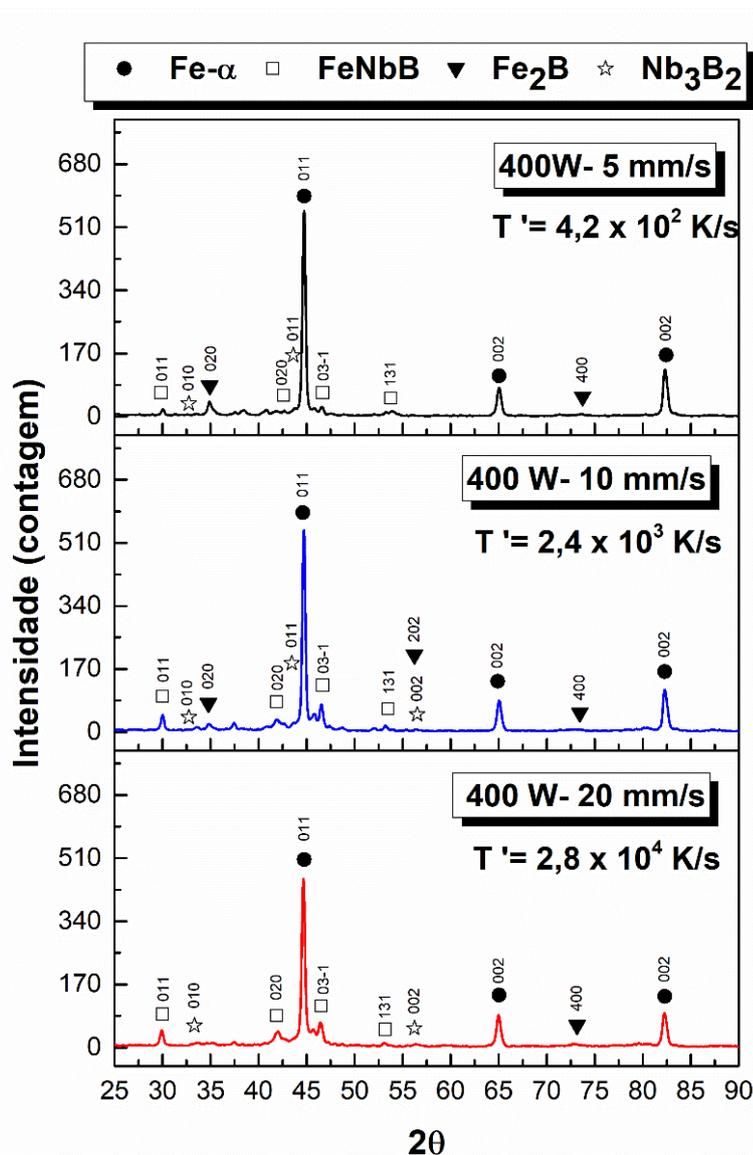


Figura 4.18 - Padrões de difração de raio-X dos revestimentos produzidos na potência de 400 W nas velocidades de: 5 mm/s (LC-10), 10 mm/s (LC-11) e 20 mm/s (LC-12).

Na tentativa de corroborar os resultados apresentados na Figura 4.18, são mostradas as seções transversais dos revestimentos produzidos sob diferentes DEs. Observa-se que para uma elevada DE, 160 J/mm<sup>2</sup> (Figura 4.19 (a)), não há surgimento de trincas e de poros ao longo da seção transversal do revestimento, como visto na trilha produzida nas mesmas condições. A altura da poça fundida foi em torno de  $267 \pm 21 \mu\text{m}$  para uma densidade de energia elevada, apresentando uma menor espessura. Com o aumento da velocidade para 10

mm/s (Figura 4.19 (c)) ou seja, com  $ED=80 \text{ J/mm}^2$ , o aumento da diluição levou ao surgimento de poros no revestimento e um aumento da altura da trilha para  $670 \pm 61 \text{ }\mu\text{m}$ . Já para o revestimento produzido com  $40 \text{ J/mm}^2$  (LC-12), além da existência de poros nessa camada de  $705 \pm 83 \text{ }\mu\text{m}$  de altura (Figura 4.19 (e)), nota-se também a existência de trincas. Em ambas as condições de processamento dos revestimentos nota-se um perfil assimétrico entre a poça fundida e o substrato. Lange et al. [125] relata que essa tendência na variação da geometria da seção transversal está relacionada à profundidade de penetração de calor no substrato.

As Figuras 4.19 (b), (d) e (f) em uma maior magnificação, mostraram que o aumento da velocidade de varredura do LASER levou a um aumento das taxas de resfriamento e conseqüentemente a um refinamento da microestrutura e supressão de algumas fases. Outro fato relacionando a velocidade, foi reportado por Li et al. [126] na obtenção de revestimentos a base de ferro em um substrato de ferro fundido nodular. Confirmou-se que a espessura do revestimento diminuiu à medida que ocorreu um aumento dessa velocidade.

A Figura 4.20 mostra a microestrutura da seção transversal do revestimento LC-10 em maior magnificação e seus respectivos mapas elementares. Pode-se inferir assim como na Figura 4.11 que na região de diluição, entre revestimento e substrato, existe um crescimento celular-dendrítico de fases cristalinas paralelos à direção de extração de calor, ao longo dessa interface resultante das condições de solidificação [39].

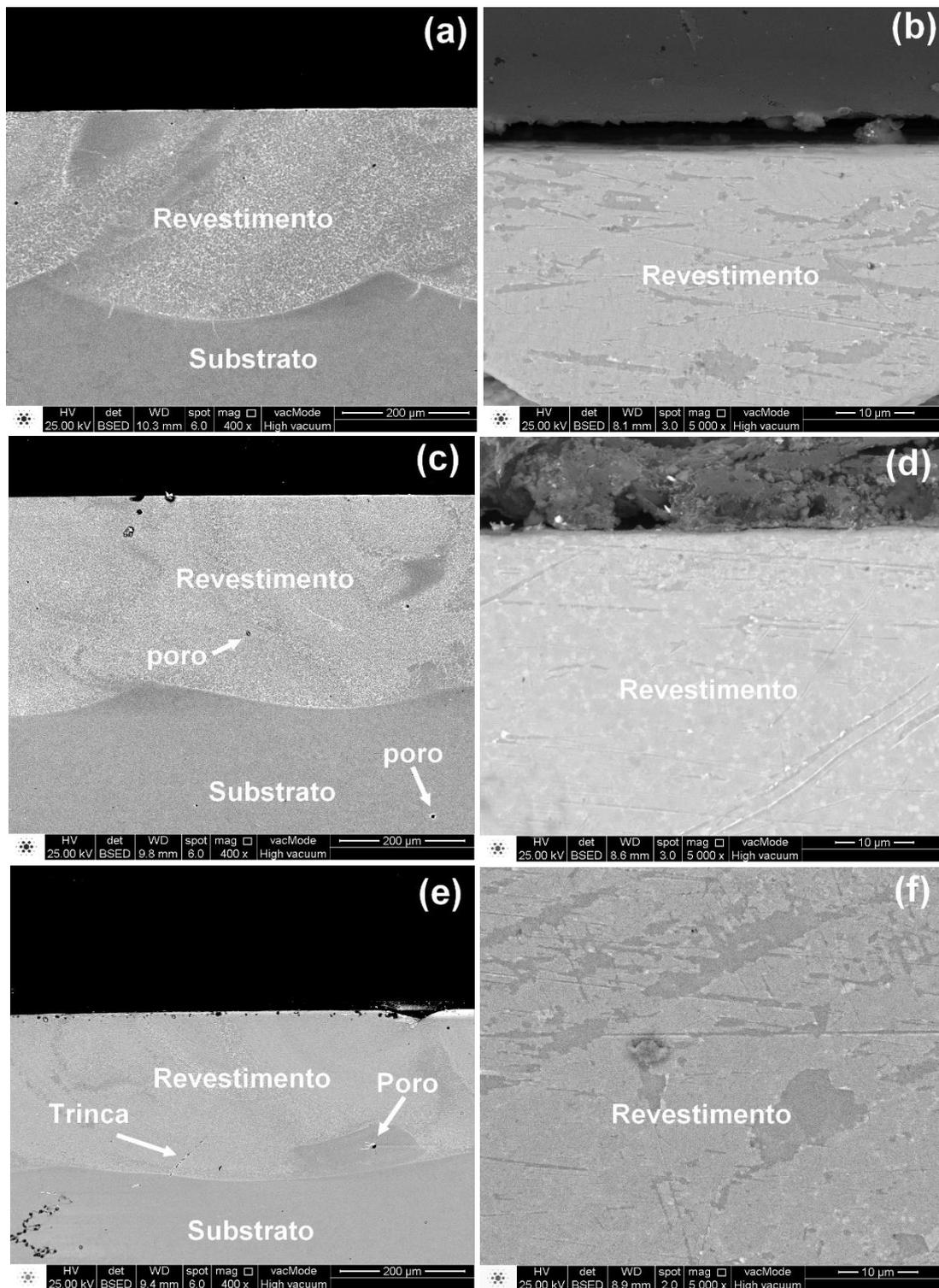


Figura 4.19 – Imagens de MEV (modo retroespalhado) da seção transversal dos revestimentos a uma potência de 400 W com diferentes DEs: LC-10: 160 J/mm<sup>2</sup> (a); LC-11: 80 J/mm<sup>2</sup> (c); LC-12: 40 J/mm<sup>2</sup> (e). Imagens em maior magnificação mostrando o refinamento da microestrutura eutética: (b), (d) e (f).

Para verificar a variação da composição entre as fases presentes na interface entre o revestimento/substrato e na tentativa de revelar as fases presentes na matriz eutética ultrafina (principal constituinte da formação dos revestimentos), a Figura 4.20 (b) e (c) mostra o mapeamento elementar de raios-X dos elementos obtido através de EDX acoplado ao MEV. Pode-se observar após a interface, a existência de algumas dendritas micrométricas primárias de Fe- $\alpha$  (região escura) na Figura 4.20 (a) e ao mesmo tempo, uma menor fração de boretos (ricos em Nb) em tons mais brilhantes. Uma maior distribuição de ferro entre o revestimento e o substrato é detectada através de MEV-EDS (Figura 4.20 (b)). A variação de ferro fundido (~99% em peso de ferro) da parte inferior para a parte superior do pó cladiado (~81% peso de ferro) e a zona intermediária mostram uma composição graduada na faixa de 81 a 99% em peso de ferro. A Figura 4.20 (c) ilustra a distribuição do mapeamento elementar de Nb com uma elevada fração de boretos ricos em nióbios (região brilhante) na região superior e, menor fração de boretos de Nb (região pobre em nióbio) combinada com dendritas de Fe- $\alpha$  (região escura).

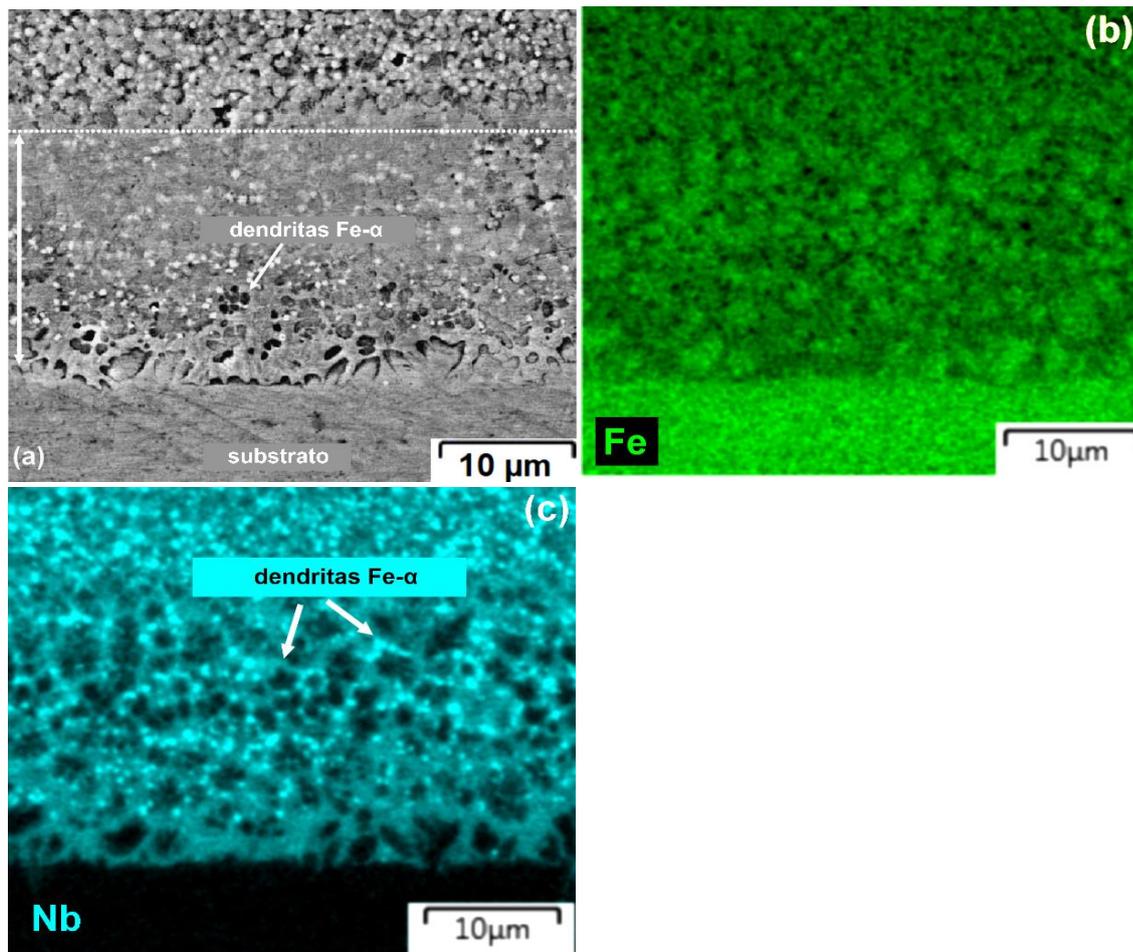


Figura 4.20 - Imagem de MEV em alta magnificação do revestimento LC-10 e seu respectivo mapa elementar de raio-X obtido através de EDX (a). Elemento Fe na camada K (b) e elemento Nb na camada L (c).

Através das imagens da seção transversal da amostra produzida com 400 W e 5 mm/s preparada por FIB (4.21 (a)-(f)) é verificada a presença de alguns precipitados representados por partículas em tons mais brilhantes (fase maior número atômico) e tons escuros (baixo número atômico) através do modo de imagem MET-HAADF a qual, compreende uma típica estrutura nanocristalina com fases em nanoescala e submicrométricas incorporadas em uma matriz rica em Fe. Figura 4.21 (b) mostra uma visão geral da microestrutura do revestimento eutético ultrafino LC-10 produzido por LASER *cladding* o qual compreende: i) regiões nanocristalinas (retângulo laranja tracejado) compostas por nanocristais de Fe- $\alpha$  incorporadas em uma matriz amorfa e precipitados de Fe<sub>2</sub>B, na faixa de

centena de nanômetros (submicron) e ii) microconstituente eutético ultrafino (EU) composto pelas fase Fe- $\alpha$  + FeNbB (retângulos verdes tracejados).

Figura 4.21 (c) mostra uma micrografia de maior ampliação do retângulo verde tracejado da Fig. 4.21 (b) e observa-se constituintes eutéticos ultrafinos compostos pelas fases  $\alpha$  Fe- $\alpha$  + FeNbB. No canto direito superior da Figura 4.21 (d) é apresentado um respectivo padrão de difração da área selecionada (SAD) do constituinte eutético ultrafino com uma relação de orientação entre os eixos de zona  $[0\ 1\ 1]_{\text{Fe-}\alpha} // [1\ 0\ 0]_{\text{FeNbB}}$ . A Figura 4.21 (e) mostra em detalhes a região da fase amorfa + nanocristais de Fe- $\alpha$  (retângulo laranja tracejado) confirmada pelos padrões de difração apresentados na Figura 4.21 (f). Este padrão mostrou a orientação entre os eixos de zona e o amorfo de  $[2\ 0\ 3]_{\text{Fe2B}}$ .

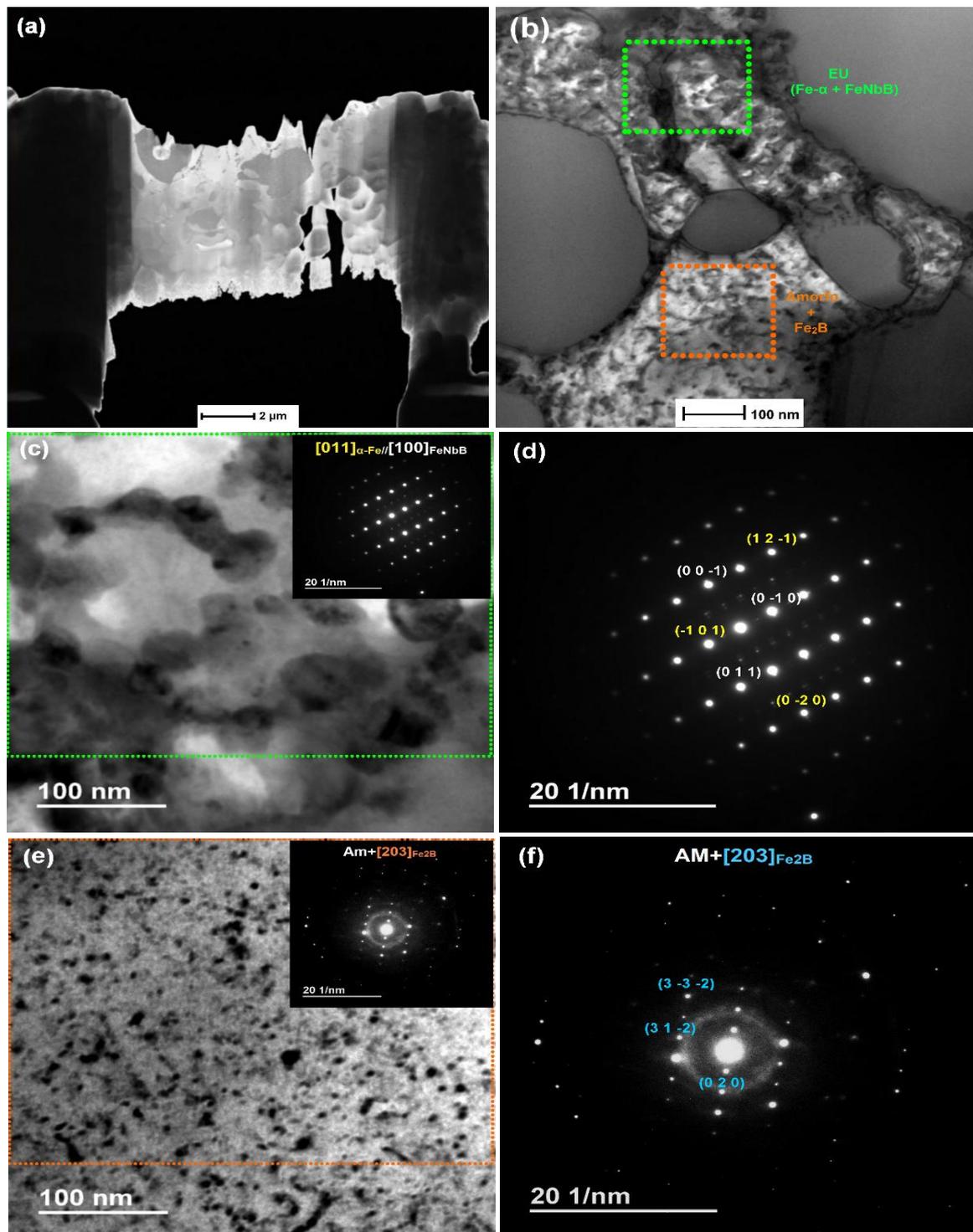


Figura 4.21 - Imagem de MET-ADF (campo escuro anular) da lamela preparada por FIB da seção transversal das trilhas produzidas por LC com potência de 400 W e velocidade de varredura de 5 mm/s (a). Padrão de difração da área selecionada (SAD) das amostras preparadas para análise de MET (b). Imagens de MET em campo claro (BF) da seção transversal da área da trilha(c)-(d).

SAD (e) em detalhes da Figura 4.21 (c) mostrando os pontos de difração (dhkl) para as respectivas fases Fe- $\alpha$  (amarelo) e FeNbB (branco). Respective planos de difração para a fase Fe<sub>2</sub>B (azul) (f).

A partir das análises de MET combinadas com SAD, uma pequena fração remanescente da fase amorfa pode ser vista no revestimento a qual não foi claramente detectada pelos padrões de raios-X dos revestimentos. Por outro lado, está de acordo com a análise de DSC do pó atomizado (Figura 4.7 (d)) que mostrou picos de cristalização exotérmicos de baixa intensidade da fase amorfa remanescente. A micrografia de MET em ADF (campo anular escuro) (Figura 4.22 (a)) revela uma visão geral das fases submicrométricas e nanocristalinas com um formato quase esférico, representado por um i rico em nióbio (canto superior esquerdo) ou seja, a fase Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>. Pode-se observar que a região intermediária compreende um constituinte eutético ultrafino Fe- $\alpha$  + FeNbB [21] e um intermetálico Fe<sub>2</sub>B. Essas fases foram avaliadas através de mapas elementares de raios-X com EDX. A região mais brilhante com maior intensidade de Fe-K (laranja) é a fase Fe<sub>2</sub>B (que não contém nenhum Nb dissolvido) e uma região de nanocristais de Fe- $\alpha$  incorporados na matriz amorfa remanescente. A região mais pobre em ferro (laranja mais fraco - Figura 4.22 (c)) é a fase Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (amarelo -Figura 4.22 (d)) e a intensidade média do ferro está relacionada a fase ternária Fe-Nb-B. Embora o boro não possa ser mapeado quantitativamente pelas análises de EDX, as fases resultantes puderam ser inferidas através da intensidade dos elementos de Fe e Nb (fases cristalinas e matriz amorfa remanescente). A Figura 4.22 (b) mostra as fases identificadas através dos padrões XRD e SAD combinados com os resultados do mapeamento EDX (em que o boro não pode ser detectado por esta técnica por ser um elemento leve). Conclui-se que a maior intensidade de Nb (amarelo) presente em um precipitado no canto superior esquerdo é a fase Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (fase rica em Nb) e, a segunda maior intensidade de Nb (anel ao redor de Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>) é a fase ternária FeNbB (mistura de Fe e Nb). A terceira maior intensidade de Nb entre os nanocristais de Fe- $\alpha$  e o intermetálico FeNbB, representa o eutético ultrafino (EU). A região mais escura de Nb (ausência de Nb em amarelo) é a fase Fe<sub>2</sub>B e a segunda intensidade mais

baixa de Nb (segunda região escura) é a combinação de nanocristais primários de Fe- $\alpha$  na matriz amorfa a qual corrobora com as imagens de MET e SAD apresentadas na Figura 4.22 (a).

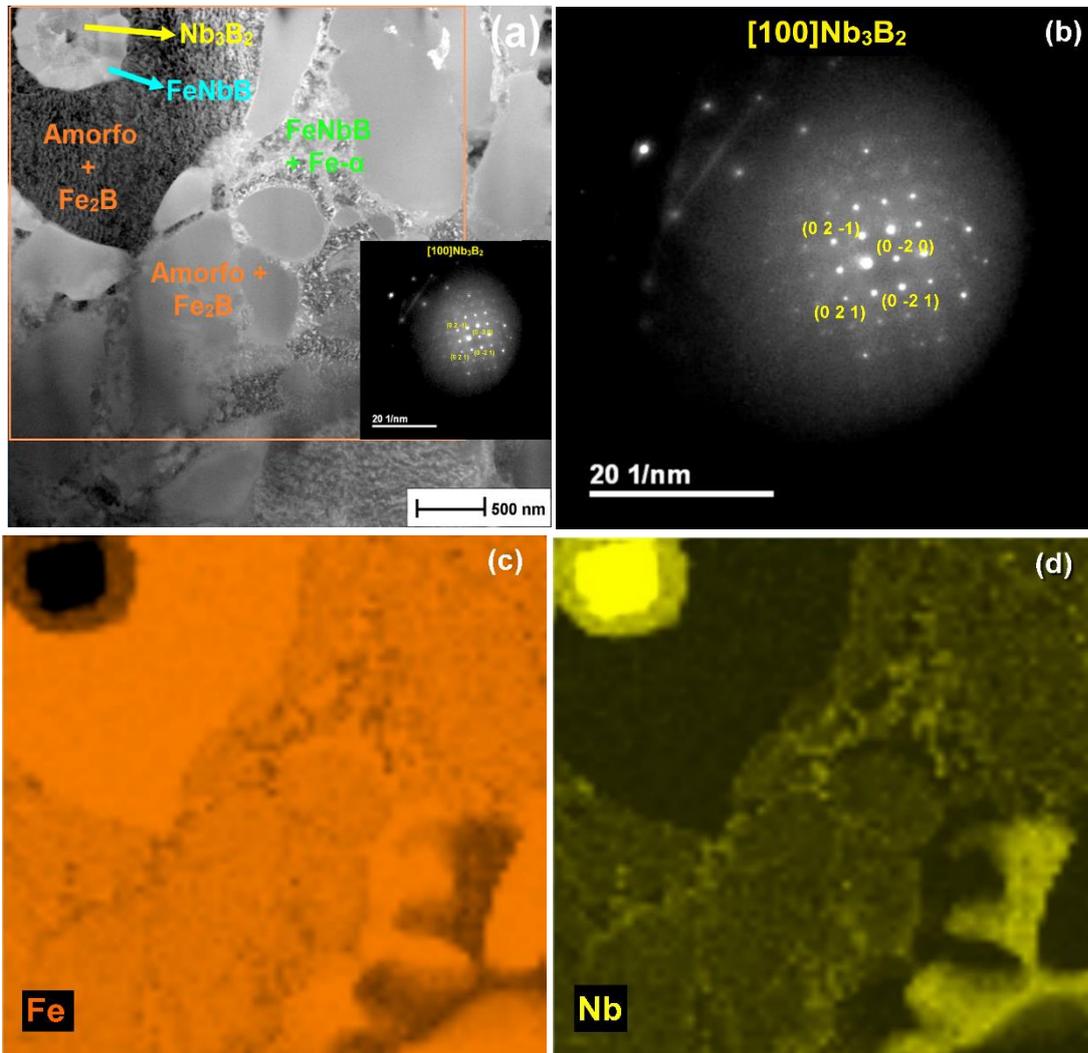


Figura 4.22 - (a) Imagem de MET-ADF da seção transversal da lamela da trilha preparada por FIB produzida por LASER *cladding* na potência de 400 W e velocidade de 5 mm/s. Detalhe da SAD da Figura 4.19 (a) mostrando os pontos de difração (dhkl) para a fase  $Nb_3B_2$  (amarelo). Respectivos mapas elementares através de MET-EDX de Fe-K(c) e Nb-L(d).

As medidas de microdureza para os revestimentos da liga  $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$  (% at.) também foram feitas e os resultados são mostrados na Figura 4.23. Os valores obtidos foram de  $408 \pm 24$ ,  $658 \pm 17$ ,  $760 \pm 49$   $HV_{0.5}$  para

LC-10, LC-11 e LC-12, respectivamente. Para o substrato de aço o valor foi de  $214 \pm 10 \text{ HV}_{0.5}$ . Os valores obtidos para os revestimentos da liga  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  (% at.) foram menores do que os observados na composição de  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$  (% at.). Esse aumento dos valores de dureza nos revestimentos além de ser atribuído aos maiores valores de DEs, também foi relacionado ao refinamento ainda maior da microestrutura, devido as taxas de resfriamento aplicadas nessa composição que foram muito maiores ( $4,2 \times 10^2$  a  $2,8 \times 10^4 \text{ K/s}$ ). Além disso, outro fator que pode ter afetado é a diluição, pois ocorreu uma diminuição de B e Nb com o aumento de Fe, resultante do substrato de aço (composto principalmente de Fe), explicando esses valores de microdureza. Para confirmar estes resultados, DRX e MET mostraram que a menor fração amorfa obtida nos revestimentos de LC resultou em aumento dos valores de microdureza.

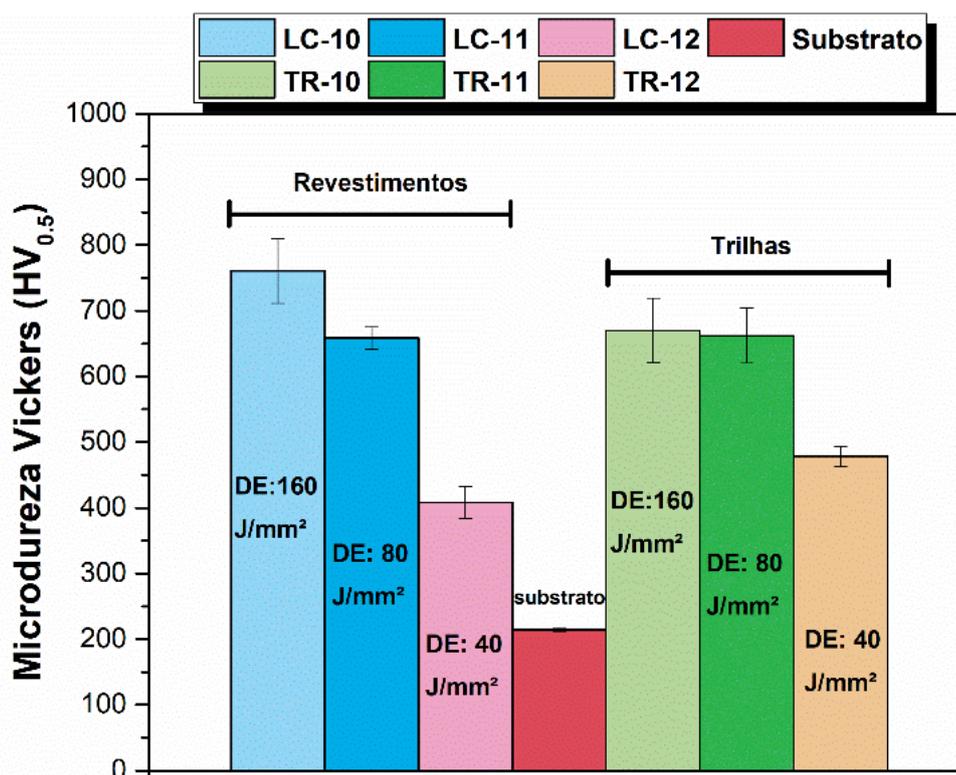


Figura 4. 23- Valores de Microdureza Vickers das trilhas e revestimentos (sobreposição de 50 %)  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$  (% at.) produzidos por LASER *cladding*. LC-10: 400 W e 5 mm/s (DE: 160 J/mm²), LC-11: 400 W e 10 mm/s (DE: 80 J/mm²) e LC-12: 400 W e 20 mm/s (DE: 40 J/mm²).

#### 4.5 Desgaste dos revestimentos na composição $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ (% at.)

Os parâmetros de rugosidade da topografia dos revestimentos antes dos testes foram medidos em relação ao valor de rugosidade máxima de superfície ( $R_z$ ). Os valores foram de  $0,76 \pm 0,4$ ,  $0,65 \pm 0,26$  e  $1,40 \pm 0,96$   $\mu\text{m}$  para LC-07, LC-08 e LC-09, respectivamente. O parâmetro  $R_z$  é analisado em função do tamanho da rugosidade dos picos e vales em relação ao desvio de planicidade da superfície. De acordo com a norma ASTM G99-17 [120] é recomendado que a rugosidade da superfície das amostras de teste apresentem valores iguais ou inferiores a  $0,8$   $\mu\text{m}$ . Os revestimentos LC-07 e LC-08 apresentaram valores de  $R_z$  próximos, porém, o LC-09 mostrou um valor muito maior. Esses valores de rugosidade ajudarão na classificação dos regimes de desgaste e também facilitarão a formação de deformação plástica (elevados valores de rugosidade). Os altos valores também promovem a remoção de filmes de óxido causados pelo maior tempo de contato entre essas superfícies [127].

A Figura 4.24 mostra os resultados do coeficiente de atrito durante o teste pino sobre disco, para uma carga de  $9,8$  N e velocidades de deslizamento de  $0,04$  e  $0,05$  m/s para o raio de  $5$  e  $7$  mm, respectivamente. No primeiro ( $v = 0,04$  m/s e  $r = 5$  mm) e segundo ( $v = 0,05$  m/s e  $r = 7$  mm) conjunto de parâmetros, todos os revestimentos apresentaram valores médios de coeficiente de atrito superior ao do substrato. A média dos valores para o primeiro conjunto de parâmetros (Figura 4.24 (a)) foi de  $0,85 \pm 0,12$  para LC-07,  $0,73 \pm 0,14$  para LC-08,  $0,91 \pm 0,12$  para LC-09 e  $0,32 \pm 0,1$  para o substrato. Inicialmente, pode-se inferir que a curva do coeficiente de fricção (COF) do LC-08 deixa de ser constante e começa a oscilar a partir de  $0,50$ . Para os revestimentos LC-07 e LC-09 o COF deixa de ser constante em  $0,6$  e  $0,8$ , respectivamente. O comportamento não-linear causado pela perda de massa devido ao desgaste da superfície revestida em uma determinada distância percorrida foi atribuído ao surgimento do fenômeno intrínseco: efeito de *running-in* (amacramento). A variação desses valores ocorre no início da interação entre o pino/revestimento causando consequentemente a variação instável desses valores de coeficiente de fricção.

A Figura. 4.24 (b) mostra os resultados para o segundo grupo de parâmetros. Pode-se observar que o primeiro revestimento a deixar de ser constante foi o LC-07. O coeficiente de fricção médio das amostras foi de  $0,79 \pm 0,2$ ,  $0,88 \pm 0,1$ ,  $0,87 \pm 0,1$  e  $0,23 \pm 0,1$  para LC-07, LC-08, LC-09 e para o substrato, respectivamente. Observa-se que os valores dos coeficientes para o LC-07 e o substrato nessa condição, são inferiores aos do revestimento LC-08 e LC-09. Em todos os casos, os valores tornam-se constantes quando a superfície desgastada começa a ficar mais lisa e conseqüentemente, ocorre a redução do atrito. A diferença entre esses valores deve-se, como no primeiro conjunto de parâmetros, ao efeito *running-in*. Embora os ensaios tenham sido realizados sob as mesmas condições, esse efeito intrínseco é responsável pela dificuldade da reprodução experimental e descarta aqui a relação de que o coeficiente de fricção é inversamente proporcional à dureza, conforme relatada em alguns estudos [23,110].

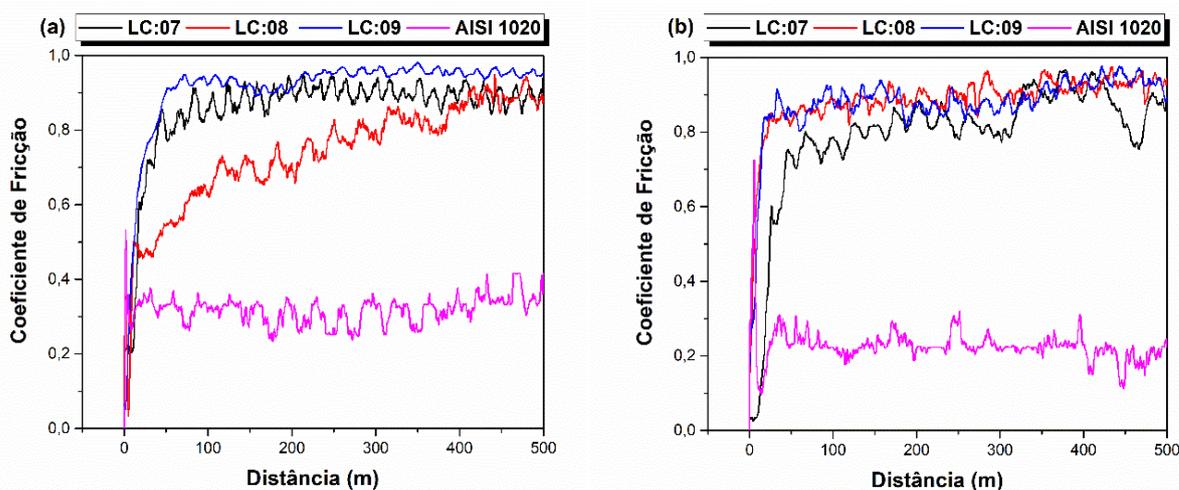


Figura 4. 24- Curvas de coeficiente de fricção vs. distância (m) a uma carga de 9,8 N. Curvas realizadas em 0,04 m/s (a) e 0,05 m/s (b), para os revestimentos LC-07, LC-08, LC-09 e substrato de aço C 1020.

A Figura 4.25 mostra o desempenho da taxa de desgaste do teste de pino sobre disco para os revestimentos e substratos, realizados com uma carga constante de 9,8 N a uma distância de deslizamento de 500 m. Após o término em 500 m, ambas as amostras apresentaram elevadas taxas de desgaste. No entanto, há alguns pontos interessantes a serem discutidos. Nota-se através da

Tabela 4.2 que, em ambas as velocidades de deslizamento a perda de volume para o revestimento e o substrato tiveram uma forte relação com a taxa de desgaste. Por exemplo, para o LC-07 na menor velocidade (0,04 m/s) sua perda volumétrica foi maior que na velocidade 0,05 m/s, levando a um aumento significativo da taxa de desgaste, de 1,6 a 1,9 x 10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/ Nm. O substrato apresentou uma perda mais significativa do que os revestimentos, cerca de 30 %, causando valores de taxa de desgaste em torno de 3,9 x 10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/Nm. Este comportamento pode indicar que a influência de algumas condições extrínsecas (se não forem severamente controladas) como, umidade e temperatura podem levar a uma maior oxidação na superfície do aço.

Tabela 4.2 - Valores de volume desgastado (mm<sup>3</sup>) realizados através de ensaio de pino sobre disco, para revestimentos e substrato.

Velocidade de deslizamento (m/s)	Volume desgastado (mm <sup>3</sup> )			
	LC-07	LC-08	LC-09	Aço C 1020 (substrato)
0,04	0,10	0,16	0,15	0,06
0,05	0,08	0,12	0,18	0,20

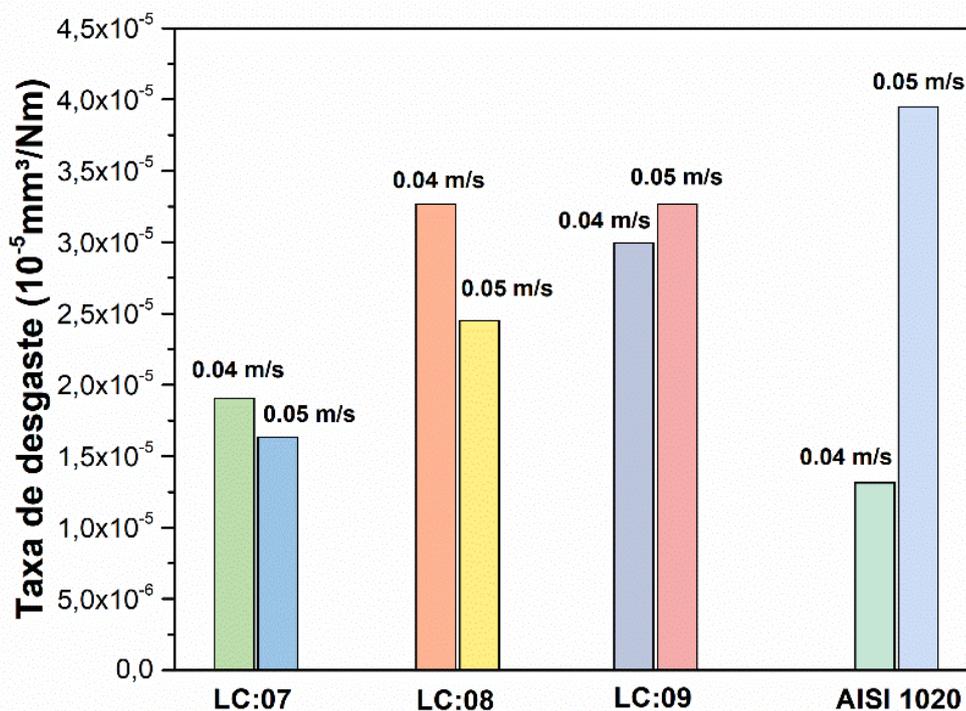


Figura 4.25 - Taxa média de desgaste dos revestimentos  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  (% at.) e substrato em função da velocidade de deslizamento (m/s).

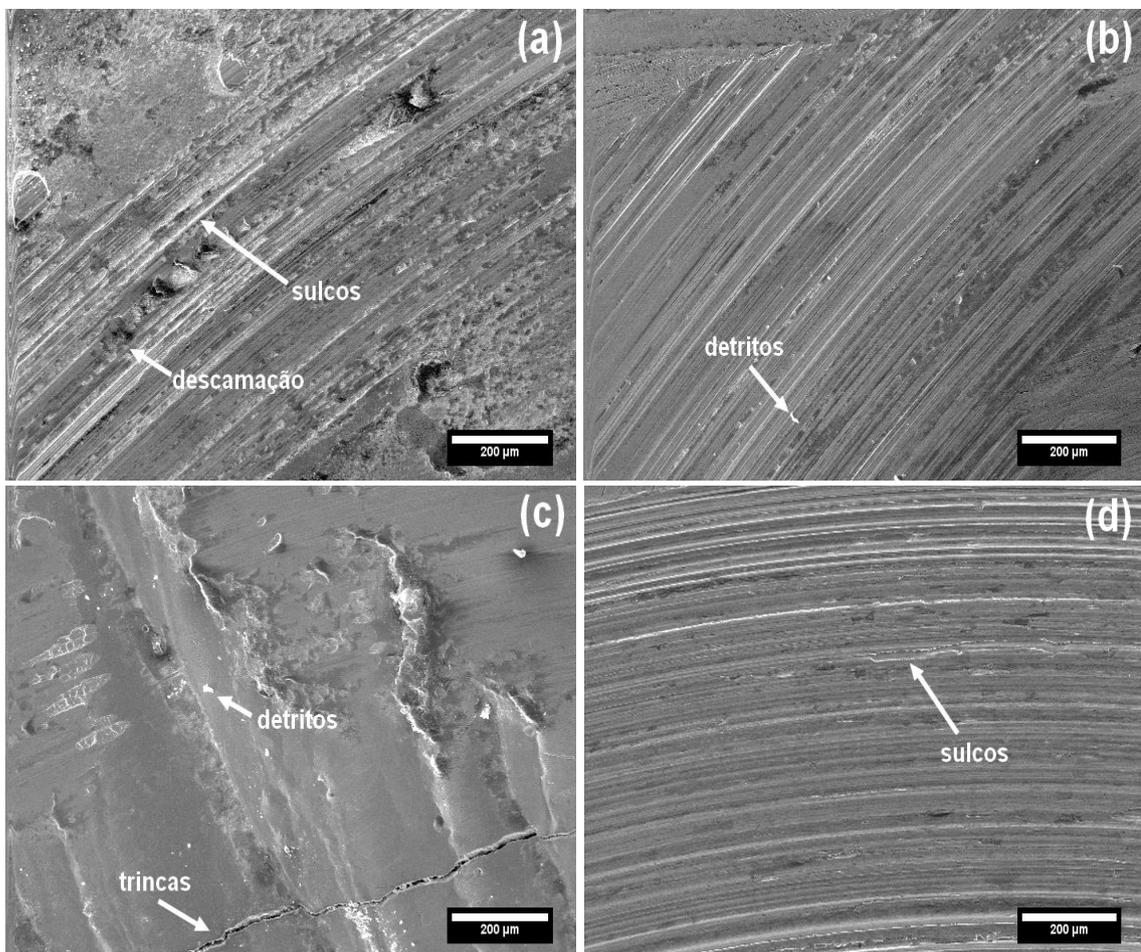
A Figura 4.26 apresenta imagens das superfícies desgastadas dos revestimentos e substrato. Nota-se que a superfície desgastada de todas as amostras apresentou formação de sulcos contínuos ao longo da direção de deslizamento. Na superfície desgastada do LC-07 observa-se que na menor velocidade de deslizamento (Figura 4.26 (a)), ocorreu o surgimento de micro-sulcos profundos e longos. Sabe-se que durante o teste, a bola de alumina empurra a superfície do revestimento o que pode causar uma leve descamação (*peeling*), indicando uma deformação e regime de desgaste severo. Na maior velocidade de deslizamento (0,05 m/s), Figura 4.26 (e), nota-se a superfície desgastada mais rugosa e exibindo detritos originados do revestimento. Para o LC-08 na velocidade de deslizamento mais baixa (Figura 4.26 (b)), a superfície desgastada é mais lisa que no LC-07, exibindo também menos detritos de desgaste. Pequenos sulcos são predominantes nessa superfície, indicando um regime de desgaste adesivo severo. A Figura 4.26 (f), observa-se formação

sulcos profundos e um aumento na quantidade de fossas descamadas de acordo com o aumento da velocidade de deslizamento.

Na Figura 4.26 (c) é mostrado que o LC-09 possui um perfil de desgaste na superfície da camada desgastada muito mais severo. Observa-se formação de trincas e quebra do filme, indicando um desgaste abrasivo severo por micro-corte. Além disso, a Figura 4.23 mostrou valores de microdureza em torno de  $134 \pm 3 \text{ HV}_{0.5}$  para o substrato, classificando-o como um abrasivo duro e neste tipo de material o desgaste adesivo é esperado [128]. O oposto foi observado na Figura 4.26 (g). Notou-se maior presença de camadas de óxidos na superfície desgastada, juntamente com a formação de detritos. A formação desta camada pode atuar ativamente nos mecanismos, ou seja, nos processos de desgaste, como um abrasivo adicional interfacial [97]. No substrato não é observada a formação da camada de óxido em ambas as condições (Figura 4.26 (d) e (h)) o que sugere que nesses casos o desgaste oxidativo não afetou o comportamento do desgaste. No entanto, nas condições em que foi observado o desgaste abrasivo severo, a quantidade de fossas descamadas aumentou (círculo amarelo representado na Figura. 4.26 (g)) e devido ao regime severo, partículas de Fe foram expostas nos revestimentos (Figura 4.26 (i)). A carga normal aplicada durante os testes de desgaste comprimiu os grãos abrasivos na superfície do revestimento produzindo conseqüentemente o efeito *ploughing* (aragem) e cicatrizes na superfície desgastada.

Outro ponto a ser considerado é o efeito do refinamento microestrutural nos regimes de transição de desgaste. O refinamento microestrutural é benéfico para a resistência ao desgaste pois, ocasiona uma redução na taxa de desgaste moderada e conseqüentemente, um atraso na transição do regime moderado para o severo. A microestrutura está conectada com às propriedades mecânicas como dureza e tenacidade. Sabe-se que a dureza influencia o desgaste ou seja, maior dureza implica em uma maior resistência ao desgaste [129] porém, neste trabalho esse comportamento não foi observado pois, LC-09 apresentou menor resistência ao desgaste quando comparado aos demais revestimentos na composição de  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  (% at.). A quantidade de trincas presentes no revestimento LC-09 comprova sua menor tenacidade. Uma menor tenacidade

promove uma menor resistência ao desgaste o que pode explicar aparentemente os resultados contraditórios observados para essa amostra.



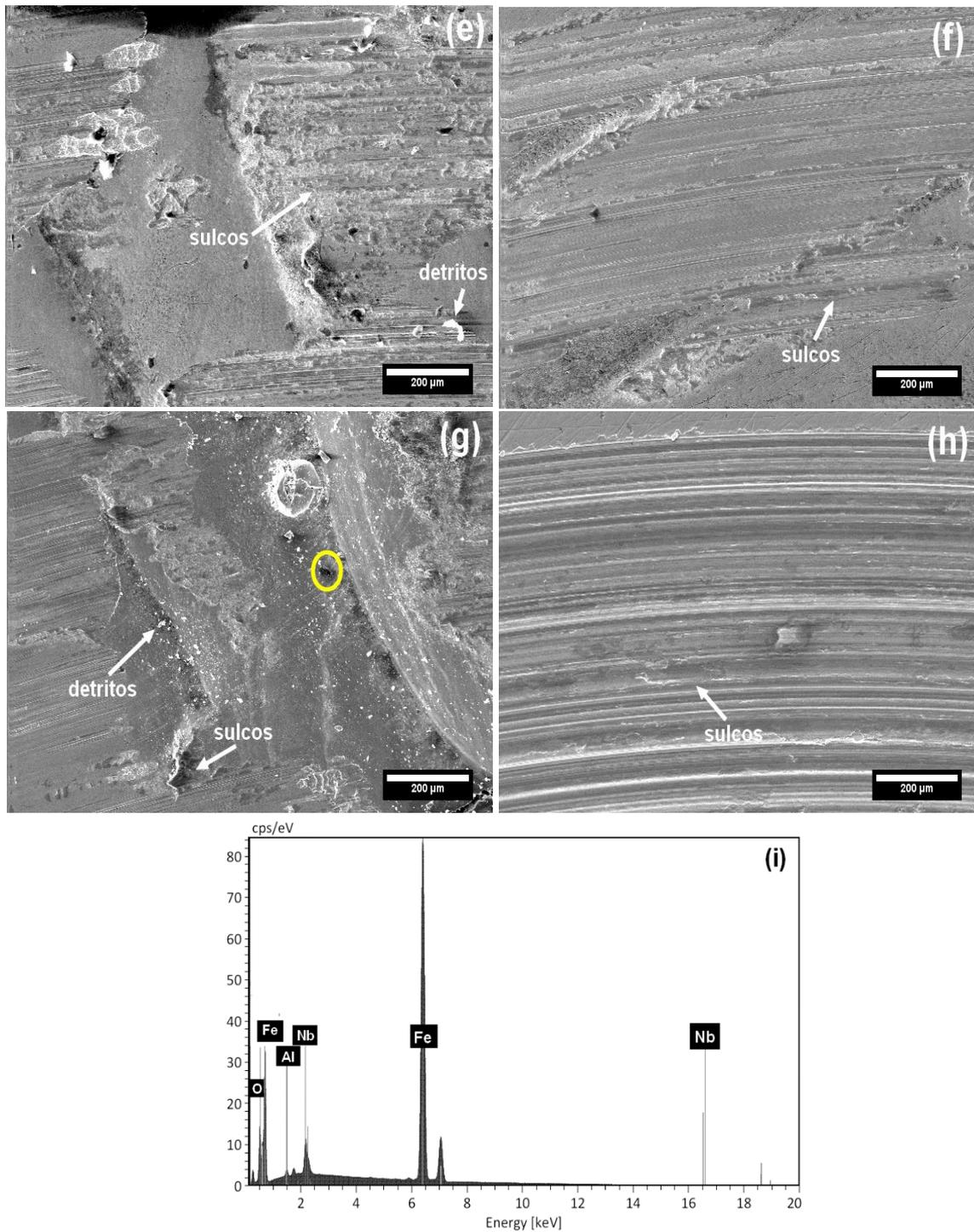


Figura 4.26 - Micrografias de MEV das superfícies desgastadas dos revestimentos e substratos na velocidade de 0,04 m/s e 0,05 m/s, respectivamente. Revestimento LC-07 (a-e), LC-08 (b-f), LC-09 (c-g) e substrato de aço 1020 (d-h). (i) Padrões típicos de difração de EDX do círculo amarelo representado na Figura 4.26 (g).

A Figura 4.27 mostra as imagens de MEV no modo retroespalhado para o pino de alumina e para o revestimento LC-08 após o teste de deslizamento. Pode-se inferir que há uma transferência de material do revestimento para a parte esférica do pino. Nota-se também uma pequena fração de camadas de óxidos (regiões mais claras) formadas na superfície desgastada durante os testes com o pino de alumina (Figura 4.27 (a)). O movimento relativo entre a amostra (superfície desgastada) e o pino causa um aumento da temperatura nessa região resultando na formação de óxidos nessa superfície desgastada [77]. A amostra de substrato mostrou uma maior cicatriz resultante do desgaste quando comparado ao do revestimento LC-08 nas mesmas condições: -0,16 versus -0,14, respectivamente. Nos testes realizados para os revestimentos em 0,04 m/s, os valores variaram de -0,15 a -0,20 e para o substrato, também em torno de -0,20. Esta diferença na quantidade de material transferido indica a diferença nos mecanismos de desgaste que ocorreram. A razão  $\frac{\Delta d}{D}$  em que,  $d$  é o diâmetro da cicatriz após o teste e  $D$  é o diâmetro inicial da bola [128].

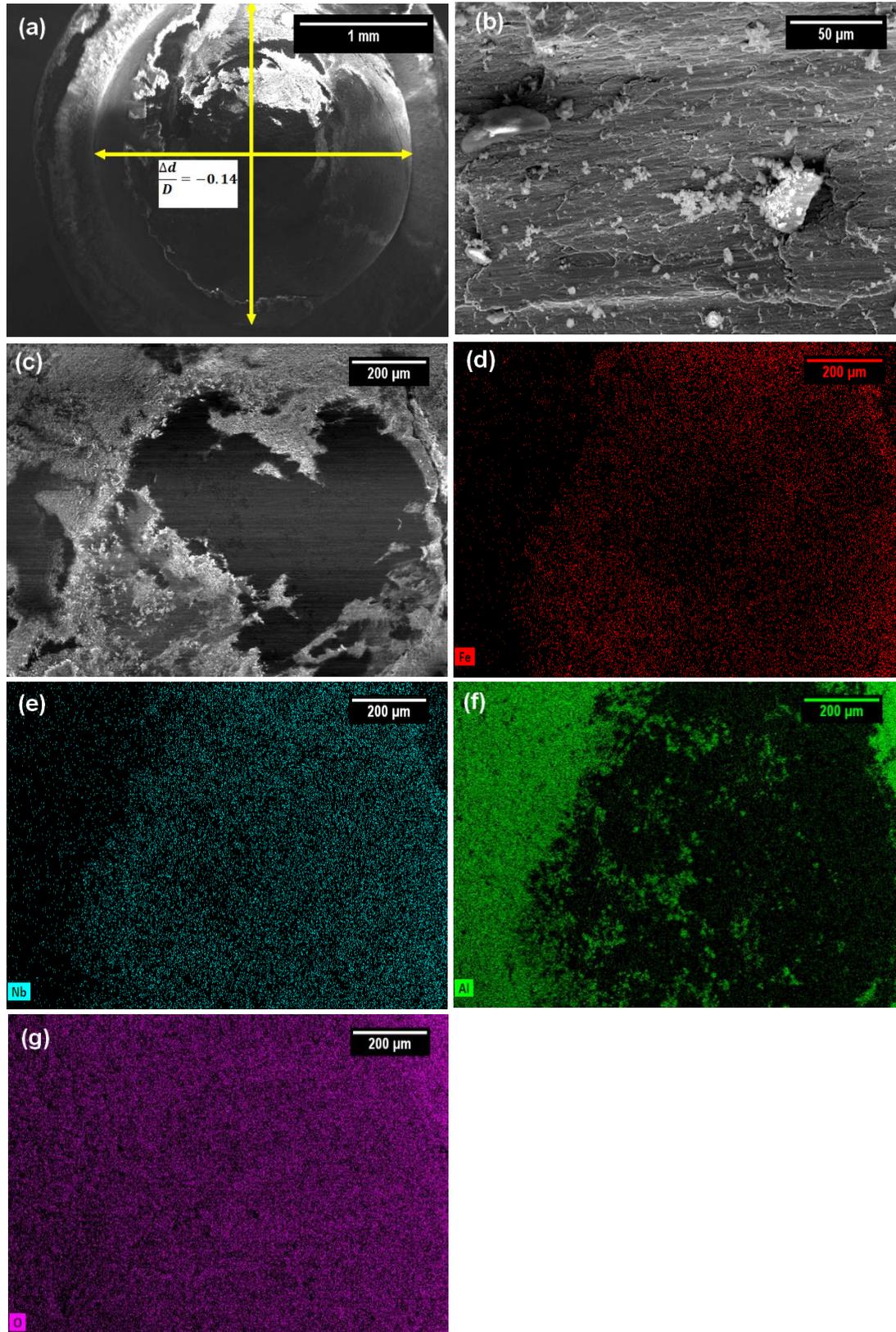


Figura 4.27 – Imagem de MEV em modo restroespalhado da bola de alumina após o teste de desgaste (a) no revestimento LC-08 na velocidade de deslizamento de 0,05 m/s (b). MEV em modo BSE do LC-08 (c) e mapas

elementares de raio-X em modo restroespalhado do Fe (d), Nb (e), Al (f) e O<sub>2</sub> (g).

A quantidade de detritos acumulados também pode afetar a taxa de desgaste o coeficiente de fricção, levando a movimentos relativos repetitivos durante a fricção [23], sugerindo também a influência de um desgaste oxidativo na superfície dos revestimentos. A análise de MET dos detritos resultantes do desgaste do revestimento LC-08 é apresentada através da imagem no modo campo claro (BF) na Figura 4.28.

Na sequência são mostrados os respectivos mapeamentos de raios-X (Imagem Espectral – 512 x 512 pixels) com o EDX dos elementos. É possível observar através da Figura 4.28 (a) que ocorre a formação de nanopartículas de Fe muito finas (Fe-NPs) em uma faixa de tamanho em torno de 10 nm. É difícil apontar se a natureza das NPs, se são apenas NPs de Fe metálicos ou de óxidos de Fe, provavelmente há uma mistura das duas nanoestruturas coexistindo, como mostra o mapeamento de raios-X da Figura 4.28 (b) a (f). Vale a pena ressaltar que as nanopartículas de boreto e de Fe- $\alpha$  retiradas durante o teste de desgaste apresentavam uma faixa de tamanho de 20 a 100 nm, o que pode ser confirmado através dos mapeamentos de Fe, Nb e B apresentados nas Figuras 4.28 (b), (c) e (d), respectivamente.

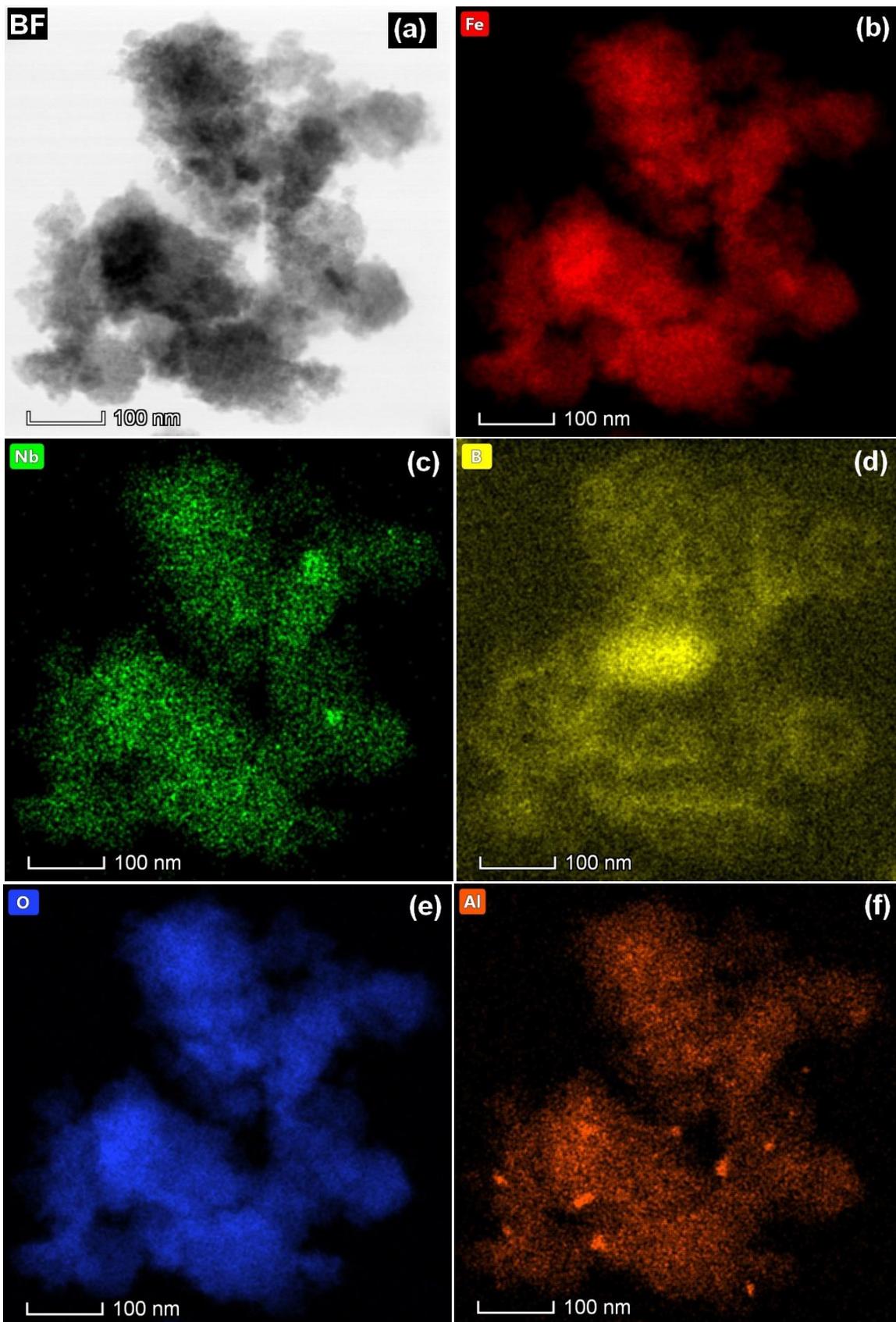


Figura 4. 28- Imagem de MET no modo campo claro (BF) da seção transversal dos detritos do revestimento LC-08 mostrando em detalhes (nanoescala) a

formação de nanopartículas (NPs) de Fe, Nb, partículas/fases de B, óxidos e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) das esferas de desgaste. Respectivo mapeamento elemental de raio-X através de EDX dos elementos: Fe-K (b), Nb-K (c), B-K (d), O-K (e) e Al-K (f).



## 5 CONCLUSÕES

A seguir, são apresentadas as conclusões deste trabalho através da subdivisão dos tópicos, seguindo a ordem dos resultados e discussão.

### 5.1 Caracterização microestrutural de ligas Fe-Nb-B fundidas e do pó atomizado das ligas selecionadas

- O aumento da fração de boro de 10 a 15 % at. no sistema ternário levou a formação de colônias eutéticas equiaxiais e a presença de algumas fases de alta dureza,  $Fe_2B$  e  $FeNbB$  que conseqüentemente, ajudaram no aumento da resistência ao escoamento e maior deformação plástica. Porém, acima de 15 %at. de boro, a fração volumétrica dessas fases diminuiu, tornando a plasticidade e resistência à fratura limitadas.
- Com a formação de uma menor fração de fases duras, na liga de composição de 10 % at. de boro, os valores de microdureza ficaram em torno de  $360 \pm 14$  HV. Já a maior formação de fases duras e menor formação de colônias eutéticas na matriz, nas composições de 15 a 20 % at. de boro, elevaram os valores de microdureza para  $570 \pm 40$  HV<sub>0.5</sub>.
- Os resultados mostraram que as taxas de resfriamento impostas na atomização a gás das ligas  $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$  e  $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$  (%at.) resultaram em pós com morfologia esférica e no pó da liga  $Fe_{74.25}Nb_{8.25}B_{17.5}$  (% at.) foi verificada a amorfização parcial em meio à microestrutura eutética ultrafina.

### 5.2 Caracterização das trilhas e revestimentos da liga $Fe_{76.5}Nb_{8.5}B_{15}$ (% at.) produzidos sob substrato de aço C 1020

- Analisando a seção transversal das trilhas verificou-se que os valores de diluição aumentaram de 6 a 18 %, conforme o aumento da densidade de energia (J/mm<sup>2</sup>) de acordo dos parâmetros de LASER aplicados.

- Com o aumento das taxas de resfriamento aplicadas no processo a LASER, a estrutura (heterogênea) eutética ultrafina exibiu alto grau de refinamento microestrutural até a amorfização parcial do revestimento.
- Os valores de microdureza obtidos para os revestimentos através de laser cladding foram de 530 HV<sub>0,5</sub>, quase três vezes maior que o substrato de aço C 1020.
- Nos revestimentos da liga Fe<sub>76.5</sub>Nb<sub>8.5</sub>B<sub>15</sub> (% at.) foi revelada, através das análises de DRX e MEV, a formação de colônias eutéticas ultrafinas e a distribuição de boretos (FeNbB, Fe<sub>2</sub>B e Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>) dispersos na matriz Fe- $\alpha$ .

### **5.3 Caracterização das trilhas e revestimentos da liga Fe<sub>74.25</sub>Nb<sub>8.25</sub>B<sub>17.5</sub> (% at.) produzidos sob substrato de aço C 1020**

- Os valores de diluição medidos para as pistas individuais dessa liga variaram de 12 a 17%, conforme o aumento da densidade de energia (J/mm<sup>2</sup>), de acordo dos parâmetros de LASER aplicados.
- Nos revestimentos dessa composição, foram confirmadas a formação do eutético ultrafino (EU) composto por dendritas micrométricas de Fe- $\alpha$  e intermetálico FeNbB. Nas regiões intermediárias dos revestimentos, além da formação do EU, foi confirmada a presença dos intermetálicos Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> e de uma combinação do intermetálico Fe<sub>2</sub>B e fase amorfa remanescente.
- A microdureza obtida para esses revestimentos foi de 760  $\pm$  49 HV<sub>0.5</sub>, atribuídos a combinação de constituintes eutéticos nanocristalinos e ultrafinos, juntamente com uma pequena fração da fase amorfa remanescente.

Os resultados obtidos para os revestimentos produzidos nas composições de Fe<sub>76.5</sub>Nb<sub>8.5</sub>B<sub>15</sub> e Fe<sub>74.25</sub>Nb<sub>8.25</sub>B<sub>17.5</sub> (% at.) mostraram que a variação e o controle dos parâmetros do processo (potência, velocidade de varredura e sobreposição) na preparação de revestimentos de ligas eutéticas ultrafinas, podem gerar revestimentos com pequena diluição e valores de dureza elevados, tornando-os promissores para aplicações como revestimentos ou peças milimétricas resistentes ao desgaste.

#### 5.4 Desgaste dos revestimentos na composição de $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$ (% at.)

- Após a fabricação dos revestimentos por LASER *cladding* foi selecionada a composição  $\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_{8.5}\text{B}_{15}$  para o estudo tribológico, baseado nos resultados microestruturais e de diluição.
- O desempenho de desgaste dos revestimentos e substrato avaliado por testes de pin-on-disc indicou taxas de desgaste para os revestimentos em torno de  $1,9 \times 10^{-5}$  a  $3,9 \times 10^{-5}$   $\text{mm}^3 / \text{Nm}$  e de  $1,4 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5}$   $\text{mm}^3 / \text{Nm}$  para o substrato.
- Diferentes mecanismos de desgaste foram observados nos revestimentos dessa liga e no substrato. O principal mecanismo de desgaste abrasivo nos revestimentos durante teste com a maior velocidade de deslizamento (0,05 m/s) foi o *micro-ploughing* (perda de material que pode ocorrer devido à ação simultânea de muitas partículas) e o micro-corte (remoção de material). Na menor velocidade (0,04 m/s), o desgaste adesivo foi observado no revestimento LC-08 e no substrato de aço. A presença de oxidação também foi observada no revestimento LC-09.
- Nos detritos colhidos do ensaio de desgaste foi observado a formação de nanopartículas “*in-situ*” de Fe, intermetálicos, óxido de ferro e de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na faixa de 10 a 100 nm, resultado este, inédito na literatura.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestão pode-se citar:

- Analisar o desenvolvimento de revestimentos eutéticos ultrafinos a base de ferro na composição  $\text{Fe}_{74.25}\text{Nb}_{8.25}\text{B}_{17.5}$  (%at.), através da técnica de LASER *remelting*.
- Realização de ensaios de corrosão em ambas as composições escolhidas.
- Realização de ensaios de desgaste na liga solidificada rapidamente e nos revestimentos, variando-se a aplicação da carga, distância radial e a distância de deslizamento.
- Avaliar e testar através de parâmetros de retificação de aços e outras ligas metálicas a utilização dessas ligas Fe-Nb-B eutéticas ultrafinas como ferramentas de corte, pré produzidas no final deste trabalho.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHANDA, B. et al. A review on nano-/ultrafine advanced eutectic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 827, p. 154226, 2020.
- [2] KIM, J. T. et al. Influence of microstructural evolution on mechanical behavior of Fe–Nb–B ultrafine composites with a correlation to elastic modulus and hardness. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 886–891, 2015.
- [3] PARK, J. M. et al. Improving the plasticity of a high strength Fe-Si-Ti ultrafine composite by introduction of an immiscible element. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 25, p. 2008–2011, 2010.
- [4] DAS, J. et al. Bulk ultra-fine eutectic structure in Ti-Fe-base alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434–435, n. SPEC. ISS., p. 28–31, 2007.
- [5] KIM, Y. S. et al. Influence of Nb on microstructure and mechanical properties of Ti-Sn ultrafine eutectic alloy. **Metals and Materials International**, v. 23, n. 1, p. 20–25, 2017.
- [6] PI, D. H. et al. Effect of Si on microstructure and mechanical properties of Fe-based ultrafine eutectic composites. **Intermetallics**, v. 18, n. 10, p. 1856–1859, 2010.
- [7] KIM, J. T. et al. Improving the plasticity and strength of Fe–Nb–B ultrafine eutectic composite. **Materials & Design**, v. 76, p. 190–195, Jul. 2015.
- [8] KIM, J. T. et al. Influence of microstructural evolution on mechanical behavior of Fe–Nb–B ultrafine composites with a correlation to elastic modulus and hardness. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 886–891, 2015.
- [9] PARK, J. M.; KIM, D. H.; ECKERT, J. Enhanced plasticity of Fe–Nb–B–(Ni, Cu) bulk metallic glasses by controlling the heterogeneity and elastic constants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. S70–S73, 2012.
- [10] KOGA, G. Y. et al. Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 938–944, 2017.
- [11] FU, L. et al. Wear behaviour of nanocrystalline Fe<sub>88</sub>Si<sub>12</sub> alloy in water environment. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, 2014.
- [12] **Web of Science**. Disponível em: <[http://apps-webofknowledge.ez31.periodicos.capes.gov.br/WOS\\_GeneralSearch\\_input.do?](http://apps-webofknowledge.ez31.periodicos.capes.gov.br/WOS_GeneralSearch_input.do?)

product=WOS&search\_mode=GeneralSearch&SID=5B9q1XGCQn5PLTeotZE&preferencesSaved=>. Acesso em: 3 jun. 2020.

[13] SCHNEIDER, M. Laser cladding with powder - effect of some machining parameters on clad properties. p. 177, 1998.

[14] VILAR, R.; COLAÇO, R.; ALMEIDA, A. Laser surface treatment of tool steels. **Optical and Quantum Electronics**, v. 27, n. 12, p. 1273–1289, 1995.

[15] ZHAI, L. et al. Characteristics of dilution and microstructure in laser cladding Ni-Cr-B-Si coating assisted by electromagnetic compound field. **Materials Letters**, v. 243, p. 195–198, 2019.

[16] KIM, J. DO; PENG, Y. Temperature field and cooling rate of laser cladding with wire feeding. **KSME International Journal**, v. 14, n. 8, p. 851–860, 2000.

[17] WUL, X.; HONG, Y. Fe-based thick amorphous-alloy coating by laser cladding. **Surface and Coatings Technology**, v. 141, n. 2–3, p. 141–144, 2001.

[18] LI, X. P. et al. A selective laser melting and solution heat treatment refined Al-12Si alloy with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25% tensile ductility. **Acta Materialia**, v. 95, p. 74–82, 2015.

[19] GIROTO, G. et al. Laser Cladding of Fe-based Metallic Glass/MoS<sub>2</sub> Self-lubricating Composites: Effect of Power and Scanning Speed. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 2, p. 836–841, 1 Feb. 2018.

[20] CANEDA, C. M. et al. Ultrafine eutectic coatings from Fe-Nb-B powder using laser cladding. **Materials Characterization**, v. 160, n. December 2019, p. 110080, Feb. 2020.

[21] CARVALHO, M. F. DE et al. Metallic Glass Formation Upon Rapid Solidification of Fe<sub>60</sub>Cr<sub>8</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>24</sub> (at. %) Alloy through LASER Cladding and Remelting. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 2, p. 580–587, 17 Nov. 2017.

[22] CATTO, F. L. et al. Rapid Solidification and Laser Cladding of Gas Atomized Ni-Nb-Sn Bulk Metallic Glass. **Materials Science Forum**, v. 899, n. July, p. 311–316, 2017.

[23] LU, J. Z. et al. Wear properties and microstructural analyses of Fe-based coatings with various WC contents on H13 die steel by laser cladding. **Surface and Coatings Technology**, v. 369, n. January, p. 228–237, 2019.

[24] JIANG, C. et al. Improvements in Microstructure and Wear Resistance of

Plasma-Sprayed Fe-Based Amorphous Coating by Laser-Remelting. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 26, n. 4, p. 778–786, 2017.

[25] KIM, J. T. et al. Enhancement of mechanical properties in a Fe<sub>81</sub>Nb<sub>9</sub>B<sub>10</sub> ultrafine-eutectic composite with in-situ polygonal pro-eutectic and encapsulating eutectic structure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, n. S1, p. S204–S208, Sep. 2015.

[26] AFONSO, C. R. M. et al. Gas Atomization of Nanocrystalline Fe<sub>63</sub>Nb<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>20</sub> Alloy. v. 21, p. 175–182, 2004.

[27] MARIANO, N. A. et al. Enhanced corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline FeNbB alloys. **Materials Science Forum**, v. 343–346, p. 861–866, 2000.

[28] AFONSO, C. R. M. et al. Crystallization of Fe<sub>63</sub>Nb<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>B<sub>20</sub> Amorphous Alloy. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 22, p. 109–114, 2004.

[29] MEYERS, M. A.; MISHRA, A.; BENSON, D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 4, p. 427–556, 2006.

[30] SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline materials. **International Materials Reviews**, v. 40, n. 2, p. 41–64, 1995.

[31] AMANDA VENTURA CASTILHO. **Síntese e caracterização de ligas nanocristalinas à base de cobre e zircônio com elevada capacidade de formação de estado vítreo**. 2017. 110 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2017.

[32] TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 45, n. 1–2, p. 1–88, 2004.

[33] GUPTA, R. K. et al. Effect of nanocrystalline structure on the corrosion of a Fe<sub>20</sub>Cr alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 5, p. 6791–6806, 2013.

[34] HASIAK, M. et al. Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-based alloys. **Materials Science- Poland**, v. 26, n. 1, p. 167–172, 2008.

[35] MAKINO, A. et al. Magnetic properties and microstructure of nanocrystalline bcc Fe-M-B ( M = Zr, Hf, Nb) alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic**

**Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 329–333, 1994.

[36] HALL, E. O. The deformation and ageing of mild steel: II Characteristics of the Lüders deformation. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 64, n. 9, p. 742–747, 1951.

[37] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1–29, Jan. 2000.

[38] WANG, X. Z. et al. Microstructure and performance of WC–Co–Cr coating with ultrafine/nanocrystalline structures. **Rare Metals**, v. 37, n. 11, p. 968–975, 2018.

[39] ZHANG, P. et al. Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and crystalline composite coatings by laser cladding and remelting. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 6, p. 1229–1236, 2011.

[40] ZHU, Q. J. et al. Microstructure and wear properties of laser clad Fe based amorphous composite coatings. **Surface Engineering**, v. 25, n. 3, p. 201–205, 2009.

[41] JI, G.; ELKEDIM, O.; GROSDIDIER, T. Deposition and corrosion resistance of HVOF sprayed nanocrystalline iron aluminide coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 190, n. 2–3, p. 406–416, 2005.

[42] INOUE, A. et al. New bulk amorphous Fe-(Co,Ni)-M-B (M=Zr,Hf,Nb,Ta,Mo,W) alloys with good soft magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 11, p. 6326–6328, 1998.

[43] KABAN, I. et al. Atomic structure and magnetic properties of Fe-Nb-B metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, n. SUPPL. 1, p. 189–193, 2014.

[44] STOICA, M. et al. New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content. **Philosophical Magazine Letters**, v. 86, n. 4, p. 267–275, 2006.

[45] STOKŁOSA, Z. et al. Influence of boron content on crystallization and magnetic properties of ternary FeNbB amorphous alloys. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 207, n. 2, p. 452–456, 2010.

[46] MICHEL FROMENT. **Passivity of Metals and Semiconductors**. New York: [s.n.]. v. 55

[47] AFONSO, C. R. M. et al. An assessment of microstructure and properties of

laser clad coatings of ultrafine eutectic  $\beta$  Ti-Fe-Nb-Sn composite for implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 328, p. 161–171, 2017.

[48] IMAFUKU, M. et al. Structural variation of Fe-Nb-B metallic glasses during crystallization process. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 8–9, p. 2369–2372, 2001.

[49] SVIRIDOVA, T. A. et al. A new metastable phase in Fe-Nb-B system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 525–532, 2016.

[50] JIN, S. et al. Ion irradiation-induced precipitation of Cr 23C 6 at dislocation loops in austenitic steel. **Scripta Materialia**, v. 68, n. 2, p. 138–141, 2013.

[51] YUAN, C. C. et al. Ab initio simulations of the atomic and electronic environment around B in Fe–Nb–B metallic glasses. **Intermetallics**, v. 112, n. May, 2019.

[52] TAKAHASHI, M.; KOSHIMURA, M.; ABUZUKA, T. Phase diagram of amorphous and crystallized Fe-B alloy system. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 20, n. 10, p. 1821–1832, 1981.

[53] LI, K. W. et al. Halo Formation in Binary Fe-Nb Off-eutectic Alloys. **High Temperature Materials and Processes**, v. 34, n. 5, p. 479–485, 2015.

[54] YOSHITOMI, K. et al. Thermodynamic Analysis of the Fe–Nb–B Ternary System. **ISIJ International**, v. 48, n. 6, p. 835–844, 2008.

[55] PAUL, E.; SWARTZENDRUBER, L. J. The Fe-Nb (Iron-Niobium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 7, n. 3, p. 248–254, 1986.

[56] BLÁZQUEZ, J. S. et al. Evolution of Fe environments in mechanically alloyed Fe-Nb-(B) compositions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, n. S1, p. S555–S558, 2014.

[57] IPUS, J. J. et al. Milling effects on magnetic properties of melt spun Fe-Nb-B alloy. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 17, p. 2014–2017, 2014.

[58] HIRATA, A.; HIROTSU, Y.; MATSUBARA, E. Crystallization behaviours around the glass transition temperature in an amorphous Fe-Nb-B alloy. **Intermetallics**, v. 17, n. 10, p. 796–801, 2009.

[59] KRAUS, L. et al. Exchange bias in surface-crystalline Fe-Nb-B ribbons. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11 PART 2, p. 3875–3878, 2008.

[60] MIN, S. G. et al. The magnetization behavior and magnetocaloric effect in amorphous Fe-Nb-B ribbons. **Materials Science and Engineering A**, v. 448–

451, p. 423–425, 2007.

[61] KAROLUS, M. Applications of Rietveld refinement in Fe-B-Nb alloy structure studies. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 175, n. 1–3, p. 246–250, 2006.

[62] SONG, D. S. et al. Synthesis of ferromagnetic Fe-based bulk glassy alloys in the Fe-Nb-B-Y system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, n. 1–2, p. 159–164, 2005.

[63] SUZUKI, K. et al. The role of alloying elements in Cu-free nanocrystalline Fe-Nb-B soft magnetic alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 226–228, p. 554–558, 1997.

[64] GARCIA, A. **Solidificação - Fundamentos e aplicações**. 2ª ed. Campinas-SP: [s.n.].

[65] GOUVEIA, G. L. DE. **Análise da microestrutura, parâmetros térmicos e de propriedades mecânicas na solidificação de ligas com alto teor de cobre Al-(x)%Cu-7%Si**. 2019. 1–137 f. Universidade Federal de São Carlos. 2019.

[66] CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia dos Materiais - William Callister - 5ª Edição .pdf**, 2000.

[67] ZHANG, L. C. et al. High strength Ti-Fe-Sn ultrafine composites with large plasticity. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 2, p. 101–104, 2007.

[68] PARK, J. M. et al. High strength ultrafine eutectic Fe-Nb-Al composites with enhanced plasticity. **Intermetallics**, v. 16, n. 5, p. 642–650, May 2008.

[69] F.N. RHINES. Phase Diagrams in Metallurgy: Their Development and Application. In: MC-GRAW HILL (Ed.). . New York: [s.n.].

[70] KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of solidification**. Fourth ed. [s.l: s.n.].

[71] MA, D.; CHANG, Y. A. Competitive formation of ternary metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 54, n. 7, p. 1927–1934, 2006.

[72] CAO, G. H. et al. Formation of a bimodal structure in ultrafine Ti-Fe-Nb alloys with high-strength and enhanced ductility. **Materials Science and Engineering A**, v. 609, p. 60–64, 2014.

[73] KIM, T. E. et al. Effect of Carbon Addition on the Microstructural Evolution and Mechanical Properties in Hypo-Eutectic Fe-Zr(-Nb) Alloys. **Materials**

**Transactions**, v. 51, n. 4, p. 799–802, 2010.

[74] SONG, G. Mechanical properties of large-scale Mg–Cu–Zn ultrafine eutectic composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1–2, p. 135–139, 2009.

[75] JOHNSON, W. L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, v. 554, n. October, p. 311–339, 1999.

[76] YAO, C. et al. Toughening of Fe-based laser-clad alloy coating. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 6, p. 2184–2192, 2011.

[77] ZHANG, Y. et al. Effect of Nb content on microstructure and properties of laser cladding FeNiCoCrTi<sub>0.5</sub>Nb<sub>x</sub> high-entropy alloy coating. **Optik**, v. 198, n. April, 2019.

[78] READY, J. F. Industrial Applications of Lasers. **Industrial Applications of Lasers**, p. 343–372, 1997.

[79] DAS, J. et al. Formation of ductile ultrafine eutectic structure in Ti-Fe-Sn alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 448–451, p. 737–740, 2007.

[80] MAIER, C.; SCHAAF, P.; GONSER, U. Calculation of the temperature profile for laser treatment of metallic samples. **Materials Science and Engineering A**, v. 150, n. 2, p. 271–280, 1992.

[81] HENRY MAILLET; **O Laser - Princípios e técnicas de aplicação**. [s.l: s.n.].

[82] CARDOSO, A. D. S. M. **Caracterização mecânica e microestrutural dos aços SAE 4340 e 300M após soldagem a laser e tratamento superficial de nitretação a plasma**. 2010. 2010.

[83] JAVADI TOGHCHI, M. et al. Investigation of Woven Characteristics on Electromagnetic Shielding Behaviour. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 374, n. 1, 2018.

[84] ZANZARIN, S. Laser Cladding with metallic powders. **University of Trento**, n. November, p. 133, 2015.

[85] TAYLOR, P. **Laser welding of aluminium alloys and dissimilar metals**. [s.l: s.n.].

[86] LEVA, E. S. **Modificação superficial a laser para obtenção de gradientes de dureza e módulo de elasticidade em titânio**. 2016.

- [87] URQUHART, P. IEE proceedings. J, Optoelectronics. **IEE Proceedings J (Optoelectronics)**, v. 135, n. 6, p. 385–407, 1988.
- [88] TRAPP, J. et al. In situ absorptivity measurements of metallic powders during laser powder-bed fusion additive manufacturing. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 341–349, 2017.
- [89] GARGARELLA, P. et al. Formation of Fe-based glassy matrix composite coatings by laser processing. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 336–343, 2014.
- [90] CHEN, J. L. et al. Effect of the scanning speed on microstructural evolution and wear behaviors of laser cladding NiCrBSi composite coatings. **Optics and Laser Technology**, v. 72, p. 86–99, 2015.
- [91] RIVEIRO, A. et al. Laser cladding of aluminium on AISI 304 stainless steel with high-power diode lasers. **Surface & Coatings Technology**, v. 253, p. 214–220, 2014.
- [92] GAHR, K.-H. ZUM. **Microstructure and Wear of Materials**. [s.l: s.n.]. v. 1
- [93] LAÍS RIBEIRO RODRIGUES ALECRIM. **Desenvolvimento de nanocompósitos de alumina-cerbeto de nióbio por sinterização não-convencional**. 2017. 200 f. 2017.
- [94] TEDESCO, N. R. **Caracterização do comportamento de desgaste de cerâmicas de alumina densa: efeitos de parâmetros do ensaio do tipo pino no disco**. 2010. 169 f. Universidade Federal de São Carlos. 2010.
- [95] AKKAŞ, M.; ISLAK, S. Microstructure, wear and corrosion properties of NiB-TiC composite materials produced by powder metallurgy method. **Science of Sintering**, v. 51, n. 3, p. 327–338, 2019.
- [96] WEITONG, Z.; DEJUN, K. Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mass fractions on microstructure, oxidation resistance and friction–wear behaviors of CoCrAlYTaSi coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 379, n. August, p. 125058, 2019.
- [97] BLAU, P. J. Mechanisms for transitional friction and wear behavior of sliding metals. **Wear**, v. 72, n. 1, p. 55–66, 1981.
- [98] GUO, L. J.; WANG, L. J.; DI, X. J. Microstructure and wear resistance of Fe based TiB<sub>2</sub> composite coating. **Materials Science and Technology (United**

**Kingdom**), v. 29, n. 12, p. 1503–1506, 2013.

[99] JI, X. et al. Corrosive wear of multi-layer Fe-based coatings laser cladded from amorphous powders. **Wear**, v. 438–439, n. April, p. 203113, 2019.

[100] PEREIRA, J. et al. Tribology and high temperature friction wear behavior of MCrAlY laser cladding coatings on stainless steel. **Wear**, v. 330–331, p. 280–287, 2015.

[101] MISRA, A.; FINNIE, I. Classification of Three-Body Abrasive Wear and Design of a New Tester. **Electric Power Research Institute (Report) EPRI EL**, v. 60, n. April 1979, p. 313–318, 1979.

[102] PINTAUDE, G. Análise dos Regimes Moderado e Severo de Desgaste Abrasivo utilizando Ensaio Instrumentado de Dureza Análise dos Regimes Moderado e Severo de Desgaste Abrasivo utilizando Ensaio Instrumentado de Dureza. **Tese de Doutorado–EPUSP**, p. 200, 2002.

[103] RICHARDSON, R. C. D. The wear of metals by hard abrasives. **Wear**, v. 10, n. 4, p. 291–309, 1967.

[104] SELVAN, J. S.; SUBRAMANIAN, K.; NATH, A. K. Effect of laser surface hardening on En18 (AISI 5135) steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 91, n. 1, p. 29–36, 1999.

[105] ASHBY, M. F.; LIM, S. C. Wear-mechanism maps. **Scripta Metallurgica et Materiala**, v. 24, n. 5, p. 805–810, 1990.

[106] P. SUH, N. The delamination theory of wear. **Wear**, v. 25, n. 1, p. 111–124, 1973.

[107] VIÁFARA, C. C. Transição no regime de desgaste por deslizamento dos aços: uma abordagem termodinâmica. **Teses.Usp.Br**, p. 231, 2010.

[108] EYRE, T. S.; MAYNARD, D. Surface aspects of unlubricated metal-to-metal wear. **Wear**, v. 18, n. 4, p. 301–310, 1971.

[109] ZEISIG, J. et al. Microstructure and abrasive wear behavior of a novel FeCrMoVC laser cladding alloy for high-performance tool steels. **Wear**, v. 382–383, n. February, p. 107–112, 2017.

[110] PEILEI, Z. et al. Microstructure and wear behavior of Cu-Mo-Si coatings by laser cladding. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 709–714, 2014.

[111] CUI, G. et al. Comparative study on tribological properties of the sulfurizing

layers on Fe, Ni and Co based laser cladding coatings. **Tribology International**, v. 134, n. January, p. 36–49, 2019.

[112] QU, S. et al. Microstructure and wear properties of Fe-TiC surface composite coating by laser cladding. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 5, p. 1546–1551, 2008.

[113] ANA KARLA MELLE. **Produção e caracterização de recobrimentos de aço, empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B**. 2012. 155 f. Universidade Federal de São Carlos. 2012.

[114] LI, R. et al. Experimental Study of the Microstructure and Micromechanical Properties of Laser Cladded Ni-based Amorphous Composite Coatings. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, n. 1, p. 80–88, 2018.

[115] SUŠNIK, J.; ŠTURM, R.; GRUM, J. Influence of Laser Surface Remelting on Al-Si Alloy Properties. **Strojniški vestnik – Journal of Mechanical Engineering**, v. 58, n. 10, p. 614–620, 15 Oct. 2012.

[116] ASHBY, M. F.; EASTERLING, K. E. The transformation hardening of steel surfaces by laser beams—I. Hypo-eutectoid steels. **Acta Metallurgica**, v. 32, n. 11, p. 1935–1948, Nov. 1984.

[117] OCELÍK, V.; BOSGRA, J.; HOSSON, J. T. M. DE. In-situ strain observation in high power laser cladding. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 20–21, p. 3189–3196, 2009.

[118] ASTM-E92. Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. **ASTM International**, v. 82, n. Reapproved, p. 1–10, 1997.

[119] WITOR WOLF. **Desenvolvimento de novas ligas quasicristalinas à base de alumínio**. 2018. 121 f. Universidade Federal de São Carlos. 2018.

[120] ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus G99-17. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 05, n. 2016, p. 1–6, 2017.

[121] GUO, Y. et al. Experimental and thermodynamic investigation of the microstructural evolution of a boron-rich Fe-Cr-Nb-B alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 713, p. 119–124, 2017.

[122] SUN, S. DA et al. Microstructure and hardness characterisation of laser coatings produced with a mixture of AISI 420 stainless steel and Fe-C-Cr-Nb-B-

Mo steel alloy powders. **Surface and Coatings Technology**, v. 296, p. 76–87, 2016.

[123] POWELL, J.; HENRY, P. S.; STEEN, W. M. Laser cladding with preplaced powder: Analysis of thermal cycling and dilution effects. **Surface Engineering**, v. 4, n. 2, p. 141–149, 1988.

[124] GARGARELLA, P. et al. Laser remelting of Al<sub>91</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> quasicrystalline phase former alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 2, p. 646–649, 2010.

[125] LANGE, D. F. DE; HOFMAN, J. T.; MEIJER, J. Influence of intensity distribution on the melt pool and clad shape for laser cladding. **Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing 2005**, n. June, p. 1–5, 2005.

[126] LI, Y. et al. Microstructure characteristics and mechanical properties of new-type FeNiCr laser cladding alloy coating on nodular cast iron. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 269, n. February, p. 163–171, 2019.

[127] HIRST, W.; LANCASTER, J. K. Surface film formation and metallic wear. **Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 9, p. 1057–1065, 1956.

[128] KOGA, G. Y. et al. Corrosion and wear properties of FeCrMnCoSi HVOF coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 357, n. October 2018, p. 993–1003, 2019.

[129] YANG, S. et al. Microstructure and properties of Al and Al-Cr coatings on nickel-based superalloy GH625 by a thermal diffusion process. **Materials Research Express**, v. 6, n. 4, p. 046426, 2019.