

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

MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE DESGASTE E CORROSÃO DE
REVESTIMENTOS À BASE DE FeCrMoNbB E DE CrCoNi PRODUZIDOS POR
PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO

Luana Cristina Miguel Rodrigues

São Carlos-SP
2025

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

**MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE DESGASTE E CORROSÃO DE
REVESTIMENTOS À BASE DE FeCrMoNbB E DE CrCoNi PRODUZIDOS POR
PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO**

Luana Cristina Miguel Rodrigues

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. Walter José Botta Filho

Coorientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: (CAPES - Processo: 88887.700596/2022-00)

São Carlos-SP
2025

DEDICATÓRIA

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

VITAE

Mestra em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2021)

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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Luana Cristina Miguel Rodrigues, realizada em 16/05/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Witor Wolf (USP)

Profa. Dra. Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me ajudado a chegar até aqui. Aos meus pais, irmã e esposo, por todo o incentivo, apoio e amor me dado. Meu bem mais precioso, a quem quero sempre orgulhar, honrar e amar.

Ao professor Walter José Botta Filho, pela orientação e ao professor Guilherme Yuuki Koga pela coorientação, os quais foram essenciais para a minha formação acadêmica, profissional e pessoal. Agradeço a eles, pela paciência, amizade, oportunidade, conhecimentos compartilhados e pela confiança depositada em mim. A vocês, todo o meu agradecimento, respeito e admiração. Aos membros das bancas examinadoras de qualificação e defesa, professor Claudemiro Bolfarini, professor Guilherme Zepon, professora Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira e ao professor Witor Wolf pela disponibilidade, ensinamentos e enriquecimento da minha tese.

Aos funcionários do PPGCEM/DEMa/UFSCar, Marcelo e Valéria, por todo o suporte, esclarecimentos e por estar sempre disponível. Aos técnicos da metais, Beto e Rover, por todo o apoio, ajuda e amizade. Aos técnicos do LCE, por todos os ensinamentos e ajuda proporcionada.

Às novas amizades feitas durante a minha jornada na pós-graduação, aos colegas do mezanino e em especial a Brenda. À minha amiga Carla, que me incentivou a cursar a pós-graduação. A todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil, pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo: 88887.700596/2022-00.

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

RESUMO

A aplicação de revestimentos protetores em peças que exigem resistência ao desgaste e à corrosão tem sido amplamente investigada. No entanto, alcançar superfícies que combinem simultaneamente alta resistência a ambos os fenômenos é um grande desafio. Nesse contexto, a escolha do sistema de liga e do tipo de processamento adequado para a produção de revestimentos é essencial. O presente estudo teve como objetivo investigar revestimentos metálicos processados por Plasma com Arco Transferido (PTA, do inglês *Plasma Transferred Arc*), utilizando duas ligas com características microestruturais distintas, com o intuito de alcançar propriedades específicas. As ligas investigadas foram: uma liga à base de Fe ($\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$) e uma liga de elemento multiprincipal ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$). A técnica PTA tem se mostrado eficaz na produção de revestimentos com excelentes propriedades de resistência ao desgaste e/ou corrosão, além de possibilitar a obtenção de revestimentos espessos, densos e com boa adesão metalúrgica entre o substrato e o revestimento. As duas ligas foram atomizadas a gás e, em seguida, caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO), difratometria de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC, para o pó da liga vítrea). Os revestimentos produzidos por PTA foram caracterizados por DRX, MEV, MO, microscopia eletrônica de transmissão (MET), ASTAR (sistema de mapeamento automático de orientação cristalográfica) e microscopia confocal (MC). A microdureza Vickers foi medida no topo dos revestimentos polidos. Os ensaios tribológicos foram realizados conforme a norma ASTM G133-05, em superfícies polidas (Al_2O_3 1- μm), utilizando a configuração recíproca pino sobre placa. Os ensaios eletroquímicos consistiram na análise das curvas de polarização potenciodinâmica e na espectroscopia de impedância eletroquímica em solução 0,6M NaCl. Os resultados indicam que os revestimentos produzidos por PTA, utilizando ligas com microestruturas inovadoras, proporcionam boas propriedades tribológicas e/ou eletroquímicas.

Palavras-chave: ligas à base de Fe; ligas de elemento multiprincipal; atomização a gás; plasma com arco transferido; revestimentos; desgaste; corrosão.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURE AND WEAR AND CORROSION PROPERTIES OF FeCrMoNbB AND CrCoNi-BASED COATINGS PRODUCED BY TRANSFERRED ARC PLASMA

The application of protective coatings on components requiring resistance to wear and corrosion has been widely investigated. However, achieving surfaces that simultaneously combine high resistance to both phenomena is a significant challenge. In this context, selecting the appropriate alloy system and processing method for coating production is essential. The present study aimed to investigate metal coatings processed by Plasma Transferred Arc (PTA) using two alloys with distinct microstructural characteristics to achieve specific properties. The alloys studied were: an Fe-based alloy ($\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$) and a multiprincipal element alloy ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$). The PTA technique has proven effective in producing coatings with excellent wear and/or corrosion resistance properties, in addition to allowing the production of thick, dense coatings with good metallurgical bonding between the substrate and the coating. The two alloys were gas-atomized and subsequently characterized by scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC, for the glassy alloy powder). The PTA-produced coatings were characterized by XRD, SEM, OM, transmission electron microscopy (TEM), ASTAR (automatic crystallographic orientation mapping system), and confocal microscopy (CM). Vickers microhardness was measured on the top of the polished coatings. Tribological tests were conducted according to ASTM G133-05 standards on polished surfaces (Al_2O_3 1- μm) using a reciprocating pin-on-plate configuration. Electrochemical tests included the analysis of potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy in a 0.6M NaCl electrolyte. The results indicate that the PTA-produced coatings, using alloys with innovative microstructures, provide good tribological and/or electrochemical properties.

Keywords: Fe-based alloys; multiprincipal element alloys; gas atomization; plasma transferred arc; coatings; wear; corrosion.

PUBLICAÇÕES

- L.C.M. Rodrigues, G.Y. Koga, F.G. Coury, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, E.P. Cardozo, A.S.C.M. d'Oliveira, and W.J. Botta, Corrosion and wear resistant Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ coatings produced by plasma transferred arc, Surf. Coatings Technol., vol. 496, no. December 2024, 2025.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | Pág. |
|------------------------------------------------------------------------|------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO | i |
| AGRADECIMENTOS | ii |
| RESUMO | iii |
| ABSTRACT | iv |
| PUBLICAÇÕES | v |
| ÍNDICE DE TABELAS | viii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | ix |
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO 2 – LIGA À BASE DE FE | 4 |
| 2.1 Introdução | 4 |
| 2.2 Revisão Bibliográfica ou Estado da Arte | 5 |
| 2.2.1 Ligas vítreas à base de Fe | 5 |
| 2.2.2 Ligas do sistema Fe-Cr-Mo-Nb-B | 6 |
| 2.2.3 Revestimentos de ligas à base de ferro processados por PTA | 22 |
| 2.3 Materiais e Métodos | 30 |
| 2.3.1 Composição química | 30 |
| 2.3.2 Preparação da liga | 30 |
| 2.3.3 Produção dos pós atomizados a gás | 31 |
| 2.3.4 Produção dos revestimentos por PTA | 31 |
| 2.3.5 Caracterização dos pós atomizados a gás | 33 |
| 2.3.6 Caracterização dos revestimentos produzidos por PTA | 34 |
| 2.3.7 Microdureza Vickers | 35 |
| 2.3.8 Ensaio tribológico | 35 |
| 2.4 Resultados e Discussões | 36 |
| 2.4.1 Pós atomizados a gás | 36 |
| 2.4.2 Caracterização dos revestimentos obtidos por PTA | 37 |
| 2.4.3 Microdureza Vickers | 55 |
| 2.4.4 Resistência ao desgaste | 57 |
| CAPÍTULO 3 – LIGA DE ELEMENTO MULTIPRINCIPAL | 67 |

| | | |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 | Introdução..... | 67 |
| 3.2 | Revisão Bibliográfica ou Estado da arte..... | 69 |
| 3.2.1 | Ligas de elementos multiprincipais | 69 |
| 3.2.2 | Ligas de elementos multiprincipais do sistema Cr-Co-Ni..... | 70 |
| 3.2.3 | Revestimentos de ligas de elementos multiprincipais processados por PTA..... | 74 |
| 3.3 | Materiais e Métodos | 81 |
| 3.3.1 | Composição química | 81 |
| 3.3.2 | Preparação da liga..... | 81 |
| 3.3.3 | Produção dos pós atomizados a gás..... | 81 |
| 3.3.4 | Produção dos revestimentos por PTA..... | 81 |
| 3.3.5 | Caracterização dos revestimentos produzidos por PTA | 82 |
| 3.3.6 | Microdureza Vickers | 82 |
| 3.3.7 | Ensaio tribológico..... | 82 |
| 3.3.8 | Ensaio eletroquímico..... | 83 |
| 3.4 | Resultados e Discussões | 84 |
| 3.4.1 | Pós atomizados a gás | 84 |
| 3.4.2 | Revestimentos processados por PTA | 85 |
| 3.4.3 | Microdureza Vickers | 96 |
| 3.4.4 | Resistência ao desgaste..... | 97 |
| 3.4.5 | Resistência à corrosão | 102 |
| CAPÍTULO 4 – DISCUSSÃO COMPARATIVA..... | | 114 |
| 4.1 | Discussão Comparativa entre os Revestimentos $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ e $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ produzidos por PTA..... | 114 |
| 4.1.1 | Propriedades Físicas (Espessura e Porosidade)..... | 114 |
| 4.1.2 | Microdureza..... | 115 |
| 4.1.3 | Microestrutura e Formação de Fases..... | 115 |
| 4.1.4 | Desempenho ao Desgaste..... | 117 |
| 4.1.5 | Resistência à Corrosão..... | 117 |
| CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES | | 119 |
| 5.1 | Conclusões Gerais..... | 119 |
| CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | | 121 |
| CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | | 122 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tabela 2.1: Composição química nominal (% at.) da liga Fe ₆₈ Cr ₈ Mo ₄ Nb ₄ B ₁₆ | 30 |
| Tabela 2.2: Parâmetros de processo para a produção dos revestimentos, utilizando a técnica PTA..... | 33 |
| Tabela 2.3: Porcentagens de ferro determinadas por meio das análises de EDS..... | 39 |
| Tabela 3.1: Parâmetros de processo para a produção dos revestimentos, utilizando a técnica PTA..... | 82 |
| Tabela 3.2: Teor de Fe (%at) detectado por EDS nos revestimentos (identificados pela diluição), pó e substrato..... | 86 |
| Tabela 3.3: Dados de EIS relacionando circuito equivalente e parâmetros de corrosão dos revestimentos obtidos por PTA e do lingote Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ | 107 |
| Tabela 3.4: Valores dos parâmetros do modelo de medição para a impedância dos revestimentos e do lingote Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ em solução de NaCl 0,6 M..... | 111 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figura 2.1: Curva de DSC da fita totalmente vítrea da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ [1]..... | 7 |
| Figura 2.2: Padrões de difração de raios-X do lingote, da fita vítrea e das fitas parcialmente cristalinas e totalmente cristalinas tratadas termicamente a diferentes temperaturas [1]..... | 8 |
| Figura 2.3: (a) Micrografia obtida por MET-STEM em campo claro; (b) Micrografia obtida por MET-STEM em campo escuro; (c) Padrão de difração de elétrons com indicação das fases indexadas com software JEMS e (d) Micrografia obtida em campo claro com indicação de pontos onde foi realizado microanálise por EDS e tabela de composição de cada ponto [1]..... | 9 |
| Figura 2.4: Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ expostas em: (a) meios ricos em cloreto; (b) ácidos e (c) alcalinos [1]..... | 10 |
| Figura 2.5: Micrografias de MEV, em elétrons retroespalhados, das superfícies das amostras após as análises de corrosão: (a) fita totalmente vítrea; (b) fita tratada termicamente à 620 °C; (c) fita tratada termicamente à 700 °C e (d) fita tratada termicamente à 850 °C [1]..... | 11 |
| Figura 2.6: Padrões de DRX dos revestimentos da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ (%at) obtidos com diferentes parâmetros L-PBF. Padrão de DRX do pó atomizado a gás (53 µm - 106 µm), incluído para comparação. Fases indexadas: CCC (Fe, Cr) e tetragonal Cr_2B [2]..... | 12 |
| Figura 2.7: Caracterização obtida por MET e DSC do revestimento C4 (condição 4, que foi a mais resistente ao desgaste): (a) Imagem de MET em campo claro; (b) correspondente SAEDP, com indexação de ferrita e Fe_2B e (c) Curva DSC, com setas vermelhas indicando eventos exotérmicos após o aquecimento atribuído à cristalização do restante da fase vítrea [2]..... | 13 |
| Figura 2.8: Gráfico com a taxa específica de desgaste (κ) e microdureza Vickers ($HV_{0,5}$) para os revestimentos da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ (%at) produzidos por L-PBF e para o substrato (SAE 1020) [2]..... | 14 |
| Figura 2.9: Padrões de DRX das fitas: vítrea e tratadas termicamente em diferentes temperaturas [3]..... | 15 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.10: Imagens de MET em campo escuro e padrões de difração de elétrons de área selecionada da liga FeCrMoNbB. As imagens correspondem à: (a) fita totalmente vítrea; (b) fita tratada à 640 °C, (c) fita tratada à 720 °C, (d) fita tratada à 810 °C e (e) fita tratada à 1000 °C [3]..... | 16 |
| Figura 2.11: Curvas de polarização potenciodinâmica do FeCrMoNbB totalmente vítreo e das fitas recozidas em solução de NaCl 0,6 M à 25 °C. (a) pH 3,0; (b) pH 5,5 e (c) pH 10,0 [3]..... | 18 |
| Figura 2.12: a) Padrões de DRX do revestimento HVAF e dos respectivos pós (32 - 53 µm) atomizados a gás, utilizados como matéria-prima. M representa elementos metálicos da liga: Fe, Cr e Fe, Mo. (b) Curvas DSC dos pós de matéria-prima e do revestimento HVAF [4]..... | 19 |
| Figura 2.13: Taxa específica de desgaste (κ) e microdureza Vickers ($HV_{0,5}$) para o revestimento HVAF, substrato e lingote [4]..... | 20 |
| Figura 2.14: Curvas de polarização potenciodinâmica para amostras de Fe-Cr-Mo-Nb-B e para o substrato AISI 1020. Os valores de E_{corr} e i_{corr} foram determinados a partir da extrapolação de Tafel. Os resultados do lingote e do substrato foram incluídos por razões comparativas [4]..... | 21 |
| Figura 2.15: Gráficos com os valores das taxas específicas de desgaste (κ) em função dos diferentes tipos de ensaios de desgaste. (a) resultados dos ensaios de desgaste abrasivo com dois e três corpos; (b) resultados dos testes de pino sobre disco, utilizando discos distintos (SS41, SUJ2 e SCM4) [5]..... | 23 |
| Figura 2.16: Imagens de elétrons retroespalhados da seção transversal dos revestimentos. (a) Armacor C: a microestrutura é composta por boretos de cromo (A e C), solução sólida de Fe e Ni (B) e uma fase eutéticas (D), que solidifica por último; (b) Armacor M: a microestrutura é formada por boretos de cromo (A e B) e solução sólida de Fe e Cr (C) [5]..... | 24 |
| Figura 2.17: Microdureza dos revestimentos Fe-Cr-Cu [6]..... | 25 |
| Figura 2.18: Resistência ao desgaste por deslizamento dos revestimentos Fe-Cr-Cu [6]..... | 26 |
| Figura 2.19: Distribuição de microdureza dos revestimentos [7]..... | 27 |
| Figura 2.20: Taxa de desgaste e coeficientes de atrito das amostras [7]..... | 27 |

- Figura 2.21:** Foto do sistema de processamento para deposição por PTA. (Cortesia: professora Ana Sofia C. M. D'Oliveira)32
- Figura 2.22:** Fração mássica e fração acumulada das diferentes faixas de tamanho de partículas obtidas por atomização a gás, com tamanhos variando de 53 a 180 μm , selecionadas para a produção dos revestimentos por PTA. As micrografias inseridas apresentam vistas transversais das partículas de pó polido, capturadas por MEV no modo de elétrons secundários (SE).....37
- Figura 2.23:** (a – d) Fotografias dos revestimentos obtidos por PTA com diferentes condições de processamento, inserida tabela com os respectivos parâmetros.....38
- Figura 2.24:** (a - d) Seção transversal dos revestimentos, obtido por estereomicroscópio, ilustrando a espessura e delimitação das áreas de revestimento/substrato de cada revestimento e (e - h) varredura de linha elementar dos revestimentos, respectivamente: (a, e) Revestimento 26; (b, f) Revestimento 30; (c, g) Revestimento 34 e (d, h) Revestimento 35.....42
- Figura 2.25:** Mapeamento elementar dos revestimentos: (a) Revestimento 26, (b) Revestimento 30, (c) Revestimento 34 e (d) Revestimento 35.....44
- Figura 2.26:** (a – e) Previsões de fases, obtidas a partir de cálculos termodinâmicos para a liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ e para os Revestimentos 26, 30, 34 e 35, respectivamente, utilizando o software Thermo-Calc e o banco de dados TCFE7 v7.0; (f) isopleta da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ em função da temperatura e da composição atômica de Fe, obtida pelo método Thermo-Calc e utilizando o banco de dados TCFE7 v7.0.....45
- Figura 2.27:** (a) Padrões de DRX e (b) termogramas de DSC dos revestimentos 26 e 30, juntamente com seus respectivos pós de matéria-prima (53-106 μm e 106-180 μm). (c) Padrões de DRX e (d) termogramas de DSC dos revestimentos 34 e 35, juntamente com os pós de matéria-prima (53-180 μm). Os resultados do lingote da mesma composição estão incluídos para comparação.....48
- Figura 2.28:** (a) Imagem MET em campo claro com mapeamento elementar da região delimitada pela linha pontilhada vermelha. (b) Indexação das fases $\text{Fe-}\alpha$ e M_2B , destacadas dentro do retângulo amarelo na imagem de campo claro. (c) Imagem de identificação de fase ASTAR mostrando a fase M_3B_2 (azul) e a matriz $\text{Fe-}\alpha$ (vermelha). (d) Mapeamento elementar correspondente à área selecionada em (c).....49

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.29: Micrografias de MEV em BSE do topo dos revestimentos produzidos por PTA: (a) Revestimento 26; (b) Revestimento 30; (c) Revestimento 34 e (d) Revestimento 35 e (e) do lingote da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ | 51 |
| Figura 2.30: Mapeamento elementar em SE do topo dos revestimentos: (a) Revestimento 26 e (b) Revestimento 30..... | 53 |
| Figura 2.31: Mapeamento elementar em SE do topo dos revestimentos: (a) Revestimento 34 e (b) Revestimento 35..... | 55 |
| Figura 2.32: Medidas de microdureza Vickers obtidas do topo dos revestimentos e do lingote. Os retângulos tracejados em vermelho destacam os resultados de microdureza Vickers para os revestimentos produzidos com parâmetros de processamento próximos, sendo: Revestimento 26 comparado ao Revestimento 30, e Revestimento 34 comparado ao Revestimento 35, respectivamente..... | 56 |
| Figura 2.33: a) Topografias dos Revestimentos 26, 30 e lingote. b) Topografias dos Revestimentos 34, 35 e lingote. c) Perfis dos Revestimentos 26, 30, 34, 35 e do lingote. (d) Gráfico com os valores das taxas específicas de desgaste dos revestimentos e do lingote..... | 59 |
| Figura 2.34: Gráficos com as respectivas curvas e valores dos coeficientes de atrito dos Revestimentos 26, 30, 34 e 35 e do lingote para comparação..... | 60 |
| Figura 2.35: Micrografias de MEV em BSE das superfícies desgastadas: (a, d) Revestimento 26, (b, e) Revestimento 30, (c, f) lingote de liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$, (g) resultados de EDS (em at%) das áreas marcadas nas (Figuras 2.35 (d - f)). Micrografias de MEV em elétrons retroespalhados dos pinos Al_2O_3 usados como contra-corpo nos ensaios de desgaste: (h, k) Revestimento 26, (i, j) Revestimento 30, (j, m) lingote de liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$, (n) resultados de EDS (em at%) das áreas marcadas nas (Figuras 2.35 (k - n)) | 62 |
| Figura 2.36: Micrografias de MEV em BSE das superfícies desgastadas: (a, d) Revestimento 34, (b, e) Revestimento 35, (c, f) lingote de liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$, (g) resultados de EDS (em at%) das áreas marcadas nas (Figuras 2.36 (d - f)). Micrografias de MEV em BSE dos pinos Al_2O_3 usados como contra-corpo nos ensaios de desgaste: (h, k) Revestimento 34, (i, j) Revestimento 35, (j, m) lingote de liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$, (n) resultados de EDS (em at%) das áreas marcadas nas (Figuras 2.36 (k - n)) | 64 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.1: (a) Taxa específica de desgaste específica, κ , e (b) coeficiente de atrito, para as ligas Co ₄₀ e Co ₄₀ -C. Três medições foram feitas para cada liga, ao longo da distância total de deslizamento de 100 m [8]..... | 72 |
| Figura 3.2: Curvas de polarização potenciodinâmica características de revestimentos termicamente aspergidos com Cr-Co-Ni em NaCl 0,6 M. Resultados de substrato de aço carbono e Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ lingote, linhas pretas tracejadas e vermelhas pontilhadas, respectivamente, incluídas para base de comparação [9]..... | 73 |
| Figura 3.3: Perdas por desgaste do revestimento e do substrato [10]..... | 75 |
| Figura 3.4: Curvas de polarização potenciodinâmica do revestimento em comparação com aço inoxidável 304 em solução de ácido clorídrico 1N [10]..... | 76 |
| Figura 3.5: Microdureza dos revestimentos CoCrFeNiMn HEA, ilustrando a distribuição de microdureza ao longo da superfície superior até o substrato através da seção transversal dos revestimentos HEA [11]..... | 77 |
| Figura 3.6: Curva de polarização potenciodinâmica dos revestimentos HEA e do substrato de ferro fundido cinzento na zona de revestimento [11]..... | 78 |
| Figura 3.7: Microdureza dos revestimentos HEA Cu ₃₅ Ni ₂₅ Co ₂₅ Cr ₁₅ depositados sob diferentes correntes de soldagem [12]..... | 79 |
| Figura 3.8: Comportamento de desgaste do revestimento HEA Cu ₃₅ Ni ₂₅ Co ₂₅ Cr ₁₅ depositado sob uma corrente de soldagem de 150 A e o Cu puro em diferentes temperaturas, ilustrando a perda de massa por desgaste [12]..... | 80 |
| Figura 3.9: Imagem de MEV, no modo SE, do pó atomizado a gás da liga Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ , com faixa granulométrica de 106 a 180 μ m, utilizado para a fabricação de revestimentos por PTA..... | 84 |
| Figura 3.10: (a – c) Fotografias dos revestimentos obtidos por PTA com diferentes condições de processamento, inserida tabela com os respectivos parâmetros..... | 85 |
| Figura 3.11: Imagens de micrografia óptica da camada de revestimento produzida por PTA: (a) Revestimento 18, (b) Revestimento 53 e (c) Revestimento 75. As micrografias MEV - BSE (d, e, f) das seções transversais dos revestimentos produzidos por PTA, mostram as microestruturas dos Revestimentos 18, 53 e 75, respectivamente..... | 89 |
| Figura 3.12: Micrografia de MEV de elétrons retroespalhados em modo BSE, do lingote da liga Cr ₄₀ Co ₄₀ Ni ₂₀ | 90 |

Figura 3.13: Mapeamento elementar por EDS da seção transversal dos revestimentos e a composição elementar nas regiões numeradas, ilustrando a distribuição de Cr, Co, Ni e Fe: (a) imagens do Revestimento 18, (b) imagens do Revestimento 53, (c) imagens do Revestimento 75 e (d) composição química (em %at) medida por EDS nas regiões numeradas da seção transversal dos revestimentos.....91

Figura 3.14: Varredura em linha por EDS da seção transversal dos revestimentos, mostrando o perfil de distribuição dos elementos Cr, Co, Ni e Fe. A seta ciano indica a direção da linha de varredura, partindo do revestimento em direção ao substrato. (a) imagens do Revestimento 18, (b) imagens do Revestimento 53 e (c) imagens do Revestimento 75.....92

Figura 3.15: Padrões de DRX do lingote base, do pó (106-180 μm) e dos Revestimentos 18, 53 e 75. As linhas verticais indicam os picos característicos das fases fcc e bcc.....94

Figura 3.16: (a) Isopleta da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ em função da temperatura e da composição atômica de Fe, obtida pelo método CALPHAD e utilizando o banco de dados PanHEA2023. O ponto 0 representa a liga Cr-Co-Ni pura, com o Fe sendo adicionado ao substituir todos os elementos simultaneamente (isopleta $(\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Fe}_x$ em fração atômica); (b) Imagem de MET em campo claro do revestimento 18; (c) SAEDP e indexação correspondentes à fase fcc para o Revestimento 18; (d-f) Previsões de fase, obtidas a partir de cálculos termodinâmicos para os Revestimentos 18, 53 e 75, respectivamente, utilizando o método CALPHAD e o banco de dados PanHEA2023....95

Figura 3.17: Medições de microdureza Vickers do topo dos Revestimentos 18, 53, 75 e do lingote.....97

Figura 3.18: (a) Reconstrução 3D da imagem confocal da superfície desgastada dos Revestimentos 18, 53 e 75, bem como do lingote base, após o teste de desgaste. (b) Perfis das trilhas desgastadas dos revestimentos e do lingote. (c) Comparação gráfica das taxas específicas de desgaste entre os revestimentos e o lingote.....99

Figura 3.19: (a) Gráfico com as curvas dos coeficientes de atrito dos Revestimentos 18, 53 e 75 e do lingote para comparação. (b) Gráfico com os valores médios dos coeficientes de atrito dos Revestimentos 18, 53 e 75 e do lingote para comparação.....100

Figura 3.20: Imagens de MEV no modo BSE das superfícies desgastadas (a - d): (a) Revestimento 18, (b) Revestimento 53 (c) Revestimento 75 e (d) lingote, respectivamente. Imagens de MEV no modo BSE dos pinos após os testes de desgaste (e

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| - h): (e) Revestimento 18, (f) Revestimento 53, (g) Revestimento 75 e (h) lingote e (i) resultados de EDS das áreas marcadas nas micrografias em % at..... | 102 |
| Figura 3.21: Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,6 M, a uma temperatura próxima à 25 °C, dos Revestimentos 18, 53, 75 e lingote ilustrando o potencial de corrosão, E_{corr} , a densidade de corrente de corrosão, i_{corr} e E_{transp} | 105 |
| Figura 3.22: Dados EIS dos Revestimentos 18, 53, 75 e lingote. (a) circuito elétrico equivalente usado para modelar os dados EIS. (b) Diagrama de Nyquist. (c) Gráfico de Impedância de Bode. (d) Gráfico de Ângulo de Fase..... | 107 |
| Figura 3.23: Dados EIS obtidos pelo Modelo de Medição, para os Revestimentos 18, 53, 75 e lingote. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Gráfico de Impedância de Bode. (c) Gráfico de Ângulo de Fase..... | 110 |
| Figura 3.24: Imagens de MEV em modo BSE das superfícies das amostras após testes de corrosão (a - d), (a) Revestimento 18, (b) Revestimento 53 (c) Revestimento 75 e (d) lingote (e) EDSs, em %at, das regiões marcadas..... | 112 |

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A aplicação de revestimentos em substratos de aço carbono é uma prática essencial em diversos setores industriais, visando principalmente o aumento da resistência à corrosão, ao desgaste e a melhoria da superfície. O aço carbono, quando exposto a ambientes agressivos, torna-se altamente vulnerável ao desgaste e à corrosão. Nesse cenário, o revestimento atua como uma barreira protetora, impedindo ou retardando o contato direto entre o aço e os agentes abrasivos e corrosivos, o que contribui para a extensão da vida útil do material. Contudo, a escolha do tipo de revestimento deve ser cuidadosamente determinada, levando em consideração o tipo de aplicação e as condições específicas de uso a que o material será submetido.

Nesse contexto, os revestimentos produzidos com a tecnologia de Plasma com Arco Transferido (PTA, do inglês *Plasma Transferred Arc*) têm se destacado como uma solução avançada, amplamente adotada em setores como o aeroespacial, automotivo, petroquímico, entre outros [13, 14].

Estudos sobre revestimentos processados por PTA para proteção contra cavitação, utilizando pós atomizados, demonstraram melhorias significativas no desempenho em comparação com os revestimentos feitos com material de adição em forma de arame [15]. Dessa forma, os revestimentos produzidos por PTA apresentam grande potencial em aplicações industriais que exigem alto desempenho contra desgaste e corrosão, tornando-os uma escolha estratégica para essas exigências [16].

Essa tecnologia se sobressai devido à sua alta precisão, versatilidade e à capacidade de gerar materiais com excelentes combinações de propriedades. Isso resulta na redução da necessidade de manutenção e substituição de componentes, contribuindo significativamente para a redução de custos. O processo PTA se distingue pela sua eficiência e pela capacidade de trabalhar com uma ampla gama de materiais, oferecendo soluções personalizadas para diversas aplicações [15].

Assim, o objetivo desta tese é explorar o processo PTA em dois contextos distintos, utilizando duas ligas específicas, considerando as características particulares de cada uma e seu impacto nas propriedades finais. Cada contexto será abordado separadamente nos capítulos seguintes. Os Capítulos 2 e 3 serão dedicados, cada um a uma liga específica, investigando como a tecnologia PTA interage com o material e afeta

suas propriedades tribológicas e/ou eletroquímicas, além de analisar a qualidade do processo de soldagem sob diferentes condições. As análises das interações entre os materiais depositados e os materiais base em cada contexto permitirá um entendimento mais profundo da aplicação do PTA nas diversas ligas.

O Capítulo 2 abordará a aplicação da tecnologia PTA na deposição da liga à base de Fe: **Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆**, com foco em seu desempenho como revestimento resistente ao desgaste. Serão também discutidos os efeitos da diluição do ferro do substrato, considerando que esse fenômeno pode induzir alterações composicionais significativas na camada depositada. Além disso, serão analisadas as variáveis que influenciam a eficiência do processo e a formação das propriedades finais dos materiais. O capítulo incluirá uma descrição detalhada das metodologias adotadas, abrangendo desde a preparação da liga até a produção dos revestimentos por PTA. Também serão apresentados os procedimentos de caracterização dos materiais, incluindo as análises de microdureza Vickers e os ensaios tribológicos realizados para essa liga específica, seguidos pelos resultados obtidos e pelas discussões correspondentes.

O Capítulo 3 focará na liga de elementos multiprincipais: **Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀**, explorando sua aplicação como revestimento resistente à corrosão e ao desgaste. Também serão abordados os efeitos da diluição do ferro proveniente do substrato, uma vez que esse fenômeno pode provocar alterações significativas na composição da camada depositada. Além disso, serão analisadas as variáveis que influenciam a eficiência do processo e a formação das propriedades finais dos materiais. O capítulo incluirá uma descrição detalhada das metodologias adotadas para a produção da liga e dos revestimentos, assim como as técnicas de caracterização utilizadas em ambos. Também serão apresentadas as análises de microdureza Vickers, os ensaios tribológicos e eletroquímicos realizados. Por fim, os resultados obtidos e as respectivas discussões serão abordados de forma detalhada.

Na sequência, o Capítulo 4 apresentará uma discussão geral, considerando o conjunto de resultados obtidos nos capítulos anteriores, com especial atenção à hipótese central deste estudo: a de que a diluição do ferro do substrato exerce influência significativa sobre a composição final, a microestrutura e, conseqüentemente, o desempenho tribológico e eletroquímico dos revestimentos depositados por PTA. Por fim, o Capítulo 5 abordará as conclusões gerais deste estudo, com o objetivo de contribuir para

o avanço do conhecimento sobre o processo de Plasma com Arco Transferido, ampliando suas possibilidades de aplicação em setores industriais que demandam alta precisão e desempenho.

CAPÍTULO 2 – LIGA À BASE DE FE

2.1 Introdução

Falhas em componentes de engenharia geralmente resultam de múltiplos fatores, sendo a fadiga, corrosão e desgaste — frequentemente originados nas superfícies dos materiais — particularmente significativos. Nesse contexto, a engenharia de superfície desempenha um papel fundamental na modificação das propriedades superficiais dos materiais, permitindo o desenvolvimento de materiais avançados com características excepcionais que otimizam sua aplicação em ambientes agressivos [17].

A aplicação de camadas superficiais de diferentes materiais para fornecer propriedades específicas, como resistência ao desgaste, é essencial [18–20]. Revestimentos produzidos por diversos processos têm sido amplamente estudados, tais como HVOF (do inglês, *High Velocity Oxy-Fuel*), LPB-F (do inglês, *Laser Powder Bed Fusion*), HVOF (do inglês, *High Velocity Air-Fuel*), PTA, entre outros [2, 4, 20–26]. Entre essas técnicas, a soldagem se destaca como um método comprovado e eficaz para produzir revestimentos resistentes ao desgaste, com maior espessura e robustez [22, 27]. O processo de arco transferido por plasma (PTA), em particular, é uma abordagem eficaz para depositar camadas protetoras sobre substratos metálicos, melhorando as propriedades da superfície e estendendo a vida útil dos componentes, ao formar uma forte ligação metalúrgica, com baixa diluição e mínima porosidade [13, 14]. Revestimentos produzidos por PTA com pós atomizados a gás apresentam excelente resistência ao desgaste, tornando essa técnica particularmente vantajosa [5, 22].

A produção eficaz de revestimentos de proteção requer uma combinação ideal de técnicas de processamento e da composição do material depositado. Ligas à base de Fe são especialmente atraentes devido ao seu baixo custo, enquanto a adição de elementos de liga como Cr, Nb e Mo permite a formação de revestimentos com excelente resistência à corrosão e ao desgaste. O cromo favorece a formação de um filme passivo na superfície da liga, enquanto o nióbio e o molibdênio aumentam a resistência ao desgaste, formando boretos duros, como M_2B e M_3B_2 [2, 4, 22, 28]. Esses atributos tornam as ligas à base de Fe uma excelente escolha para aplicações que exigem durabilidade e proteção da superfície de componentes de aço.

Estudos sobre esse sistema [2, 4], bem como sobre o sistema Fe-Cr-Nb-B [26, 29–33], foram amplamente documentados na literatura. Esses estudos destacam frequentemente a presença de uma microestrutura reforçada com boretos duros, o que melhora significativamente as propriedades de resistência ao desgaste do material. No entanto, apesar do potencial promissor, os revestimentos Fe-Cr-Mo-Nb-B produzidos por PTA ainda são pouco explorados, e a influência dos parâmetros de processamento — como taxa de alimentação, tamanho de partícula e corrente — na microestrutura e nas propriedades de desgaste desses revestimentos não é totalmente compreendida.

Portanto, neste capítulo, serão abordados os principais aspectos da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B, com uma revisão bibliográfica sobre os avanços recentes, uma descrição detalhada dos métodos e materiais utilizados no processamento da liga, os resultados experimentais e suas respectivas discussões, e, por fim, as conclusões. O objetivo deste estudo é compreender o desenvolvimento de revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, processados por PTA, com o intuito de oferecer uma solução inovadora e eficaz para aprimorar a durabilidade desses materiais em condições de uso severas e exigentes.

2.2 Revisão Bibliográfica ou Estado da Arte

2.2.1 Ligas vítreas à base de Fe

As primeiras ligas metálicas vítreas à base de ferro começaram a ser exploradas a partir da década de 1970. O primeiro relato significativo foi feito em 1974, com a produção da liga binária Fe-B, obtida por resfriamento rápido utilizando a técnica de *melt-spinning*, a qual resultou em fitas com espessura próxima de 30 μm [34].

Durante as décadas de 1980 e 1990, os esforços se concentraram em expandir a composição das ligas e aumentar a espessura crítica de formação da fase vítrea. Em 1995 foram desenvolvidas as primeiras ligas vítreas volumosas à base de Fe, notadamente a liga $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4$, que possibilitou a formação de ligas vítreas volumosas (*Bulk metallic Glasses* - BMGs) com diâmetros de até 2 mm, utilizando o método de sucção em coquilha de cobre. Esse avanço foi importante para a transição das fitas finas para materiais com maior volume e aplicabilidade estrutural[35, 36].

No ano 2000, *Inoue et al.* [37] deram um passo relevante ao utilizarem precursores comerciais — como ferro fundido cinzento — para produzir ligas vítreas do sistema Fe-

C-Si, processada por *melt-spinning* e sucção em coquilha de cobre, resultando em fitas com diâmetro de até 0,5 mm. Essa abordagem demonstrou a viabilidade de obtenção de ligas vítreas a partir de materiais de menor custo, o que estimulou o interesse por aplicações industriais.

Posteriormente, em 2008, utilizando o aço inoxidável 430 como precursor para a formação de ligas do sistema Fe-Cr-Nb-B, e empregando o processo de *splat casting*, foram obtidas espessuras críticas da ordem de 3 mm [38]. Esses resultados mostraram o potencial das ligas vítreas à base de Fe para aplicações estruturais e de revestimento.

Em 2017, avanços significativos foram alcançados na aplicação de ligas vítreas à base de ferro como revestimentos por aspersão térmica HVOF. Utilizando o sistema Fe-Cr-Nb-B e tendo o aço inoxidável 430 como precursor, *Koga et al.* produziram revestimentos com espessura aproximada de 280 μm . Os revestimentos obtidos apresentaram elevada fração de fase vítrea, alta microdureza Vickers ($\text{HV}_{0,3} = 838 \pm 23$) e excelente resistência ao desgaste, com taxa específica de desgaste da ordem de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [26].

Em estudos anteriores, *Koga et al.* [39] investigaram a resistência à corrosão de fitas vítreas, parcialmente cristalinas e totalmente cristalinas produzidas a partir de ligas do sistema Fe-Cr-Nb-B. Os resultados mostraram que as fitas com alguma cristalinidade apresentaram maior suscetibilidade à corrosão em relação às fitas completamente vítreas. Esse comportamento foi atribuído à precipitação de fases cristalinas, como Fe- α e Fe_xB ($x = 1, 2, 3$).

Mais recentemente, a liga Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ passou a ser investigada por sua combinação de elementos formadores de fases duras, boa estabilidade térmica e resistência mecânica, sendo considerada promissora para aplicações em ambientes severos. No entanto, a literatura ainda apresenta lacunas quanto ao estudo de seu comportamento quando processada por técnicas como o PTA, especialmente em relação aos efeitos da diluição do substrato nas propriedades finais.

2.2.2 Ligas do sistema Fe-Cr-Mo-Nb-B

A liga do sistema Fe-Cr-Mo-Nb-B é uma derivação da liga Fe-Cr-Nb-B, sendo a primeira estudada e reportada em 2019 pelo grupo do DEMa/UFSCar [39]. Inicialmente,

o sistema Fe-Cr-Nb-B foi desenvolvido devido ao seu alto potencial de resistência à corrosão e propriedades mecânicas atraentes. Contudo, visando aprimorar ainda mais essas características, o grupo DEMa/UFSCar, em colaboração com o Prof. Dr. Akihisa Inoue, propôs a adição de molibdênio ao sistema quaternário Fe-Cr-Nb-B. Essa modificação tinha como objetivo melhorar a resistência à corrosão da liga, tornando-a mais eficiente em ambientes agressivos, mesmo sob condições de cristalização parcial. Assim, a liga Fe-Cr-Mo-Nb-B foi projetada para oferecer uma combinação otimizada de resistência à corrosão, estabilidade térmica e propriedades mecânicas, com aplicações potenciais em condições de operação severas.

Com a adição de Mo à liga do sistema Fe-Cr-Nb-B, o primeiro estudo foi reportado por *Coimbrão et al.* [1], que investigaram a relação entre a sequência de cristalização e a resistência à corrosão da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ (%at). Nesse estudo, foram produzidas fitas nas condições totalmente vítrea, parcialmente cristalina e totalmente cristalina, utilizando o processo de *melt-spinning*. As fitas parcialmente cristalinas e totalmente cristalinas foram obtidas por tratamentos térmicos realizados em diferentes temperaturas, superiores à temperatura de cristalização da liga ($561\text{ }^\circ\text{C}$), conforme determinada pela curva de DSC da fita totalmente vítrea (**Figura 2.1**).

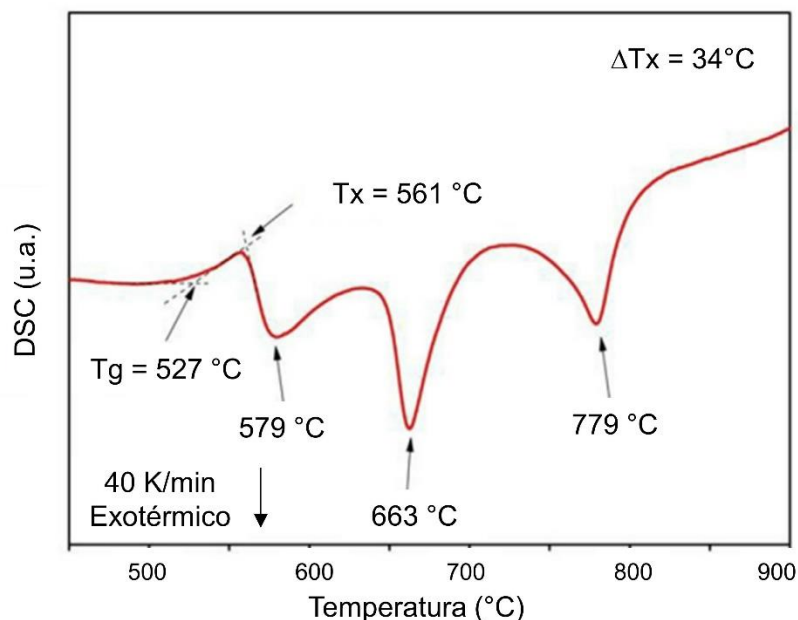


Figura 2.1: Curva de DSC da fita totalmente vítrea da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ [1].

As fitas nas condições vítrea, parcialmente cristalina e totalmente cristalina, assim como o lingote da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, foram analisadas por difração de raios-X (**Figura 2.2**). Os autores observaram que, ao contrário das ligas vítreas do sistema Fe-Cr-Nb-B, que precipitam fases ricas em boro e ferrita, os padrões de difração de raios-X da liga Fe-Cr-Mo-Nb-B indicaram que a cristalização inicial resulta na formação de uma fase Chi, uma solução sólida cúbica de corpo centrado, além de boretos do tipo M_{23}B_6 , sendo M igual a Fe, Cr, Mo e Nb.

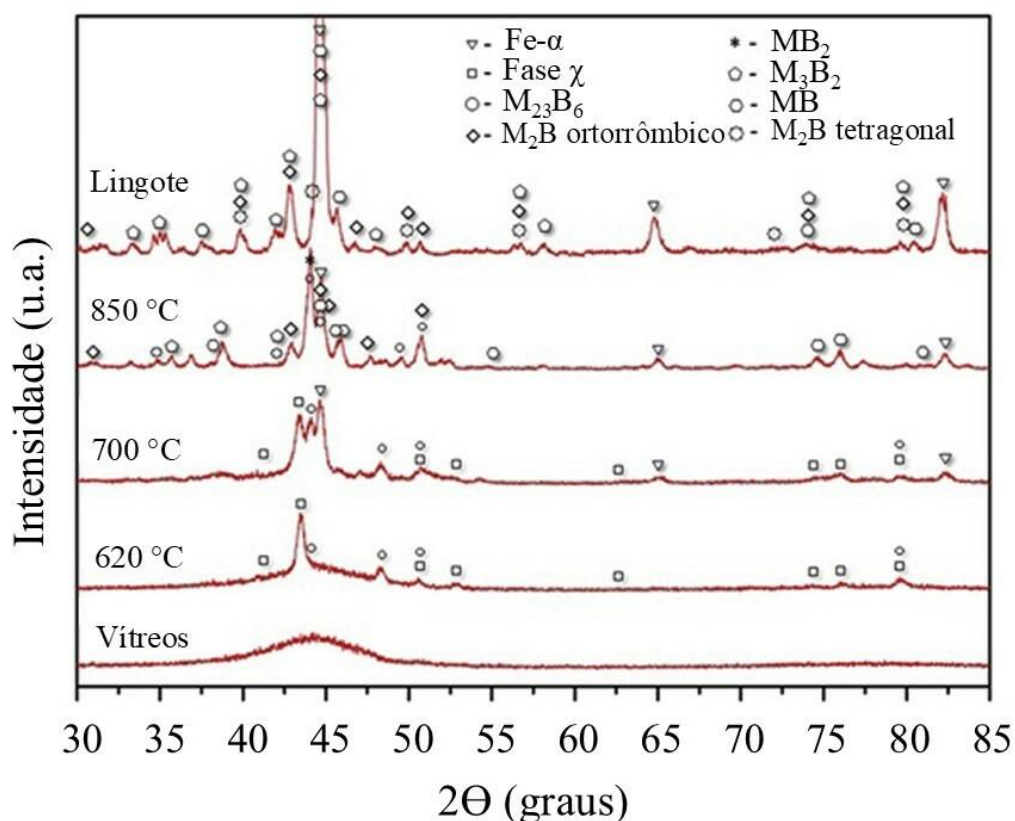


Figura 2.2: Padrões de difração de raios-X do lingote, da fita vítrea e das fitas parcialmente cristalinas e totalmente cristalinas tratadas termicamente a diferentes temperaturas [1].

As imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão da estrutura da fita tratada termicamente a 620 °C confirmaram a presença das fases identificadas nos padrões de difração de raios-X, conforme ilustrado na **Figura 2.2**. As imagens nas **Figuras 2.3 (a)** e **(b)**, juntamente com o padrão de difração de área selecionada mostrado na **Figura 2.3 (c)**, indicaram que os primeiros cristais formados correspondem à fase Chi

e aos boretos do tipo $M_{23}B_6$. A análise química por EDS, apresentada na **Figura 2.3 (d)**, revelou que a composição das fases Chi e $M_{23}B_6$ era bastante similar à da matriz vítrea.

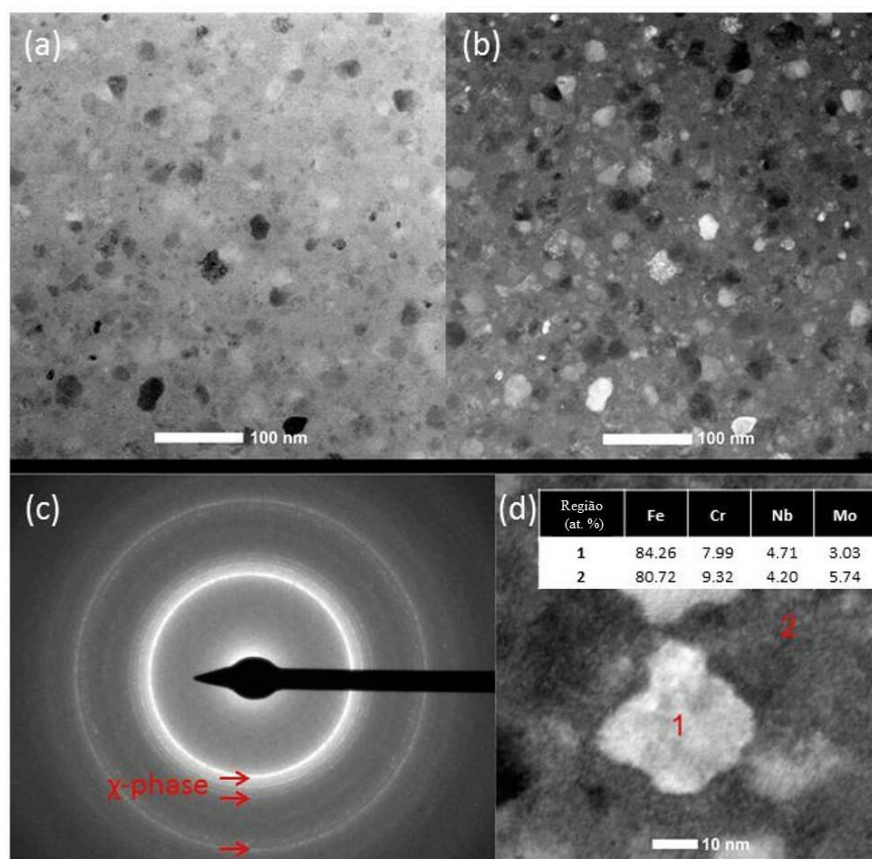


Figura 2.3: (a) Micrografia obtida por MET-STEM em campo claro; (b) Micrografia obtida por MET-STEM em campo escuro; (c) Padrão de difração de elétrons com indicação das fases indexadas com software JEMS e (d) Micrografia obtida em campo claro com indicação de pontos onde foi realizado microanálise por EDS e tabela de composição de cada ponto [1].

O comportamento corrosivo de ambas as fitas foi avaliado em um meio rico em cloretos, variando de ácido a alcalino. Coimbrão e coautores observaram que as fitas totalmente vítreas e as tratadas termicamente até 700 °C apresentaram uma resistência à corrosão excepcionalmente alta em comparação com as fitas tratadas termicamente a 850 °C, independentemente do meio em que foram expostas, conforme mostrado na **Figura 2.4**. Elementos de liga, como cromo e molibdênio, promoveram a formação de um filme

passivo altamente estável, que revestiu e protegeu a superfície metálica exposta ao ambiente corrosivo.

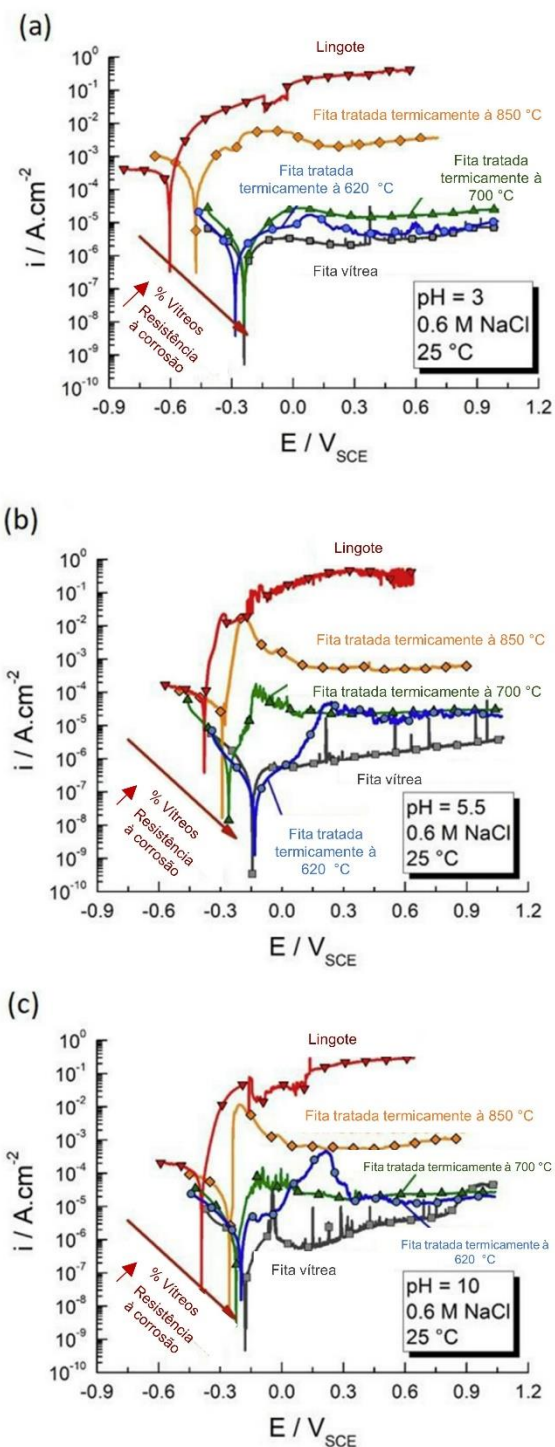


Figura 2.4: Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ expostas em: (a) meios ricos em cloreto; (b) ácidos e (c) alcalinos [1].

Imagens obtidas após os ensaios de corrosão, por meio de microscopia eletrônica de varredura (**Figura 2.5**), mostraram que tanto as fitas totalmente vítreas quanto as fitas tratadas termicamente a 620 °C (**Figuras 2.5 (a - b)**) não apresentaram sinais de corrosão. Após o tratamento térmico a 700 °C (**Figura 2.5 (c)**), foram observados alguns pontos indicando a formação de produtos de corrosão, mas a fita ainda exibiu resistência à corrosão satisfatória. Por outro lado, a fita tratada a 850 °C (**Figura 2.5 (d)**) apresentou considerável comprometimento, com a superfície tornando-se não homogênea devido à partição de elementos, como o cromo, o que desencadeou e sustentou a corrosão localizada.

Com base no comportamento da fita parcialmente cristalina aquecida até 700 °C, os autores concluíram que é possível manter a resistência à corrosão, mesmo com o início da cristalização. No entanto, considerando as propriedades da fita totalmente cristalina aquecida a 850 °C, foi concluído que a liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ (%at) pode ser utilizada como revestimento protetor resistente à corrosão, desde que seja evitada a cristalização completa.

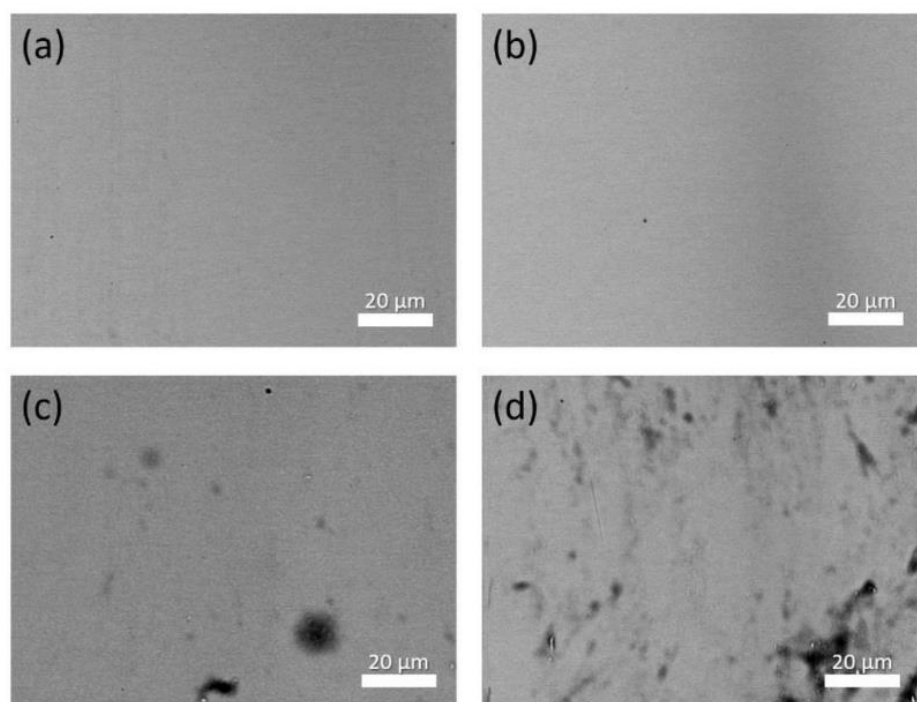


Figura 2.5: Micrografias de MEV, em elétrons retroespalhados, das superfícies das amostras após as análises de corrosão: (a) fita totalmente vítrea; (b) fita tratada termicamente à 620 °C; (c) fita tratada termicamente à 700 °C e (d) fita tratada termicamente à 850 °C [1].

Posteriormente, *Luana et al.* [2] investigaram a resistência ao desgaste de revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ (%at), produzidos com elementos de pureza comercial e processados por fusão a laser em leito de pó (L-PBF, do inglês *Laser Powder Bed Fusion*). Os pós utilizados apresentaram uma faixa granulométrica entre 53 e 106 μm , sendo atomizados a gás. Os revestimentos obtidos exibiram uma microestrutura refinada, composta pela fase (Fe, Cr) α e por fases duras, como boretos do tipo M_2B , conforme evidenciado pelos padrões de DRX mostrados na **Figura 2.6**. Essas características foram confirmadas por meio da análise realizada no microscópio eletrônico de transmissão, ilustrada na **Figura 2.7**.

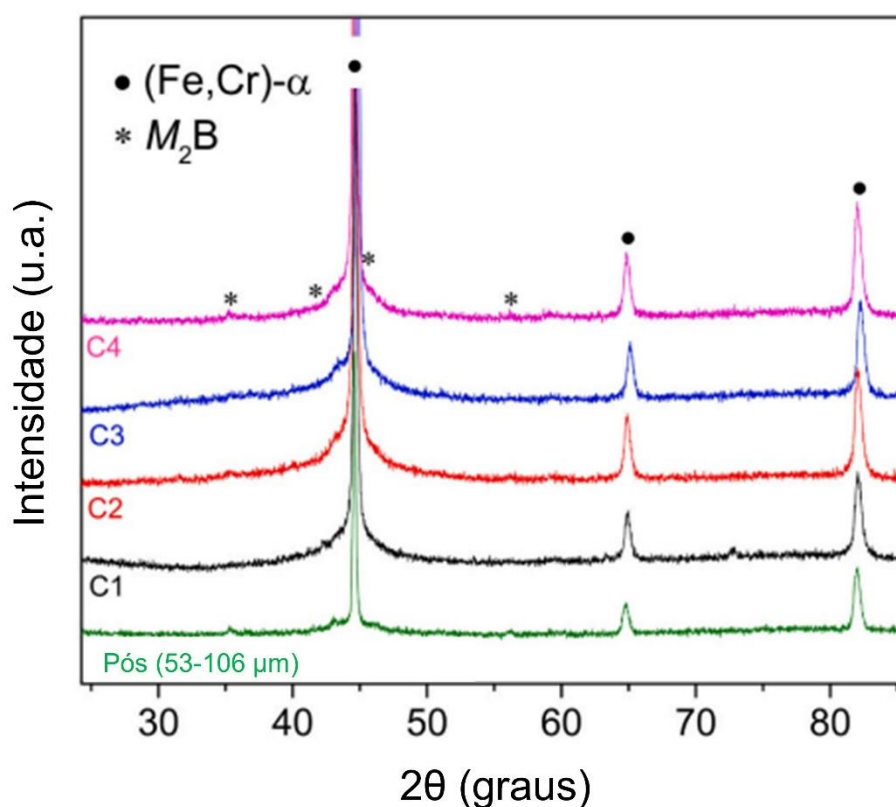


Figura 2.6: Padrões de DRX dos revestimentos da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ (%at) obtidos com diferentes parâmetros L-PBF. Padrão de DRX do pó atomizado a gás (53 μm - 106 μm), incluído para comparação. Fases indexadas: CCC (Fe, Cr) e tetragonal Cr_2B [2].

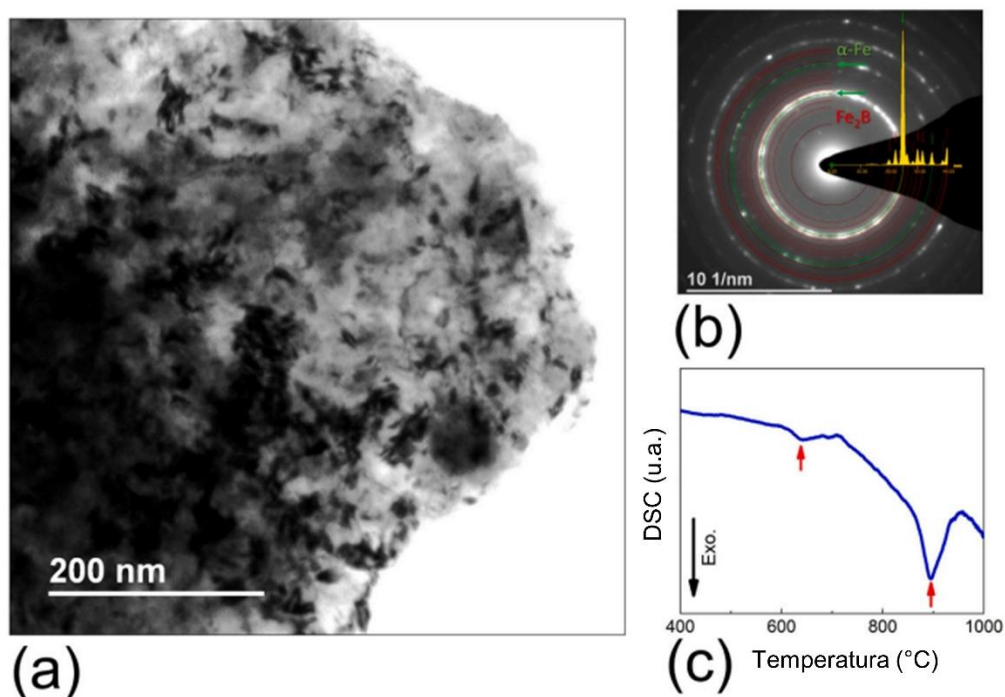


Figura 2.7: Caracterização obtida por MET e DSC do revestimento C4 (condição 4, que foi a mais resistente ao desgaste): (a) Imagem de MET em campo claro; (b) correspondente SAEDP, com indexação de ferrita e Fe_2B e (c) Curva DSC, com setas vermelhas indicando eventos exotérmicos após o aquecimento atribuído à cristalização do restante da fase vítrea [2].

Apesar da presença de trincas nos revestimentos processados por L-PBF, os autores observaram boa resistência ao desgaste, com coeficiente de desgaste (κ) na ordem de $10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Essa aparente contradição pode ser explicada pelo fato de que as trincas formadas são, em sua maioria, superficiais e estáveis, resultantes do alívio de tensões térmicas. Além disso, o mecanismo de desgaste abrasivo está mais relacionado à dureza e resistência ao corte da superfície do revestimento do que à sua integridade estrutural global. Assim, mesmo com a presença de trincas, a elevada dureza ($\geq 1000 \text{ HV}_{0,5}$), conforme apresentado na **Figura 2.8** e a microestrutura refinada conferiram ao revestimento excelente desempenho frente à abrasão. Dessa forma, concluíram que a liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ (%at), processada por L-PBF, pode ser empregada como um revestimento protetor altamente resistente ao desgaste.

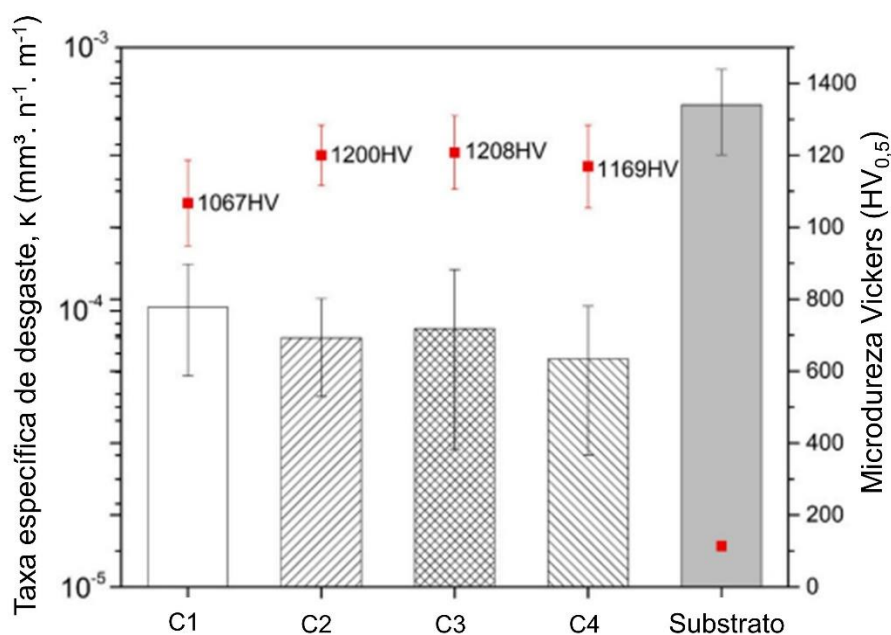


Figura 2.8: Gráfico com a taxa específica de desgaste (κ) e microdureza Vickers ($\text{HV}_{0,5}$) para os revestimentos da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ (%at) produzidos por L-PBF e para o substrato (SAE 1020) [2].

Recentemente, *Weverson et al.* [3] investigaram a influência da cristalização na microestrutura, nas propriedades de corrosão e nas propriedades mecânicas de ligas vítreas do sistema Fe-Cr-Mo-X-B (X = Nb, Ni), com as seguintes faixas de composição: $\text{Fe}_{61}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_8\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ e $\text{Fe}_{61}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_8\text{Ni}_4\text{B}_{16}$, todos em % at. Dado que o presente estudo se concentra na liga do sistema Fe-Cr-Mo-Nb-B, serão apresentados apenas os resultados específicos relacionados a essa liga.

As fitas vítreas foram produzidas por meio do processo de *melt-spinning* e, posteriormente, submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, resultando em materiais parcialmente ou totalmente cristalizados [3]. Ambas as fitas, vítrea e tratada termicamente, apresentaram espessura de 45 μm e largura de 2 mm. A **Figura 2.9** mostra os padrões de DRX das fitas obtidas nas seguintes condições: vítrea e tratada termicamente em diversas temperaturas: 640 °C, 720 °C, 810 °C e 1000 °C.

O padrão de DRX, indicado pela cor preta, corresponde à amostra totalmente vítrea, na qual se observa um amplo halo em torno de $2\Theta = 44^\circ$, característico da fase vítrea. Após o primeiro estágio de cristalização a 640 °C, surgiram picos correspondentes

à formação da fase Chi, composta por Fe, Cr e Mo. A fase Chi se forma sem difusão considerável e, portanto, apresenta uma composição química semelhante à da matriz, além disso, outras reflexões sugerem a formação de boretos $\text{Nb}_{2,5}\text{Fe}_{16,5}\text{B}_5$ e Fe_3B . Após o segundo tratamento térmico a $720\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se picos próximos aos picos do estágio anterior e a fase Chi parece ser estável. No tratamento a $810\text{ }^\circ\text{C}$, outros boretos, como Cr_2B , apareceram, devido ao aumento da temperatura, que favoreceu a maior difusividade do B, resultando na formação de fases mais ricas nesse elemento. Neste estágio também ocorre a formação da fase $\alpha\text{-Fe}$ (Cr, Mo, Nb), que compreende principalmente Fe, mas pode conter outros elementos de liga, como Cr, Mo e Nb. No último estágio de cristalização, a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a microestrutura é formada por diferentes boretos, como Mo_2FeB_2 , rico em Mo embutido em uma matriz $\alpha\text{-Fe}$.

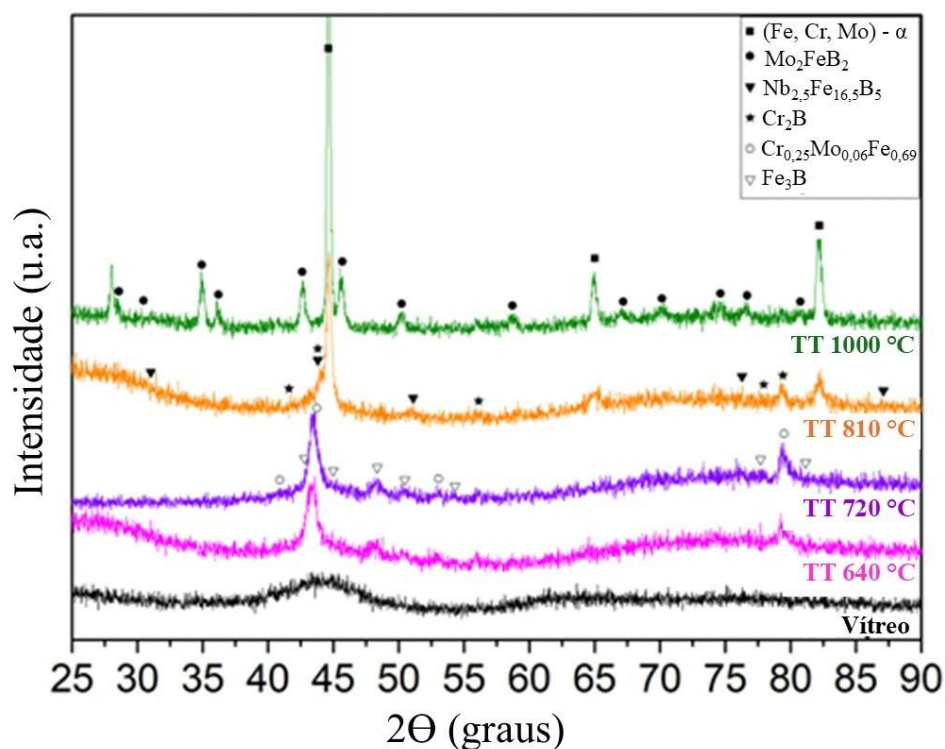


Figura 2.9: Padrões de DRX das fitas: vítrea e tratadas termicamente em diferentes temperaturas [3].

Com o intuito de investigar de maneira mais detalhada a sequência de cristalização e o crescimento das fases durante os tratamentos térmicos, os autores realizaram análises de MET [3]. Assim, a **Figura 2.10**, ilustra as imagens em campo escuro e os padrões de difração de elétrons de área selecionada da liga $\text{Fe}_{61}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_8\text{Nb}_4\text{B}_{16}$. Na **Figura 2.10 (a)**,

não é observada a formação de cristais, indicando que a amostra se encontra completamente vítrea. Após o primeiro estágio de cristalização a 640 °C, começam a se formar precipitados nanométricos, como mostrado na **Figura 2.10 (b)**. A 720 °C, novas fases começam a surgir, enquanto as fases formadas nos estágios anteriores crescem com o aumento da temperatura, (**Figura 2.10 (c)**). A partir de 810 °C (**Figura 2.10 (d)**), os precipitados aumentam de tamanho e, a 1000 °C (**Figura 2.10 (e)**), a estrutura é totalmente cristalina. Os autores [3] destacaram que os resultados obtidos pelas análises de MET corroboraram com os dados apresentados nos padrões de DRX da **Figura 2.9**.

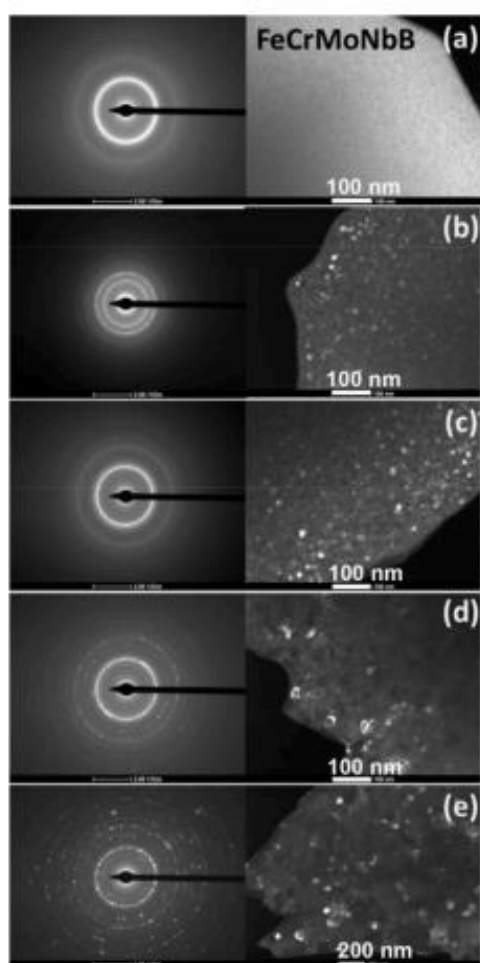


Figura 2.10: Imagens de MET em campo escuro e padrões de difração de elétrons de área selecionada da liga FeCrMoNbB. As imagens correspondem à: (a) fita totalmente vítrea; (b) fita tratada à 640 °C, (c) fita tratada à 720 °C, (d) fita tratada à 810 °C e (e) fita tratada à 1000 °C [3].

A microdureza Vickers obtida para o lingote da liga $\text{Fe}_{61}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_8\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ foi de $617 \pm 41 \text{ HV}_{0,3}$ enquanto para os boretos variou de 1000 a 2200 $\text{HV}_{0,3}$, o que era esperado. A nanoindentação da fita vítrea apresentou um valor próximo de 14 GPa, com o módulo de elasticidade estimado em cerca de 212 GPa. Observou-se que a temperatura de recozimento influenciou tanto a microdureza quanto o módulo de elasticidade. A 1000 °C, ambos os valores diminuíram, devido a microestrutura mais heterogênea, caracterizada por pequenos precipitados incorporados a uma matriz com uma distribuição de diferentes tamanhos de grãos, conforme ilustrado na **Figura 2.10** [3].

A **Figura 2.11** apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica da fita no estado vítreo, evidenciando excelente resistência à corrosão, independentemente do meio em que foi exposta, ou seja, em diferentes valores de pH, conforme ilustrado nas figuras. Após o início da cristalização, a liga $\text{Fe}_{61}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_8\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ manteve uma boa resistência à corrosão até aproximadamente 720 °C, sem sinais de corrosão por pites nas amostras. É importante ressaltar que, neste estudo, os autores adotaram uma faixa de composição de Cr de 11 % at; o que teve uma influência positiva na resistência à corrosão.

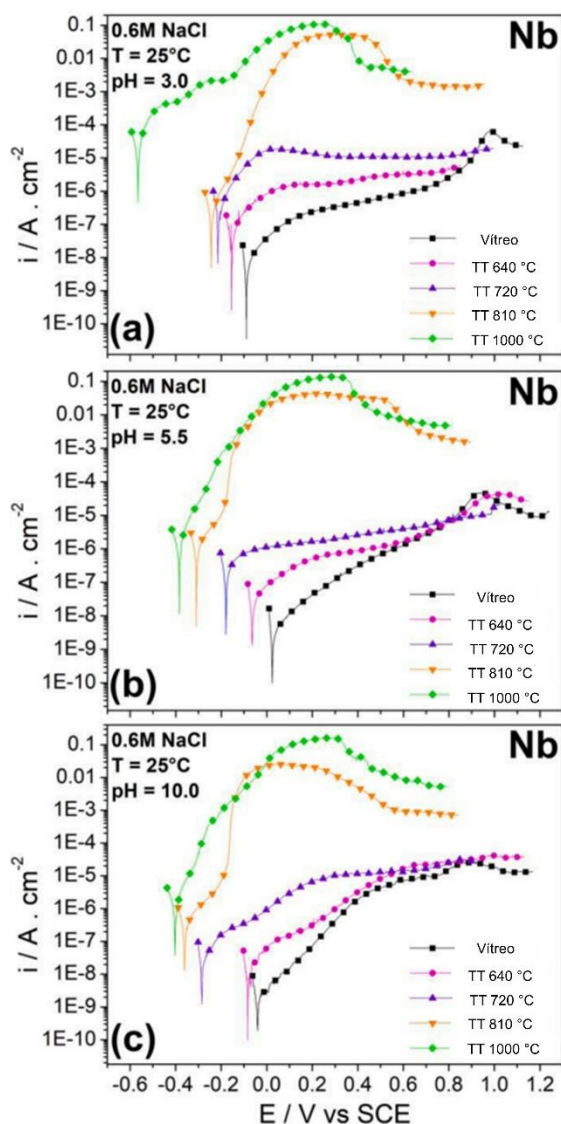


Figura 2.11: Curvas de polarização potenciodinâmica do FeCrMoNbB totalmente vítreo e das fitas recozidas em solução de NaCl 0,6 M à 25 °C. (a) pH 3,0; (b) pH 5,5 e (c) pH 10,0 [3].

Em outro estudo conduzido por *Weverson et al.* [40], os autores investigaram o potencial dessa nova liga $\text{Fe}_{61}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_8\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ como revestimento, utilizando precursores comerciais e produzindo revestimentos de 500 μm de espessura por meio do processo de conformação por spray [40].

Os revestimentos obtidos por essa técnica apresentaram uma estrutura vítrea/nanocristalina e uma espessura considerável, aproximadamente o dobro da espessura típica alcançada pelos métodos convencionais de revestimento por aspersão térmica. As durezas, assim como nas fitas, foram elevadas ($H \sim 14$ GPa), e o módulo de

elasticidade também se manteve alto ($E \sim 220$ GPa), variando conforme as temperaturas de tratamento térmico. A alta relação H/E indica uma excelente resistência ao desgaste. Além disso, mesmo com uma diferença significativa na porcentagem de fase vítrea (53%) após o segundo tratamento térmico a 720 °C, a liga manteve sua resistência à corrosão e à mecânica.

A liga $\text{Fe}_{61}\text{Cr}_{11}\text{Mo}_8\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, quando comparada aos aços inoxidáveis supermartensíticos ou aos aços 316L, demonstrou melhor estabilidade; embora tenha sofrido corrosão generalizada nas temperaturas mais altas de tratamento térmico, não apresentou corrosão por pite, ao contrário desses dois tipos de aço. Com base nos resultados, os autores concluíram que o sistema Fe-Cr-Mo-Nb-B é promissor para aplicações em revestimentos, especialmente em situações que exigem altas resistências ao desgaste e à corrosão.

Mota *et al.* (2024) [4], avaliou revestimentos produzidos por aspersão térmica de alta velocidade (HVOF, do inglês *High Velocity Air-Fuel*), utilizando pó à base de $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, com o objetivo de investigar seu desempenho microestrutural, eletroquímico e tribológico. Os autores analisaram as propriedades dos revestimentos, incluindo microestrutura, resistência à corrosão e comportamento tribológico.

Os resultados mostraram que o processo HVOF gerou revestimentos com boa densidade e adesão, além de microestruturas compostas por uma combinação de fases vítreas e cristalinas (**Figura 2.12**).

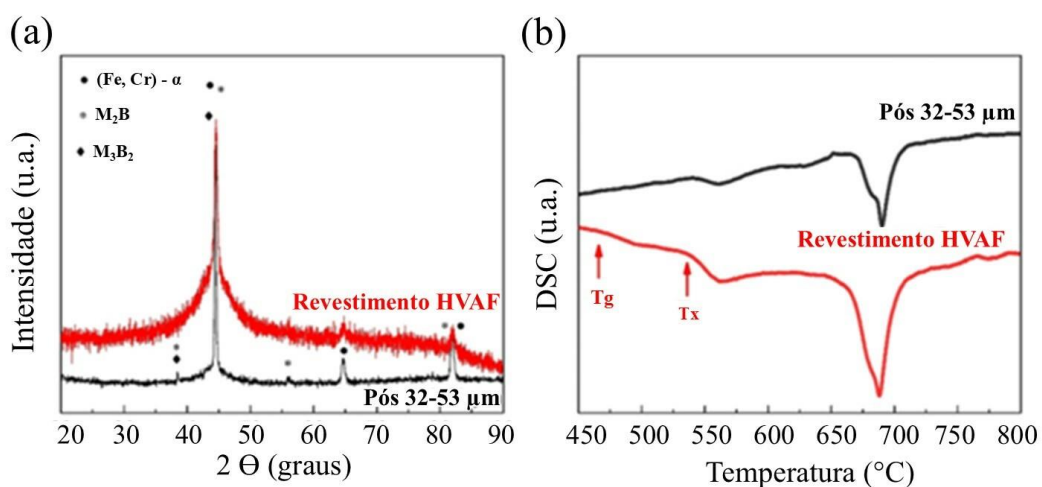


Figura 2.12: a) Padrões de DRX do revestimento HVOF e dos respectivos pós (32 - 53 μm) atomizados a gás, utilizados como matéria-prima. M representa elementos metálicos

da liga: Fe, Cr e Fe, Mo. (b) Curvas DSC dos pós de matéria-prima e do revestimento HVAF [4].

Os ensaios tribológicos demonstraram excelente desempenho contra desgaste, com uma combinação favorável de dureza ($\sim 357 \text{ HV}_{0,5}$) e resistência ao desgaste, refletida por uma taxa específica de desgaste de aproximadamente $5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ em ensaio de pino-sobre-placa (**Figura 2.13**).

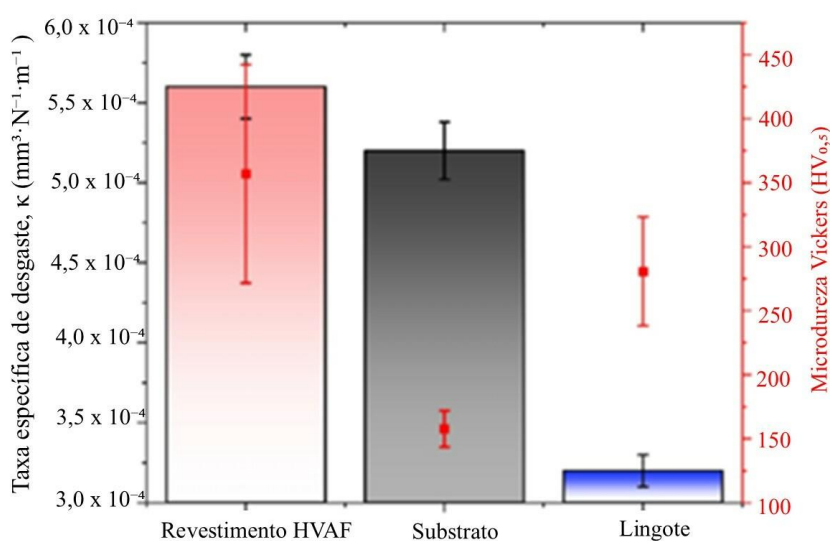


Figura 2.13: Taxa específica de desgaste (κ) e microdureza Vickers ($\text{HV}_{0,5}$) para o revestimento HVAF, substrato e lingote [4].

A resistência à corrosão dos revestimentos HVAF foi avaliada em solução de NaCl 0,6 M, sendo comparada com os resultados obtidos para o lingote cristalino $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, produzido por fusão em forno de indução, e o substrato de aço AISI 1020. O revestimento HVAF apresentou resistência à corrosão superior, com os maiores valores de potencial de corrosão ($E_{corr} = -533 \text{ mV}_{\text{SCE}}$) e a menor densidade de corrente de corrosão ($i_{corr} = 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), além de uma clara janela de passivação após a polarização anódica em solução de NaCl 0,6 M (**Figura 2.14**).

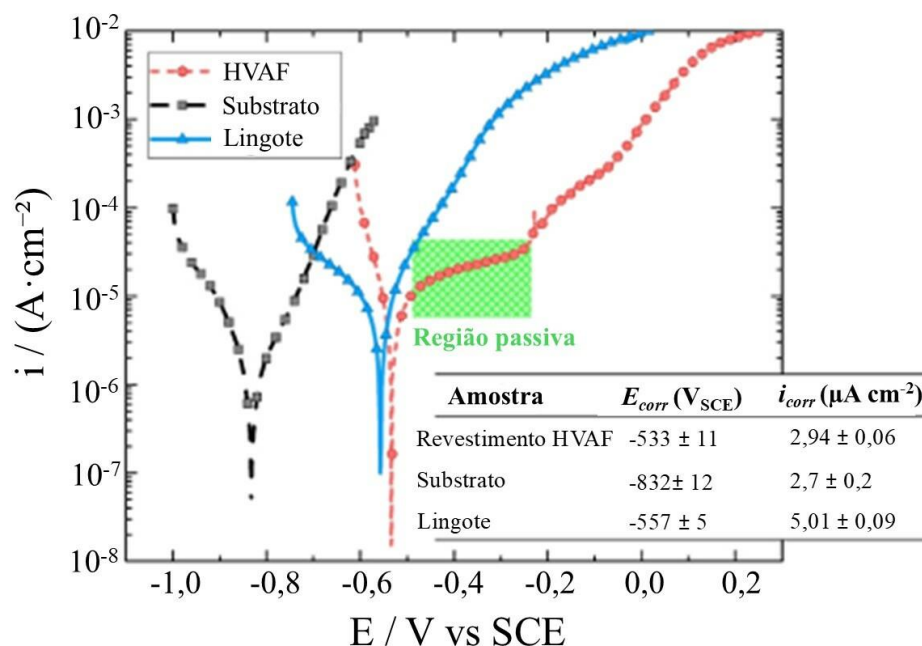


Figura 2.14: Curvas de polarização potenciodinâmica para amostras de Fe-Cr-Mo-Nb-B e para o substrato AISI 1020. Os valores de E_{corr} e i_{corr} foram determinados a partir da extrapolação de Tafel. Os resultados do lingote e do substrato foram incluídos por razões comparativas [4].

Os autores observaram que os resultados indicam que os revestimentos produzidos por HVAF são altamente promissores para aplicações industriais que exigem resistência tanto ao desgaste quanto à corrosão, graças ao seu excelente desempenho eletroquímico e mecânico. O estudo concluiu que o uso de pó $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ como matéria-prima para revestimentos HVAF é uma estratégia eficaz para aprimorar as propriedades de superfície de materiais submetidos a ambientes agressivos.

Conforme evidenciado na revisão bibliográfica realizada até o momento, a liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ tem se destacado como uma alternativa promissora para aplicações em revestimentos metálicos, principalmente devido à presença de elementos formadores de fases duras, como os boretos, que conferem elevada dureza e excelente resistência ao desgaste [1, 2, 40]. Estudos indicam que essa classe de ligas à base de ferro representa uma solução tecnicamente viável para substituir materiais convencionais de alto custo, como ligas à base de níquel e cobalto, especialmente em ambientes agressivos típicos das indústrias de mineração, petróleo e gás, e agroindústria [41–45].

Apesar do potencial da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, ainda há uma escassez de estudos na literatura que investiguem de forma aprofundada sua microestrutura e comportamento tribológico quando processada por PTA. A presente investigação concentra-se, portanto, na análise dos efeitos da diluição do ferro do substrato sobre as propriedades finais do revestimento, aspecto ainda pouco explorado, mas de grande relevância para o desempenho em serviço.

2.2.3 Revestimentos de ligas à base de ferro processados por PTA

O processo de soldagem por PTA tem se consolidado como uma técnica eficiente para a aplicação de revestimentos metálicos de alto desempenho, especialmente em componentes submetidos a condições severas de desgaste e corrosão [5, 6, 46]. Nesse contexto, ligas à base de ferro vêm ganhando destaque devido à sua ampla disponibilidade, menor custo em comparação com ligas à base de níquel e cobalto, e à capacidade de formar microestruturas com fases duras — como carbeto, boretos e carbonetos complexos — que conferem elevada resistência ao desgaste [5–7, 47, 48].

Em 2002, *Kim et al.* [5] investigaram a resistência ao desgaste de revestimentos obtidos por PTA a partir de duas ligas à base de ferro, preparadas com pós atomizados comercialmente denominados Armacor C e Armacor M. A composição química das ligas (em % em peso) era: Armacor C — Fe (bal.), Cr: 30–32, Ni: 17–19, Mo: 3,5–4,5, B: 3,5–4,5, Cu: 2,2–2,8, Si: 1,0–1,8, Co: 8,8–11; e Armacor M — Fe (bal.), Cr: 44,5, B: 5,9, Si: 2, S: 0,2. Para avaliar o desempenho tribológico dos revestimentos, os autores realizaram ensaios de deslizamento por pino sobre disco, além de testes de desgaste abrasivo em dois e três corpos.

Os resultados demonstraram que o revestimento Armacor M apresentou desempenho superior ao Armacor C em todas as condições de ensaio, evidenciando o papel da maior fração de elementos formadores de fases duras, como Cr e B, na melhoria da resistência ao desgaste.

A **Figura 2.15** apresenta os gráficos com os resultados das taxas de desgaste obtidas para ambos os revestimentos. A **Figura 2.15 (a)** mostra os valores de taxa de desgaste obtidos nos ensaios de desgaste abrasivo em dois e três corpos, enquanto a **Figura 2.15 (b)** exibe os resultados em função dos três tipos de discos abrasivos utilizados nos testes. A superior resistência ao desgaste observada para o revestimento Armacor M

foi atribuída à sua maior dureza (785 HV) e à presença de partículas de boro maiores e mais volumosas distribuídas em sua microestrutura, as quais atuam como barreiras eficazes contra o mecanismo de remoção de material.

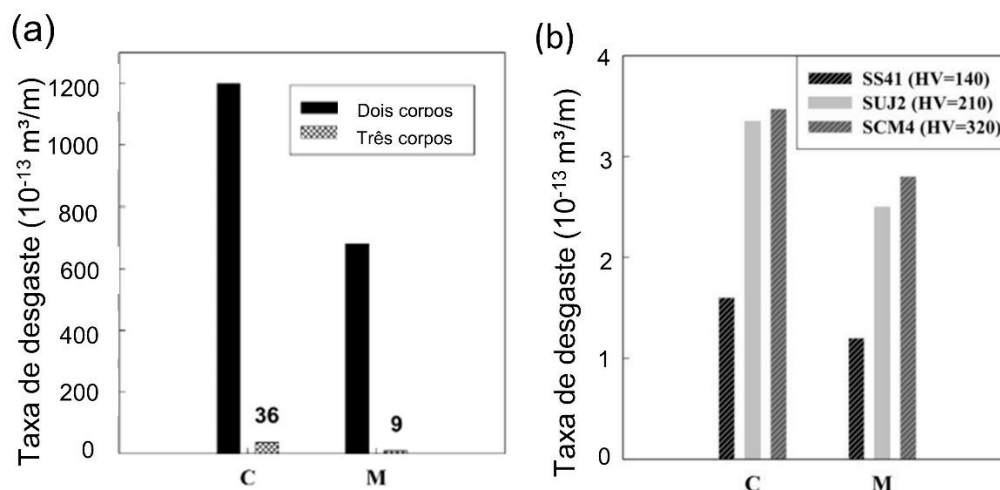


Figura 2.15: Gráficos com os valores das taxas específicas de desgaste (κ) em função dos diferentes tipos de ensaios de desgaste. (a) resultados dos ensaios de desgaste abrasivo com dois e três corpos; (b) resultados dos testes de pino sobre disco, utilizando discos distintos (SS41, SUJ2 e SCM4) [5].

A **Figura 2.16** apresenta as microestruturas obtidas para os dois revestimentos analisados: a **Figura 2.16 (a)** exibe a microestrutura do revestimento Armacor C, enquanto a **Figura 2.16 (b)** mostra a do revestimento Armacor M. A comparação entre as imagens revela diferenças significativas na morfologia e distribuição das fases duras. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a liga Armacor M, à base de ferro e processada por PTA, apresenta desempenho tribológico superior, evidenciando-se como uma alternativa tecnicamente viável para aplicação como revestimento protetor de superfícies submetidas a desgaste severo.

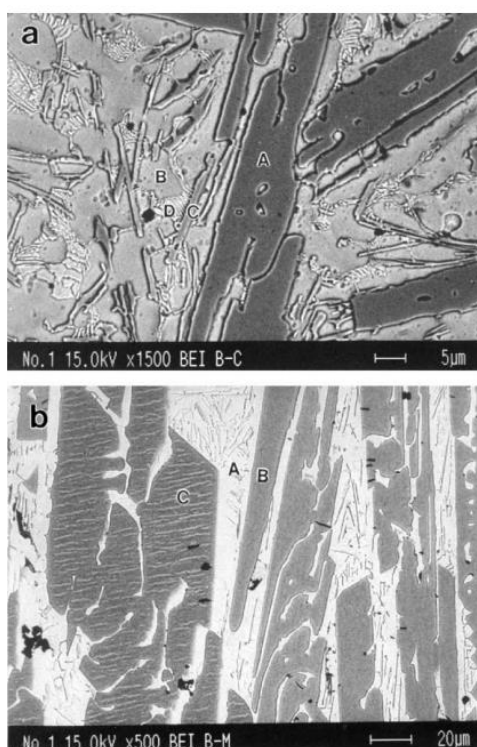


Figura 2.16: Imagens de elétrons retroespalhados da seção transversal dos revestimentos. (a) Armacor C: a microestrutura é composta por boretos de cromo (A e C), solução sólida de Fe e Ni (B) e uma fase eutéticas (D), que solidifica por último; (b) Armacor M: a microestrutura é formada por boretos de cromo (A e B) e solução sólida de Fe e Cr (C) [5].

Dando continuidade aos avanços no desenvolvimento de revestimentos à base de ferro por PTA, em 2006, *Hou et al.* [6] investigaram a microestrutura e as propriedades de revestimentos obtidos a partir de uma liga Fe-C-Cr-Cu contendo 3% em peso de cobre. O pó de liga à base de ferro, atomizado e de morfologia esférica, apresentava tamanho de partícula entre 45-105 μm e composição química (% em peso) de C: 0,5, Si: 3, B: 1,6, Cr: 18, Ni: 8, sendo o restante composto por Fe. O pó de cobre, com pureza superior a 99,5% e tamanho entre 50-110 μm , foi adicionado à liga de base para a obtenção da composição final.

Os autores observaram que o revestimento no estado conforme depositado era composto predominantemente pelas fases α (martensita), com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), M_{23}C_6 com estrutura cúbica de face centrada (cfc), e M_7C_3 com estrutura ortorrômbica. O tratamento térmico de envelhecimento realizado a 773 K por

35 horas promoveu não apenas a precipitação da fase ϵ -Cu nos contornos de grão da fase M_7C_3 , mas também um aumento significativo na fração de carbonetos ricos em cromo presentes no revestimento — passando de 22,8% em peso no estado conforme depositado para 28,7% em peso após o envelhecimento.

Esse enriquecimento em carbonetos de Cr, aliado à precipitação da fase ϵ -Cu, foi diretamente responsável pelo aumento da microdureza (**Figura 2.17**) e pela melhora na resistência ao desgaste por deslizamento (**Figura 2.18**) observados no revestimento envelhecido a 773 K por 35 horas. Tais resultados, destacaram o papel do tratamento térmico e da modificação da microestrutura na melhoria das propriedades tribológicas da liga à base de ferro processada por PTA.

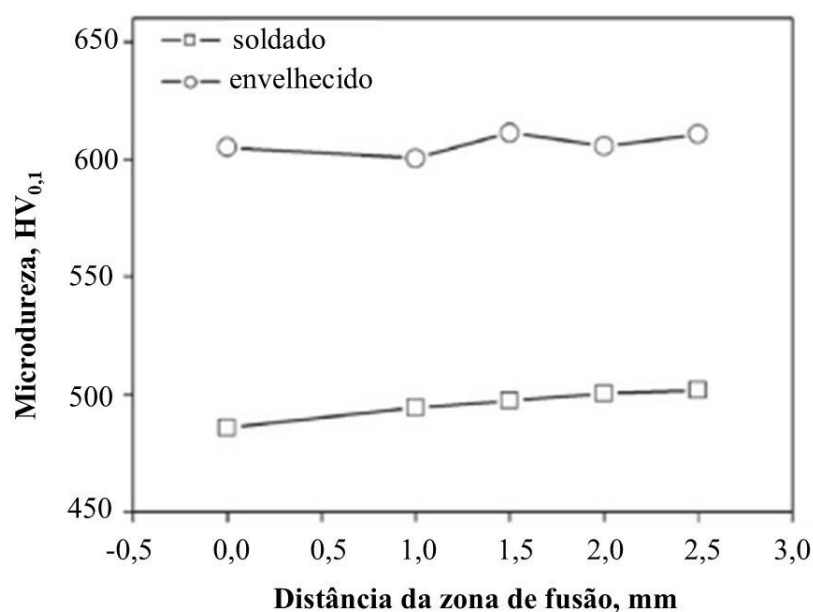


Figura 2.17: Microdureza dos revestimentos Fe–C–Cr–Cu [6].

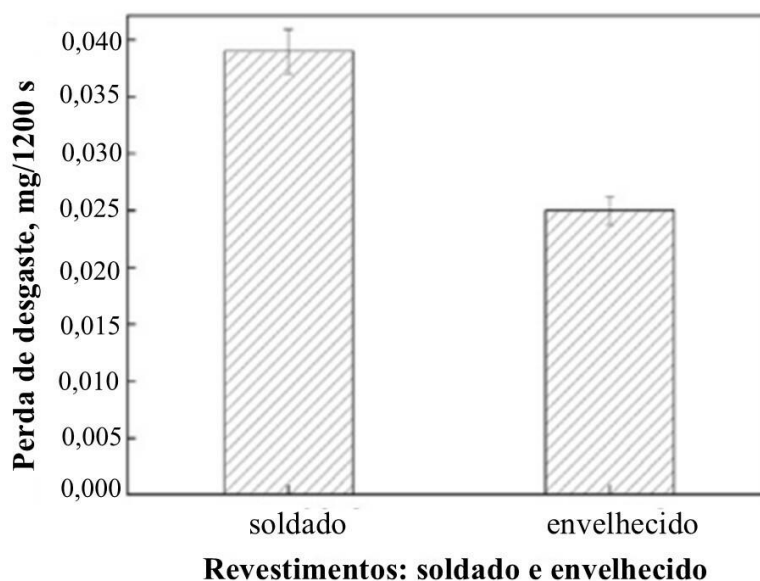


Figura 2.18: Resistência ao desgaste por deslizamento dos revestimentos Fe–Cr–C–Cu [6].

Em outra contribuição relevante para o estudo de revestimentos à base de ferro processados por PTA, *Ulutan et al.* [7], em 2016, investigaram a microestrutura e o comportamento ao desgaste de revestimentos do sistema Fe–Cr–C, com composição química (% em peso): C: 6,64, Si: 1,53, P: 0,024, S: 0,054, Cr: 61,71 e Fe: 29,03, depositados sobre aço AISI 5115. Os autores empregaram cinco diferentes níveis de energia de entrada para avaliar os efeitos sobre a microestrutura, dureza e desempenho tribológico. Os ensaios de desgaste por deslizamento a seco foram conduzidos pelo método pino sobre disco.

Os resultados mostraram que os revestimentos apresentaram aumento significativo na dureza (**Figura 2.19**) e resistência ao desgaste (**Figura 2.20**), acompanhados por uma redução no coeficiente de atrito. Esse aumento de desempenho foi atribuído à presença de fases duras na microestrutura, como martensita, Cr_7C_3 , $Fe_{23}C_6$ e carbonetos de ferro. O coeficiente de atrito médio do substrato foi de 0,83, enquanto os valores para os revestimentos variaram entre 0,62 e 0,73. A menor taxa de desgaste registrada ($2,88 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) foi observada na amostra processada com corrente de 100 A, destacando a influência da energia de entrada na formação da microestrutura e no desempenho final do revestimento.

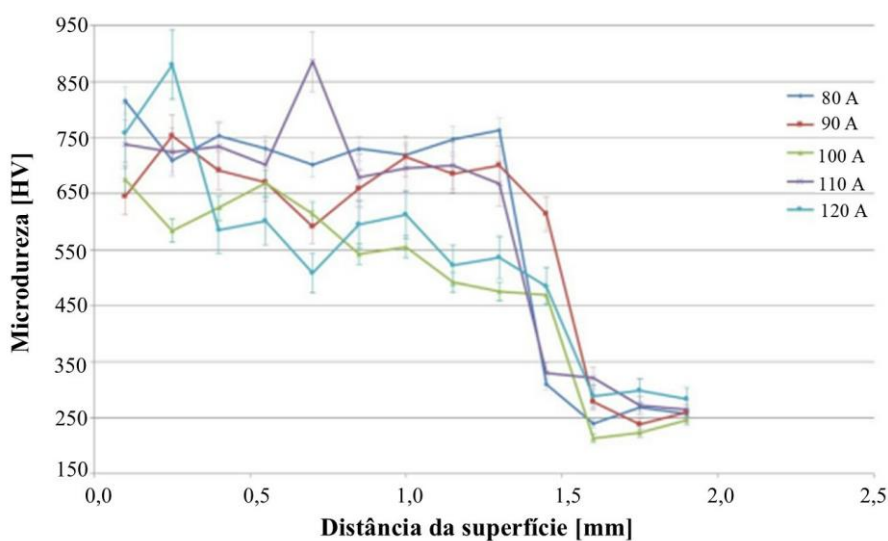


Figura 2.19: Distribuição de microdureza dos revestimentos [7].

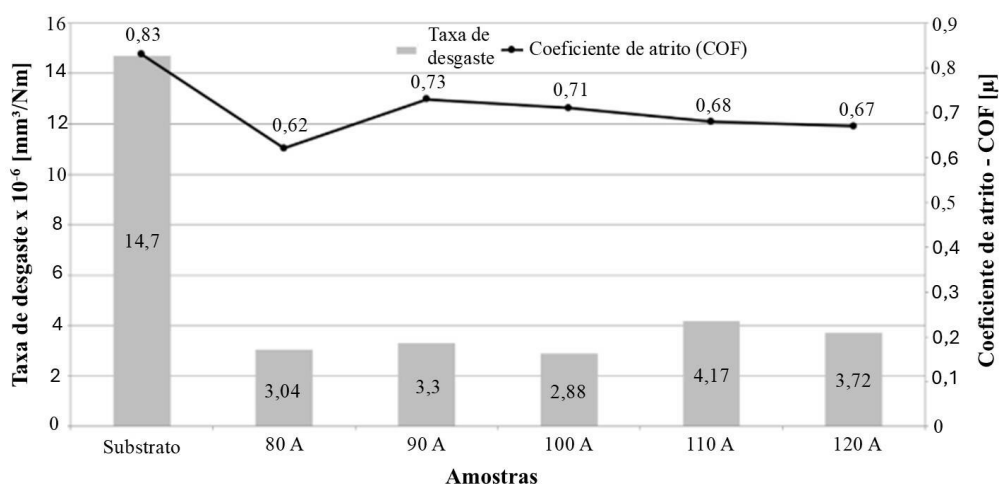


Figura 2.20: Taxa de desgaste e coeficientes de atrito das amostras [7].

Assim, os autores relataram que a aplicação do revestimento por PTA com pós de Fe-Cr-C em um cilindro de laminação de aço AISI 5115 resultou em um aumento de 2,5 vezes na resistência ao desgaste, evidenciando a eficácia do processo na melhoria do desempenho superficial do componente.

Em 2017, *Gurgenç et al.* [49] investigaram o efeito do aporte térmico na microestrutura, no coeficiente de atrito e nas propriedades de desgaste de revestimentos Fe-Cr-B-C depositados por PTA em substratos de aço AISI 1020. A liga utilizada

apresentava a composição de 70FeCrC – 30FeB (% em peso). Foram empregados os seguintes aportes térmicos: 0,475 kJ/mm, 0,585 kJ/mm, 0,704 kJ/mm, 0,713 kJ/mm, 0,878 kJ/mm e 1,056 kJ/mm. Os ensaios de desgaste por deslizamento a seco do tipo bloco sobre disco foram realizados sob cargas de 19,62 N, 39,24 N e 58,86 N, com distância de deslizamento de 900 m.

Os resultados revelaram que os revestimentos eram compostos predominantemente pelas fases M_7C_3 ($M = Cr, Fe$), $(Cr, Fe)B$, FeB e Fe_2B . Verificou-se que o aumento do aporte térmico promoveu o crescimento das dendritas, o que impactou negativamente na dureza e na resistência ao desgaste. A amostra produzida com menor aporte térmico apresentou a maior microdureza média (1096 HV) e o melhor desempenho frente ao desgaste. Além disso, os autores destacaram a ausência de trincas e porosidades tanto na camada depositada quanto na interface com o substrato, evidenciando a boa qualidade do revestimento obtido pelo processo por PTA.

Outro estudo[47], analisou o comportamento ao desgaste e a microestrutura de revestimentos Fe-5Cr-6V-2C, compostos principalmente por carbonetos de cromo e vanádio, depositados por PTA sobre um substrato de aço de baixa dureza (130 HV₁). Os ensaios de desgaste foram realizados por deslizamento do tipo pino sobre disco, variando-se a carga aplicada de 10 N a 100 N. Os resultados demonstraram que a taxa de desgaste dos revestimentos foi significativamente inferior à do substrato, evidenciando a eficácia do revestimento na melhoria da resistência ao desgaste.

A superioridade foi atribuída à presença e distribuição uniforme dos carbonetos de Cr e V na matriz do revestimento, em contraste com a microestrutura ferrita-perlita do aço base. Como resultado, o revestimento apresentou dureza elevada, variando entre 820 e 850 HV₁ — aproximadamente seis vezes superior à dureza do substrato. Além disso, os revestimentos obtidos não apresentaram porosidades nem trincas, indicando boa integridade estrutural e ligação à base metálica.

Recentemente, em 2022, *Passos et al.* [48], investigaram a aplicação de revestimentos duros à base do sistema Fe-Cr-C com adição de vanádio, depositados por PTA sobre substratos de aço de baixo carbono, caracterizados por serem relativamente macios. Os substratos utilizados apresentavam duas espessuras distintas: 12,5 mm e 25,4 mm.

Os autores realizaram ensaios de abrasão com roda de borracha para comparar a resistência ao desgaste entre um aço comercial resistente à abrasão (USI AR 450) e os revestimentos desenvolvidos à base de Fe-Cr-C-V. Além da resistência à abrasão, foram analisadas a microestrutura, a diluição e os mecanismos de desgaste envolvidos.

Os resultados indicaram que os revestimentos produzidos sobre os substratos com espessura de 12,5 mm apresentaram maiores índices de diluição (acima de 20%). Esse comportamento foi atribuído à maior concentração de calor durante a soldagem em chapas mais finas, o que intensifica a absorção térmica e, conseqüentemente, a fusão do substrato. Além disso, destacaram que a energia de soldagem foi mantida constante (~190 A), o que indica que a variação na diluição foi influenciada principalmente pela espessura do substrato e não pelos parâmetros de soldagem.

A microestrutura dos revestimentos consistia em carbonetos de vanádio, dendritas de austenita e ripas de martensita. A principal diferença entre os revestimentos depositados sobre os dois tipos de substrato foi a presença de carbonetos mais grosseiros nas amostras sobre substratos mais espessos. A espessura do substrato influenciou, portanto, não apenas a diluição, mas também a formação e distribuição dos carbonetos, além da fração de martensita presente.

Deste modo, substratos mais espessos resultaram em revestimentos com maior dureza e resistência ao desgaste. No entanto, essa melhora foi significativa apenas em condições de abrasão menos severas. Transições no mecanismo de desgaste foram observadas em função do tamanho das partículas abrasivas e da carga normal aplicada. Para abrasivos mais grossos e cargas elevadas, predominou a abrasão por sulcos, enquanto a influência da diluição foi mais relevante nas condições em que ocorreu abrasão por laminação. No entanto, de forma geral, os revestimentos apresentaram desempenho ao menos três vezes superior ao do aço comercial, resultado atribuído à distribuição e morfologia otimizadas dos carbonetos de vanádio.

Com base nos estudos apresentados neste tópico, é possível afirmar que as ligas à base de ferro, processadas por PTA, apresentam boas propriedades tribológicas. Essa constatação se apoia no expressivo número de trabalhos que investigaram essa classe de revestimentos, seja por meio da comparação entre diferentes ligas à base de Fe [5], da aplicação de tratamentos térmicos [6], da variação da energia de entrada [7] ou do aporte térmico [49], ou ainda da análise de diferentes condições de ensaio de desgaste, como

variações de carga aplicada [47]. Além da investigação que aborda a resistência à abrasão, a microestrutura, a diluição e os mecanismos de desgaste, considerando diferentes espessuras de substratos para comparação com aços comerciais [48].

Entretanto, observa-se uma lacuna relevante na literatura no que diz respeito à correlação entre o desempenho tribológico dessas ligas e os níveis de diluição do ferro proveniente do substrato no revestimento. Ainda são escassos os estudos que avaliem de forma sistemática o efeito dessa diluição sobre a composição química dos revestimentos e, por consequência, sobre suas propriedades finais, como dureza, resistência ao desgaste e estabilidade microestrutural.

Diante desse cenário, o estudo proposto neste trabalho se mostra altamente pertinente, contribuindo para o avanço do conhecimento na área de revestimentos por PTA à base de Fe, com foco na influência da diluição na performance tribológica dos revestimentos.

2.3 Materiais e Métodos

2.3.1 Composição química

A composição química da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ foi baseada na composição elementar das ferro-ligas comerciais de Fe-B, Fe-Nb e Fe-Mo, além dos elementos Fe e Cr de pureza comercial. A **Tabela 2.1** apresenta a composição química nominal (% at.) da liga, levando em consideração as impurezas presentes em cada precursor. Vale ressaltar que essa composição não foi determinada experimentalmente.

Tabela 2.1: Composição química nominal (% at.) da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$.

| Elementos | Fe | Cr | Mo | Nb | B | C | Si | P | Cu | Al |
|-----------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| %at. | Bal. | 7,95 | 3,97 | 3,96 | 15,87 | 0,34 | 0,91 | 0,05 | 0,06 | 0,23 |

2.3.2 Preparação da liga

Para a produção da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ foram utilizadas as seguintes massas iniciais: 1140 g de Fe-B, 609 g de Fe-Nb, 668 g de Fe-Mo, 2727 g de Fe eletrolítico e 454 g de Cr, totalizando 5598 g. A fusão da liga foi realizada em um forno de indução, modelo

Power-Trak 50-30 R, fabricado pela *Inductotherm*, no Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. Todos os elementos, exceto o Fe-B, foram depositados em um cadinho de alumina para a fusão do material. Após essa etapa, o Fe-B foi adicionado, procedimento necessário para evitar a perda excessiva de boro. Durante todo o processo de fusão, foi mantido um fluxo de argônio e uma manta protetora de lã de rocha sobre os elementos, com o objetivo de reduzir a oxidação e melhorar o efeito térmico. Após a fusão completa e a homogeneização a aproximadamente 1350 °C, a liga foi vertida em um molde de grafite revestido com pintura refratária. Após o resfriamento, as escórias presentes na superfície do lingote foram removidas com uma lixadeira rotativa. O material foi, então, pesado novamente, resultando em 4190 g. Após a limpeza, o lingote foi cortado em partes menores para eventual atomização.

2.3.3 Produção dos pós atomizados a gás

O lingote da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ foi refundido no equipamento *Gas Atomiser HERMIGA 75/5VI* (EAC) da marca PSI, localizado no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar, para obtenção dos pós. Para a produção dos pós, foi utilizado um cadinho de alumina, com o diâmetro do bocal do equipamento sendo de 2,5 mm. A temperatura de vazamento foi mantida próxima de 1400 °C, com base na temperatura *liquidus* da liga, conforme reportado por *Coimbrão et al.* [1]. A pressão de atomização inicial era de 40 bar, a massa de gás argônio consumida foi de 0,84 kg. A razão gás-metal foi calculada em 1,12. O material em pó coletado após a atomização a gás pesou 3773 g, resultando em um rendimento de 90%.

2.3.4 Produção dos revestimentos por PTA

Os revestimentos foram produzidos utilizando a técnica de plasma com arco transferido (PTA) no Laboratório de Materiais Avançados e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (UFPR), sob a coordenação da professora Ph.D. Ana Sofia C. M. D'Oliveira. A seguir, é apresentado um breve funcionamento do processo, acompanhado por uma fotografia do equipamento utilizado e pelos parâmetros operacionais adotados.

Durante a execução do processo por PTA, utiliza-se um sistema de gases composto por três circuitos: o gás de plasma, o gás de transporte e o gás de proteção

(geralmente argônio). Esses gases têm a função de gerar o arco de plasma, alimentar a matéria prima na poça de fusão, e evitar a contaminação da poça de fusão, respectivamente [50, 51].

A fusão do material de adição ocorre através de um arco transferido (arco principal), que se estabelece entre o eletrodo de tungstênio (cátodo) e a peça de trabalho (ânodo). O termo “plasma” no nome do processo refere-se ao gás ionizado que forma o arco. A restrição do bocal aumenta a ionização do gás, resultando em um arco com temperatura mais elevada e uma maior concentração de energia, o que torna o processo mais eficaz para aplicações de revestimento [15, 51].

A interação entre o arco de plasma e a peça de trabalho provoca a fusão do substrato, formando a poça de fusão, enquanto a adição do material de aporte resulta na formação do revestimento. Esses revestimentos apresentam espessuras que variam de 0,3 mm a 3 mm em uma única camada, com baixa diluição e excelente qualidade metalúrgica [15, 52]. O sistema de alimentação de pó também permite a mistura de diferentes tipos de pós, garantindo ao revestimento as propriedades específicas desejadas.

A **Figura 2.21** ilustra esquematicamente o equipamento utilizado no processo por PTA.



Figura 2.21: Foto do sistema de processamento para deposição por PTA. (Cortesia: professora Ana Sofia C. M. D’Oliveira).

Para o processo, os pós atomizados a gás foram separados de acordo com diferentes tamanhos de partículas. Inicialmente, os pós foram mantidos em uma estufa a 80 °C por 24 horas, com o objetivo de eliminar qualquer umidade que pudesse afetar a escoabilidade do pó. Após essa etapa preliminar, os pós foram processados em um equipamento PTA *Starweld 300*. Os revestimentos foram depositados sobre substratos de aço carbono AISI 1020, com dimensões de 120 x 100 x 10 mm. Os parâmetros de processo utilizados estão detalhados na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2: Parâmetros de processo para a produção dos revestimentos, utilizando a técnica PTA.

| <i>Parâmetros</i> | | | | |
|--------------------------------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| <i>Faixa granulométrica (μm)</i> | 106-180 | 53-106 | 53-180 | 53-180 |
| <i>Taxa de alimentação do pó (g/min)</i> | 10 | 10 | 6 | 6 |
| <i>Corrente do arco (A)</i> | 120 | 120 | 120 | 180 |
| <i>Velocidade de avanço da tocha (mm/min)</i> | 100 | 100 | 100 | 100 |
| <i>Vazão gás plasma (L/min)</i> | 2 | 2 | 2 | 2 |
| <i>Vazão gás de proteção (L/min)</i> | 15 | 15 | 15 | 15 |
| <i>Vazão gás de transporte (L/min)</i> | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |

2.3.5 Caracterização dos pós atomizados a gás

Para a caracterização dos pós atomizados a gás, inicialmente, os materiais foram separados e classificados granulometricamente utilizando um agitador mecânico da marca *Haver e Boecker*, juntamente com peneiras da marca *Bronzinox*, disponíveis no Laboratório de Atomização e Revestimento do DEMa/UFSCar. As peneiras utilizadas possuíam aberturas de 20, 32, 53, 75, 106, 150, 180, 250 e 500 μm .

Após a classificação, os pós com faixa granulométrica entre 53 e 180 μm , que apresentaram a maior quantidade, foram submetidos às seguintes técnicas de caracterização: Difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro *Bruker D8 ADVANCE*, com radiação Cu-K α , disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar, considerando um intervalo de $30^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ por 90 minutos. Além disso, foi realizada Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) em um

calorímetro *Netzsch DSC 404*, localizado no Laboratório de Análises Térmicas e Termogravimétricas (LATTE) do DEMa/UFSCar, com uma faixa de temperatura de aquecimento de 25 °C até 1000 °C, à taxa de 20 K/min, em atmosfera de argônio.

Para a caracterização morfológica e microestrutural dos pós com faixa granulométrica entre 53 e 180 µm, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Utilizou-se os microscópios eletrônicos de varredura FEI, modelo *Inspect S 50*, e *Philips*, modelo *XL-30 FEG*, ambos localizados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar. As amostras foram embutidas a frio em resina epóxi, lixadas com lixas de carbetto de silício de granulações 180, 240, 320, 400, 600, 1200 e 2000, e, em seguida, polidas com alumina em suspensão, de granulometria média de 1 µm. Após a preparação, as amostras foram analisadas nos microscópios.

2.3.6 Caracterização dos revestimentos produzidos por PTA

Os revestimentos produzidos por PTA foram caracterizados por meio das seguintes técnicas: DRX, DSC, MEV, MET, ASTAR, MC, MO e Estereomicroscópio.

As previsões de fases para os revestimentos e a isopleta da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ foram obtidas por meio de simulações termodinâmicas realizadas no software Thermo-Calc, utilizando o banco de dados TCFE7 v7.0.

Os ensaios de DRX foram realizados nas superfícies polidas dos revestimentos, utilizando o mesmo difratômetro empregado na caracterização dos pós. Para as análises microestruturais, tanto do topo quanto da seção transversal, os revestimentos foram embutidos a frio em resina epóxi, lixados e polidos, seguindo as mesmas especificações de lixas e de polimento utilizadas nas amostras de pó. Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados foram os mesmos da caracterização dos pós. Além disso, foram empregados os microscópios eletrônicos de transmissão MET TECNAI G2F20 e MET TECNAI LaB6 - ASTAR. Os revestimentos foram lixados até atingirem uma espessura aproximada de 40 µm.

Para a análise topográfica dos revestimentos após os ensaios tribológicos, foi utilizado o microscópio confocal *LEXT 3D Measuring LASER Microscopy OLS 4100 Olympus*, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar. Os níveis de porosidade nos revestimentos foram determinados a partir

de micrografias ópticas de seções transversais, onde regiões de poros foram isoladas usando binarização no *software ImageJ*. Micrografias ópticas, capturadas com uma ampliação de 4,5x, permitiram a análise de uma área equivalente a 2 mm², com pelo menos dez regiões examinadas por amostra para obter valores médios. A espessura dos revestimentos, na condição como produzidos, foi medida a partir de micrografias da seção transversal, utilizando um estereomicroscópio disponível no Laboratório de Metais do DEMa/UFSCar.

Para determinar os valores de diluição do substrato nos revestimentos, o método de teor de Fe foi calculado usando análises EDS realizadas tanto no revestimento quanto no substrato, 2 mm acima e abaixo da interface. A seguinte fórmula foi usada: $[(\% \text{ de Fe presente no revestimento} - \% \text{ de Fe presente no pó}) / (\% \text{ de Fe presente no substrato})] \times 100$ [53]. O revestimento foi identificado com base na porcentagem de diluição de ferro calculada de cada amostra.

2.3.7 Microdureza Vickers

As medições de microdureza Vickers foram realizadas no topo dos revestimentos polidos, utilizando o microdurômetro *Newage Testing Instrument, modelo Auto-C.A.M.S Computer-Assisted Microhardness System*, localizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) do DEMa/UFSCar. Foi aplicada uma carga de 500 g, com tempo de indentação de 15 segundos. Para garantir a reprodutibilidade dos resultados, foram efetuadas 10 medições em diferentes regiões do topo dos revestimentos.

2.3.8 Ensaios tribológicos

Os ensaios tribológicos foram realizados de acordo com a norma ASTM G133-05 [54], em superfícies polidas (Al₂O₃ 1- μ m), utilizando uma configuração recíproca pino sobre placa com o equipamento *Plint and Partners, modelo TE 67 COMPENDX*, instalado no Laboratório de Desgaste do DEMa/UFSCar. Como contra-corpo, foi utilizado um pino de alumina com pureza superior a 99%, raio de 2,7 mm, rugosidade média (Ra) de $0,12 \pm 0,03 \mu\text{m}$ e dureza de $1560 \pm 70 \text{ HV}_{0,3}$. As amostras foram ensaiadas sob uma carga de 25 N, com distância de deslizamento de 10 mm, frequência de 5 Hz,

velocidade de deslizamento de 0,1 m/s e uma distância total percorrida de 100 m. As condições ambientais foram de umidade relativa (R.H) de $50 \pm 10\%$ e temperatura ambiente de 25 ± 5 °C.

A perda volumétrica foi determinada por meio de análises topográficas 3D obtidas por microscopia confocal, com base na superfície desgastada dos revestimentos. A taxa de desgaste específica foi calculada utilizando a seguinte equação: $k = V/(FxL)$, sendo: V (mm^3) o volume total de material removido, F (N) a carga normal e L (m) a distância de deslizamento. As superfícies (pistas de desgaste) e os pinos desgastados foram caracterizados por MEV, enquanto as pistas de desgaste também foram analisadas por MC.

2.4 Resultados e Discussões

Esta seção está organizada em quatro partes. A primeira trata da distribuição da produção de pós por atomização a gás. A segunda aborda a produção e caracterização dos revestimentos fabricados por PTA, incluindo comparações entre o lingote e os pós atomizados a gás. A terceira parte é dedicada às medições de microdureza Vickers do lingote e dos revestimentos. Por fim, a quarta parte discute a resistência ao desgaste do lingote e dos revestimentos.

2.4.1 Pós atomizados a gás

A distribuição do tamanho de partícula dos pós atomizados a gás, apresentada na **Figura 2.22**, revela que a maior concentração de partículas está localizada nas faixas de tamanho: (53-75 μm), (75-106 μm) e (106-180 μm), as quais foram selecionadas para a produção dos revestimentos por PTA. Esses tamanhos de partícula são adequados para a técnica de PTA, conforme evidenciado em diversos estudos. Trabalhos anteriores que utilizaram a técnica de PTA empregaram pós com faixas de tamanho de partícula semelhantes às deste estudo: [55] (75-120 μm), [5] (106-180 μm), [22] (63-180 μm), [56] (53-150 μm) e [27, 57] (90-150 μm). Além disso, os pós apresentaram formato esférico, superfície lisa e composição uniforme, o que contribuiu para uma boa fluidez durante o processo de deposição sobre o material base [14, 53].

A caracterização dos pós atomizados a gás será discutida juntamente com a dos revestimentos processados por PTA, possibilitando uma comparação direta com os resultados de DRX e DSC obtidos para o lingote e os revestimentos.

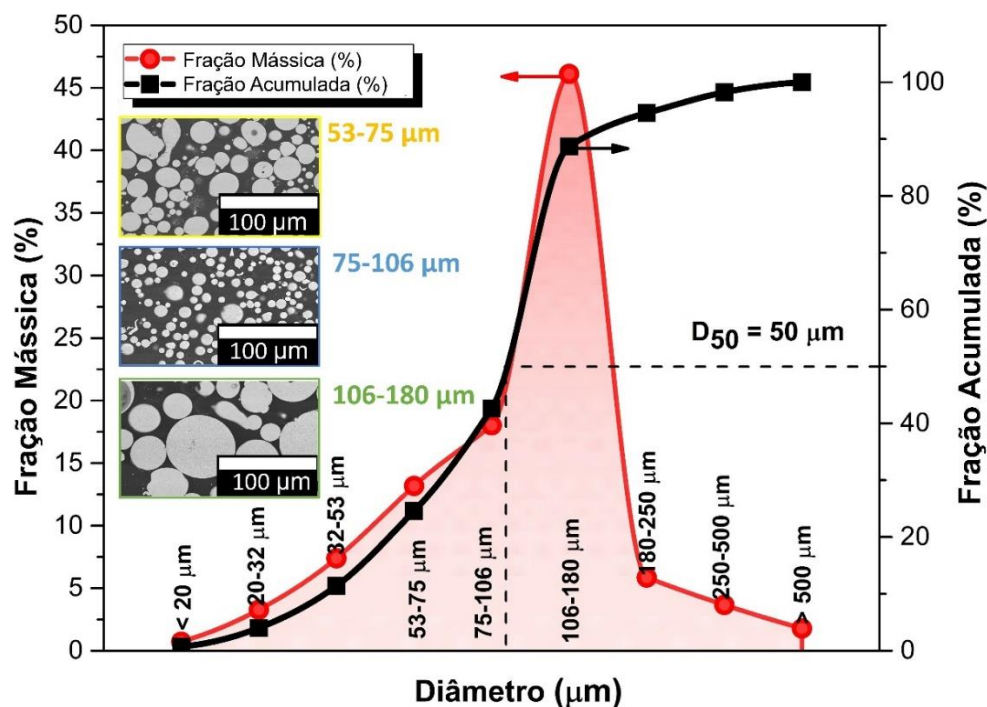


Figura 2.22: Fração mássica e fração acumulada das diferentes faixas de tamanho de partículas obtidas por atomização a gás, com tamanhos variando de 53 a 180 µm, selecionadas para a produção dos revestimentos por PTA. As micrografias inseridas apresentam vistas transversais das partículas de pó polido, capturadas por MEV no modo de elétrons secundários (SE).

2.4.2 Caracterização dos revestimentos obtidos por PTA

A **Figura 2.23**, ilustra as fotografias dos revestimentos obtidos por PTA, conforme recebidos, processados sob diferentes condições operacionais, cujos parâmetros estão especificados na tabela inserida na própria figura.

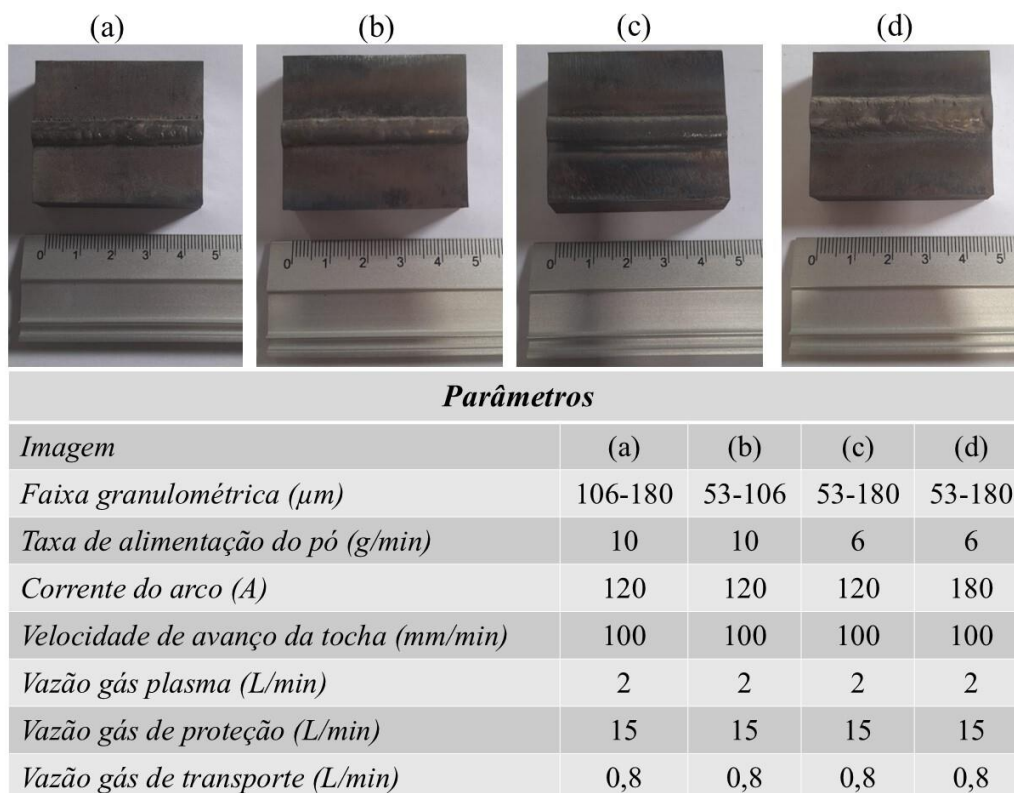


Figura 2.23: (a – d) Fotografias dos revestimentos obtidos por PTA com diferentes condições de processamento, inserida tabela com os respectivos parâmetros.

As micrografias dos revestimentos produzidos, obtidas por estereomicroscópio e apresentadas nas **Figuras 2.24 (a - d)**, oferecem uma visão detalhada dos depósitos processados por PTA. Uma linha vermelha horizontal destaca a superfície original do substrato, enquanto uma linha amarela vertical indica a espessura de cada revestimento. Entre as amostras, o revestimento da **Figura 2.24 (d)** é o mais espesso, com $2722 \mu\text{m} \pm 65 \mu\text{m}$, seguido pelo revestimento da **Figura 2.24 (a)**, com espessura de $2379 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$, e o da **Figura 2.24 (b)**, com $2356 \mu\text{m} \pm 34 \mu\text{m}$. O revestimento mais fino é mostrado na **Figura 2.24 (c)**, com espessura de $2056 \mu\text{m} \pm 26 \mu\text{m}$. As micrografias evidenciam revestimentos densos, com boa ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato, livres de discontinuidades. Essas características são típicas dos processos PTA [58], nos quais o pó atomizado é fundido e, simultaneamente, forma uma poça no substrato. Quando as partículas fundidas entram em contato com a poça e se solidificam, elas formam um revestimento denso com uma forte ligação ao substrato [59].

Com base nas porcentagens de ferro obtidas por EDS para cada componente (**Tabela 2.3**), foi aplicada a seguinte fórmula para o cálculo da diluição: $[(\% \text{ de Fe presente no revestimento} - \% \text{ de Fe presente no pó}) / (\% \text{ de Fe presente no substrato})] \times 100$. Por meio desse cálculo, foram determinados os percentuais de diluição para cada revestimento, que variaram entre 26% e 35%. Os valores específicos foram: 26% para o revestimento da **Figura 2.24 (a)**, 30% para o revestimento da **Figura 2.24 (b)**, 34% para o revestimento da **Figura 2.24 (c)** e 35% para o revestimento da **Figura 2.24 (d)**.

Considerando que a diluição é uma característica de grande relevância para os revestimentos, cada amostra foi identificada de acordo com seu respectivo nível de diluição. Dessa forma, respeitando a ordem crescente de diluição e destacando apenas os parâmetros alterados (faixa granulométrica, taxa de alimentação do pó e corrente de arco), os revestimentos foram nomeados da seguinte forma:

- **Revestimento 26:** 106–180 μm , 10 g/min, 120 A
- **Revestimento 30:** 53–106 μm , 10 g/min, 120 A
- **Revestimento 34:** 53–180 μm , 6 g/min, 120 A
- **Revestimento 35:** 53–180 μm , 6 g/min, 180 A

Tabela 2.3: Porcentagens de ferro determinadas por meio das análises de EDS.

| Identificação dos Revestimentos | Revestimento (%at Fe) | Pós (%at Fe) | Substrato (%at Fe) | Diluição (%) |
|----------------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|
| <i>Revestimento 26</i> | 94,75 | 68,83 | 99,94 | 26 |
| <i>Revestimento 30</i> | 94,38 | 64,80 | 99,90 | 30 |
| <i>Revestimento 34</i> | 94,63 | 61,06 | 99,91 | 34 |
| <i>Revestimento 35</i> | 94,91 | 61,06 | 97,47 | 35 |

De acordo com a literatura [22], os percentuais de diluição típicos, que variam de 5% a 20%, são frequentemente observados em revestimentos de superligas e geralmente são determinados pela razão de área. Embora se esperem algumas similaridades, é importante ter cautela ao correlacionar diretamente esses valores com os dados apresentados neste estudo, uma vez que os percentuais de diluição calculados a partir do teor de Fe provavelmente serão superiores aos baseados na razão de área [60, 61].

Observa-se que, para revestimentos com taxa de alimentação de 10 g/min e corrente de arco de 120 A, a diferença na porcentagem de diluição está relacionada aos diferentes tamanhos de partículas utilizadas, uma vez que partículas maiores resultam em

menor taxa de diluição. Esse comportamento pode ser explicado pela temperatura na qual as partículas atingem a poça de solda. Partículas menores, devido à sua massa reduzida, fundem mais facilmente e alcançam a poça de solda em temperaturas mais elevadas e superaquecidas. Já as partículas maiores atingem a poça de solda em um estado aquecido ou parcialmente líquido. Assim, para a mesma corrente, partículas menores têm maior probabilidade de chegar ao substrato com temperatura bem acima da temperatura de fusão, resultando em uma maior diluição [62].

Em revestimentos com a mesma faixa de tamanho de partícula (53 μm - 180 μm) e uma taxa de alimentação de 6 g/min, a diferença percentual observada está relacionada à corrente de arco utilizada. O aumento na intensidade da corrente resulta em maior aporte térmico, promovendo a incorporação de elementos dos materiais de base na poça de solda [62]. Como ilustrado na **Figura 2.24 (d)** algumas inclusões (escória) aderiram ao substrato, provavelmente representando partículas que não fundiram completamente e ficaram retidas nesta região.

Todos os revestimentos apresentaram baixos níveis de porosidade: $0,16 \pm 0,07$ vol.% para o Revestimento 26 (**Figura 2.24 (a)**); $0,24 \pm 0,17$ vol.% para o Revestimento 30 (**Figura 2.24 (b)**); $0,32 \pm 0,17$ vol.% para o Revestimento 34 (**Figura 2.24 (c)**); e $0,11 \pm 0,05$ vol.% para o Revestimento 35 (**Figura 2.24 (d)**). A formação de poros durante o processamento de materiais em pó é um fenômeno comum, tipicamente associado à presença de material parcialmente fundido e à taxa de solidificação dos revestimentos. No processo PTA, uma névoa de gotículas se forma à medida que os pós derretem ao cruzar o arco elétrico. Devido à ampla faixa de temperatura que essas gotículas experimentam, a solidificação ocorre de maneira irregular, resultando em taxas de solidificação variáveis. Essa solidificação desigual dificulta a densificação completa dos revestimentos, contribuindo para a formação das microporosidades observadas.

Observa-se que não há uma relação direta entre porosidade e porcentagem de diluição, no entanto, embora os níveis de porosidade sejam muito baixos, ao comparar os revestimentos, nota-se que o Revestimento 35, com a maior porcentagem de diluição, apresenta a menor porosidade. Em contraste, o Revestimento 26, com a menor porcentagem de diluição, exibe porosidade intermediária, sugerindo que não há uma correlação direta entre diluição e porosidade. Também, é importante destacar a ausência de trincas. Considerando a solubilidade quase insignificante do boro em ligas ferrosas, a

presença de 16 at% de B desempenha um papel crucial na promoção imediata da formação de boreto durante a solidificação. Essa tendência é um fator chave que contribui para o surgimento de trincas em muitas ligas ferrosas contendo boro [2, 63–66]. No entanto, neste caso, a fase α -Fe se forma como fase primária, acomodando eficientemente as tensões associadas à solidificação, como as tensões residuais e as transformações de fase, sem falha estrutural.

Além disso, nas **Figuras 2.24 (a - d)**, a linha verde pontilhada, presente nas imagens de estereomicroscópio, representa as varreduras de linha elementar do revestimento ao substrato, mostradas nas **Figuras 2.24 (e - h)**, que correspondem aos respectivos revestimentos: 26, 30, 34 e 35. A ausência de elementos de revestimento (Cr, Mo, Nb) no substrato é clara, como esperado. Em contrapartida, a **Figura 2.24 (h)** exibe a curva do elemento Fe (presente no substrato), com picos maiores e mais profundos ao longo de seu comprimento, sugerindo maior interação entre o Fe do substrato e os elementos de revestimento nesta região, o que confirma a maior porcentagem de diluição observada neste revestimento. Além disso, as curvas de Cr, Mo e Nb (presentes no revestimento) também apresentam picos mais pronunciados, indicando que o aumento da corrente induz alterações microestruturais devido ao seu efeito na diluição, resultando em maior interação com o substrato [67].

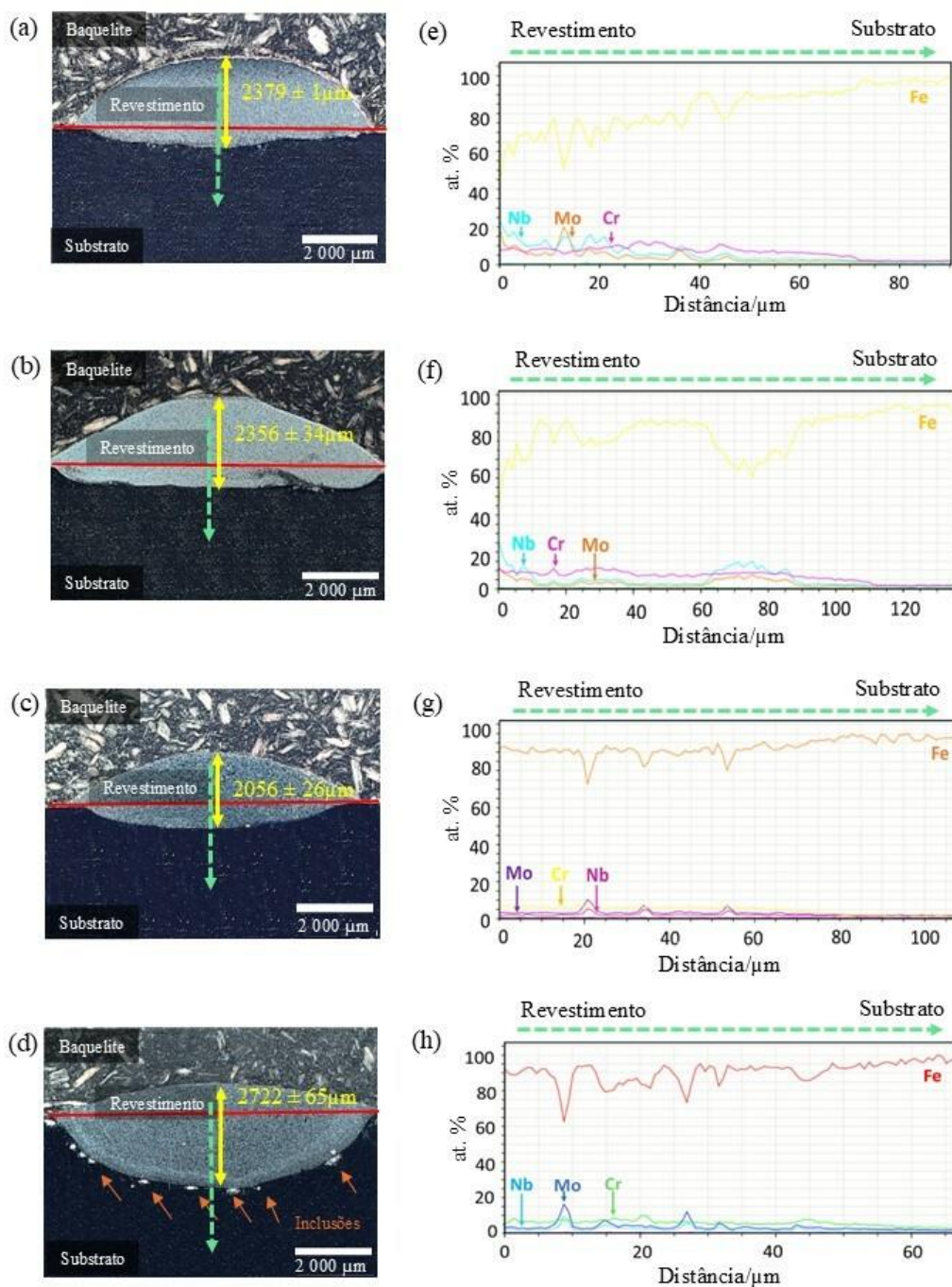


Figura 2.24: (a - d) Seção transversal dos revestimentos, obtido por estereomicroscópio, ilustrando a espessura e delimitação das áreas de revestimento/substrato de cada revestimento e (e - h) varredura de linha elemental dos revestimentos, respectivamente: (a, e) Revestimento 26; (b, f) Revestimento 30; (c, g) Revestimento 34 e (d, h) Revestimento 35.

As **Figuras 2.25 (a - d)** apresentam as micrografias MEV e os mapeamentos de composição elementar para a seção transversal dos revestimentos 26, 30, 34 e 35, destacando a distribuição de Fe, Cr, Mo e Nb. O elemento B não foi detectado devido à limitação do equipamento utilizado. Os resultados dos mapeamentos indicam que Cr, Mo e Nb, presentes nos revestimentos, difundiram-se em pequenas quantidades no substrato AISI 1020, como ilustrado nas **Figuras 2.24 (e - h)**. Por outro lado, o mapeamento de Fe não sugere segregação aparente deste elemento, uma vez que ele está presente em alta concentração em todos os revestimentos, especialmente no Revestimento 35, que apresentou a maior porcentagem de diluição. Este fenômeno é evidenciado pela **Tabela 2.3**, que indica 94,91 at% Fe no revestimento, em comparação com 97,47 at% Fe no substrato.

Os revestimentos apresentaram uma estrutura dendrítica, e observou-se que, quanto menor o percentual de diluição, mais pronunciada é a região do revestimento próxima à linha de fusão, sem a presença de uma segunda fase, o que indica uma rápida solidificação (Revestimento 26). Por outro lado, os revestimentos com maior percentual de diluição exibiram menor segregação na linha de fusão, com redução no volume da região interdendrítica, sugerindo que elementos do substrato foram incorporados à fase correspondente às dendritas, aumentando a solubilidade dos outros elementos (Revestimentos 34 e 35). À medida que a solidificação progride e a temperatura varia na frente de solidificação, essas condições alteram-se, resultando na formação de volumes maiores de eutético na região interdendrítica.

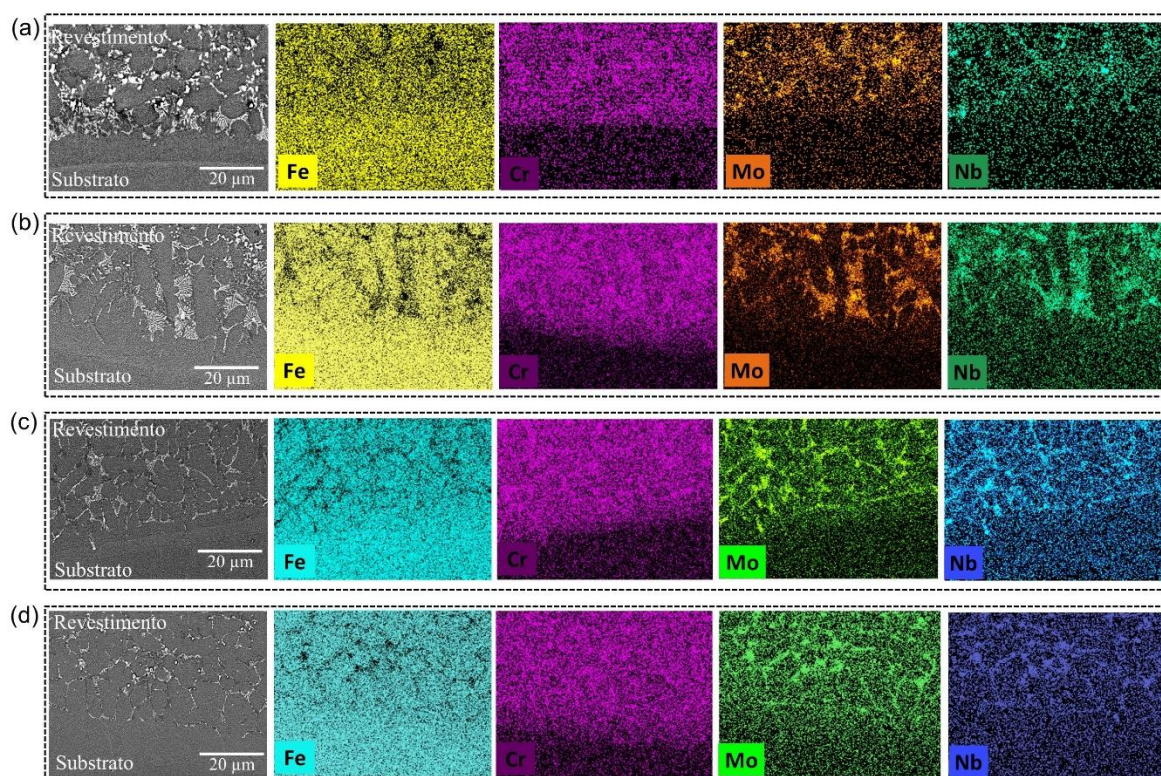


Figura 2.25: Mapeamento elemental dos revestimentos: (a) Revestimento 26, (b) Revestimento 30, (c) Revestimento 34 e (d) Revestimento 35.

A **Figura 2.26** apresenta os diagramas de equilíbrio de fases da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ e dos Revestimentos 26, 30, 34 e 35, em função da temperatura (400 °C a 2000 °C) e da fração de fases (0,0 a 1,0). A figura também inclui a isopleta da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, representada em função da temperatura (600 °C a 2000 °C) e da composição atômica de ferro (65% a 95%). Ambos os resultados foram obtidos por meio de simulações termodinâmicas realizadas no software Thermo-Calc, utilizando o banco de dados TCFE7 v7.0.

Os diagramas ilustrados nas **Figuras 2.26 (a – e)** correspondem, respectivamente, ao diagrama da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ e aos diagramas dos Revestimentos 26, 30, 34 e 35. Esses diagramas revelam, para diferentes composições — especificamente para cada revestimento —, a variação da fração de fases presentes em função do aumento da temperatura, até a fusão completa do material.

Na **Figura 2.26 (a)**, referente ao diagrama de fases da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, observa-se uma elevada complexidade microestrutural, com a coexistência de múltiplas

fases abaixo de 1200 °C. Por outro lado, os diagramas das **Figuras 2.26 (b – d)** apresentam maior similaridade entre si, destacando-se a predominância da fase CCC_A2 em temperaturas elevadas. Já o diagrama de fases da **Figura 2.26 (e)**, relativo ao Revestimento 35, exibe menor complexidade de fases em comparação com os demais.

A **Figura 2.26 (f)**, mostra uma isopleta da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, considerando as composições atômicas especificadas na **Tabela 2.3**. A análise termodinâmica da isopleta indica que o aumento da diluição com ferro proveniente do substrato reduz a estabilidade das fases duras, como os boretos, e favorece a formação de soluções sólidas de ferro (ferrita e austenita), especialmente quando o teor de Fe ultrapassa 80%. Além disso, a linha da fase líquida revela a tendência de redução da temperatura de solidificação à medida que o teor de ferro aumenta. Essa diminuição pode influenciar a morfologia da solidificação, favorecendo a ocorrência de segregações microestruturais.

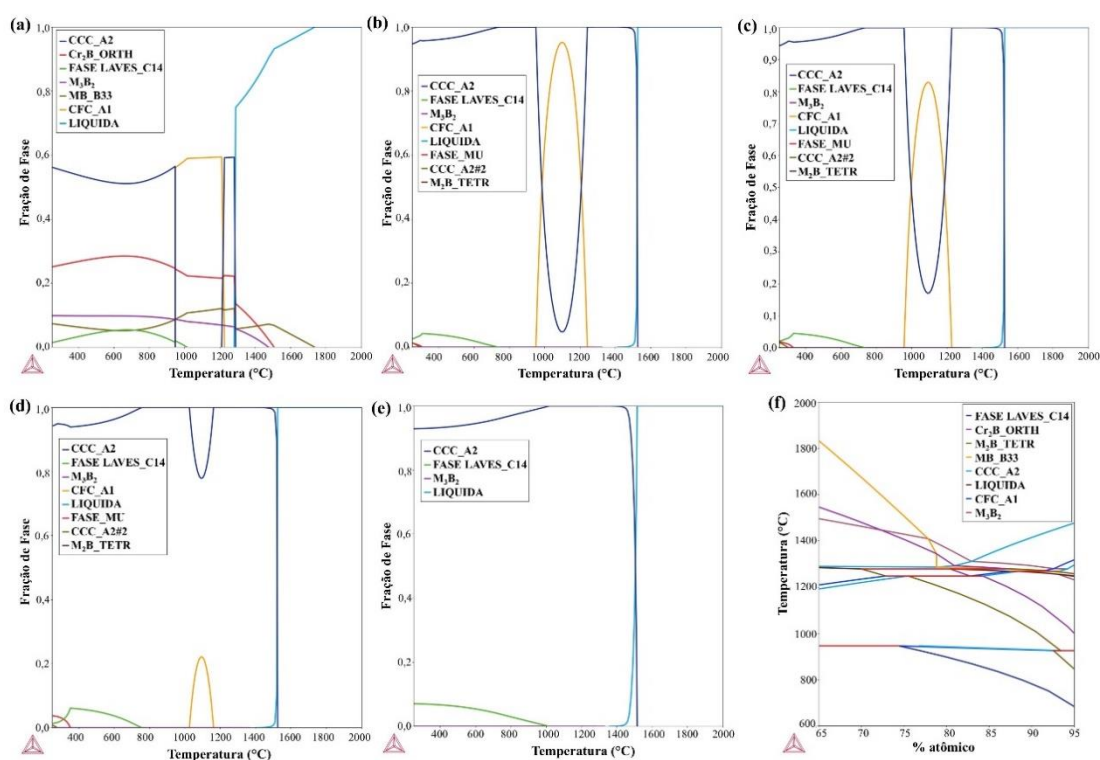


Figura 2.26: (a – e) Previsões de fases, obtidas a partir de cálculos termodinâmicos para a liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ e para os Revestimentos 26, 30, 34 e 35, respectivamente, utilizando o software Thermo-Calc e o banco de dados TCFE7 v7.0; (f) isopleta da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ em função da temperatura e da composição atômica de Fe, obtida pelo método Thermo-Calc e utilizando o banco de dados TCFE7 v7.0.

Com base nas previsões de fases, foram analisados os padrões de DRX e os termogramas DSC do lingote $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, dos pós das matérias-primas e dos quatro revestimentos obtidos por PTA, conforme ilustrado na **Figura 2.27**. É importante ressaltar que os resultados apresentados na **Figura 2.26** referem-se a condições de equilíbrio termodinâmico. No entanto, durante o processo por PTA, a formação das fases ocorre em condições fora de equilíbrio, o que pode resultar em diferenças significativas entre as fases previstas e as fases efetivamente formadas.

A **Figura 2.27 (a)** mostra os padrões de DRX dos pós de 53 - 106 μm e 106 - 180 μm usados para produzir os Revestimentos 26 e 30, respectivamente, que foram processados com a mesma taxa de alimentação de pó e mesma corrente. O lingote e os revestimentos apresentam basicamente as mesmas fases $\text{Fe-}\alpha$, M_2B ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) e M_3B_2 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}$) com diferenças em quantidades e intensidades. Notavelmente, o lingote $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ tem picos de intensidade mais altos e um pico adicional correspondente à fase M_3B_2 em torno de $2\Theta = 59^\circ$, não observado nos padrões de pó e revestimento. Os padrões de DRX dos pós revelam picos correspondentes às fases M_2B e M_3B_2 em torno de $2\Theta = 46^\circ$ e 52° , respectivamente, com picos de maior intensidade perto de $2\Theta = 35^\circ$ e 43° para os pós de 106 - 180 μm . Em contraste, o pico da fase $\text{Fe-}\alpha$ é mais intenso nos pós mais finos (53 - 106 μm).

As diferenças nas fases observadas nos padrões de DRX do lingote $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ e dos pós podem ser atribuídas às diferentes taxas de resfriamento de cada processo. A técnica de atomização a gás, com uma alta taxa de resfriamento de aproximadamente $10^4 \text{ K/s} - 10^6 \text{ K/s}$, suprime a formação de certas fases, enquanto o resfriamento mais lento do forno de indução durante a produção do lingote, $10^0 \text{ K/s} - 10^1 \text{ K/s}$ permite tempo suficiente para a formação de fases. Além disso, os padrões de DRX dos revestimentos são semelhantes, indicando que as variações no tamanho das partículas não afetaram significativamente a formação de fases.

A **Figura 2.27 (b)** mostra as curvas DSC dos Revestimentos 26 e 30 e os pós atomizados a gás, usados como precursores para os revestimentos, incluídos para comparação. As temperaturas críticas são destacadas nas curvas de pó e são sugeridas pelo termograma DSC observado para uma fita amorfa obtida por *melt-spinning* [1]: a temperatura de transição vítrea (T_g) em aproximadamente $525 \text{ }^\circ\text{C}$ e o início da temperatura de cristalização (T_x) em $\sim 543 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando em um ΔT_x ($T_x - T_g$) de $18 \text{ }^\circ\text{C}$.

Temperaturas de cristalização adicionais são identificadas como P1, P2, P3, P4, P5 e P6, correspondendo a: 570 °C, 679 °C, 689 °C, 691 °C, 773 °C e 807 °C, respectivamente. Em contraste, os revestimentos 26 e 30 exibem apenas picos endotérmicos em ~ 728 °C, correspondendo à transformação de fase de ferrita para austenita.

A **Figura 2.27 (c)** mostra os padrões de DRX para o lingote $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, os pós de 53 - 180 μm e os padrões dos Revestimentos 34 e 35, que foram produzidos usando a mesma faixa de tamanho de partícula e taxa de alimentação de pó. Fases como Fe- α , M_2B (M = Cr, Fe) e M_3B_2 (M = Nb, Mo) são observadas em todos os revestimentos, mostrando tendências semelhantes às vistas na **Figura 2.27 (a)**. Entretanto, o padrão de DRX do Revestimento 35 apresenta uma quantidade reduzida de picos associados aos boretos, o que está diretamente relacionado ao maior percentual de diluição observado nessa amostra. O acréscimo de ferro proveniente do substrato resultou na diminuição da fração de fases duras, favorecendo a formação de soluções sólidas enriquecidas em Fe, conforme previsto no diagrama de fases da **Figura 2.26 (e)**.

A **Figura 2.27 (d)** apresenta as curvas DSC para os Revestimentos 34 e 35, juntamente com o pó precursor atomizado a gás usado no processamento de PTA. Novamente, em comparação com o termograma de uma fita totalmente amorfa [1], sugere-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) é de aproximadamente 525 °C, e o início da temperatura de cristalização (T_x) é de ~ 543 °C, produzindo um ΔT_x ($T_x - T_g$) de 18 °C. As outras temperaturas de cristalização, P1 e P2, são identificadas em 570 °C e 689 °C, respectivamente. A curva DSC do Revestimento 34 mostra um pico endotérmico em ~ 728 °C, referindo-se à transformação de fase bcc para fcc, enquanto o Revestimento 35 mostra um pico semelhante em ~ 749 °C.

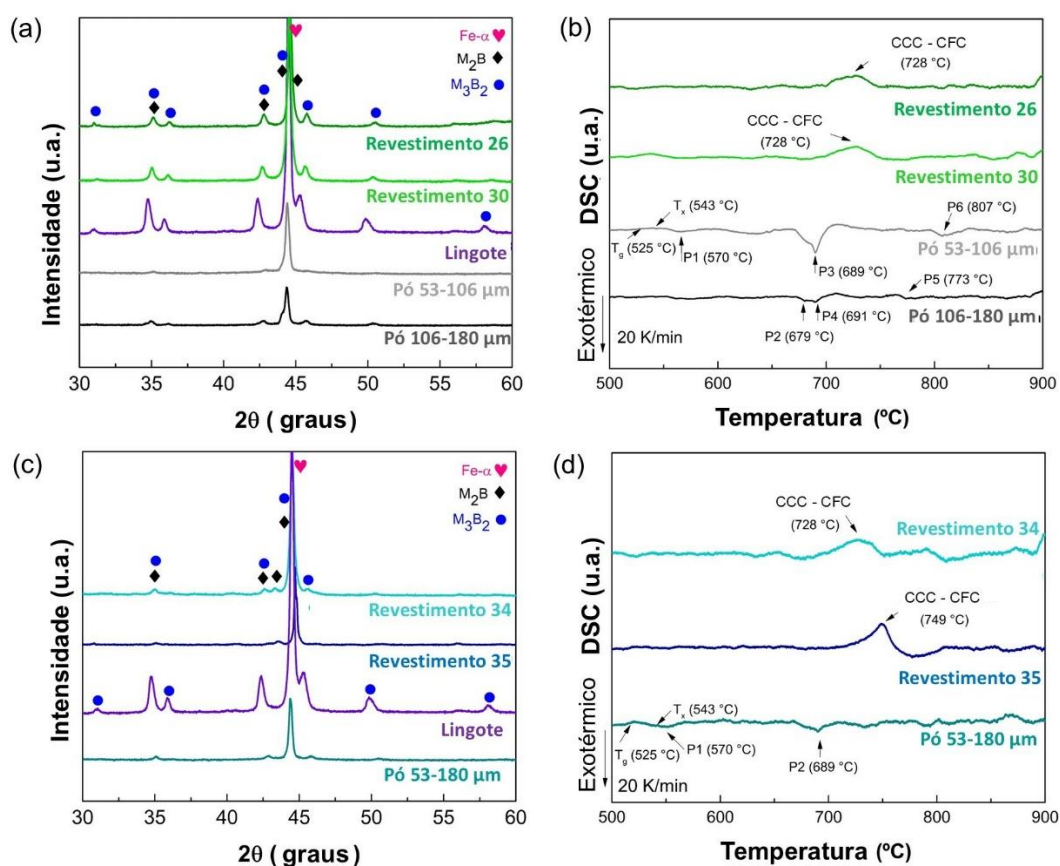


Figura 2.27: (a) Padrões de DRX e (b) termogramas de DSC dos revestimentos 26 e 30, juntamente com seus respectivos pós de matéria-prima (53-106 μm e 106-180 μm). (c) Padrões de DRX e (d) termogramas de DSC dos revestimentos 34 e 35, juntamente com os pós de matéria-prima (53-180 μm). Os resultados do lingote da mesma composição estão incluídos para comparação.

As análises de MET e ASTAR dos revestimentos produzidos por PTA confirmaram a presença das fases Fe- α , M_2B e M_3B_2 conforme indexadas nos padrões de DRX (**Figuras 2.27 (a, c)**).

A **Figura 2.28** apresenta a imagem de MET em campo claro, o mapa de identificação de fase (região delimitada pela linha pontilhada vermelha), a indexação de fase (áreas marcadas por retângulos amarelos) e as fases selecionadas com referência de cor correspondente, obtidas no sistema ASTAR. A **Figura 2.28 (a)** apresenta o mapeamento da região delimitada pela linha pontilhada vermelha na imagem de campo claro MET. A **Figura 2.28 (b)** indexa os padrões de difração correspondentes às regiões marcadas na imagem em campo claro MET, como matriz Fe- α e a fase boreto M_2B (M =

Cr), que são consistentes com o mapeamento da **Figura 2.28 (a)**. A **Figura 2.28 (c)**, obtida via ASTAR, identifica a fase M_3B_2 e a matriz Fe- α . O mapeamento elemental na **Figura 2.28 (d)**, confirma a presença de M_3B_2 , com M correspondendo aos elementos metálicos Nb e Mo.

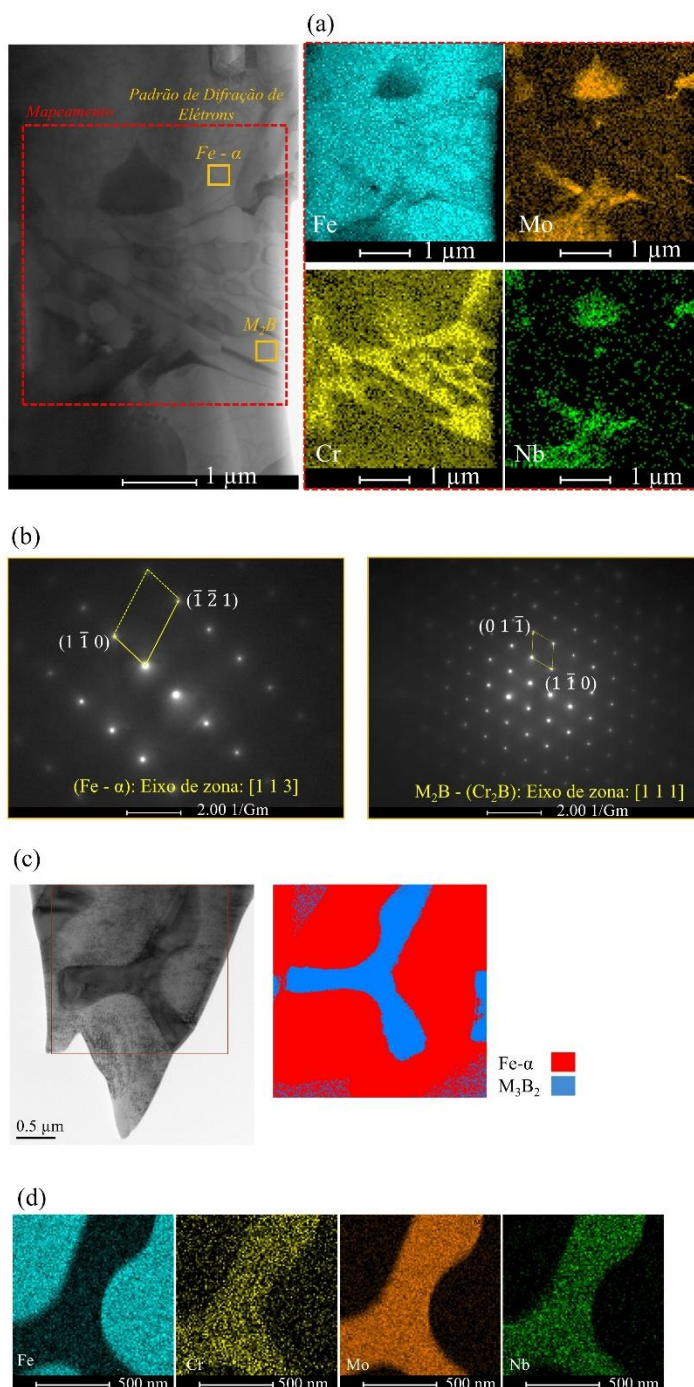


Figura 2.28: (a) Imagem MET em campo claro com mapeamento elemental da região delineada pela linha pontilhada vermelha. (b) Indexação das fases Fe- α e M_2B , destacadas

dentro do retângulo amarelo na imagem de campo claro. (c) Imagem de identificação de fase ASTAR mostrando a fase M_3B_2 (azul) e a matriz Fe- α (vermelha). (d) Mapeamento elementar correspondente à área selecionada em (c).

As micrografias de MEV da região superior dos revestimentos e do lingote da liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$ no modo de elétrons retroespalhados (BSE), estão apresentadas na **Figura 2.29**. As micrografias dos revestimentos obtidos por PTA ilustram a evolução microestrutural em função do aumento da diluição com o substrato. Observa-se uma transição progressiva na morfologia e distribuição das fases, indicando alterações na solidificação e na composição local decorrentes da maior incorporação de material do substrato à liga depositada.

Ambos os revestimentos exibem uma microestrutura dendrítica, porém observa-se uma transição clara de uma microestrutura predominantemente hipereutética para uma microestrutura hipoeutética. No Revestimento 26, (**Figura 2.29 (a)**), com menor diluição, a microestrutura é composta majoritariamente por boretos primários do tipo M_2B e M_3B_2 , formados diretamente a partir do líquido, com matriz ferrítica (Fe- α) presente em menor proporção. Da mesma forma, no Revestimento 30 a **Figura 2.29 (b)** revela uma estrutura de solidificação dendrítica, porém com redução discreta da quantidade de boretos primários em relação à **Figura 2.29 (a)**, indicando o início da transição para uma solidificação próxima ao eutético.

No Revestimento 34, (**Figura 2.29 (c)**) a microestrutura inclui uma região dendrítica (Fe- α) com eutéticos lamelares interdendríticos (Fe- α e boretos). Há uma redução gradual da fração de fases de boretos, a (Fe- α) é mais abundante e forma a matriz contínua da microestrutura, indicando que o ponto de solidificação se aproxima da composição eutética do sistema – transição entre hipereutético e hipoeutético.

No Revestimento 35, (**Figura 2.29 (d)**) a microestrutura torna-se tipicamente hipoeutética, com ferrita primária como fase dominante e com regiões interdendríticas caracterizadas por lamelas eutéticas mais espessas e em forma de rede. Há uma redução na quantidade de regiões eutéticas interdendríticas e um maior espaçamento entre os braços dendríticos, indicando uma menor taxa de solidificação [68]. Essa variação microestrutural evidencia o impacto direto da diluição na solidificação do revestimento, devido ao maior aporte térmico à medida que a corrente aumentou de 120 A para 180 A.

A **Figura 2.26 (e)**, ilustra a microestrutura do lingote da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, na qual se observa uma matriz dendrítica de $\text{Fe}-\alpha$, composta por partículas de boretos do tipo M_3B_2 , com morfologia alongada e acicular, distribuídas preferencialmente nas regiões interdendríticas. Nota-se que esta microestrutura é significativamente mais grosseira em comparação às observadas nos revestimentos, apresentando dendritas mais espessas e bem desenvolvidas, o que indica um crescimento mais lento durante a solidificação. Além disso, os boretos são maiores e mais espaçados, evidenciando uma menor taxa de resfriamento e maior tempo disponível para o crescimento das fases secundárias; comportamento condizente com as condições térmicas do processo de solidificação do lingote.

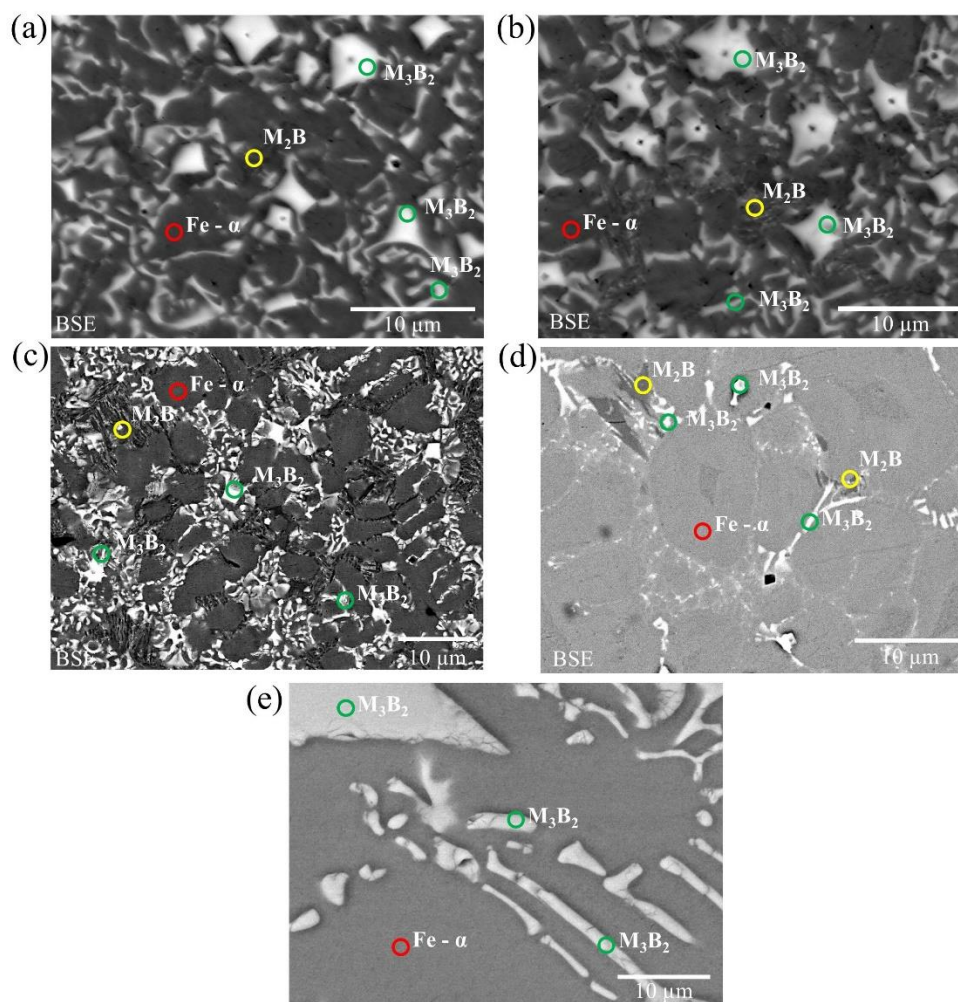


Figura 2.29: Micrografias de MEV em BSE do topo dos revestimentos produzidos por PTA: (a) Revestimento 26; (b) Revestimento 30; (c) Revestimento 34 e (d) Revestimento 35 e (e) do lingote da liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$.

A **Figura 2.30** mostra o mapeamento elementar do topo dos revestimentos. A **Figura 2.30 (a)** corresponde ao Revestimento 26, e a **Figura 2.30 (b)** ao Revestimento 30. Os mapeamentos elementares confirmam a presença de Fe, Cr, Mo e Nb no topo dos revestimentos. Conforme observado na **Figura 2.29**, regiões eutéticas lamelares dendríticas (Fe- α) e interdendríticas (Fe- α e boretos) estão presentes. Além disso, a distribuição de boretos varia em função dos diferentes parâmetros de processo empregados. Esses parâmetros influenciam diretamente fatores críticos como a taxa de resfriamento, o nível de diluição com o substrato, a composição local e o tempo de solidificação, os quais são determinantes para a nucleação, crescimento e morfologia dessas fases duras. Neste caso, as diferenças observadas nas microestruturas também estão associadas às faixas de tamanho de partícula utilizadas para cada revestimento. A faixa granulométrica de 106-180 μm , ilustrada na **Figura 2.30 (a)**, resulta em uma microestrutura distinta daquela obtida com a faixa de 53-106 μm , apresentada na **Figura 2.30 (b)**, evidenciando o impacto do tamanho de partícula na formação e distribuição de fases.

O uso de diferentes faixas de tamanho de partícula impacta diretamente na formação do revestimento e em suas propriedades finais. No entanto, além da influência do tamanho de partícula, a composição química do revestimento, estrutura de fase e tamanho de grão são fortemente afetados, em função do aumento do teor de ferro. Altas taxas de diluição resultam em uma maior transferência de material do substrato para o revestimento, alterando sua composição química. Essa maior interação entre o substrato e o material de revestimento pode levar à formação de novas fases intermetálicas ou fases com propriedades mecânicas distintas. Além disso, alta diluição promove a formação de grãos maiores no revestimento (efeito composicional) devido ao resfriamento mais lento e ao tempo de aquecimento prolongado do substrato (efeito térmico). Com relação ao efeito composicional, há uma maior incorporação de Fe do substrato à poça de fusão, alterando a composição final do revestimento, favorecendo a formação de fases mais dúcteis como ferrita ao invés de fases duras como boretos. Já no caso do efeito térmico, o maior aporte térmico, retarda a taxa de resfriamento do revestimento, reduzindo o superaquecimento necessário para a nucleação de múltiplas fases e favorecendo o crescimento preferencial de cristais maiores [60]. Por outro lado, baixas diluições permitem que o revestimento se solidifique de forma mais controlada, resultando em uma

microestrutura mais refinada e homogênea, composta predominantemente pelas fases do material de revestimento. Isso ajuda a preservar sua composição química e características desejadas, como dureza e resistência ao desgaste [60].

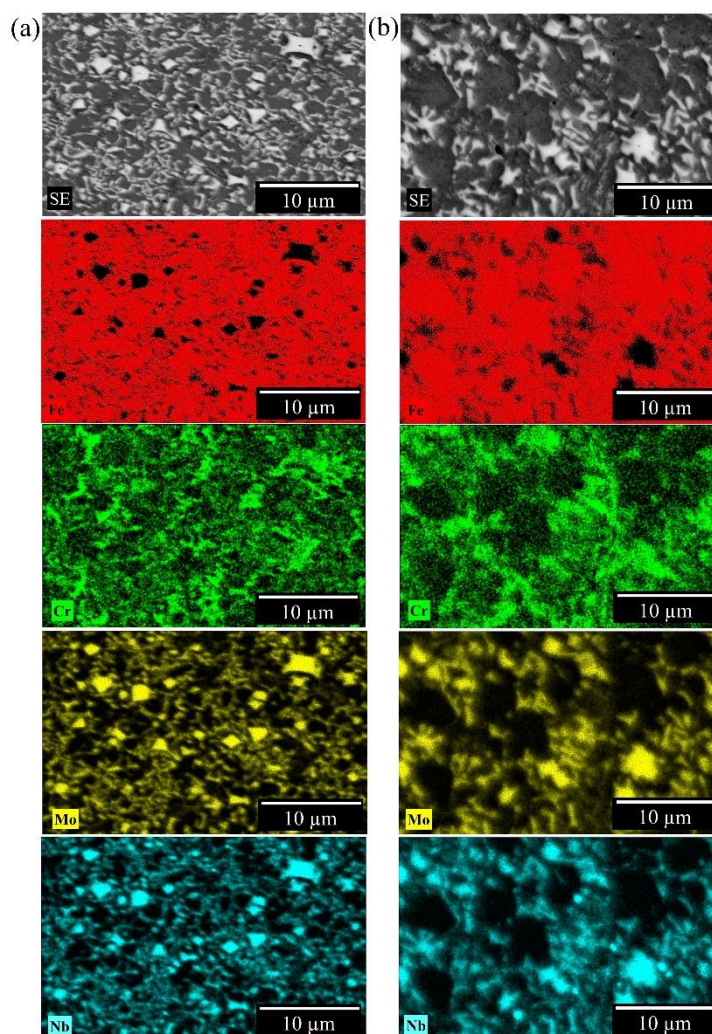


Figura 2.30: Mapeamento elementar em SE do topo dos revestimentos: (a) Revestimento 26 e (b) Revestimento 30.

A **Figura 2.31** mostra o mapeamento elementar, em SE, do topo dos revestimentos, com a **Figura 2.31 (a)** correspondendo ao Revestimento 34 e a **Figura 2.31 (b)** ao Revestimento 35. Os mapeamentos elementares confirmam a presença de Fe, Cr, Mo e Nb no topo dos revestimentos. Conforme observado na **Figura 2.29**, tanto as regiões eutéticas lamelares dendríticas ($Fe-\alpha$) quanto as interdendríticas ($Fe-\alpha$ e boretos) são evidentes. No entanto, conforme mencionado no contexto da **Figura 2.30**, a distribuição de boretos varia de acordo com os diferentes parâmetros de processo selecionados. Esses parâmetros afetam diretamente a taxa de resfriamento, a composição

local, o tempo de solidificação e a diluição com o substrato, fatores cruciais para a formação, morfologia e dispersão das fases duras.

Neste caso, as diferenças nas microestruturas estão relacionadas às correntes de arco selecionadas para cada revestimento. A corrente de arco de 120 A, **Figura 2.31 (a)**, produz uma microestrutura distinta em comparação com a corrente de arco de 180 A, **Figura 2.31 (b)**. Esta variável de processo também impacta diretamente a microestrutura dos revestimentos e suas propriedades finais.

Correntes mais elevadas promovem maior diluição com o substrato, resultando em microestruturas mais grosseiras devido à maior entrada de calor no revestimento (aporte térmico). Esse aumento térmico proporciona maior tempo para o crescimento dos grãos e favorece a formação de boretos mais espessos e menos uniformemente distribuídos. Além disso, a redução da taxa de resfriamento nessas condições contribui para a formação de fases eutéticas ou soluções sólidas [7].

Por outro lado, correntes mais baixas geram menor diluição, preservando melhor a composição química da liga de partida. A menor entrada de calor (aporte térmico) resulta em uma solidificação mais rápida e em taxas de resfriamento mais elevadas, o que favorece a nucleação de boretos finos e bem distribuídos, além da formação de microestruturas mais refinadas [7].

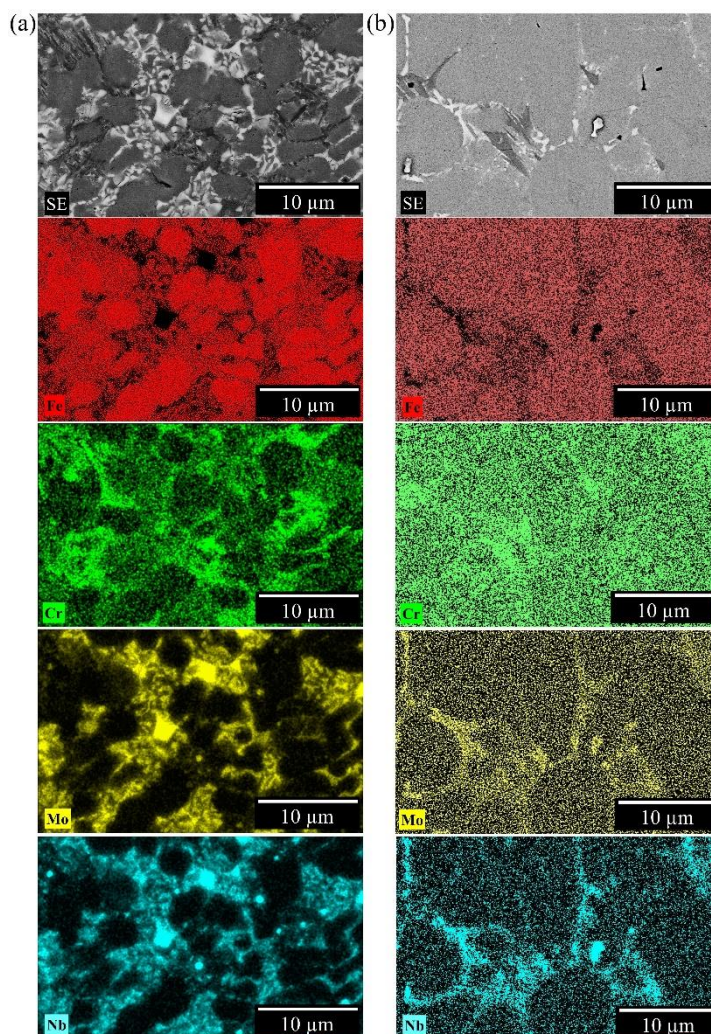


Figura 2.31: Mapeamento elementar em SE do topo dos revestimentos: (a) Revestimento 34 e (b) Revestimento 35.

2.4.3 Microdureza Vickers

O efeito da diluição nas características dos revestimentos também foi analisado por meio da dureza. A **Figura 2.32** mostra as medidas de microdureza Vickers obtidas do topo dos revestimentos processados por PTA e do lingote para comparação. O Revestimento 26 exibiu a maior microdureza Vickers (436 HV_{0,5}), atribuída à sua menor diluição (26%) e microestrutura refinada. Por outro lado, o Revestimento 35 exibiu a menor microdureza Vickers (309 HV_{0,5}), que se correlaciona com sua maior diluição (35%) e o conseqüente aumento no teor de Fe dentro do revestimento, resultando em microdureza reduzida. Este revestimento também exibiu uma microestrutura mais grosseira devido à maior corrente de arco (180 A) empregada. Os Revestimentos 30 e 34

apresentaram valores intermediários de microdureza Vickers (393 HV_{0,5} e 343 HV_{0,5}, respectivamente), consistentes com suas respectivas diluições (30% e 34%). Essa relação evidencia que o aumento na porcentagem de diluição leva à redução da microdureza Vickers, uma vez que o maior teor de ferro incorporado à matriz metálica reduz o reforço mecânico, devido à diminuição da fração de fases duras, como boretos [57]. O lingote de liga Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ apresentou a menor microdureza Vickers (285 HV_{0,5}) atribuída à sua microestrutura mais grosseira (**Figura 2.29 (e)**), com menor refinamento e menor dispersão de fases duras. Embora a composição contenha uma quantidade significativa de elementos formadores de boretos, o elevado teor de ferro contribui para o aumento da fração de matriz metálica, o que reduz a dureza global do material [57]. Por outro lado, os revestimentos obtidos por PTA, mesmo com teor de ferro superior ao do lingote, apresentaram microdurezas mais elevadas. Esse comportamento está associado às características do processo, que promoveu uma taxa de resfriamento significativamente mais alta em comparação à solidificação convencional do lingote

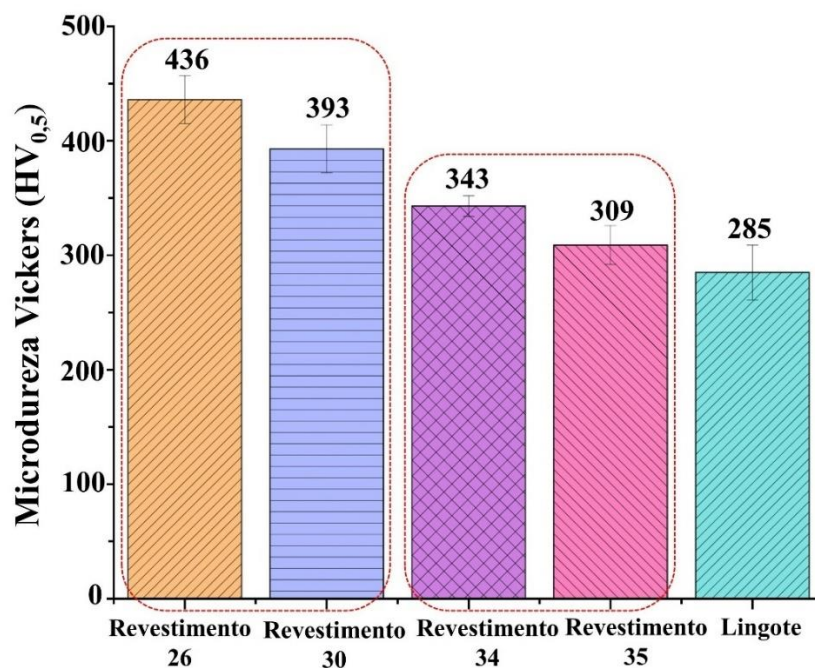


Figura 2.32: Medidas de microdureza Vickers obtidas do topo dos revestimentos e do lingote. Os retângulos tracejados em vermelho destacam os resultados de microdureza Vickers para os revestimentos produzidos com parâmetros de processamento próximos, sendo: Revestimento 26 comparado ao Revestimento 30, e Revestimento 34 comparado ao Revestimento 35, respectivamente.

2.4.4 Resistência ao desgaste

Além da porcentagem de diluição influenciar as medições de microdureza, as propriedades de desgaste também foram afetadas, o que está de acordo com as previsões da literatura [60, 69]. A **Figura 2.33** apresenta os resultados das análises de desgaste pino-sobre-placa conduzidas nos revestimentos e lingotes. A **Figura 2.33 (a)** apresenta a topografia dos Revestimentos 26 e 30, bem como do lingote. De forma similar, a **Figura 2.33 (b)** exibe a topografia dos Revestimentos 34 e 35, também comparados ao lingote. Na **Figura 2.33 (c)**, são ilustrados os perfis das trilhas desgastadas tanto dos revestimentos quanto do lingote. A **Figura 2.33 (d)** complementa as análises anteriores ao apresentar graficamente as taxas específicas de desgaste dos revestimentos e do lingote.

Ao examinar as **Figuras 2.33 (a, c, d)**, é possível observar que o Revestimento 26 apresenta melhor desempenho em resistência ao desgaste quando comparado ao Revestimento 30, com uma taxa específica de desgaste significativamente inferior, cerca de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Essa superioridade na resistência ao desgaste do Revestimento 26 pode ser atribuída à sua microestrutura refinada, à baixa diluição (26%) e à maior microdureza Vickers. Essas características atuam de forma sinérgica para aumentar a dureza, a integridade microestrutural e a estabilidade superficial do revestimento, resultando em maior resistência ao desgaste por abrasão, erosão e adesão.

Considerando os Revestimentos 34 e 35, conforme mostrado nas **Figuras 2.33 (b, c, d)**, observa-se que o Revestimento 35 apresenta uma resistência ao desgaste superior. Essa constatação é surpreendente, dado que o Revestimento 35 possui uma maior corrente de arco (180 A), uma taxa de diluição mais elevada (35%), uma microdureza Vickers inferior e uma microestrutura mais grosseira. No entanto, apesar desses fatores, a diferença nas taxas específicas de desgaste entre os Revestimentos 34 e 35 é sutil, com ambos exibindo taxas de desgaste de ordem semelhante, em torno de $10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Pesquisas anteriores indicam que as taxas específicas de desgaste obtidas para revestimentos processados por PTA estão dentro da faixa relatada na literatura [2, 4] para ligas com a composição $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$. Por exemplo, revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ produzidos por *Laser Powder Bed Fusion* (L-PBF) apresentaram taxas específicas de desgaste em torno de $8,40 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [2], enquanto os

revestimentos processados por *High Velocity Air Fuel* (HVAF) apresentaram taxas específicas de desgaste próximas à $5,60 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [4]. No entanto, os revestimentos produzidos por L-PBF apresentaram trincas excessivas, e os revestimentos obtidos por HVAF, eram propensos à delaminação e descolamento, devido à sua estrutura lamelar.

Em contraste, os revestimentos produzidos por PTA destacaram-se por sua espessura uniforme, ausência de trincas, elevada densidade e boa ligação metalúrgica com o substrato. Além disso, a diluição controlada no processo por PTA, pode reduzir a taxa específica de desgaste em até uma ordem de grandeza, conforme demonstrado pelos valores obtidos para os revestimentos nas **Figuras 2.33 (a, b)**. Esse efeito é atribuído à menor incorporação de material do substrato na camada depositada, o que preserva a composição do material de adição e favorece a formação de uma microestrutura mais homogênea e enriquecida com fases duras, como os boretos, os quais são essenciais para o aumento da resistência ao desgaste.

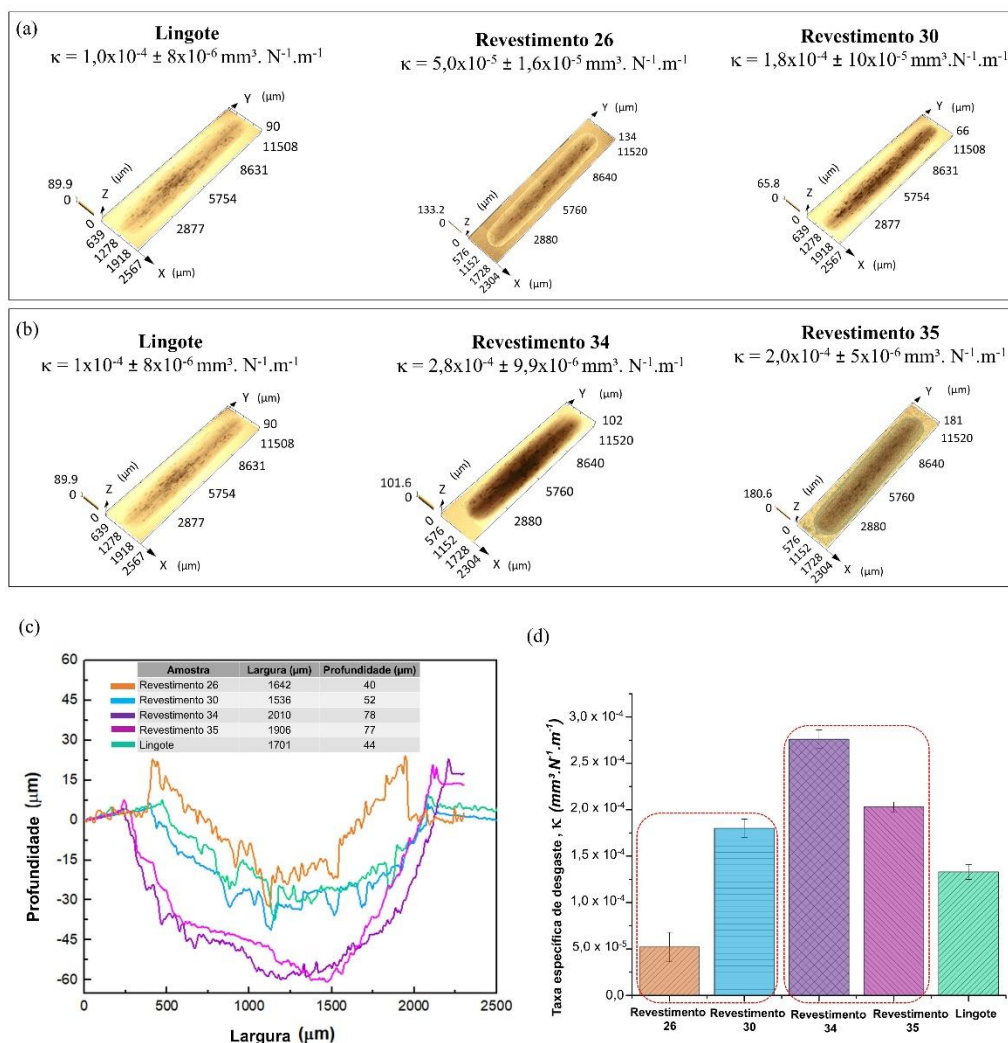


Figura 2.33: a) Topografias dos Revestimentos 26, 30 e lingote. b) Topografias dos Revestimentos 34, 35 e lingote. c) Perfis dos Revestimentos 26, 30, 34, 35 e do lingote. (d) Gráfico com os valores das taxas específicas de desgaste dos revestimentos e do lingote.

O gráfico com as curvas e os respectivos valores médios dos coeficientes de atrito, dos Revestimentos 26, 30, 34 e 35, juntamente com o lingote, para comparação, ilustrados na **Figura 2.34**, estão em concordância com os resultados apresentados na **Figura 2.33**, indicando que o Revestimento 26 apresentou o melhor desempenho em resistência ao desgaste, com o menor coeficiente de atrito. Por outro lado, o Revestimento 34 apresentou o maior coeficiente de atrito, o que sugere uma resistência ao desgaste inferior em comparação aos demais revestimentos.

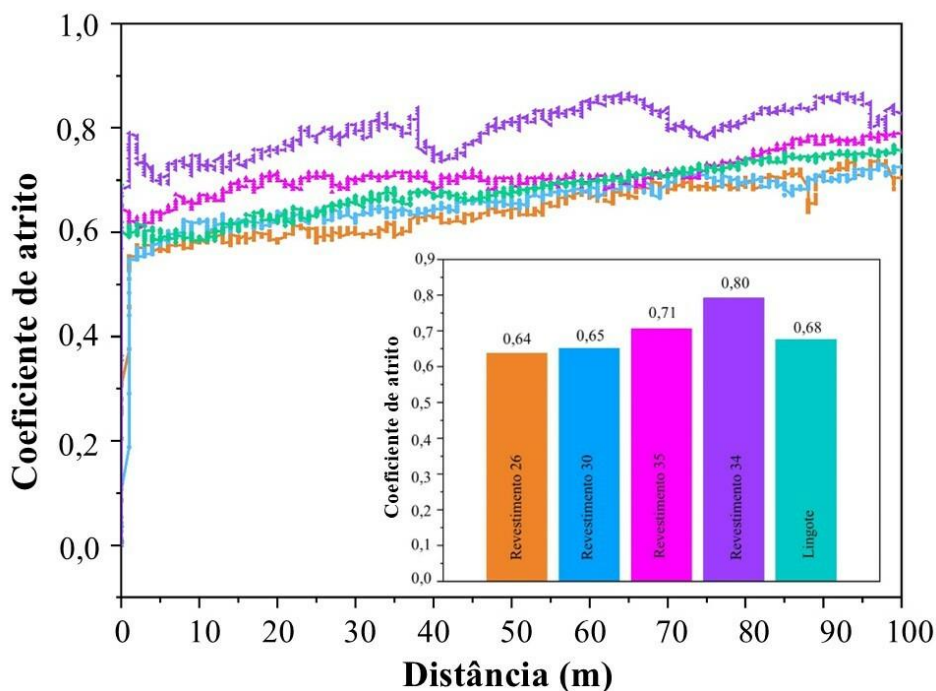


Figura 2.34: Gráficos com as respectivas curvas e valores médios dos coeficientes de atrito dos Revestimentos 26, 30, 34 e 35 e do lingote para comparação.

As micrografias de MEV, **Figuras 2.35 (a - f)**, obtidas no modo BSE após os testes de desgaste pino sobre placa, ilustram as trilhas desgastadas dos Revestimentos 26, 30 e do lingote. As espessuras das trilhas estão indicadas nas **Figuras 2.35 (a - c)**. Já as **Figuras 2.35 (h - m)** mostram as superfícies dos pinos de alumina desgastados, utilizados como contra-corpo nos ensaios de desgaste e estão indicadas suas respectivas dimensões. Os resultados de EDS, apresentados nas **Figuras 2.35 (g, n)**, foram obtidos das regiões destacadas nas **Figuras 2.35 (d - f; k - m)**.

As superfícies desgastadas das amostras, ilustradas nas **Figuras 2.35 (a - f)**, mostram "sulcos" na direção do deslizamento, indicando a perda de material devido à abrasão significativa causada pelos boretos duros presentes nos revestimentos. Esse processo abrasivo ocorre quando partículas duras se movem sobre uma superfície sólida, aplicando força e provocando a remoção do material. As cavidades observadas no desgaste abrasivo são atribuídas ao desprendimento de boretos ou pequenos fragmentos da matriz, conforme descrito por *Bourithis et al.* [70]. Além do desgaste abrasivo, também são identificadas evidências de desgaste oxidativo e adesivo, como indicado pela presença de óxidos e regiões deformadas após o arrancamento de material nas **Figuras 2.35 (d -**

f). O desgaste oxidativo é ainda corroborado pela significativa presença de oxigênio detectada nas análises de EDS (**Figura 2.35 (g)**).

A presença de altos níveis de teor de O, Fe e Cr na superfície de Al_2O_3 (**Figura 2.35 (n)**) confirma os mecanismos de desgaste oxidativo, abrasivo e adesivo para os revestimentos testados (**Figuras 2.35 (k - m)**). Além disso, em comparação com as outras condições (**Figuras 2.35 (i, j)**), observa-se que a quantidade de material do Revestimento 26 aderido à superfície do pino de alumina (**Figura 2.35 (h)**) é visivelmente menor, indicando que houve menor remoção de material e, conseqüentemente, menor transferência para o pino. Essas observações enfatizam ainda mais a resistência superior ao desgaste do Revestimento 26, o que é consistente com a maior dureza (**Figura 2.32**) e menor taxa específica de desgaste (**Figura 2.33 (d)**).

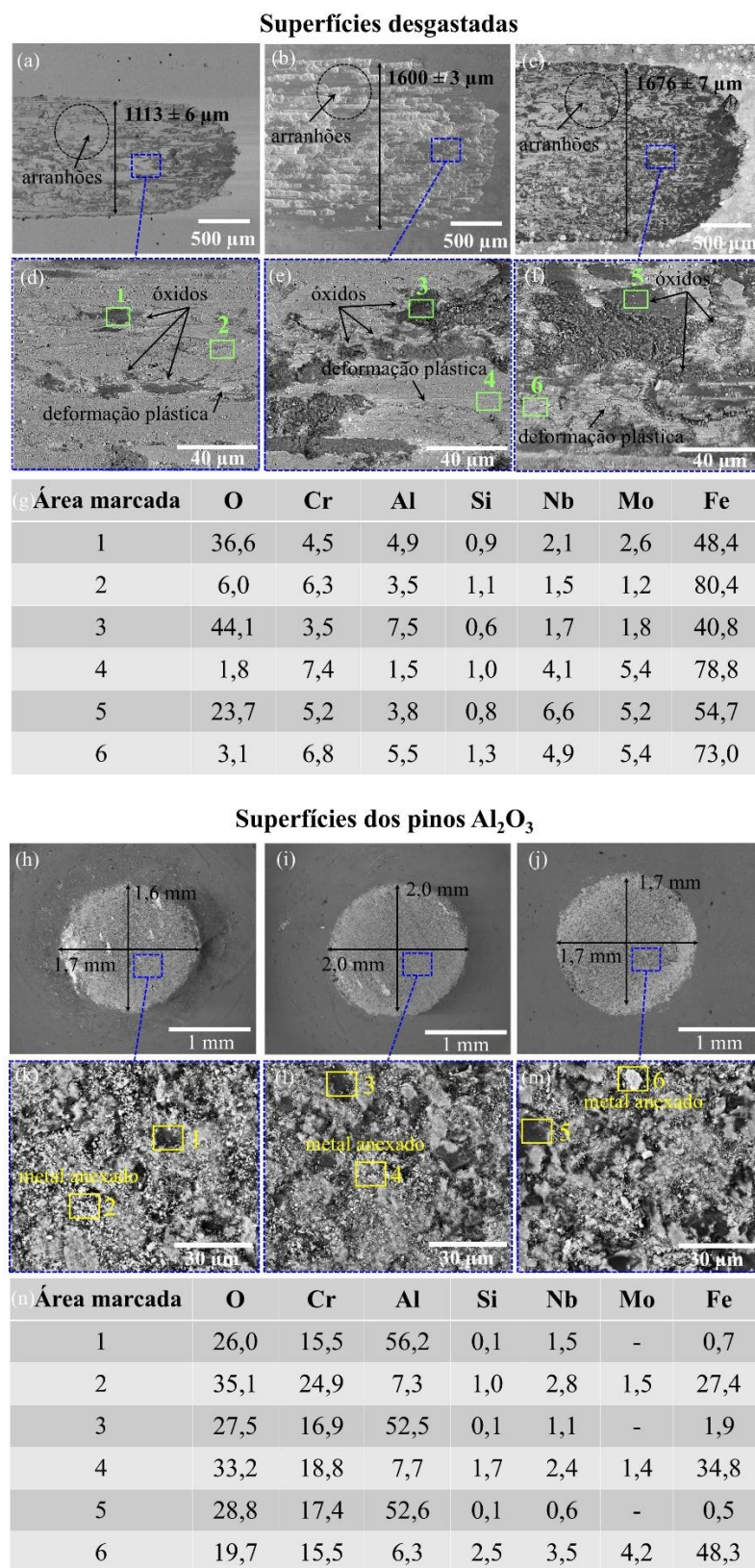


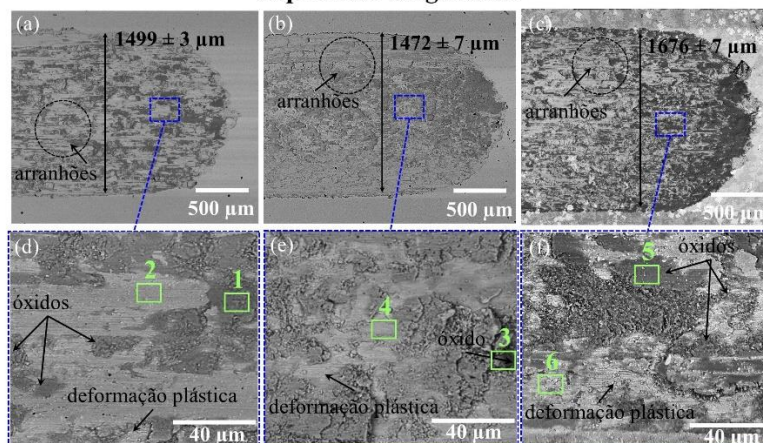
Figura 2.35: Micrografias de MEV em BSE das superfícies desgastadas: (a, d) Revestimento 26, (b, e) Revestimento 30, (c, f) lingote de liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, (g)

resultados de EDS (em at%) das áreas marcadas nas (Figuras 2.35 (d - f)). Micrografias de MEV em elétrons retroespalhados dos pinos Al_2O_3 usados como contra-corpo nos ensaios de desgaste: (h, k) Revestimento 26, (i, j) Revestimento 30, (j, m) lingote de liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, (n) resultados de EDS (em at%) das áreas marcadas nas (Figuras 2.35 (k - n)).

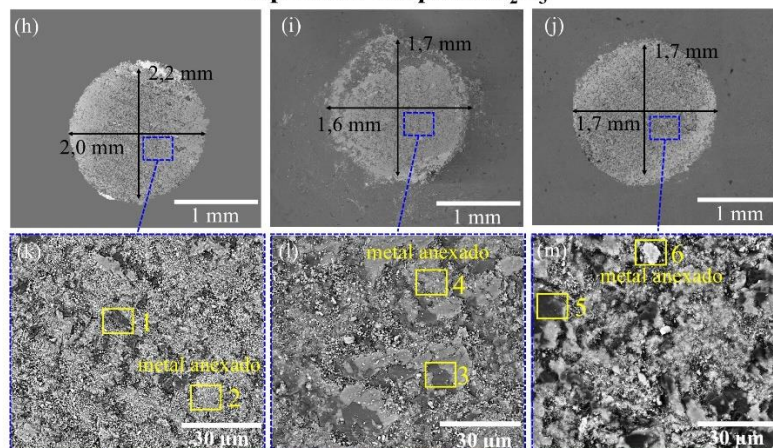
Semelhante às investigações realizadas na **Figura 2.35**, micrografias de MEV obtidas em BSE também foram examinadas para as trilhas desgastadas dos Revestimentos 34 e 35, bem como do lingote, após os ensaios de desgaste pino sobre placa (**Figuras 2.36 (a - f)**). As espessuras das trilhas desgastadas estão identificadas nas **Figuras 2.35 (a - c)**. Além disso, as **Figuras 2.36 (h - m)** mostram a superfície dos pinos de alumina desgastados usados como contra-corpo nos ensaios de desgaste, juntamente com suas respectivas dimensões. Os resultados de EDS (**Figuras 2.36 (g, n)**) para as regiões marcadas nas **Figuras 2.36 (d - f; k - m)** também estão inseridos. As superfícies desgastadas das amostras, conforme representado nas **Figuras 2.36 (a - f)**, exibem "sulcos", indicando perda de material devido à abrasão substancial os boretos duros presentes. Junto com o desgaste abrasivo, evidências de desgaste oxidativo e adesivo são observadas, conforme ilustrado nas **Figuras 2.36 (d - f)** e confirmado pelos resultados de EDS na **Figura 2.36 (g)**, consistentes com as observações discutidas para a **Figura 2.35**.

A avaliação dos mecanismos de desgaste na superfície dos pinos de Al_2O_3 também confirma o desgaste oxidativo, abrasivo e adesivo (**Figuras 2.36 (k - m)**), pois os resultados de EDS (**Figura 2.36 (n)**) mostram um alto teor de O, Fe e Cr em suas superfícies.

Superfícies desgastadas



| (g) Área marcada | O | Cr | Al | Si | Nb | Mo | Fe |
|------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 1 | 41,4 | 3,3 | 3,1 | 0,7 | 1,8 | 1,7 | 48,0 |
| 2 | 5,0 | 4,9 | 1,8 | 1,0 | 2,9 | 3,1 | 81,3 |
| 3 | 22,7 | 2,7 | 8,0 | 0,5 | 1,9 | 1,2 | 63,0 |
| 4 | 3,0 | 3,1 | 1,2 | 0,8 | 1,7 | 1,0 | 89,2 |
| 5 | 23,7 | 5,2 | 3,8 | 0,9 | 6,6 | 5,2 | 54,6 |
| 6 | 3,1 | 6,8 | 5,4 | 1,3 | 5,0 | 5,4 | 73,0 |

Superfícies dos pinos Al_2O_3 

| (n) Área marcada | O | Cr | Al | Si | Nb | Mo | Fe |
|------------------|------|------|------|-----|-----|-----|------|
| 1 | 33,4 | 20,8 | 45,0 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,4 |
| 2 | 33,8 | 24,0 | 10,3 | 0,9 | 1,2 | 1,4 | 28,4 |
| 3 | 27,8 | 12,9 | 54,2 | 0,3 | 1,7 | - | 3,1 |
| 4 | 29,4 | 23,4 | 18,6 | 1,1 | 1,9 | 0,4 | 25,2 |
| 5 | 28,8 | 17,4 | 52,6 | 0,1 | 0,6 | - | 0,5 |
| 6 | 19,7 | 15,5 | 6,3 | 2,5 | 3,5 | 4,2 | 48,3 |

Figura 2.36: Micrografias de MEV em BSE das superfícies desgastadas: (a, d) Revestimento 34, (b, e) Revestimento 35, (c, f) lingote de liga $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$, (g)

resultados de EDS (em at%) das áreas marcadas nas (Figuras 2.36 (d - f)). Micrografias de MEV em BSE dos pinos Al_2O_3 usados como contra-corpo nos ensaios de desgaste: (h, k) Revestimento 34, (i, j) Revestimento 35, (j, m) lingote de liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, (n) resultados de EDS (em at%) das áreas marcadas nas (Figuras 2.36 (k - n)).

Os diferentes mecanismos de desgaste observados nos revestimentos estudados (**Figuras 2.35 e 2.36**) resultam em desempenhos tribológicos distintos. Durante o estágio inicial do desgaste por deslizamento, a interação mecânica entre as superfícies promove atrito e aumento localizado da temperatura. Em presença de oxigênio atmosférico, ocorre rapidamente a oxidação superficial, sobretudo quando os materiais apresentam elementos de liga com alta afinidade pelo oxigênio, como o Cr, Mo e Nb, amplamente presentes nos revestimentos. Os óxidos formados podem atuar como barreiras protetoras, reduzindo o desgaste subsequente. No entanto, dependendo da sua adesão e fragilidade, esses óxidos podem se romper e atuar como partículas abrasivas no sistema.

Com a remoção progressiva da camada de óxido durante o contato, ocorre exposição de superfícies metálicas ativas, favorecendo a formação de ligações metálicas transitórias entre as superfícies opostas. A ruptura dessas ligações resulta no arrancamento de material da superfície do revestimento e sua transferência para o pino de alumina, caracterizando o desgaste adesivo. Entretanto, propõe-se que as partículas de boretos duros, como M_2B e M_3B_2 , atuem como um esqueleto de suporte durante o desgaste por deslizamento, transferindo a carga da matriz $\text{Fe-}\alpha$, relativamente macia, para os boretos $(\text{Fe, Cr})_2\text{B}$ e $(\text{Mo, Nb})_3\text{B}_2$, ajudando a preservar a matriz contra os danos causados pelos detritos.

Embora os três mecanismos de desgaste tenham sido observados em ambos os revestimentos processados por PTA, os resultados demonstram que esses revestimentos apresentaram resistência significativa ao desgaste. Esse desempenho é particularmente notável para o Revestimento 26, quando comparado ao desempenho de revestimentos obtidos por outras técnicas de processamento, como L-PBF [2] e HVOF [4], utilizando os mesmos precursores de liga $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$.

Este estudo destaca que, o processo PTA se mostra altamente eficaz para aplicações em ambientes agressivos. A tecnologia PTA permite um controle preciso sobre a espessura e a composição do revestimento, além de promover a formação de

microestruturas refinadas e homogêneas, resultando em maior dureza e excelentes propriedades de resistência ao desgaste.

CAPÍTULO 3 – LIGA DE ELEMENTO MULTIPRINCIPAL

3.1 Introdução

Na última década, as ligas de elementos multiprincipais (MPEAs), tais como as ligas de alta (HEAs) e média entropia (MEAs), têm despertado grande interesse na comunidade de ciência dos materiais, devido à sua composição que incorpora múltiplos elementos principais em proporções significativas, em contraste com as ligas tradicionais, que geralmente são baseadas em um ou dois elementos dominantes [71]. A combinação de diversos elementos tem aberto novas possibilidades composicionais, permitindo a obtenção de ligas com uma ampla gama de propriedades a serem exploradas. Isso possibilita o desenvolvimento de materiais com características aprimoradas, como propriedades eletroquímicas [72, 73], tribológicas [74], dureza [75] e estabilidade térmica [76].

Entre as ligas estudadas, as do sistema Cr-Co-Ni se destacam por sua excelente resistência mecânica e ductilidade [77, 78]. Elas também apresentam boa estabilidade térmica [79, 80], mantendo suas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, sendo úteis para aplicações em condições de calor extremo. Além disso, possuem elevada resistência à corrosão e à oxidação [81–83], graças à presença de cromo, que favorece a formação de óxidos protetores.

No entanto, a maioria dos estudos até agora tem se concentrado no design das ligas [84, 85] e nas suas propriedades mecânicas e físicas [8, 82, 86, 87]. *Gludovatz et al.* [28] realizaram um estudo sobre as propriedades mecânicas da liga de média entropia Cr-Co-Ni, destacando sua excepcional tenacidade em temperaturas criogênicas. *Coury et al.* [85] desenvolveram uma metodologia para descobrir e projetar novas composições de ligas, identificando a liga $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27.5}\text{Ni}_{27.5}$ como uma das mais resistentes e tenazes já produzidas. Em um estudo subsequente, *Coury et al.* [88] projetaram e caracterizaram, a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{55}\text{Ni}_5$, demonstrando a ocorrência de plasticidade induzida por transformação (TRIP) durante a deformação plástica. *Bertoli et al.* [8] investigaram a microestrutura e a resistência ao desgaste das ligas do sistema Cr-Co-Ni ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}\text{-C}$, $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$, $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}\text{-C}$), revelando sua boa resistência ao desgaste por deslizamento. *Koga et al.* [89] demonstraram que a liga $\text{Cr}_{45}\text{Co}_{27.5}\text{Ni}_{27.5}$, além de sua

resistência, ductilidade e tenacidade, também exibe alta resistência à corrosão em água do mar sintética, superando o desempenho do Inconel 625.

Entretanto, a aplicação da liga Cr-Co-Ni como revestimento protetor somente recebeu atenção limitada. *Feng et al.* [82] investigaram as propriedades de corrosão de revestimentos produzidos por laser em soluções de NaCl a 3,5% em peso e H₂SO₄ a 0,5 M, utilizando um sistema de liga CrCoNi equiatômico para comparação com o SS304. As curvas de polarização potenciodinâmica mostraram que tanto o revestimento CrCoNi quanto o SS304 exibiram boa capacidade de formar filmes passivos nas soluções testadas. No entanto, na solução de NaCl a 3,5%, o revestimento CrCoNi apresentou maior suscetibilidade à corrosão, enquanto na solução de H₂SO₄ a 0,5 M, ele demonstrou resistência à corrosão superior ao SS304.

Koga et al. [9] investigaram a resistência à corrosão de revestimentos Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ fabricados por processos de combustível de oxigênio de alta velocidade (HVOF) e combustível de ar de alta velocidade (HVOF). Os autores, observaram a formação de compostos ricos em oxigênio, como óxido de cromo e espinélio complexo (CoCr₂O₄ e NiCr₂O₄), dentro dos revestimentos, tornando-os suscetíveis à oxidação em altas temperaturas. Os revestimentos produzidos pela técnica HVOF exibiram menor oxidação em comparação aos produzidos por HVOF. No entanto, foi observada uma redução significativa no teor de cromo na interface, criando pontos localizados vulneráveis à corrosão em eletrólitos ricos em cloreto, comprometendo assim a resistência à corrosão.

Em outro estudo [81], a resistência à corrosão e ao desgaste de revestimentos de ligas de média entropia do sistema Cr-Co-Ni, aplicados em substratos de aço AISI 1045 por meio de revestimento a laser, foi investigada. Avaliações eletroquímicas mostraram que o revestimento CrCoNi apresentou resistência à corrosão superior ao substrato AISI 1045. Além disso, testes tribológicos de deslizamento a seco revelaram características tribológicas aprimoradas no revestimento CrCoNi, atribuídas às suas microestruturas ultrafinas e alta dureza.

Portanto, a aplicação dessa nova classe de ligas Cr-Co-Ni demonstrou grande potencial para uso em engenharia de superfície, oferecendo excelente resistência à corrosão e ao desgaste quando exposta a ambientes severos. Neste contexto, o presente estudo contribui avaliando revestimentos de Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ processados por plasma com

arco transferido (PTA) em substratos de aço carbono AISI 1020, destacando o impacto da diluição do substrato no desempenho dos revestimentos.

3.2 Revisão Bibliográfica ou Estado da arte

3.2.1 Ligas de elementos multiprincipais

O desenvolvimento das ligas metálicas ao longo do século XX foi amplamente baseado em sistemas com um ou dois elementos principais, aos quais eram adicionadas quantidades menores de elementos de liga para melhorar determinadas propriedades físicas, químicas ou mecânicas. Essa abordagem tradicional resultou em ligas amplamente empregadas, como os aços, superligas à base de níquel e ligas de alumínio, cuja composição e rotas de processamento foram otimizadas ao longo de décadas de pesquisa e aplicação industrial [90, 91].

Entretanto, no início do século XXI, uma nova estratégia de design de ligas metálicas foi proposta, desafiando a lógica convencional *Yeh et al.* [75] e *Cantor et al.* [92] introduziram, de forma independente, conceitos inovadores que vieram a ser conhecidos como Ligas de Alta Entropia (do inglês: *High Entropy Alloys – HEAs*) e Ligas de Elementos Multiprincipais (do inglês: *Multiprincipal Element Alloys – MPEAs*). Em vez de utilizar um elemento principal dominante, essas ligas são compostas por múltiplos elementos em proporções equiatômicas ou quase equiatômicas, geralmente cinco ou mais, o que favorece a formação de soluções sólidas simples devido ao aumento da entropia configuracional do sistema [93].

Embora o termo “ligas de alta entropia” tenha se popularizado, diversos autores argumentam que o conceito mais abrangente e apropriado seja o de “ligas de elementos multiprincipais”, uma vez que nem todas as ligas que seguem essa abordagem possuem, de fato, alta entropia no estado sólido [94]. A principal motivação por trás dessa nova classe de ligas é a possibilidade de explorar regiões inexploradas dos diagramas de fases multicomponentes, criando materiais com propriedades emergentes que não são observadas em ligas tradicionais [71].

Desde então, a pesquisa em ligas de elementos multiprincipais tem crescido significativamente, impulsionada pela promessa de propriedades superiores, como elevada resistência mecânica, excelente resistência à corrosão e boa estabilidade térmica. No entanto, o enorme espaço composicional dessas ligas, com trilhões de possíveis

combinações, impõe um grande desafio ao seu desenvolvimento racional. Para isso, metodologias preditivas, como a termodinâmica computacional (CALPHAD), têm sido empregadas para orientar o design e a seleção de composições promissoras [95].

3.2.2 Ligas de elementos multiprincipais do sistema Cr-Co-Ni

As ligas de elemento multiprincipal do sistema Cr-Co-Ni surgiram no contexto da busca por novos materiais metálicos com desempenho superior, especialmente em termos de resistência mecânica, estabilidade térmica e tenacidade à fratura. Dentre os primeiros trabalhos relacionados a ligas equiatômicas com múltiplos elementos principais, destaca-se o estudo de *Cantor et al.* [92], no qual foi investigada uma liga equiatômica composta por 5 elementos: Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Essa liga apresentou uma surpreendente formação de uma única fase sólida com estrutura cúbica de face centrada (cfc), apesar da complexidade química envolvida. Esse achado contrariava as expectativas tradicionais, que sugeriam a formação de intermetálicos complexos ou segregações, e abriu caminho para o estudo de sistemas multicomponentes baseados em soluções sólidas simples.

A partir desse trabalho pioneiro, passou-se a investigar a contribuição individual de cada elemento no comportamento da liga. Descobriu-se que o sistema ternário Cr-Co-Ni, derivado da liga de *Cantor et al.* [92], também apresentava propriedades notáveis, incluindo excelente combinação de resistência mecânica, ductilidade e tenacidade à fratura, especialmente em baixas temperaturas [96]. Essas propriedades foram atribuídas à estrutura cfc estável da solução sólida formada, aliada à ocorrência de endurecimento por deformação mecânica e à elevada tenacidade resultante da presença de múltiplos mecanismos de dissipação de energia durante a fratura.

O sistema Cr-Co-Ni tornou-se, então, uma das bases mais estudadas no campo das ligas de alta entropia e de elementos multiprincipais. Diferentemente das ligas convencionais, nas quais a composição gira em torno de um único elemento principal (por exemplo, ferro em aços ou níquel em superligas), o Cr-Co-Ni é composto por três elementos principais em proporções aproximadamente equiatômicas, permitindo uma distribuição química homogênea e estável. Estudos posteriores revelaram que ligas derivadas do sistema Cr-Co-Ni (como CrMnFeCoNi, conhecida como “liga de Cantor”) exibem resistência excepcional à fratura, estabilidade em altas temperaturas e resistência

à corrosão, tornando esse sistema um dos mais promissores para aplicações estruturais avançadas [71, 93, 97].

No entanto, a composição específica $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, têm despertado crescente interesse no campo dos materiais avançados devido à sua combinação promissora de propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Essa composição é considerada não-equiatômica do sistema ternário Cr-Co-Ni, que por sua vez, é derivado da chamada “liga de Cantor”. A modificação das proporções atômicas visa otimizar propriedades específicas, como resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência à corrosão, mantendo a estrutura de solução sólida cúbica de face centrada (cfc) característica da liga-base [71].

Nesse contexto, *Coury et al.* [85] realizaram um estudo, baseado em análises computacionais para identificar novas ligas metálicas de alto desempenho, combinando diferentes elementos em soluções sólidas. O estudo envolveu a avaliação de diversas composições com foco na otimização da resistência à deformação. A partir dos resultados obtidos, da revisão da literatura e da experiência acumulada pelo grupo de pesquisa [8, 84–86, 88], foi estabelecida a composição química $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de ligas com propriedades superiores.

Bertoli et al. [8] projetaram ligas de Cr-Co-Ni de alto teor de carbono ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}\text{-C}$, $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}$, $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}\text{-C}$), com o objetivo de desenvolver uma microestrutura composta por microconstituintes promissores para melhorar as propriedades tribológicas através de uma matriz resistente, carbonetos duros e flocos de grafite autolubrificantes.

Testes de desgaste e caracterização das ligas desgastadas foram realizados na liga $\text{Co}_{40}\text{-C}$, em comparação com a liga sem adição de carbono (Co_{40}). A microestrutura e as fases presentes nas ligas $\text{Co}_{40}\text{-C}$ e $\text{Co}_{30}\text{-C}$ consistiram conforme o esperado, em uma combinação de flocos de grafite, carbonetos duros ricos em Cr (M_7C_3 , onde $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) e uma matriz eutética composta por uma fase cfc e carbonetos, com características composicionais semelhantes aos carbonetos primários.

A liga Co_{40} apresentou uma fase cfc e uma pequena fração de fase hcp, e demonstrou boa resistência ao desgaste ($1,8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) e um baixo coeficiente de atrito, próximo de 0,12, como indicado na **Figura 3.1**. O mecanismo de desgaste predominante foi o desgaste adesivo, caracterizado por deformação plástica substancial,

transferência de material metálico para o pino de alumina e formação de detritos metálicos que não arranharam severamente o material.

A liga $\text{Co}_{40}\text{-C}$, apresentou resistência ao desgaste comparável à da liga Co_{40} , com um coeficiente de atrito moderado, entre 0,55 e 0,62, como mostrado na **Figura 3.1**. Os autores observaram que as propriedades tribológicas foram provavelmente beneficiadas pela matriz eutética resistente e relativamente dura, bem como pela natureza autolubrificante dos flocos de grafite. No entanto, o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste foram negativamente impactados pela fratura e desprendimento dos carbonetos primários grossos, que introduziram partículas abrasivas ao sistema.

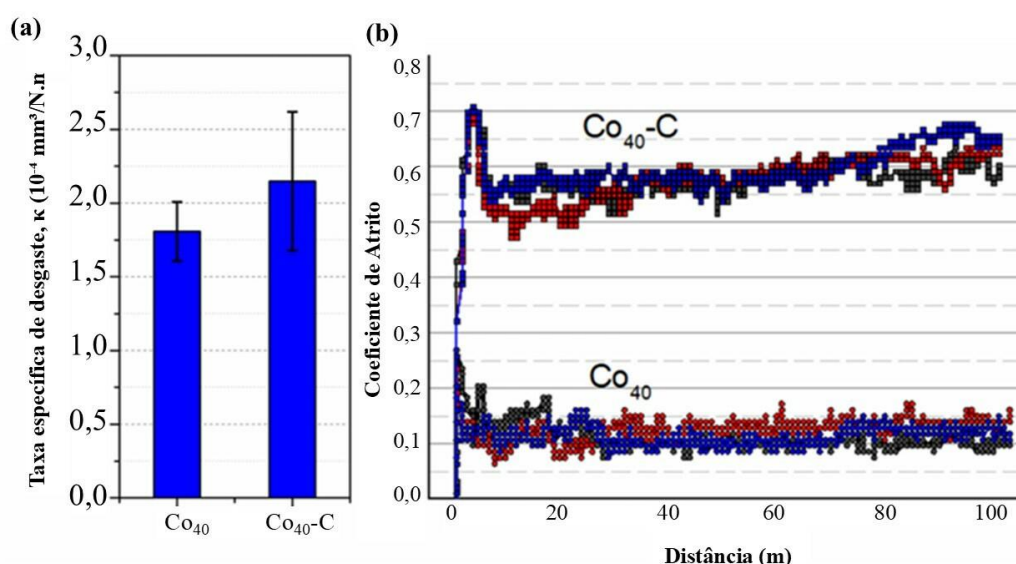


Figura 3.1: (a) Taxa específica de desgaste específica, κ , e (b) coeficiente de atrito, para as ligas Co_{40} e $\text{Co}_{40}\text{-C}$. Três medições foram feitas para cada liga, ao longo da distância total de deslizamento de 100 m [8].

Koga et al. [9] analisaram a resistência à corrosão de revestimentos $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ produzidos por HVOF e HVAF usando pós atomizados a gás como matéria-prima, o substrato e o lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ também foram investigados para comparação. Os testes eletroquímicos foram conduzidos em solução de NaCl 0,6 M.

As curvas de polarização potenciodinâmica, ilustradas na **Figura 3.2**, mostram que o substrato de aço carbono sofreu severa corrosão em NaCl 0,6 M, apresentando o menor potencial de corrosão (E_{corr} de -754 mV_{SCE}) e a maior densidade de corrente de corrosão (i_{corr} de 14 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). A liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ exibiu resistência superior à corrosão,

com um platô de passivação claro após a polarização anódica. Em comparação com o aço carbono, a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ teve um E_{corr} 400 mV mais alto (-292 mV_{SCE}) e um i_{corr} aproximadamente 100 vezes inferior ($0,13 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Os revestimentos HVOF demonstraram resistência à corrosão significativamente superior ao aço carbono, com E_{corr} variando entre -170 e -188 mV_{SCE} e i_{corr} de $0,16$ a $1,48 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, muito menores do que o i_{corr} do aço carbono. O revestimento HVAF teve um E_{corr} ligeiramente inferior (-289 mV_{SCE}) e i_{corr} de $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, comparável aos revestimentos HVOF. Embora os revestimentos termicamente aspergidos não sejam tão resistentes à corrosão quanto a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ a granel, eles são até 10 vezes mais resistentes à corrosão do que o substrato de aço carbono, conforme avaliado pelos valores de i_{corr} .

Os autores também observaram que a depleção pronunciada de Cr nos compostos metálicos e de oxigênio devido à formação de espinélio e óxido após a deposição durante os revestimentos HVOF criou regiões suscetíveis à corrosão. Os revestimentos HVAF, embora menos oxidados, tiveram uma resistência à corrosão prejudicada devido à sua densificação limitada e à ocorrência de intersplats.

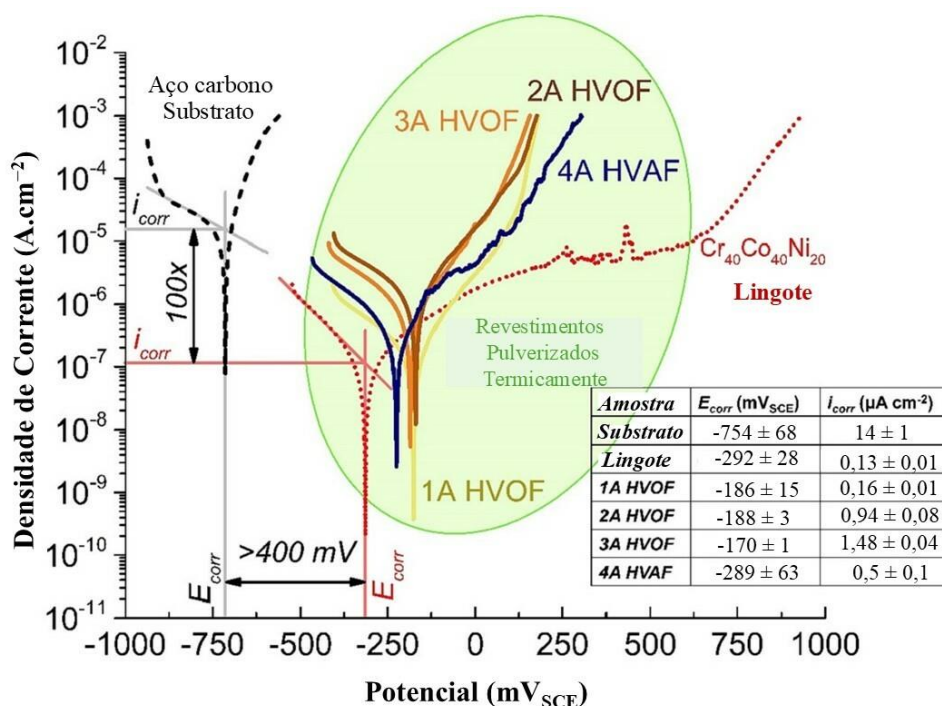


Figura 3.2: Curvas de polarização potenciodinâmica características de revestimentos termicamente aspergidos com Cr-Co-Ni em NaCl 0,6 M. Resultados de substrato de aço carbono e $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ lingote, linhas pretas tracejadas e vermelhas pontilhadas, respectivamente, incluídas para base de comparação [9].

Portanto, a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ representa uma variação estratégica e funcional do sistema Cr-Co-Ni, cujas propriedades podem ser ajustadas de forma controlada por meio de rotas de processamento. Sua combinação de estrutura estável, boa resistência mecânica, resistência à corrosão e potencial para engenharia de microestrutura a torna uma candidata promissora para aplicações como revestimentos, inclusive em ambientes extremos.

Embora a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ apresente elevado potencial, ainda são limitados os estudos disponíveis na literatura que abordem de forma detalhada sua microestrutura, bem como seu comportamento tribológico e eletroquímico quando processada por PTA. Diante disso, o presente estudo tem como foco a investigação dos efeitos da diluição do ferro proveniente do substrato nas propriedades finais do revestimento — um aspecto ainda pouco investigado, mas de significativa importância para o desempenho em condições de serviço.

3.2.3 Revestimentos de ligas de elementos multiprincipais processados por PTA

Cheng et al. [10] utilizaram a tecnologia de plasma com arco transferido para produzir revestimentos de ligas de elementos multiprincipais CoNiCuFeCr. Os autores investigaram a microestrutura, a nanodureza, o módulo de elasticidade, além do comportamento tribológico e eletroquímico do revestimento.

Os resultados experimentais mostraram que o revestimento forma uma fase de solução sólida cúbica de face centrada, com uma microestrutura predominantemente composta por dendritos e segregação interdendrítica descontínua. A dureza média do revestimento foi de 194,8 HV_{100} . Os testes de nanoindentação indicaram que a microdureza e o módulo de elasticidade do revestimento era de 3,64 GPa e 211 GPa, respectivamente. O revestimento da liga CoNiCuFeCr exibiu excelente resistência ao desgaste e à corrosão.

A resistência ao desgaste do revestimento foi aproximadamente 1,7 vezes maior que a do substrato de aço Q235 sob as mesmas condições de teste de abrasão com roda de borracha e areia úmida. A **Figura 3.3** apresenta a perda de massa do revestimento e do substrato após o teste de desgaste. O revestimento exibe uma perda de massa menor.

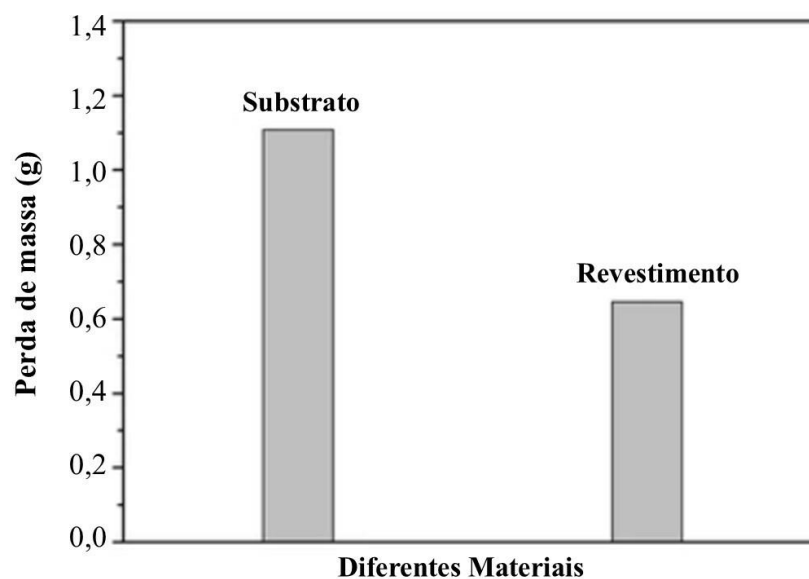


Figura 3.3: Perdas por desgaste do revestimento e do substrato [10].

Em solução de ácido clorídrico 1 N, o revestimento também exibiu notável resistência à corrosão. A curva de polarização potenciodinâmica do revestimento CoNiCuFeCr em solução de ácido clorídrico 1 N e do aço inoxidável 304 (para comparação), estão ilustradas na **Figura 3.4**. Ambos os materiais exibiram comportamentos de polarização semelhantes. O revestimento apresentou excelente resistência à corrosão indicada pela baixa densidade de corrente de corrosão e ampla região passiva. As densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) do revestimento e do aço inoxidável 304, correspondem: $8,99 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ e $7,29 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, respectivamente. E o potencial de corrosão (E_{corr}) do revestimento e do aço inoxidável 304 são: $-0,235$ e $-0,45$ V, respectivamente. Isso mostra uma resistência à corrosão superior do revestimento em relação ao aço inoxidável 304.

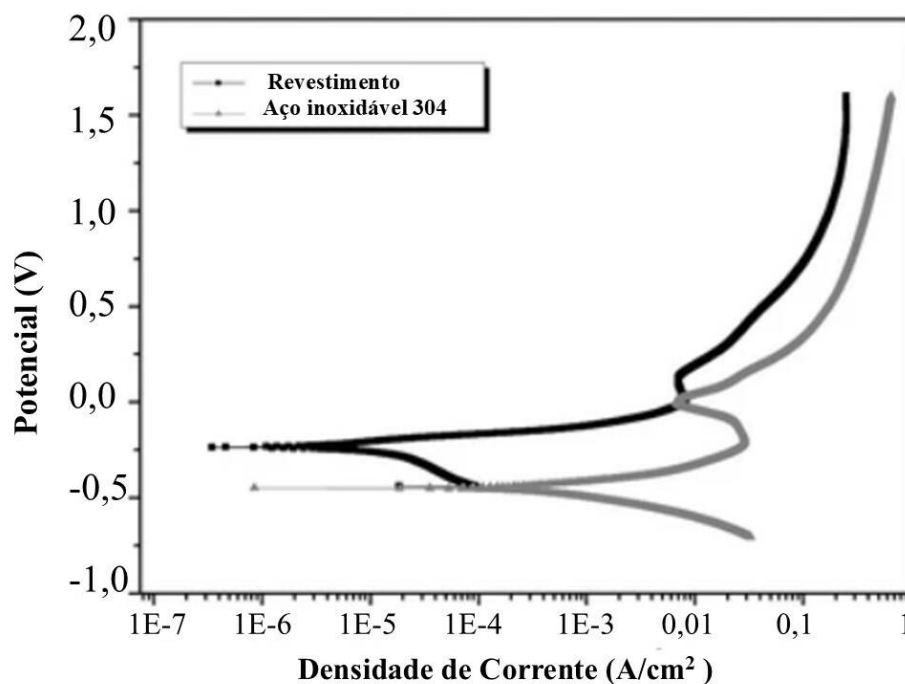


Figura 3.4: Curvas de polarização potenciodinâmica do revestimento em comparação com aço inoxidável 304 em solução de ácido clorídrico 1N [10].

Com base nestes resultados, os autores relataram que os revestimentos produzidos por PTA apresentaram propriedades tribológicas e eletroquímicas notáveis, sendo promissores para diversas aplicações industriais.

Gao et al.[11] analisaram a microestrutura e as propriedades eletroquímicas de revestimentos da liga de alta entropia CoCrFeNiMn (Co : 20,58% ; Cr : 18,35% ; Fe : 19,98% ; Ni : 20,49% e Mn : 20,48% – todos porcentagem em peso) depositados sobre ferro fundido cinzento utilizando a técnica de plasma com arco transferido, em diferentes correntes de plasma (50 A, 60 A, 70 A e 80 A). Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução de NaCl a 3,5% em peso.

Os autores reportaram que os revestimentos apresentaram boa ligação metalúrgica com o substrato e eram isentos de trincas. A microestrutura apresentou a formação de martensita acicular fina e ledeburita próxima ao ferro fundido cinzento, com grãos colunares perpendiculares à interface entre o substrato e a camada de revestimento, além de dendritos na parte central dos revestimentos. Os revestimentos formaram soluções sólidas cfc, semelhantes à estrutura do pó utilizado.

A microdureza do revestimento atingiu o valor máximo de $300 \pm 21,5 \text{ HV}_{0,2}$ quando a corrente de plasma foi ajustada para 80 A. O aumento da corrente de plasma elevou a temperatura do plasma, favorecendo uma melhor formação da solução sólida. Essa solução sólida mais homogênea resultou em maior dureza, devido à distribuição mais uniforme dos elementos de liga. Por outro lado, a microdureza mínima do revestimento HEA foi de $203,3 \pm 7,2 \text{ HV}_{0,2}$, observada com uma corrente de 50 A, valor esse comparável à microdureza do substrato de ferro fundido cinzento (**Figura 3.5**).

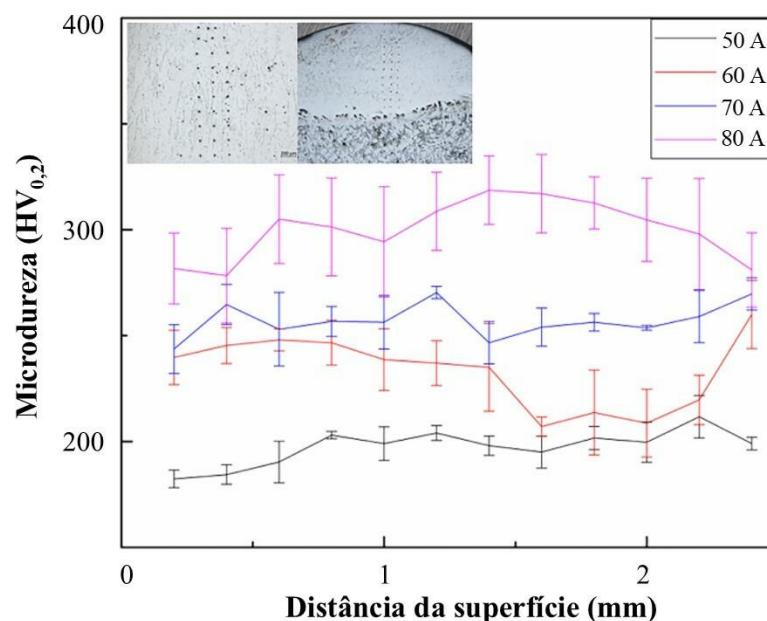


Figura 3.5: Microdureza dos revestimentos CoCrFeNiMn HEA, ilustrando a distribuição de microdureza ao longo da superfície superior até o substrato através da seção transversal dos revestimentos HEA [11].

Em termos de propriedades eletroquímicas, o revestimento HEA apresentou o maior potencial de corrosão de $-0,253 \text{ V}$ quando a corrente de plasma foi de 60 A, significativamente superior ao do ferro fundido cinzento, que foi de $-0,708 \text{ V}$ (**Figura 3.6**). Além disso, o revestimento apresentou uma densidade de corrente de corrosão muito baixa, $9,075 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$, comparado aos $2,4825 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ do ferro fundido cinzento.

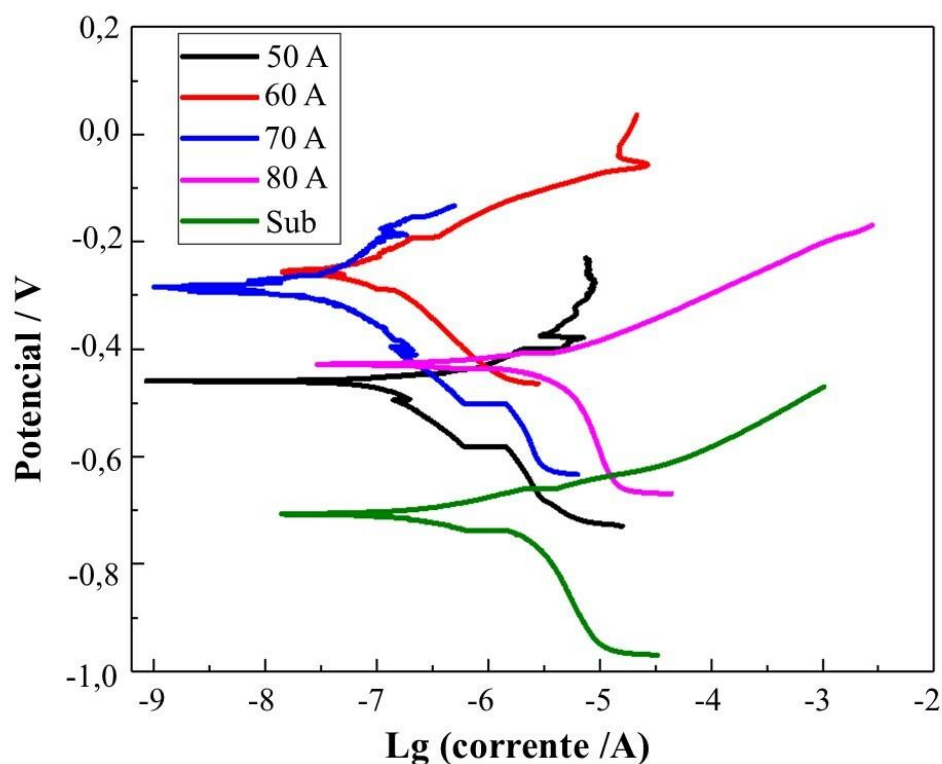


Figura 3.6: Curva de polarização potenciodinâmica dos revestimentos HEA e do substrato de ferro fundido cinzento na zona de revestimento [11].

Com base nos resultados, os autores observaram que o revestimento CoCrFeNiMn HEA apresenta uma excelente resistência à corrosão, com uma taxa de corrosão significativamente inferior à do ferro fundido cinzento. Isso é atribuído à presença da fase cfc única e à maior concentração de Cr nos contornos dos grãos, que contribuem para um efeito protetor eficaz contra a corrosão.

Recentemente, *Gao et al.*[12] investigaram as microestruturas e as propriedades mecânicas de revestimentos depositados por plasma com arco transferido sobre substrato de Cu puro, utilizando a liga $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$, um HEA de alta entropia, com variação na corrente de soldagem de 130 a 160 A.

Os autores observaram que a microestrutura do revestimento era formada por fases ricas em Cu e NiCoCr. Na interface com o substrato de Cu, os grãos eram mais grosseiros, enquanto na zona inferior o revestimento exibiu uma estrutura celular fina e lisa. Na zona intermediária, observou-se uma estrutura de agulhas finas, enquanto na zona superior predominavam dendritos longos. Verificou-se que, com o aumento da corrente de soldagem, a taxa de diluição do revestimento e a resistência de ligação interfacial

aumentaram gradualmente e a dureza dos revestimentos também exibiram as mesmas tendências. Entretanto, a dureza do revestimento apresentou um aumento até atingir aproximadamente 1,5 mm de distância da interface e depois diminuiu, ou seja, a dureza diminuiu com a distância dos revestimentos à superfície. **(Figura 3.7)**. Essa variação da microestrutura e da dureza ao longo do revestimento está diretamente relacionada às condições térmicas do processo por PTA, que influenciam o resfriamento e a solidificação do material depositado [98].

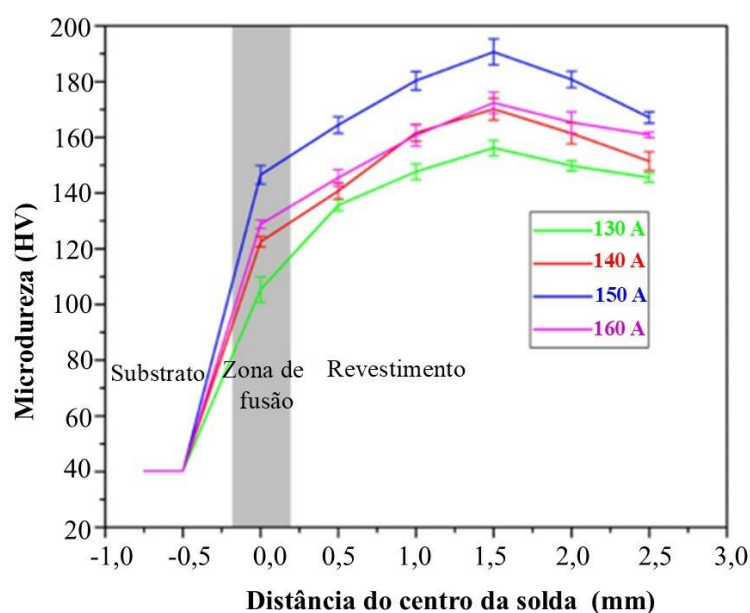


Figura 3.7: Microdureza dos revestimentos HEA $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ depositados sob diferentes correntes de soldagem [12].

Os mecanismos de desgaste do revestimento HEA $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ em diferentes temperaturas foram avaliados. Em comparação ao cobre puro, o revestimento HEA $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ demonstrou excelente resistência ao desgaste, especialmente em altas temperaturas **(Figura 3.8)**, apresentando uma perda de massa significativamente inferior à do substrato.

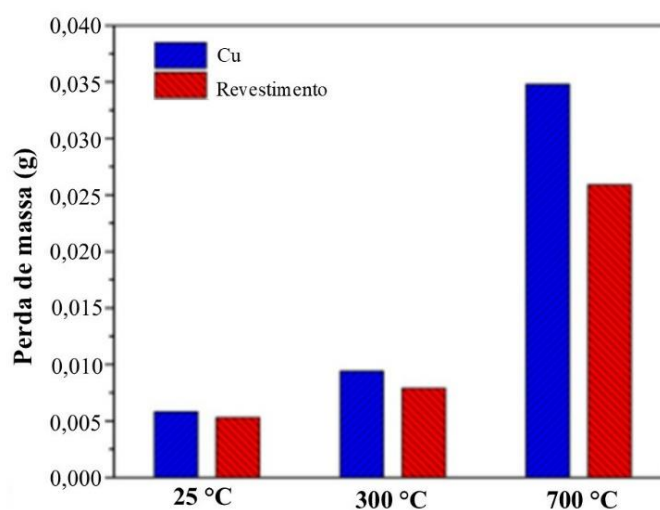


Figura 3.8: Comportamento de desgaste do revestimento HEA $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ depositado sob uma corrente de soldagem de 150 A e o Cu puro em diferentes temperaturas, ilustrando a perda de massa por desgaste [12].

Além disso, os autores observaram que, à temperatura de 25 °C e 300 °C, o mecanismo de desgaste do revestimento HEA $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ foi predominantemente abrasivo, enquanto a 700 °C, os mecanismos de desgaste envolveram principalmente oxidação e desgaste adesivo. Assim, os resultados indicaram que o revestimento HEA $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ pode ser preparado com sucesso na superfície do cobre puro por soldagem PTA, não apenas promovendo o fortalecimento da superfície, mas também preservando as excelentes propriedades do substrato de cobre, como a alta condutividade térmica e elétrica.

Com base nos estudos apresentados neste tópico, pode-se concluir que as ligas de elementos multiprincipais processadas por PTA exibem propriedades tribológicas e eletroquímicas satisfatórias. No entanto, ainda há uma lacuna significativa na literatura quanto à compreensão da relação entre o desempenho tribológico e eletroquímico dessas ligas e os diferentes níveis de diluição do ferro oriundo do substrato nos revestimentos.

Nesse contexto, o presente estudo mostra-se de grande relevância ao aprofundar a compreensão dos efeitos da diluição na composição final dos revestimentos à base de Cr-Co-Ni aplicados por PTA e, conseqüentemente, em propriedades-chave como dureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão e estabilidade microestrutural. Dessa forma, contribui significativamente para o avanço do conhecimento na área de revestimentos produzidos por PTA.

3.3 Materiais e Métodos

Os tópicos "Preparação da liga", "Produção dos pós atomizados a gás", "Produção dos revestimentos por plasma com arco transferido (PTA)", "Caracterização dos pós atomizados a gás", "Caracterização dos revestimentos produzidos por plasma com arco transferido", "Microdureza Vickers" e "Ensaio tribológicos" seguem a mesma sequência descrita no **Tópico 2.3 do Capítulo 2**, incluindo as mesmas marcas e modelos de equipamentos utilizados e os mesmos procedimentos de execução. Assim, para evitar a repetição de informações já apresentadas e tornar a leitura mais dinâmica, optou-se por detalhar, no tópico presente, apenas as especificidades e os parâmetros de processo que sofreram modificações.

3.3.1 Composição química

A composição química da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ foi estabelecida com base em estudos anteriores, considerando tanto a literatura especializada quanto as experiências acumuladas pelo grupo de pesquisa [8, 84–86, 88]. Os elementos Cr, Co e Ni utilizados foram de pureza comercial, apresentando baixos níveis de contaminação.

3.3.2 Preparação da liga

O material proveniente da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ foi pesado, totalizando 3840 g. Em seguida, o lingote foi cortado em partes menores para posterior atomização.

3.3.3 Produção dos pós atomizados a gás

A temperatura de vazamento foi mantida próxima de 1450 °C, a pressão de atomização inicial era de 46 bar, a massa de gás argônio consumida foi de 2,11 kg. A razão gás-metal foi calculada em 0,57. O material em pó coletado após a atomização a gás pesou 3692 g, resultando em um rendimento de 96,2%.

3.3.4 Produção dos revestimentos por PTA

Os parâmetros de processo utilizados para a produção dos revestimentos estão detalhados na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1: Parâmetros de processo para a produção dos revestimentos, utilizando a técnica PTA.

| | | | |
|--------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| <i>Faixa granulométrica (μm)</i> | 106-180 | 106-180 | 106-180 |
| <i>Taxa de alimentação do pó (g/min)</i> | 10 | 6 | 6 |
| <i>Corrente do arco (A)</i> | 100 | 120 | 180 |
| <i>Velocidade de avanço da tocha (mm/min)</i> | 100 | 100 | 100 |
| <i>Vazão gás plasma (L/min)</i> | 2 | 2 | 2 |
| <i>Vazão gás de proteção (L/min)</i> | 15 | 15 | 15 |
| <i>Vazão gás de transporte (L/min)</i> | 0,8 | 0,8 | 0,8 |

3.3.5 Caracterização dos revestimentos produzidos por PTA

Os revestimentos da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ produzidos por PTA foram analisados pelo microscópio eletrônico de transmissão MET TECNAI G2F20. As previsões de fases para os revestimentos e a isopleta da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ foram obtidas pelo método CALPHAD, utilizando o banco de dados PanHEA2023.

O tamanho de grão das microestruturas dos revestimentos foi determinado utilizando o software ImageJ, por meio do método dos interceptos lineares (manual), conforme a norma ASTM E112 [99]. O cálculo do tamanho médio de grão (G) foi realizado pela razão entre o comprimento total das linhas traçadas (em μm) e o número total de interceptos com os contornos dos grãos.

3.3.6 Microdureza Vickers

Para as medições de microdureza Vickers dos revestimentos da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ produzidos por PTA, os procedimentos de execução permaneceram inalterados.

3.3.7 Ensaios tribológicos

Os procedimentos de execução dos ensaios tribológicos permaneceram inalterados.

3.3.8 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com um contra eletrodo de folha de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE), e um potenciostato Gamry 600+. Os eletrodos de trabalho, correspondendo aos revestimentos 18, 53, 75 e ao lingote, foram polidos com alumina de 1 μm , e a área exposta de cada eletrodo foi de 0,30 cm^2 . O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 0,6 M, naturalmente aerada, preparada com água desmineralizada e NaCl de alta pureza (>99%).

O eletrodo de trabalho foi mantido em circuito aberto por 1 hora para estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) antes da realização dos testes de polarização. A polarização potenciodinâmica foi conduzida a partir de -200 mV até que uma densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} fosse atingida, com um varrimento de potencial ascendente a uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . As medições de polarização potenciodinâmica foram realizadas em triplicata, e os valores de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}) foram apresentados como médias, acompanhadas de seus respectivos desvios padrão.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada como complemento após 1 hora de imersão em OCP, utilizando $\Delta E = 10$ mV_{rms} e uma faixa de frequências de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz, com 10 pontos registrados por década. Um único experimento foi conduzido para cada amostra. Os dados experimentais de impedância ($Z(\omega)_{\text{exp}}$) foram analisados utilizando um circuito elétrico equivalente (EEC), cujos resultados são apresentados com a respectiva análise de EIS, auxiliada pelo *software EC-Lab (BioLogic®)*.

O tratamento adicional dos dados de impedância dos revestimentos e do lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ foi realizado por meio do Modelo de Medição. Este modelo consiste em uma resistência ôhmica, $R\Omega$, em série com elementos numéricos ou Voigt (um resistor em paralelo com um capacitor), para regressão dos dados. A regressão do modelo de medição Voigt é útil para extrair valores de resistência ôhmica, resistência de polarização e capacitância a partir dos dados experimentais de impedância [100].

Ambas as abordagens foram empregadas na análise dos dados EIS: o modelo EEC fornece uma estrutura para comparar nossos resultados com os da literatura, enquanto o Modelo de Medição oferece uma estratégia relativamente nova para determinar valores

mais confiáveis de capacitância efetiva (C_{eff}), permitindo uma melhor comparação e classificação das amostras submetidas a diferentes parâmetros PTA.

3.4 Resultados e Discussões

3.4.1 Pós atomizados a gás

A **Figura 3.9** apresenta uma imagem de MEV, no modo SE, exibindo o pó atomizado a gás da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$. Observa-se uma quantidade reduzida de pequenas partículas aderidas (satélites) à superfície da partícula maior, fenômeno que pode ser atribuído ao fluxo turbulento na câmara de atomização, o qual provoca colisões e a subsequente soldagem entre gotículas grandes e pequenas [101, 102].

O pó apresenta morfologia esférica, com satélites pequenos e uma composição uniforme, características essenciais para assegurar boa fluidez durante a deposição no processo por PTA [14, 53].

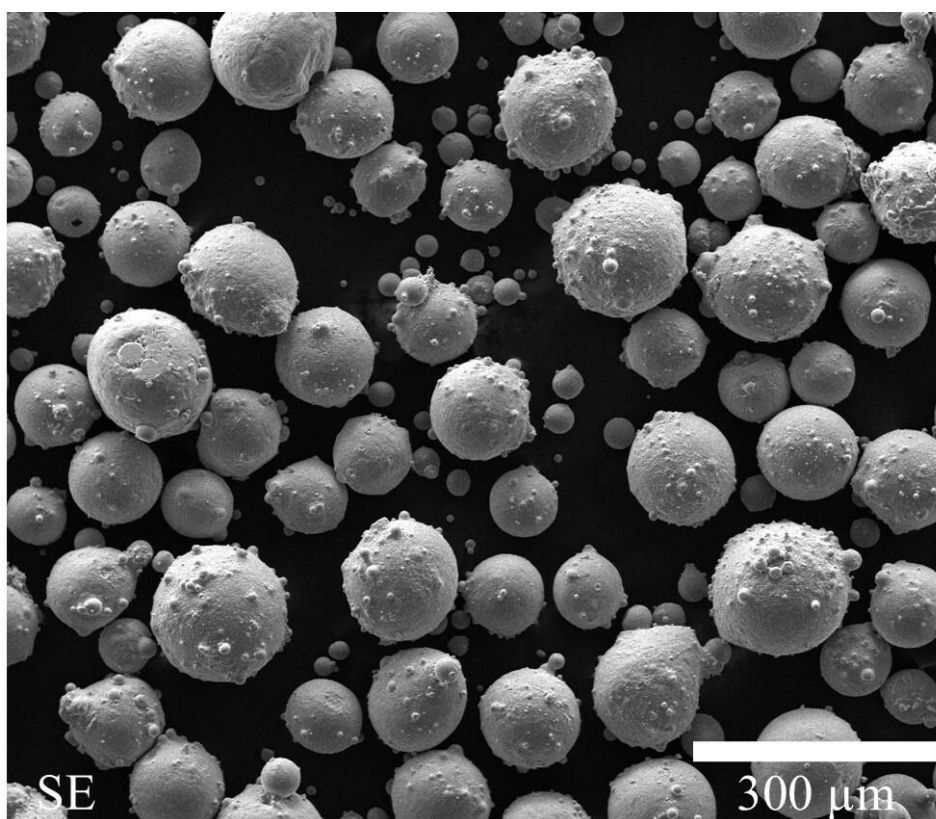


Figura 3.9: Imagem de MEV, no modo SE, do pó atomizado a gás da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$, com faixa granulométrica de 106 a 180 μm , utilizado para a fabricação de revestimentos por PTA.

3.4.2 Revestimentos processados por PTA

A **Figura 3.10** apresenta as imagens dos revestimentos produzidos por PTA nas condições em que foram obtidos, processados sob diferentes combinações de parâmetros operacionais, os quais estão detalhados na tabela contida na própria figura.

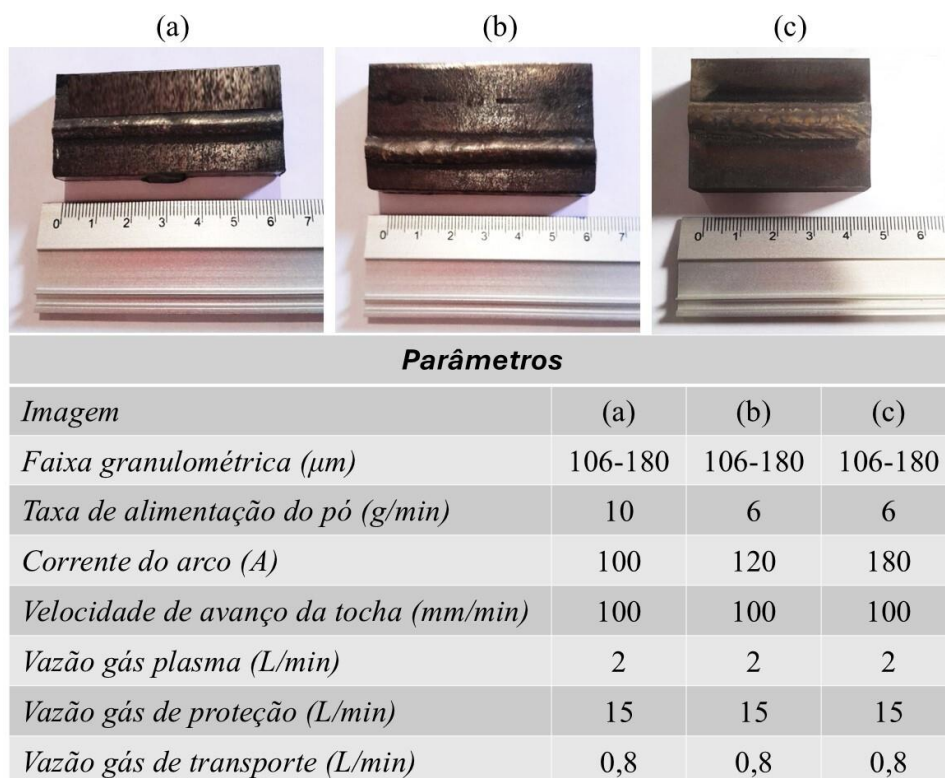


Figura 3.10: (a – c) Fotografias dos revestimentos obtidos por PTA com diferentes condições de processamento, inserida tabela com os respectivos parâmetros.

A **Figura 3.11** apresenta uma micrografia do material depositado, com uma linha vermelha horizontal indicando a superfície original do substrato. A diluição com o substrato variou entre 18% e 75%, sendo: 18% para o revestimento mostrado na **Figura 3.11 (a)**, 53% para o revestimento da **Figura 3.11 (b)** e 75% para o revestimento da **Figura 3.11 (c)**. Esses valores foram calculados utilizando a fórmula $[(\% \text{ Fe presente no revestimento} - \% \text{ Fe presente no pó}) / (\% \text{ Fe presente no substrato})] \times 100$, conforme descrito no item 3.3.6. As porcentagens de Fe, para cada componente da fórmula, foram obtidas por EDS e estão detalhadas na **Tabela 3.2**. Com base nesses dados, os revestimentos foram classificados conforme a porcentagem de diluição: Revestimento 18,

Revestimento 53 e Revestimento 75. Os Revestimentos 18, 53 e 75 correspondem respectivamente aos parâmetros (a), (b) e (c) da **Figura 3.10**.

Tabela 3.2: Teor de Fe (%at) detectado por EDS nos revestimentos (identificados pela diluição), pó e substrato.

| Identificação dos Revestimentos | Revestimento %at Fe | Pós %at Fe | Substrato %at Fe | Diluição % |
|----------------------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| <i>Revestimento 18</i> | 15,81 | 0,00 | 89,58 | 18 |
| <i>Revestimento 53</i> | 45,51 | 0,00 | 86,03 | 53 |
| <i>Revestimento 75</i> | 69,82 | 0,00 | 92,79 | 75 |

O Revestimento 18 (**Figura 3.11 (a)**), produzido com a menor intensidade de corrente (100 A), apresentou falta de fusão com o substrato, o que resultou em uma menor porcentagem de diluição. A baixa energia disponível durante a deposição, devido aos parâmetros seleccionados, ocasionou uma fusão incompleta do material depositado, o que foi corroborado pela presença de partículas atomizadas parcialmente fundidas, aderidas tanto ao substrato quanto às bordas do revestimento. Estudos anteriores [14, 103–105] destacam que, ao utilizar uma baixa intensidade de corrente, é necessário equilibrar adequadamente os parâmetros de processamento para garantir a fusão completa do pó ou da superfície do substrato.

O uso de intensidades de corrente mais altas (120 A e 180 A) e uma menor taxa de alimentação (6 g/min) favorece o processamento de revestimentos com ligação metalúrgica ao substrato, como observado nos Revestimentos 53 (**Figura 3.11 (b)**) e 75 (**Figura 3.11 (c)**). A boa adesão metalúrgica entre o revestimento e o substrato, característica do processo de plasma de arco transferido, é evidenciada nesses casos. Durante o processamento, o pó atomizado a gás passa pelo arco de plasma, onde as partículas se fundem, formando um spray térmico. Simultaneamente, o arco cria a poça de fusão no substrato de aço. À medida que as partículas derretidas atingem a poça de fusão e se solidificam, é formado um revestimento denso com forte ligação metalúrgica ao substrato [56, 106].

A seta amarela indica a espessura de cada revestimento, que varia de 2000 a 3000 μm , conforme relatado na literatura para o processo de PTA em revestimentos de camada única [61, 107]. O Revestimento 75, com $2678 \mu\text{m} \pm 28 \mu\text{m}$ (**Figura 3.11 (c)**), é o mais espesso, seguido pelo Revestimento 18 com $2323 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ (**Figura 3.11 (a)**), e o revestimento mais fino é o Revestimento 53, com $2060 \mu\text{m} \pm 48 \mu\text{m}$ (**Figura 3.11 (b)**). No entanto, para esta análise, é relevante considerar que a espessura do revestimento inclui tanto a sobreposição quanto a penetração. Nesse contexto, observa-se que o Revestimento 75 apresenta a maior penetração e a menor sobreposição, enquanto o Revestimento 18 exibe a maior sobreposição e quase nenhuma penetração, devido à falta de fusão durante o processo. O Revestimento 53 apresenta sobreposição e penetração intermediárias. Além disso, as penetrações observadas são consistentes com as porcentagens de diluição obtidas.

Outro fator importante nos processos de revestimento (deposição de múltiplas camadas de material) é a molhabilidade, que se refere à capacidade de um líquido (ou metal fundido) de se espalhar sobre uma superfície sólida. Esse fenômeno é tipicamente representado pelo ângulo de contato (θ). De acordo com a definição estabelecida [108, 109], quando $\theta > 90^\circ$, a molhagem do sólido pelo líquido é limitada, indicando falta de espalhamento. Por outro lado, quando $\theta < 90^\circ$, ocorre molhagem, e o líquido se espalha espontaneamente. No caso de $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, caracterizando uma molhagem completa. A molhabilidade tem grande impacto na qualidade dos revestimentos, mas no presente estudo esse parâmetro não foi quantificado, pois foi considerada a deposição de apenas uma camada de material.

A porosidade medida foi de $3,3\% \pm 0,7 \text{ vol.}\%$ para o Revestimento 18 (**Figura 3.11 (a)**), $1,3\% \pm 0,3 \text{ vol.}\%$ para o Revestimento 53 (**Figura 3.11 (b)**) e $0,9\% \pm 0,4 \text{ vol.}\%$ para o Revestimento 75 (**Figura 3.11 (c)**). O processamento de materiais em pó geralmente resulta em porosidade [110–112]. No entanto, em revestimentos duros, essa porosidade costuma ser muito baixa, como demonstrado pelos resultados aqui obtidos. A porosidade observada nos revestimentos pode estar relacionada tanto à presença de material parcialmente fundido quanto à taxa de solidificação. Durante o processamento, um spray de gotículas é formado à medida que os pós fundem ao atravessar o arco de plasma. Devido à ampla faixa de temperaturas que as gotículas experimentam, elas se solidificam a taxas variáveis. Essa solidificação irregular impede a densificação completa

durante a rápida solidificação dos revestimentos, levando à formação de microporosidades.

Além disso, o Revestimento 18 apresentou o maior nível de porosidade, o que está em concordância com a falta de fusão observada durante o processamento de PTA. A menor energia envolvida nesse processo contribui para um maior número de pós parcialmente fundidos e para a variação de temperaturas dos grãos ao cruzarem o arco de plasma. Por outro lado, o Revestimento 75, produzido com maior intensidade de corrente, apresentou trincas associadas a uma significativa segregação dos elementos, resultado da maior diluição.

As micrografias de MEV em BSE da seção transversal dos Revestimentos 18, 53 e 75, apresentadas como inserções no lado direito das imagens obtidas pelo estereomicroscópio (**Figuras 3.11 (d - f)**), revelam uma estrutura de solidificação colunar/dendrítica. A formação desse tipo de estrutura está associada ao aumento acentuado do gradiente térmico na frente de solidificação, o que diminui os efeitos do super-resfriamento constitucional e favorece o desenvolvimento de estruturas colunares. Em revestimentos de superligas processados por PTA, a estrutura de solidificação geralmente começa com uma formação planar próximo à linha de fusão, seguida pela transição para uma estrutura colunar/celular e, finalmente, para uma estrutura colunar/dendrítica próxima à superfície, como observado neste estudo [60].

Observa-se uma microestrutura mais refinada no Revestimento 18 e uma microestrutura progressivamente mais grosseira no Revestimento 75. Para confirmar essa observação qualitativa, foram determinadas as médias dos tamanhos de grão das microestruturas, de acordo com a norma ASTM E112, método de interceptos [99]. Os valores obtidos foram: 60 μm para o Revestimento 18, 84 μm para o Revestimento 53 e 128 μm para o Revestimento 75. O maior valor de tamanho de grão observado no Revestimento 75 está associado ao maior aporte térmico durante o processo, o qual reduziu a taxa de resfriamento e aumentou a diluição com o substrato, favorecendo o crescimento de grãos mais grosseiros.

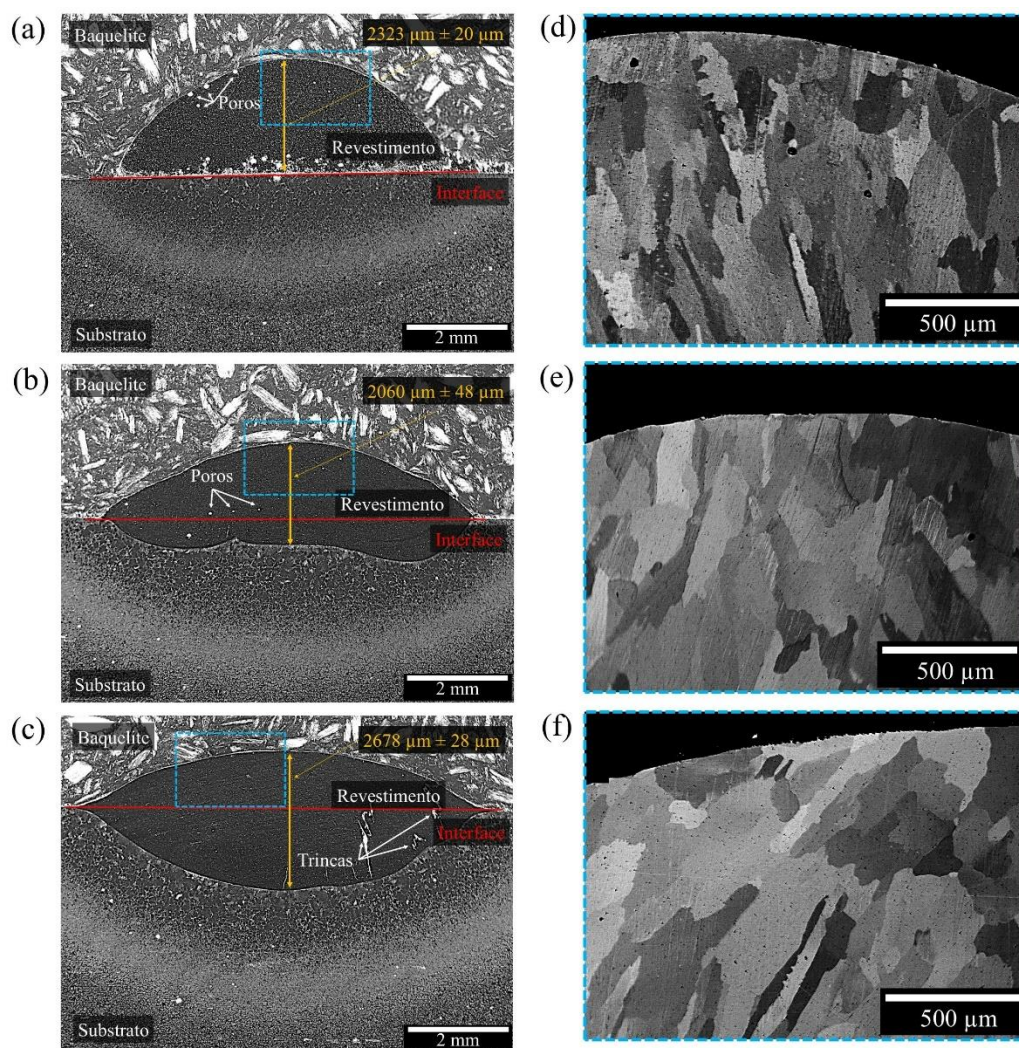


Figura 3.11: Imagens de micrografia óptica da camada de revestimento produzida por PTA: (a) Revestimento 18, (b) Revestimento 53 e (c) Revestimento 75. As micrografias MEV - BSE (d, e, f) das seções transversais dos revestimentos produzidos por PTA, mostram as microestruturas dos Revestimentos 18, 53 e 75, respectivamente.

A **Figura 3.12** apresenta uma micrografia do lingote da liga $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$ incluída como comparação entre as microestruturas dos revestimentos processados por PTA (**Figura 3.11 (d – f)**). A imagem revela uma microestrutura composta por grãos equiaxiais e espessos, características compatíveis com as condições de solidificação mais lenta típicas da solidificação em lingote, que favorecem o crescimento de grãos maiores. O tamanho médio de grão, determinado pelo método dos interceptos de acordo com a norma ASTM E112 [99], foi estimado em cerca de 548 μm .

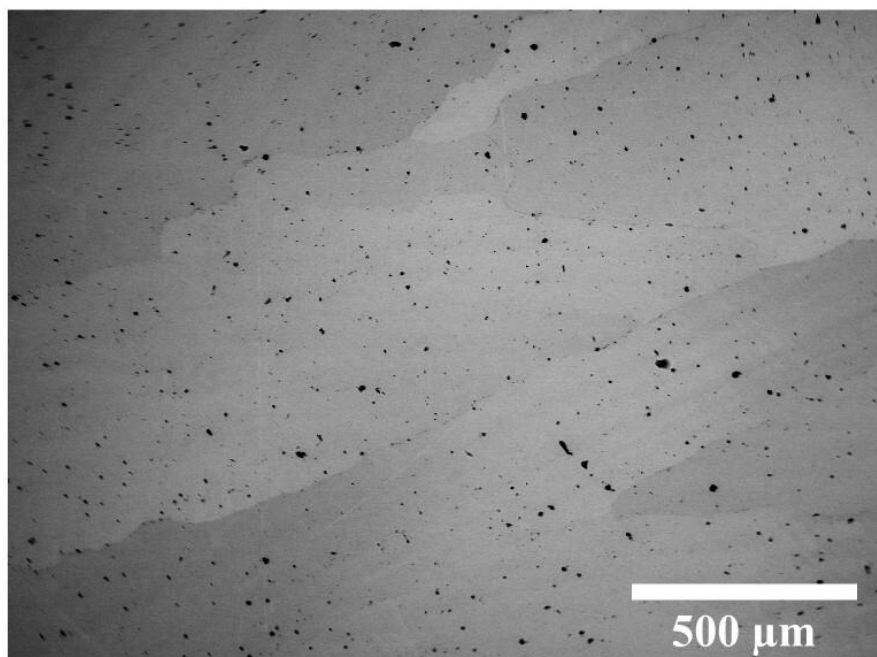


Figura 3.12: Micrografia de MEV de elétrons retroespalhados em modo BSE, do lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$.

A **Figura 3.13** apresenta a micrografia MEV e o mapeamento da composição elementar correspondente (via EDS) da seção transversal dos revestimentos, mostrando a distribuição dos elementos Cr, Co, Ni e Fe. Os resultados do mapeamento por EDS indicam que os elementos Cr, Co e Ni, presentes nos revestimentos, se difundiram em pequenas quantidades no substrato AISI 1020, como era esperado, devido à baixa solubilidade relativa desses elementos na matriz ferrítica, ou seja, a difusão é limitada [113]. No entanto, observa-se que o Fe está fortemente presente nos revestimentos, especialmente no Revestimento 75. Deste modo, o mapeamento elementar por EDS, ilustra especificamente a diluição de Fe nos revestimentos e confirma a maior

porcentagem de diluição no Revestimento 75 (**Figura 3.13 (c)**), conforme discutido anteriormente na **Figura 3.11**.

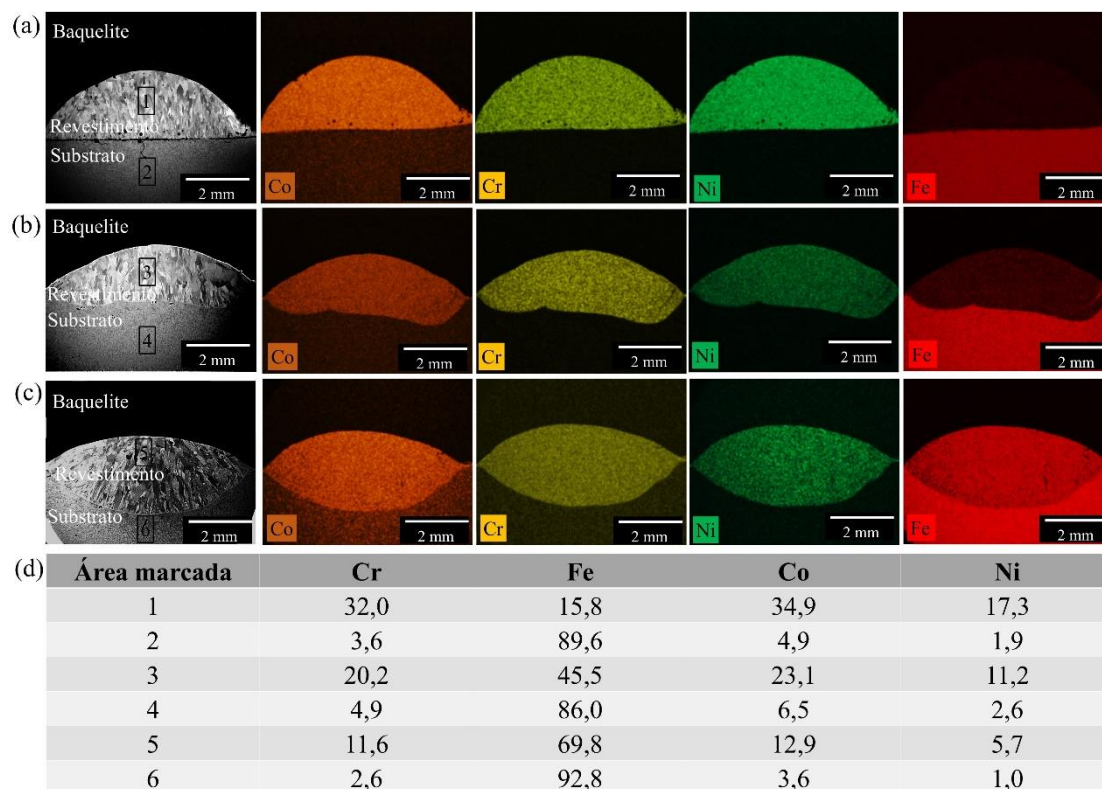


Figura 3.13: Mapeamento elemental por EDS da seção transversal dos revestimentos e a composição elemental nas regiões numeradas, ilustrando a distribuição de Cr, Co, Ni e Fe: (a) imagens do Revestimento 18, (b) imagens do Revestimento 53, (c) imagens do Revestimento 75 e (d) composição química (em %at) medida por EDS nas regiões numeradas da seção transversal dos revestimentos.

A **Figura 3.14** complementa os resultados do mapeamento por EDS, apresentando os perfis de composição em linha ao longo da interface revestimento/substrato para cada elemento (Cr, Co, Ni e Fe). A **Figura 3.14 (a)**, referente ao Revestimento 18, mostra uma presença muito pequena de Fe no revestimento. Em contraste, os teores de Fe nos Revestimentos 53 (**Figura 3.14 (b)**) e 75 (**Figura 3.14 (c)**) são significativamente mais altos. No Revestimento 53, as concentrações de Co e Fe são semelhantes na região revestida, enquanto no Revestimento 75 observa-se uma diluição mais acentuada, com o teor de Fe superando o dos outros elementos (Cr, Co e Ni). Essa diluição significativa de

Fe nos Revestimentos 53 e 75 altera consideravelmente as composições dos revestimentos, impactando suas microestruturas e propriedades de corrosão.

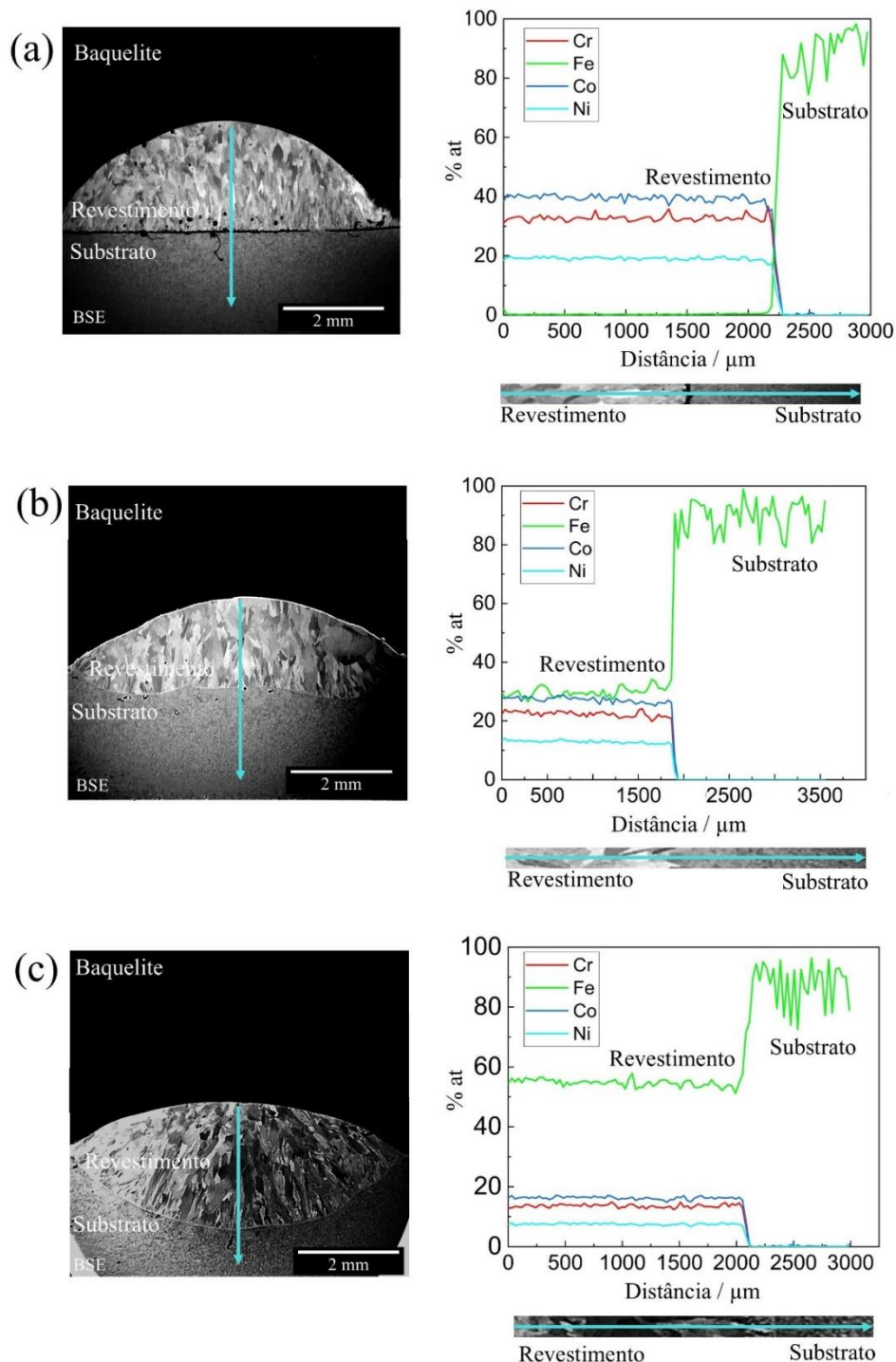


Figura 3.14: Varredura em linha por EDS da seção transversal dos revestimentos, mostrando o perfil de distribuição dos elementos Cr, Co, Ni e Fe. A seta ciano indica a direção da linha de varredura, partindo do revestimento em direção ao substrato. (a)

imagens do Revestimento 18, (b) imagens do Revestimento 53 e (c) imagens do Revestimento 75.

A **Figura 3.15** apresenta os padrões de DRX do topo do lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, dos pós atomizados a gás (106-180 μm) e dos três revestimentos de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ produzidos por PTA. O padrão de DRX do lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ indica a predominância da fase cfc, a qual diminui durante o processo de atomização, como evidenciado pelo padrão do pó (106-180 μm). Os padrões de DRX dos Revestimentos 18 e 53 apresentam apenas picos referentes à fase cfc, enquanto o padrão de DRX do Revestimento 75 exibe picos correspondentes às fases cfc e ccc. A formação da fase ccc está associada ao alto teor de Fe (75%) presente na composição deste revestimento.

Os ângulos θ dos padrões de DRX indexados, os parâmetros de rede observados para as fases cfc e ccc são 3,58 Å e 2,81 Å, respectivamente. Os valores observados (3,58 Å para cfc e 2,81 Å para ccc) estão de acordo com os valores dos parâmetros de rede típicos dessas estruturas; entre 3,5 Å e 4,0 Å, para a estrutura cfc e entre 2,8 Å e 3,0 Å para a estrutura ccc [114, 115]. Um parâmetro de rede maior pode influenciar as transições de fase, como a transformação de uma estrutura cfc para ccc, dependendo das condições externas e da composição da liga. Assim, pode-se concluir que, na liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, a presença de Ni tende a estabilizar a fase cfc (observada nos Revestimentos 18 e 53). Contudo, com o aumento da temperatura durante o processo de deposição por PTA, sob condições térmicas mais severas ou com a adição de Fe, a formação da fase ccc se torna mais favorável (Revestimento 75).

Assim, ao contrário do que ocorre no Revestimento 75, é provável que o processo de solidificação nos Revestimentos 18 e 53 tenha seguido o seguinte caminho: a fase cfc (rica em Ni) solidifica primariamente no líquido, sem que haja transformação de fase no estado sólido após esse estágio.

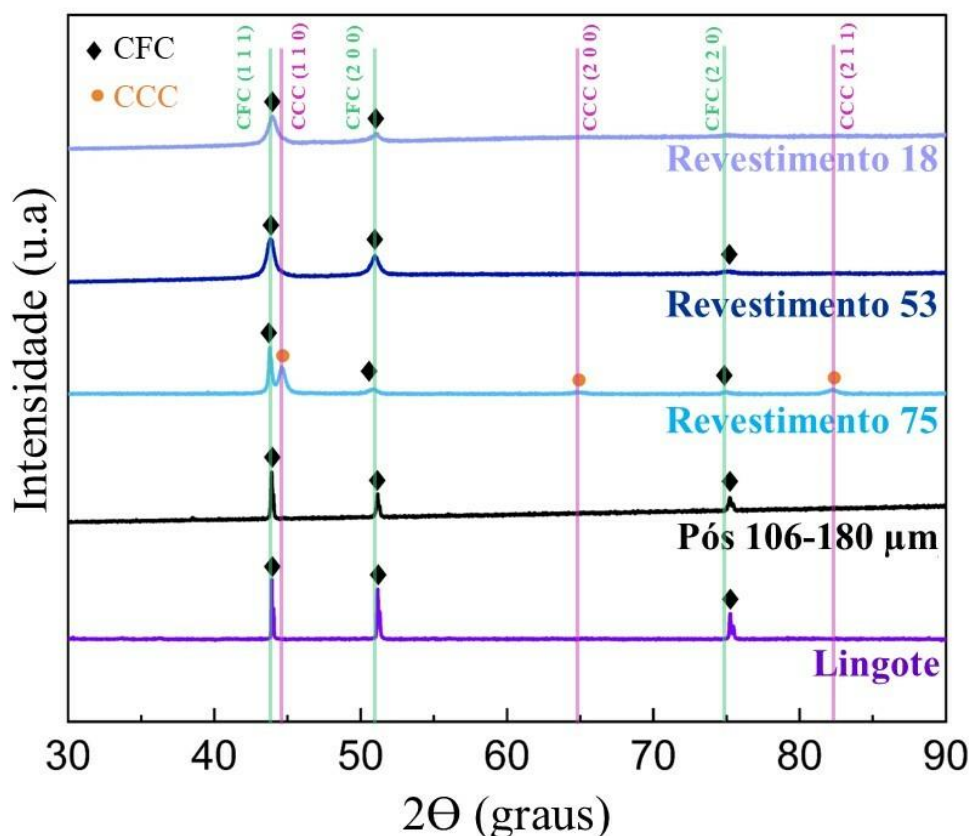


Figura 3.15: Padrões de DRX do lingote base, do pó (106-180 μm) e dos Revestimentos 18, 53 e 75. As linhas verticais indicam os picos característicos das fases cfc e ccc.

A **Figura 3.16 (a)** apresenta uma isopleta da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ em função da temperatura e da composição atômica de Fe, obtida pelo método CALPHAD e utilizando o banco de dados PanHEA2023. O ponto 0 representa a liga Cr-Co-Ni pura, e o Fe é adicionado substituindo simultaneamente todos os outros elementos (isopleta $(\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Fe}_x$ em fração atômica). Observa-se que, em temperaturas variando de aproximadamente 880 °C a 1400 °C, existe uma ampla área associada à fase cfc (hachura azul). Na composição próxima a 0,8 (fração atômica), surge uma pequena fração da fase ccc (hachura verde). No entanto, em temperaturas mais baixas, à medida que o teor de Fe aumenta, a fase ccc (hachura verde) torna-se mais predominante. Além disso, a fase sigma também aparece em temperaturas mais baixas, mas fatores cinéticos podem suprimir sua formação [116]. Neste estudo, a caracterização experimental (padrão DRX - **Figura 3.15**) não revelou a presença da fase sigma em nenhum dos revestimentos, incluindo o lingote e os pós atomizados. Nesse sentido, o estudo sobre o equilíbrio de fases e propriedades mecânicas da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, realizado por *Bertoli et al.* [116], também não detectou

a fase sigma. Em qualquer caso, a ausência da fase sigma pode contribuir para uma boa resistência à corrosão, pois a formação dessa fase resulta na remoção de Cr da matriz cfc, o que pode comprometer a resistência à corrosão [117] e à oxidação [118].

A imagem de MET em campo claro do Revestimento 18, mostrada na **Figura 3.16 (b)**, juntamente com o padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAEDP) exibido na **Figura 3.16 (c)**, revela exclusivamente a formação da fase cfc, conforme esperado sob as condições de não equilíbrio associadas ao processamento por PTA. Isso explica a ausência da fase sigma, como evidenciado pelos padrões de DRX na **Figura 3.15**.

As **Figuras 3.16 (d - f)** ilustram as previsões de fase obtidas a partir de cálculos termodinâmicos para os Revestimentos 18 (15,81 %at Fe), 53 (45,51 %at Fe) e 75 (69,82 %at Fe), respectivamente, utilizando o método CALPHAD e o banco de dados PanHEA2023. Conforme indicado na **Figura 3.16 (a)**, com a adição de pequenas quantidades de Fe à liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, a fase cfc prevalece. No entanto, à medida que o teor de Fe aumenta, também aumenta a tendência de formação da fase ccc.

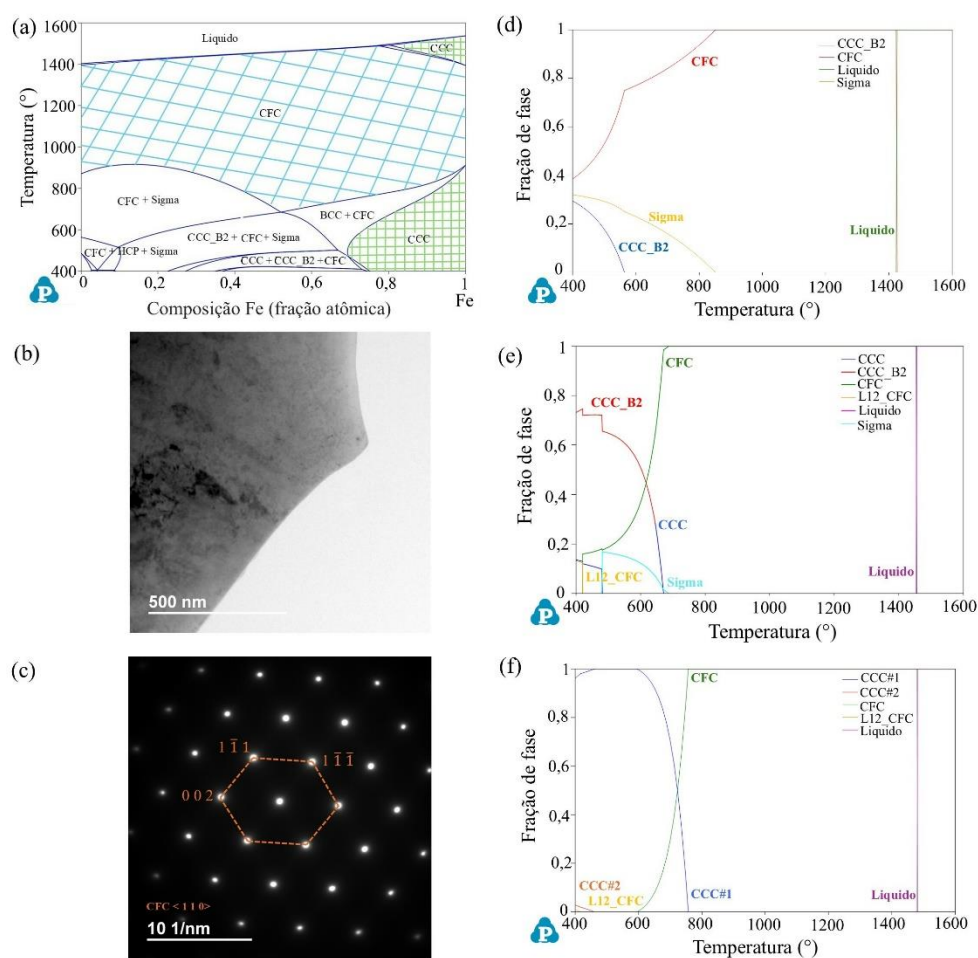


Figura 3.16: (a) Isopleta da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ em função da temperatura e da composição atômica de Fe, obtida pelo método CALPHAD e utilizando o banco de dados PanHEA2023. O ponto 0 representa a liga Cr-Co-Ni pura, com o Fe sendo adicionado ao substituir todos os elementos simultaneamente (isopleta $(\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Fe}_x$ em fração atômica); (b) Imagem de MET em campo claro do revestimento 18; (c) SAEDP e indexação correspondentes à fase cfc para o Revestimento 18; (d-f) Previsões de fase, obtidas a partir de cálculos termodinâmicos para os Revestimentos 18, 53 e 75, respectivamente, utilizando o método CALPHAD e o banco de dados PanHEA2023.

3.4.3 Microdureza Vickers

A **Figura 3.17** apresenta as medições de microdureza Vickers obtidas no topo dos Revestimentos 18, 53 e 75, além do valor de microdureza Vickers do lingote para fins de comparação. O impacto da diluição de Fe na microdureza dos revestimentos é evidente. O Revestimento 18, com a menor porcentagem de diluição (18%), exibe a maior microdureza Vickers, aproximadamente $239 \pm 17 \text{ HV}_{0,5}$. À medida que as porcentagens de diluição aumentam para 53% e 75% nos Revestimentos 53 e 75, respectivamente, observa-se uma diminuição correspondente nos valores de microdureza Vickers, que são aproximadamente $183 \pm 13 \text{ HV}_{0,5}$ e $170 \pm 17 \text{ HV}_{0,5}$.

Essa tendência de redução na dureza está diretamente relacionada ao aumento do percentual de diluição de Fe durante o processo de deposição. O Fe presente no substrato é incorporado à liga, e, à medida que seu teor aumenta, favorece a formação da fase ccc, como evidenciado pelos resultados de DRX apresentados na **Figura 3.15**. Enquanto os Revestimentos 18 e 53 são predominantemente compostos pela fase cfc, o Revestimento 75, com um teor significativamente maior de Fe, exibe uma estrutura bifásica contendo tanto fases cfc quanto ccc.

A fase ccc (ferrita alfa) é menos dura do que a fase cfc típica de ligas (CrCoNi), o valor esperado para o sistema de liga Cr-Co-Ni, conforme relatado em [116], é de $185 \text{ HV}_{0,5}$. Essa diferença de microdureza entre a fase ccc e cfc é atribuída à alta estabilidade estrutural da fase cfc, à resistência ao endurecimento por solução sólida e à possível formação de precipitados em ligas de elementos multiprincipais.

Além disso, os resultados reforçam a interpretação de que a diluição de Fe influencia negativamente a dureza do revestimento, uma vez que sua incorporação tende a desestabilizar a fase cfc, favorecendo a transição para estruturas de menor dureza. O aumento do teor de ferro induz o deslocamento do sistema para regiões hipoeutéticas, o que promove a formação de fases mais dúcteis, como ferrita ou solução sólida de Fe- α (ccc). Essa alteração microestrutural contribui para uma redução significativa na dureza global do revestimento [60, 119–124].

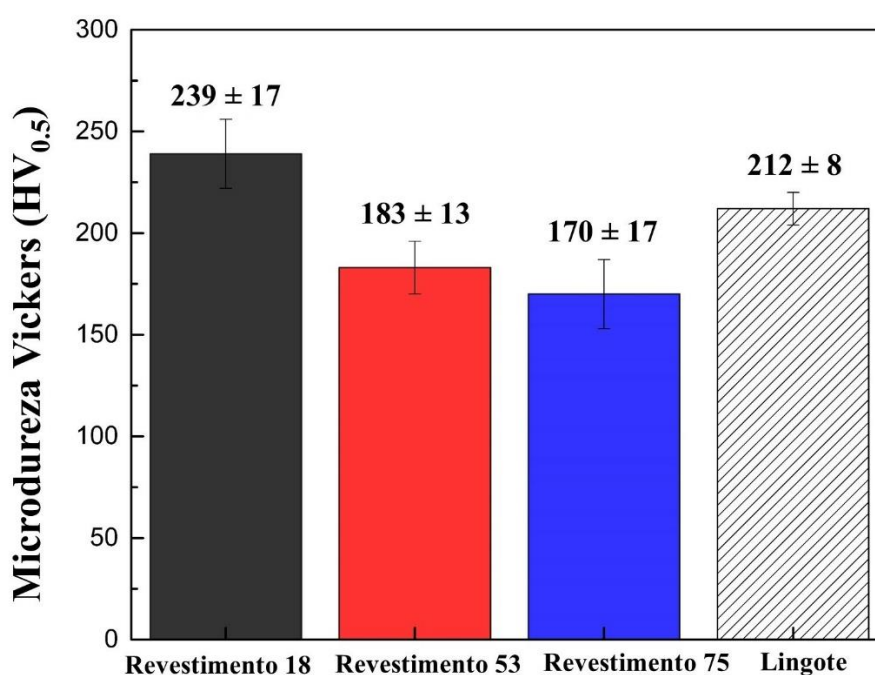


Figura 3.17: Medições de microdureza Vickers do topo dos Revestimentos 18, 53, 75 e do lingote.

3.4.4 Resistência ao desgaste

A **Figura 3.18** apresenta os resultados dos testes de desgaste pino-sobre-placa dos Revestimentos 18, 53, 75 e do lingote, utilizado para comparação. As **Figuras 3.18 (a)** e **(b)** mostram, respectivamente, as topografias 3D e os perfis das trilhas desgastadas, ambos obtidos por microscopia confocal. A **Figura 3.18 (c)** exibe a comparação das taxas específicas de desgaste dos revestimentos e do lingote.

A análise das topografias 3D da **Figura 3.18 (a)** sugere que o Revestimento 18 apresentou a menor perda de massa, inclusive quando comparado ao lingote da liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀, enquanto o Revestimento 75 demonstrou o maior desgaste. O Revestimento

53 apresentou taxas específicas de desgaste intermediárias, situando-se entre o lingote e o Revestimento 75. A **Figura 3.18 (b)** corrobora essa avaliação, mostrando as medidas de profundidade e largura na tabela inserida e os perfis das trilhas desgastadas, os quais confirmam a sequência do menor para o maior desgaste: Revestimento 18, lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, Revestimento 53 e, por último, Revestimento 75.

As taxas específicas de desgaste, apresentadas na **Figura 3.18 (c)**, validam esses resultados, conforme indicado pelas topografias e perfis. Essas taxas revelam que o teor de Fe nos revestimentos tem um papel crucial no desempenho de desgaste, com o Revestimento 18 sendo o mais resistente ($1,6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) e o Revestimento 75 exibindo a menor resistência ao desgaste ($5,1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). A magnitude das taxas específicas de desgaste (κ) para os revestimentos e o lingote, na ordem de $10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, é comparável aos valores reportados na literatura [116, 125, 126] para ligas semelhantes.

Além disso, os valores de dureza obtidos (Revestimento 18: $239 \pm 17 \text{ HV}_{0,5}$; lingote: $212 \pm 8 \text{ HV}_{0,5}$; Revestimento 53: $183 \pm 13 \text{ HV}_{0,5}$; Revestimento 75: $170 \pm 17 \text{ HV}_{0,5}$) indicam uma correlação com os resultados de resistência ao desgaste. De modo geral, materiais com maior dureza tendem a apresentar melhor desempenho frente ao desgaste abrasivo, uma vez que resistem mais eficientemente à deformação plástica e ao riscamento superficial. No entanto, essa correlação não é necessariamente linear, pois diferentes mecanismos de desgaste respondem de forma distinta à dureza. Por exemplo, a resistência ao desgaste adesivo está mais relacionada à afinidade química entre as superfícies em contato e à ductilidade do material, enquanto a resistência ao desgaste oxidativo depende principalmente da estabilidade térmica e da capacidade de formação de filmes protetores [127–129].

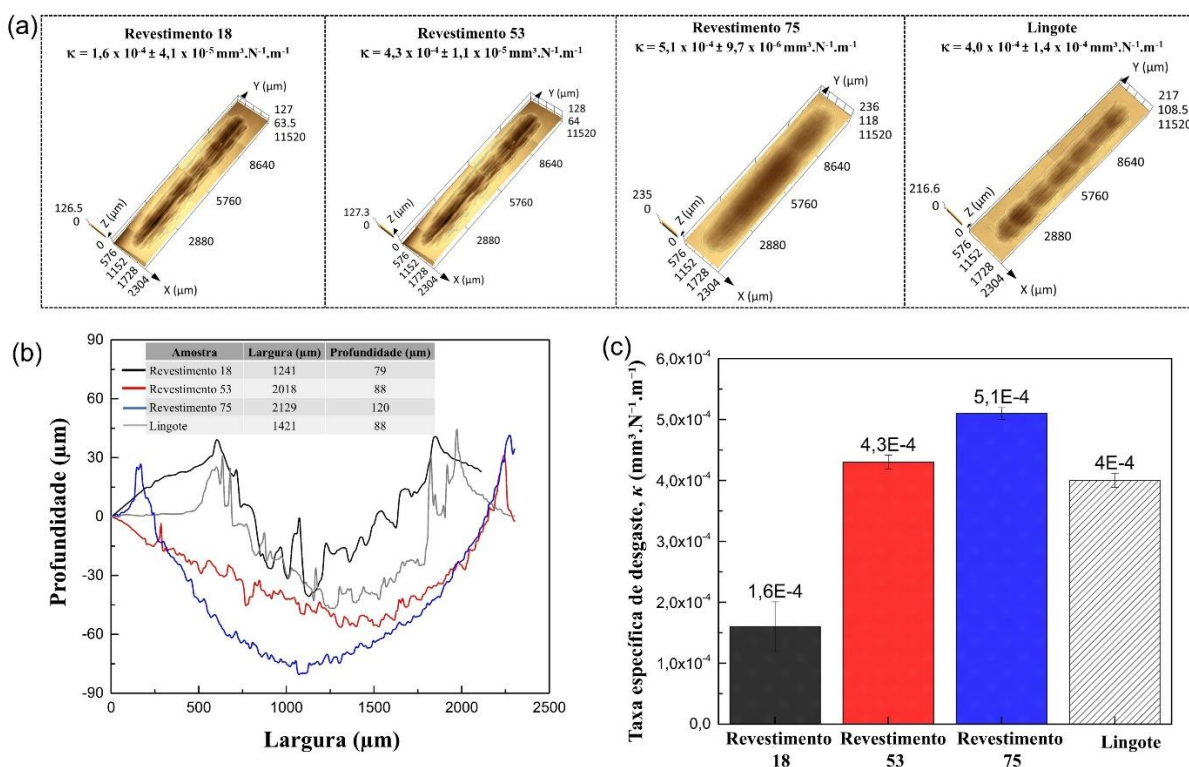


Figura 3.18: (a) Reconstrução 3D da imagem confocal da superfície desgastada dos Revestimentos 18, 53 e 75, bem como do lingote base, após o teste de desgaste. (b) Perfis das trilhas desgastadas dos revestimentos e do lingote. (c) Comparação gráfica das taxas específicas de desgaste entre os revestimentos e o lingote.

As **Figuras 3.19 (a, b)** apresentam os gráficos das curvas dos coeficientes de atrito (**Figura 3.19 (a)**) e os valores médios dos coeficientes de atrito (**Figura 3.19 (b)**) dos Revestimentos 18, 53 e 75, processados por PTA, bem como do lingote, para fins de comparação, após os ensaios de desgaste pino-sobre-placa. Observa-se que, conforme ilustrado nas **Figuras 3.18 (a, b e c)**, os resultados são consistentes, indicando maior resistência ao desgaste no Revestimento 18 e menor resistência ao desgaste no Revestimento 75.

O valor médio do coeficiente de atrito obtido para o lingote produzido por forno de indução (0,10) está em consonância com o valor reportado na literatura (0,12) [8] para lingotes fabricados com elementos comercialmente puros, os quais, neste caso, foram produzidos por fusão por indução de vácuo (VIM) com resfriamento não forçado. Por outro lado, os valores médios dos coeficientes de atrito para os revestimentos produzidos

por PTA, são relativamente mais elevados, variando entre 0,26 e 0,54. No entanto, os valores reportados para ligas contendo C ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20} - \text{C}$) foram ainda mais altos, alcançando 0,55 e 0,62 [8].

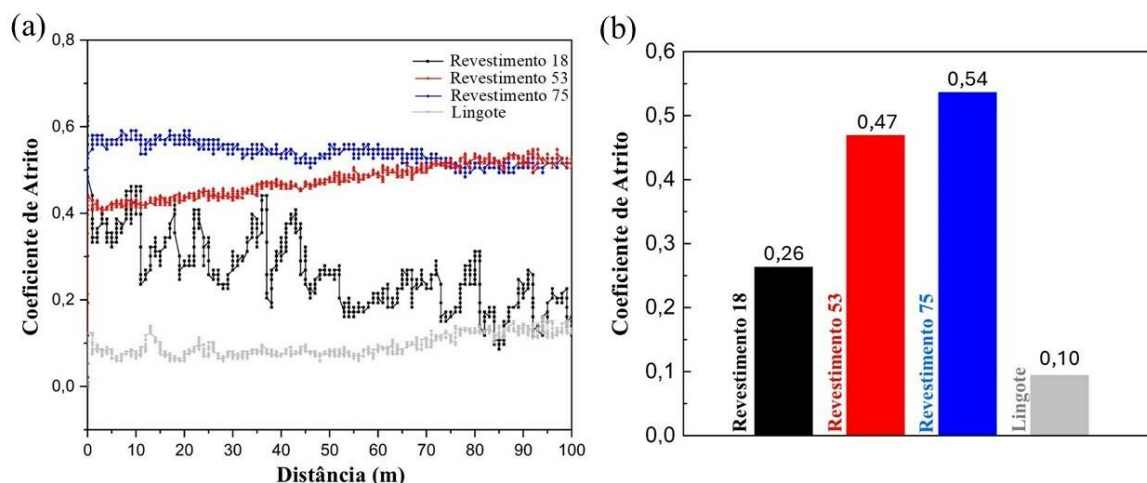


Figura 3.19: (a) Gráfico com as curvas dos coeficientes de atrito dos Revestimentos 18, 53 e 75 e do lingote para comparação. (b) Gráfico com os valores médios dos coeficientes de atrito dos Revestimentos 18, 53 e 75 e do lingote para comparação.

As **Figuras 3.20 (a - d)** apresentam micrografias de MEV no modo BSE das superfícies desgastadas dos Revestimentos 18, 53, 75 e do lingote, respectivamente, após os testes de desgaste pino sobre placa, complementando os resultados obtidos nas **Figuras 3.18 e 3.19**. As **Figuras 3.20 (e - h)** ilustram, no modo BSE do MEV, a superfície dos pinos de alumina desgastados, utilizados como contra-corpo nos testes de desgaste, junto aos Revestimentos 18, 53 e 75, e ao lingote. As composições elementares obtidas pela análise EDS de áreas demarcadas também são apresentadas na **Figura 3.20 (i)**.

Os resultados da análise EDS indicam a presença de oxigênio juntamente com os elementos constituintes (Cr, Co e Ni) nos revestimentos, e de alumínio nos pinos de alumina. A presença de oxigênio, embora em níveis variados, é atribuída ao processo de desgaste por atrito entre a liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ e o pino de alumina, resultando em desgaste oxidativo. Esse desgaste oxidativo é favorecido pelo calor friccional significativo gerado durante os testes, que acelera as reações de oxidação no ar, formando uma película de oxidação. No entanto, a força de atrito tangencial entre o pino de alumina e o revestimento impede a formação de uma película de óxido completa [130].

As **Figuras 3.20 (a - d)** mostram regiões típicas de desgaste abrasivo, caracterizadas por sulcos e ranhuras alinhadas na direção do deslizamento do pino de alumina, evidenciando o mecanismo de desgaste abrasivo. As ranhuras mais profundas foram observadas no Revestimento 75 (**Figura 3.20 (c)**), que também apresenta uma maior quantidade de metal de revestimento aderido ao pino de alumina (**Figura 3.120 (g)**), resultando em ranhuras significativas de deformação plástica e remoção de material. Em contraste, o Revestimento 18 (**Figura 3.20 (a)**) exibe desgaste superficial mínimo, com menos ranhuras e menor aderência de metal ao pino de alumina (**Figura 3.20 (e)**), o que resulta em uma remoção limitada de material. As micrografias do lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ (**Figuras 3.20 (d) e (h)**) mostram um desgaste intermediário entre os Revestimentos 18 e 53. Embora o Revestimento 18 tenha apresentado regiões com falta de fusão, sua resistência ao desgaste foi superior à do lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$. Esse desempenho está associado à sua microestrutura significativamente mais refinada, com tamanho médio de grão em torno de 60 μm , em contraste com os 548 μm observados no lingote. A redução no tamanho de grão aumenta a densidade de contornos, dificultando o movimento de discordâncias e melhorando a resistência mecânica e ao desgaste, mesmo na presença de imperfeições metalúrgicas [128, 131, 132].

A variação nos mecanismos de desgaste observados nos revestimentos está correlacionada com as diferentes microestruturas geradas por diluições variáveis [61, 133]. No revestimento com menor diluição (**Figura 3.20 (a)**), o desgaste abrasivo predomina. À medida que a diluição aumenta (**Figura 3.20 (b)**), o desgaste adesivo se torna o mecanismo dominante, caracterizado pela formação de grandes detritos [133]. O revestimento com a maior diluição (**Figura 3.20 (c)**) apresenta um desgaste mais complexo, com uma proporção maior de desgaste oxidativo, associada a um teor de Fe mais elevado, o que favorece a rápida formação de um óxido de baixa aderência. As superfícies desgastadas dos revestimentos exibem três mecanismos de desgaste distintos: abrasivo, adesivo e oxidativo, fenômeno também observado por *Wang et al.* [134] em revestimentos de liga CrCoNi produzidos a laser.

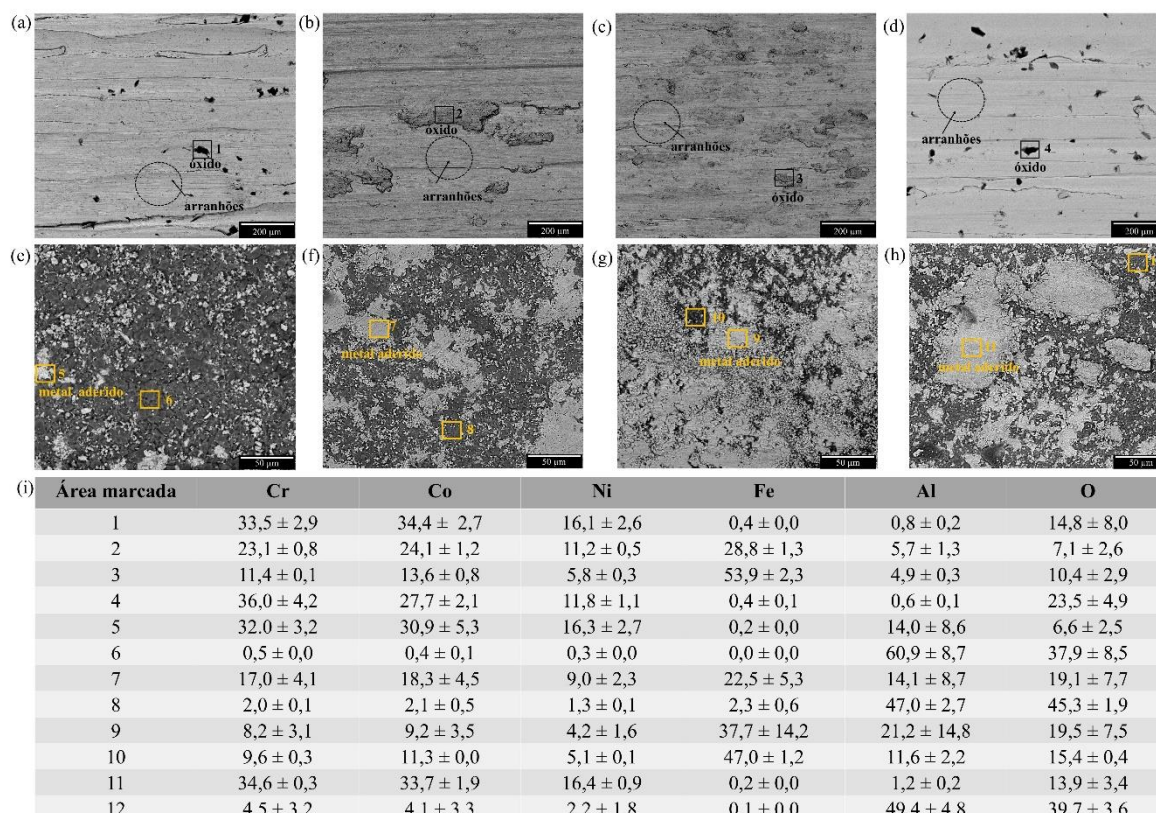


Figura 3.20: Imagens de MEV no modo BSE das superfícies desgastadas (a - d): (a) Revestimento 18, (b) Revestimento 53 (c) Revestimento 75 e (d) lingote, respectivamente. Imagens de MEV no modo BSE dos pinos após os testes de desgaste (e - h): (e) Revestimento 18, (f) Revestimento 53, (g) Revestimento 75 e (h) lingote e (i) resultados de EDS das áreas marcadas nas micrografias em % at.

3.4.5 Resistência à corrosão

As curvas de polarização potenciodinâmica dos revestimentos processados por PTA e do lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, testados em NaCl 0,6 M, estão ilustradas na **Figura 3.21**. Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) são apresentados na tabela inserida. Para fins de comparação, os resultados do teste com o lingote utilizado para a produção do pó também foram incluídos.

Entre os revestimentos, a curva de polarização potenciodinâmica do Revestimento 18 apresenta o melhor desempenho em resistência à corrosão, com valores médios notavelmente baixos de i_{corr} ($0,04 \pm 0,02 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) e E_{corr} ($-0,32 \pm 0,07 \text{V}_{\text{SCE}}$), além de um extenso platô de passivação ($E_{transp} - E_{corr} = 0,97 \pm 0,11 \text{V}$). O grande platô de

passivação sugere um início tardio da corrosão localizada. Além disso, os valores reduzidos de i_{corr} indicam taxas de dissolução menores do revestimento [135].

De forma semelhante, a curva de polarização potenciodinâmica do lingote demonstra excelente resistência à corrosão, com um extenso platô de passivação após a polarização anódica. O lingote apresenta baixos valores médios de i_{corr} ($0,04 \pm 0,02 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), E_{corr} ($-0,31 \pm 0,00 \text{V}_{\text{SCE}}$), e o valor do platô de passivação ($E_{transp} - E_{corr}$) é $0,87 \pm 0,10 \text{V}$.

O Revestimento 53 apresenta um comportamento de corrosão muito semelhante ao do lingote e do Revestimento 18, com valores médios de i_{corr} ($0,04 \pm 0,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) e E_{corr} ($-0,18 \pm 0,00 \text{V}_{\text{SCE}}$). No entanto, seu platô de passivação ($E_{transp} - E_{corr} \sim 0,67 \pm 0,01 \text{V}$) é inferior ao observado para o Revestimento 18 e o lingote $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$. Um platô de passivação menor indica que o material possui menor capacidade de manter uma película protetora estável sobre sua superfície, tornando-o mais suscetível à corrosão em ambientes agressivos [136], quando comparado ao Revestimento 18 e ao lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, que apresentam faixas de passivação mais amplas e, portanto, maior resistência à corrosão.

Por outro lado, o Revestimento 75 demonstra uma resistência à corrosão inferior, com valores médios de i_{corr} ($0,03 \pm 0,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) e E_{corr} ($-0,20 \pm 0,03 \text{V}_{\text{SCE}}$), além de um platô de passivação mais estreito ($E_{transp} - E_{corr} \sim 0,44 \pm 0,04 \text{V}$), tornando-se o menos resistente à corrosão em NaCl 0,6 M. Esse comportamento já era esperado, uma vez que a elevada diluição de ferro observada nesse revestimento provocou alterações significativas em sua composição química, reduzindo o teor efetivo de elementos passivadores, especialmente o Cr, fundamental para a estabilidade da camada passiva [136].

Em comparação, revestimentos obtidos por HVOF e HVAF da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, testados em solução de NaCl 0,6 M [9], exibiram curvas de polarização significativamente diferentes das observadas nos revestimentos processados por PTA, indicando uma resistência à corrosão comprometida. Nos revestimentos produzidos por HVOF, a formação de óxido de espinélio levou ao desenvolvimento de regiões suscetíveis à corrosão. Da mesma forma, nos revestimentos produzidos por HVAF, embora apresentassem menor oxidação, a resistência à corrosão foi prejudicada devido à densificação limitada e à presença de intersplats oxidados. No entanto, a curva de

polarização do lingote fundido com composição nominal de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ demonstrou um comportamento semelhante ao observado neste estudo, evidenciando uma resistência à corrosão robusta e um platô de passivação prolongado após a polarização anódica [9].

As observações feitas para o lingote estão em consonância com os resultados relatados por *Wetzel et al.* [83], que realizaram um estudo comparativo sobre a resistência à corrosão das ligas de média entropia CrCoNi e de alta entropia CrMnFeCoNi , utilizando lingotes fundidos a vácuo. A pesquisa, conduzida em soluções de 0,1 M NaCl e 0,1 M H_2SO_4 , revelou que a liga CrCoNi apresenta uma resistência à corrosão superior em relação à CrMnFeCoNi , além do aço inoxidável AISI 304.

No que diz respeito às curvas de polarização dos revestimentos processados por PTA, a literatura indica que a diluição do substrato no revestimento exerce um papel crucial na determinação da sua resistência à corrosão [56, 137]. Revestimentos com maior diluição e, conseqüentemente, maior teor de ferro, são mais suscetíveis ao ataque corrosivo, pois favorecem a formação de microestruturas menos estáveis e mais suscetíveis à corrosão. Nesse sentido, a redução da corrente e o aumento da taxa de alimentação, o que resulta em uma menor porcentagem de diluição, pode melhorar as propriedades anticorrosivas [138]. Em concordância com o que é descrito na literatura, os resultados obtidos neste estudo confirmam que revestimentos com maior diluição apresentam menor resistência à corrosão. Esse comportamento foi observado no Revestimento 75, que, por possuir a maior diluição, apresentou o pior desempenho frente ao ataque corrosivo.

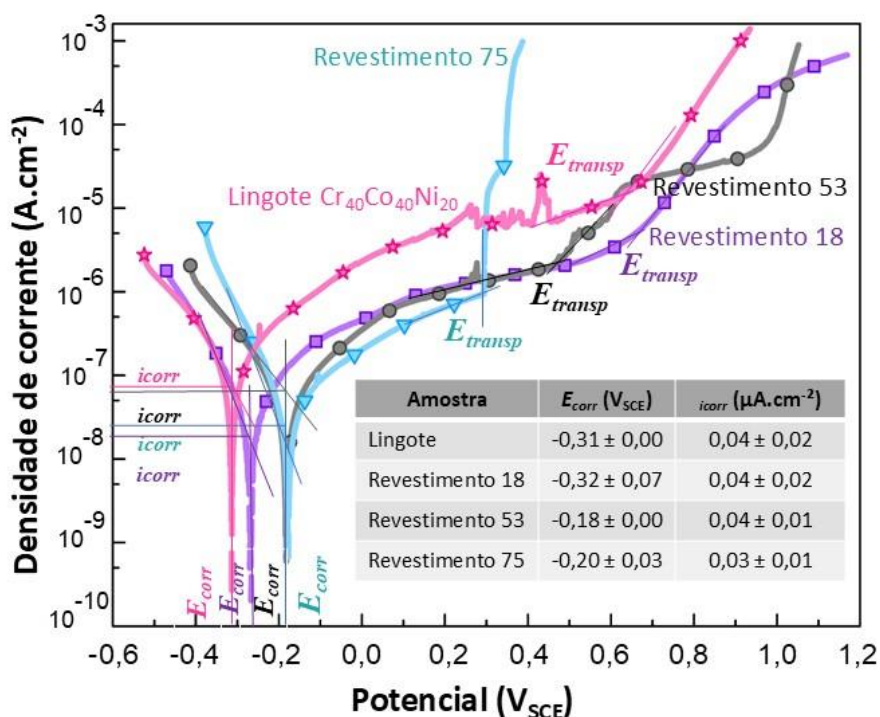


Figura 3.21: Curva de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,6 M, a uma temperatura próxima à 25 °C, dos Revestimentos 18, 53, 75 e lingote ilustrando o potencial de corrosão, E_{corr} , a densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , e E_{transp} .

A **Figura 3.22** complementa a análise eletroquímica do lingote Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ e dos revestimentos processados por PTA, apresentando os dados de EIS para os Revestimentos 18, 53 e 75, juntamente com o lingote. A **Figura 3.22 (a)** exhibe o circuito elétrico equivalente utilizado para modelar os dados de EIS, a **Figura 3.22 (b)** mostra o diagrama de Nyquist, a **Figura 3.22 (c)** ilustra o gráfico de impedância de Bode $|Z|$, e a **Figura 3.22 (d)** apresenta o gráfico de ângulo de fase.

O circuito elétrico equivalente, mostrado na **Figura 3.22 (a)**, é um modelo de *Randle* modificado, composto por um resistor em série com um capacitor não ideal (elemento de fase constante, CPE), em paralelo com um resistor. Esse modelo tem sido amplamente utilizado em diversas investigações anteriores na literatura, especialmente para ligas de MPEAs [107, 139–142], incluindo ligas multicomponentes do sistema Cr-Co-Ni [9, 89]. No circuito, R_{Ω} representa a resistência ôhmica, o CPE (caracterizado pelos parâmetros Q e expoente α) descreve a resposta capacitiva da interface, e R_p simboliza a resistência de polarização.

Os gráficos de Nyquist na **Figura 3.22 (b)** apresentam um formato de semicírculo truncado consistente, exceto para o Revestimento 53. O gráfico de Nyquist do Revestimento 18 exibe um diâmetro de semicírculo maior em comparação com o lingote $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, sugerindo uma resistência superior à corrosão. Além disso, o Revestimento 18 apresenta a maior impedância em frequências mais baixas, seguido pelo lingote, o Revestimento 75 e, finalmente, o Revestimento 53. Essa tendência destaca a capacidade aprimorada do Revestimento 18 em resistir à corrosão, como evidenciado pelo seu comportamento de impedância em comparação com as demais amostras testadas.

Os gráficos de Bode dos revestimentos processados por PTA e do lingote $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ são apresentados nas **Figuras 3.22 (c) e (d)**. Na **Figura 3.22 (c)**, observa-se que a impedância do Revestimento 18 supera a dos outros revestimentos e até mesmo do lingote $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ na frequência mais baixa (10^{-2} Hz), indicando uma capacidade superior de formar uma camada protetora em uma solução de 0,6 M NaCl.

Na **Figura 3.22 (d)**, os gráficos de Bode do ângulo de fase revelam um extenso platô de passivação na faixa de frequência entre 10^{-1} e 10^2 Hz para o lingote $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$. O lingote e os Revestimentos 75, 53 e 18 seguem, com valores de ângulo de fase de -85° , -81° , -76° e -75° , respectivamente. Esses altos valores negativos do ângulo de fase sugerem que a camada protetora formada tanto no lingote quanto nos revestimentos gera uma resposta capacitiva nas superfícies, evidenciando suas propriedades de resistência à corrosão.

Os dados de impedância foram analisados utilizando o software EC-Lab (Bio Logic®), e os resultados estão apresentados na **Tabela 3.3**. Os valores de $(\chi^2/|Z|)$ foram da ordem de 10^{-2} para o lingote e da ordem de 10^{-1} para os Revestimentos 18, 53 e 75, com valores de 0,13, 0,14 e 0,10, respectivamente. O Revestimento 18 apresentou a maior resistência à polarização (R_p), com um valor de $754 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, seguido pelo Revestimento 53 ($609 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), Revestimento 75 ($464 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) e lingote $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ ($294 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Quando comparados com os resultados de revestimentos obtidos por HVOF e HVOF [9], os revestimentos processados por PTA apresentaram uma resistência à polarização significativamente maior. O maior valor de R_p ($179 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) foi observado para o Revestimento HVOF 1A, enquanto o Revestimento 75, obtido por PTA, apresentou o menor valor ($464 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$).

Os revestimentos processados por PTA e o lingote exibiram um expoente α variando de 0,83 a 0,93, indicando que o elemento CPE se comporta como uma capacitância não ideal. Os valores de Q para o lingote $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ e para os revestimentos processados por PTA ficaram entre 12 e $4 \mu\text{F s}^{\alpha-1} \text{cm}^{-2}$.

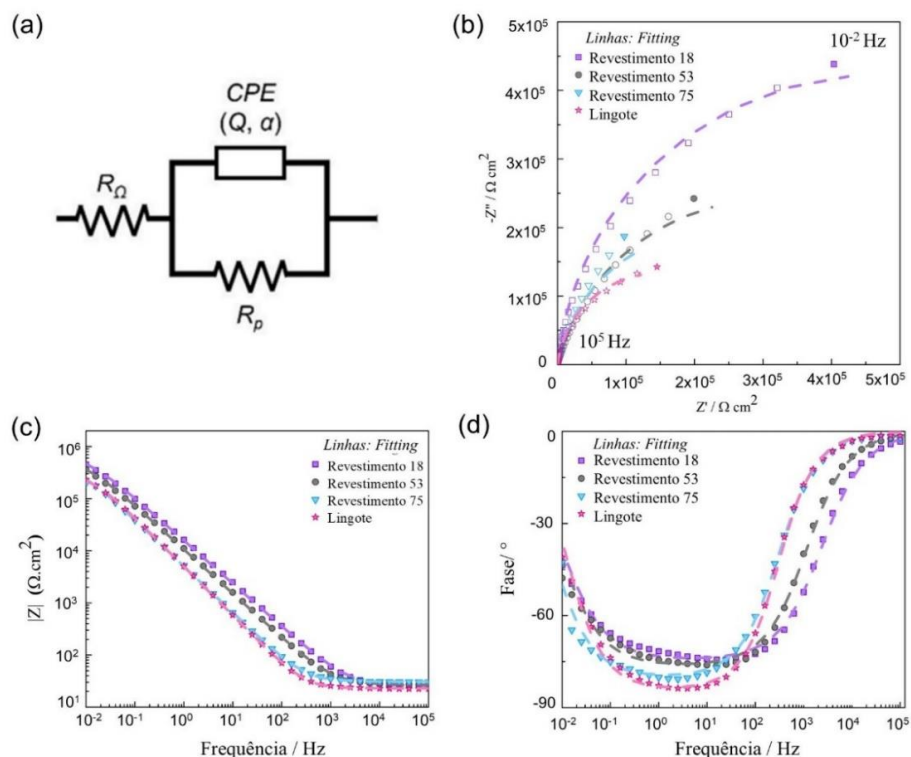


Figura 3.22: Dados EIS dos Revestimentos 18, 53, 75 e lingote. (a) circuito elétrico equivalente usado para modelar os dados EIS. (b) Diagrama de Nyquist. (c) Gráfico de Impedância de Bode. (d) Gráfico de Ângulo de Fase.

Tabela 3.3: Dados de EIS relacionando circuito equivalente e parâmetros de corrosão dos revestimentos obtidos por PTA e do lingote $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$.

| <i>Amostra</i> | R_{Ω} ($\Omega \text{ cm}^2$) | <i>CPE</i> | | R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$) | $\chi^2/ Z $ |
|------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------|-------------------------------------|--------------|
| | | Q ($\mu\text{F s}^{\alpha-1} \text{cm}^{-2}$) | α | | |
| <i>Revestimento 18</i> | 25 | 4 | 0,83 | 754 | 0,13 |
| <i>Revestimento 53</i> | 27 | 6 | 0,85 | 609 | 0,14 |
| <i>Revestimento 75</i> | 31 | 12 | 0,89 | 464 | 0,10 |
| <i>Lingote</i> | 23 | 11 | 0,93 | 294 | 0,07 |

A **Figura 3.23** oferece uma análise detalhada dos dados EIS por meio do método de regressão linear, utilizando o Modelo de Medição, para os Revestimentos 18, 53, 75 e o lingote. A **Figura 3.23 (a)** apresenta o diagrama de Nyquist, a **Figura 3.23 (b)** mostra o gráfico de impedância de Bode $|Z|$, e a **Figura 3.23 (c)** ilustra o gráfico do ângulo de fase.

Com base nos dados da **Figura 3.23** e da **Tabela 3.4**, observa-se que o Revestimento 18 apresenta o maior valor de resistência à polarização (R_p), com $774 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, seguido pelo Revestimento 53 ($632 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), Revestimento 75 ($386 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), e o lingote, que possui o valor mais baixo de $304 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. A resistência à polarização obtida pelo método do Modelo de Medição também revela valores superiores para os revestimentos de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ processados por PTA, em comparação com os valores obtidos para revestimentos produzidos por HVOF e HVOF [9]. O maior valor de R_p ($174 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) foi observado para o Revestimento 1A HVOF, enquanto os revestimentos obtidos por PTA apresentaram o menor valor, $386 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, no Revestimento 75.

Além disso, os menores valores de capacitância efetiva (C_{eff}) foram encontrados no lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ ($0,12 \mu\text{F cm}^{-2}$), seguido pelo revestimento 75 ($0,37 \mu\text{F cm}^{-2}$), e o revestimento 18 ($0,48 \mu\text{F cm}^{-2}$), com o maior valor de capacitância registrado para o revestimento 53 ($0,94 \mu\text{F cm}^{-2}$). As variações nos valores de capacitância entre os revestimentos produzidos por PTA e o lingote da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, podem estar relacionadas às diferenças na densidade dos revestimentos. O Revestimento 75, que apresentou o menor valor de capacitância, também foi o mais denso ($2678 \mu\text{m} \pm 28 \mu\text{m}$), seguido pelo Revestimento 18 ($2323 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$) e, por fim, pelo Revestimento 53 ($2060 \mu\text{m} \pm 48 \mu\text{m}$). Revestimentos mais densos tendem a formar camadas passivas mais compactas e uniformes, o que reduz a capacitância do sistema [143, 144].

A abordagem do circuito equivalente de impedância (EEC) assume que o filme passivo é homogêneo em um plano paralelo à superfície da amostra. Embora essa seja uma hipótese simplificadora, ela é útil para uma análise comparativa eficaz. Para aprofundar ainda mais a interpretação dos dados de EIS, foi aplicada uma abordagem de regressão linear utilizando o Modelo de Medição. Este modelo possibilita a avaliação das propriedades médias do material em um plano paralelo à superfície, enquanto leva em consideração as heterogeneidades na direção normal à amostra. Tal abordagem representa

uma inovação para os revestimentos de $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ processados por PTA, sendo uma análise inédita no contexto atual.

O uso do Modelo de Medição resulta em dados resistivos e capacitivos mais confiáveis, oferecendo uma compreensão mais precisa do comportamento de corrosão dos MPEAs de Cr-Co-Ni. Quando comparados com os resultados obtidos pelo software EC-Lab, os dados indicam que o Revestimento 18 apresenta a melhor resistência à corrosão em ambas as técnicas. Em contrapartida, o Revestimento 75 exibe a menor resistência à corrosão entre todas as amostras analisadas. Isso pode ser atribuído à formação de trincas durante o processo de deposição, como ilustrado na **Figura 3.11 (c)**, o que resultou em regiões mais vulneráveis à corrosão. Além disso, a maior porcentagem de diluição de Fe enfraqueceu a microestrutura do revestimento, facilitando o aparecimento de pontos corrosivos.

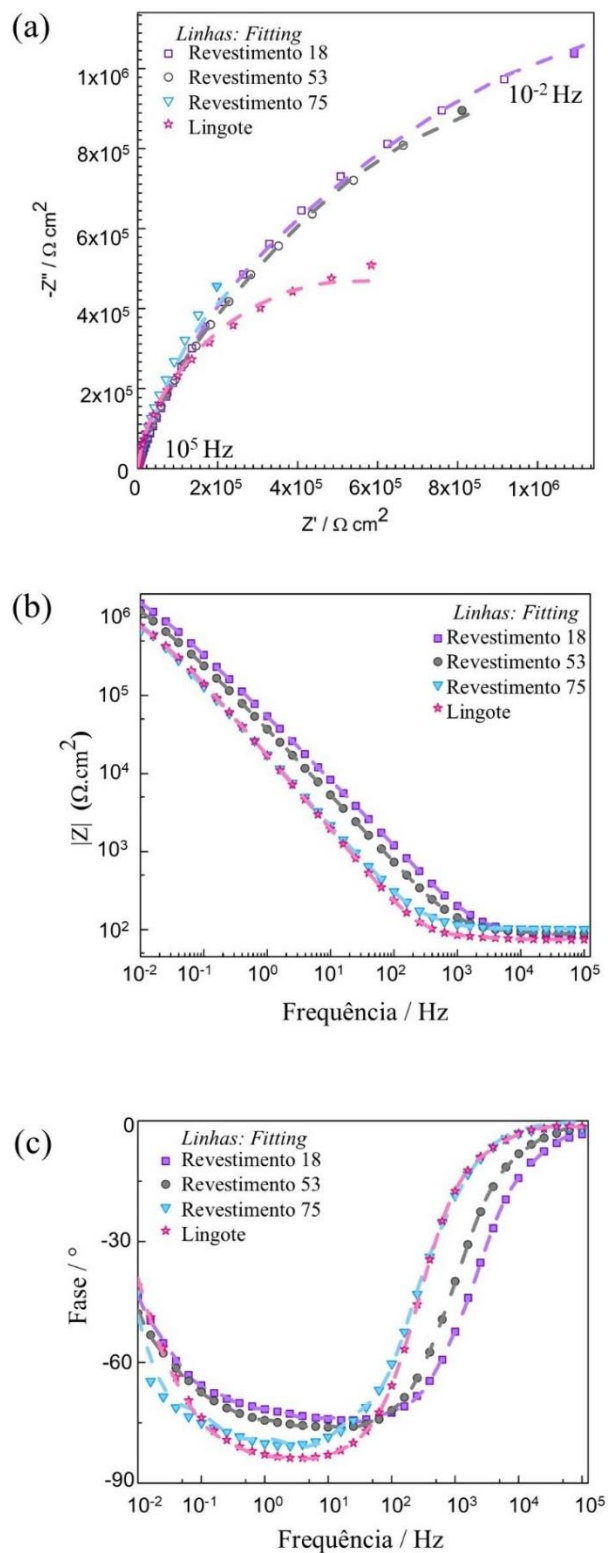


Figura 3.23: Dados EIS obtidos pelo Modelo de Medição, para os Revestimentos 18, 53, 75 e lingote. (a) Diagrama de Nyquist. (b) Gráfico de Impedância de Bode. (c) Gráfico de Ângulo de Fase.

Tabela 3.4: Valores dos parâmetros do modelo de medição para a impedância dos revestimentos e do lingote Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ em solução de NaCl 0,6 M.

| <i>Amostra</i> | R_{Ω} ($\Omega.cm^2$) | C_{eff} ($\mu F.cm^{-2}$) | R_p ($k\Omega cm^2$) | $\chi^2/ Z $ | # Voigt elements |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------|------------------|
| <i>Revestimento 18</i> | 25 | 0,48 | 774 | 0,0060 | 8 |
| <i>Revestimento 53</i> | 27 | 0,94 | 632 | 0,0034 | 8 |
| <i>Revestimento 75</i> | 31 | 0,37 | 386 | 0,1365 | 6 |
| <i>Lingote</i> | 23 | 0,12 | 304 | 0,0096 | 8 |

A **Figura 3.24** apresenta as superfícies dos Revestimentos 18 (**Figura 3.24 (a)**), 53 (**Figura 3.24 (b)**), 75 (**Figura 3.24 (c)**) e do lingote (**Figura 3.24 (d)**) após os ensaios de corrosão. As análises de EDS correspondentes para cada uma das amostras também estão disponíveis (**Figura 3.24 (e)**), destacando a composição das áreas corroídas e não corroídas.

Essa figura complementa os resultados de resistência à corrosão dos revestimentos e do lingote apresentados nas **Figuras 3.22 e 3.23**, bem como nas **Tabelas 3.3 e 3.4**. Observa-se que o Revestimento 75, que apresentou a maior diluição de Fe, exibe a superfície mais afetada pela corrosão. Além disso, os pontos de corrosão estão claramente concentrados nas fissuras formadas durante a solidificação desse revestimento. Em termos gerais, pode-se concluir que o impacto na resistência à corrosão do Revestimento 75 está diretamente relacionado à adição de Fe na liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀.

Como indicado pelos cálculos CALPHAD e pelo padrão de DRX do Revestimento 75, a dissolução de Fe na liga Cr₄₀Co₄₀Ni₂₀ resultou em uma microestrutura bifásica, com uma segregação significativa e a formação de uma nova fase ccc. Essa alteração na microestrutura interferiu na fase fcc predominante, comprometendo assim a resistência à corrosão do revestimento.

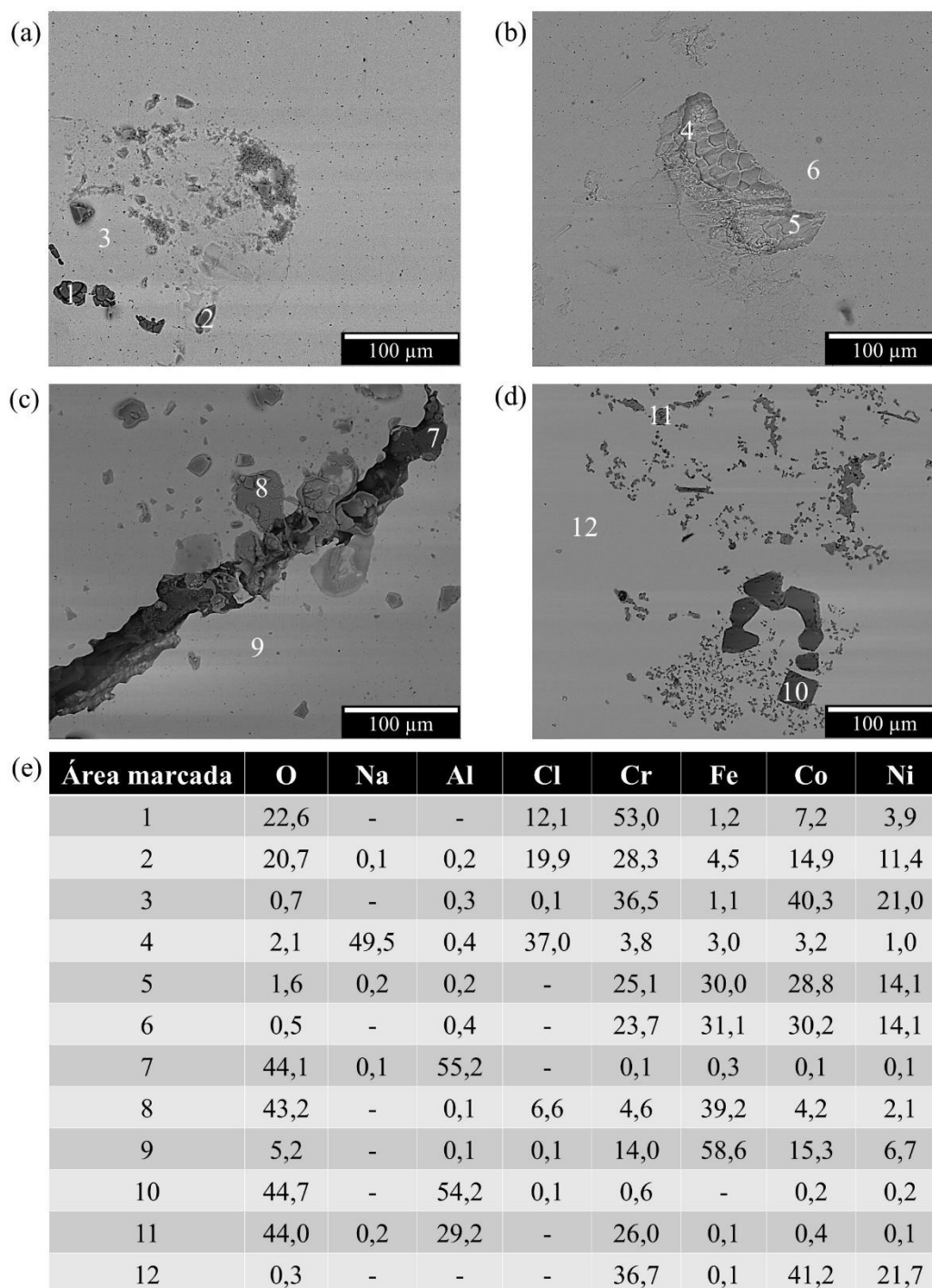


Figura 3.24: Imagens de MEV em modo BSE das superfícies das amostras após testes de corrosão (a - d), (a) Revestimento 18, (b) Revestimento 53 (c) Revestimento 75 e (d) lingote (e) EDSs, em %at, das regiões marcadas.

Embora o Revestimento 75, produzido por PTA, apresentou uma alta porcentagem de diluição de Fe, ainda assim, demonstrou notável resistência à corrosão, especialmente quando comparado aos revestimentos com a mesma liga, obtidos por HVOF e HVOF [9].

Ainda que a diluição de Fe influencie as propriedades finais do revestimento, o processo PTA se mostra altamente eficaz para a aplicação de revestimentos em ambientes severos. A tecnologia empregada permite um controle preciso sobre a espessura e composição do revestimento, além de favorecer a formação de microestruturas refinadas e homogêneas, as quais resultam em maior dureza, resistência à corrosão e boas propriedades de resistência ao desgaste.

CAPÍTULO 4 – DISCUSSÃO COMPARATIVA

4.1 Discussão Comparativa entre os Revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ e $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ produzidos por PTA

O processo de deposição por PTA tem se mostrado uma técnica altamente eficaz na produção de revestimentos, proporcionando um controle preciso sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas. A seguir, apresentamos uma comparação detalhada entre as conclusões extraídas dos dois conjuntos de revestimentos estudados: $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ e $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, ambos processados por PTA. A análise considera aspectos como espessura, porosidade, percentuais de diluição de Fe, microdureza, microestrutura, resistência ao desgaste e resistência à corrosão, sendo esta última focada especificamente no revestimento da liga $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$.

4.1.1 Propriedades Físicas (Espessura e Porosidade)

Os revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ (primeiro conjunto) apresentam espessuras variando de 2 a 3 mm e uma baixa porosidade ($\leq 0,3\%$), características que indicam excelente qualidade de deposição e boa integração estrutural. A baixa porosidade é um fator crucial para garantir a durabilidade e o desempenho do revestimento, minimizando a fragilidade e o risco de falhas estruturais. A diluição de ferro nos revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ varia de 26% a 35%, sendo que o valor máximo de 35% é consideravelmente inferior ao percentual máximo de 75% observado nos revestimentos do segundo conjunto, $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$.

Em comparação, os revestimentos $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ (segundo conjunto) também demonstram boa ligação metalúrgica ao substrato (AISI 1020), com espessuras em torno de 2 mm e porosidade de até 3,3%. A diluição de ferro varia significativamente, com o revestimento 75 apresentando uma diluição de 75%, o que pode impactar negativamente as propriedades mecânicas do revestimento. Esse alto nível de diluição sugere um risco maior de comprometimento da microestrutura, devido à influência do material base.

Assim, o processo por PTA influencia de maneira significativa as propriedades físicas dos revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ e $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, ainda que os efeitos observados variam em função das características intrínsecas de cada sistema de liga. A espessura dos revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ é espessa (até 3 mm), porém com

limitações estruturais, devido à alta concentração de elementos formadores de fases duras (boretos), existe maior risco de formação de trincas e tensões térmicas em camadas muito espessas. Por outro lado, os revestimentos $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$ apresentam maior tolerância a espessuras elevadas, com revestimentos homogêneos e menos propensos a defeitos, devido à ductilidade da liga e microestrutura mais estável.

Os níveis de diluição com o substrato, precisa ser cuidadosamente controlado em ambos os revestimentos, sendo desejável manter a diluição baixa, para preservar a alta dureza manter a resistência ao desgaste e à corrosão (revestimento $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$).

Ambos apresentam boa ligação metalúrgica, quando processados por PTA, devido à fusão localizada e à formação de uma interface sólida, no entanto, o uso de baixa corrente (100 A), influência na fusão entre o substrato e o revestimento, como observado no revestimento $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$.

4.1.2 Microdureza

O Revestimento 26 (primeiro conjunto) se destacou pela alta microdureza de 436 $\text{HV}_{0,5}$, enquanto os revestimentos com maior diluição apresentaram valores mais baixos de microdureza. No caso do Revestimento 75 (segundo conjunto), o aumento da diluição de Fe resultou em uma redução significativa na microdureza, que variou de 239 $\text{HV}_{0,5}$ (Revestimento 18) a 170 $\text{HV}_{0,5}$ (Revestimento 75). Esses resultados indicam que as alterações microestruturais e na composição química, induzidas pelo elevado teor de Fe, resultam na redução da dureza do revestimento e impactam negativamente sua resistência ao desgaste.

De modo geral, o processo por PTA influencia significativamente a microdureza dos revestimentos, principalmente em função dos níveis de diluição com o substrato. Os revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ apresentam microdureza Vickers elevada, atribuída à presença de fases duras como boretos, sendo especialmente indicados para aplicações sujeitas a abrasão severa. Por outro lado, os revestimentos $\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$, exibem microdureza mais moderada, porém adequada para condições em que há simultaneamente abrasão leve e solicitações por impacto mecânico, beneficiando-se de uma maior tenacidade estrutural.

4.1.3 Microestrutura e Formação de Fases

Nos revestimentos do primeiro conjunto, as fases de boro, como M_2B (Fe_2B , Cr_2B) e M_3B_2 (Nb_3B_2 e Mo_3B_2), foram identificadas como responsáveis pela elevada dureza e resistência ao desgaste. Essas fases, extremamente duras, desempenham um papel crucial na estabilidade térmica do revestimento. Além disso, o primeiro conjunto destaca que a distribuição dessas fases nos revestimentos resulta em uma microestrutura refinada e homogênea, com regiões dendríticas e interdendríticas bem definidas. Esse arranjo microestrutural contribui significativamente para as propriedades mecânicas, como maior dureza e resistência ao desgaste.

No segundo conjunto de revestimentos, observou-se que o aumento do teor de Fe, proveniente da diluição do substrato durante o processo por PTA, provocou modificações significativas nas fases cristalinas formadas. O Revestimento 18, com menor teor de Fe, apresentou predominantemente uma estrutura cúbica de face centrada (cfc), que é comum em ligas com teores elevados de elementos de liga como Cr, Co e Ni, os quais favorecem essa estrutura cristalina e proporcionam uma combinação equilibrada de tenacidade e resistência mecânica. A estrutura (cfc) geralmente está associada a materiais dúcteis e com boa resistência à corrosão, além de permitir dissolução de uma maior quantidade de elementos de liga, favorecendo a formação de soluções sólidas estáveis.

Por outro lado, o Revestimento 75, com maior teor de Fe devido à diluição mais acentuada, apresentou uma combinação de fases cfc e cúbica de corpo centrado (ccc). Essa transição de cfc para uma mistura com ccc reflete uma alteração significativa na termodinâmica do sistema. O Fe tem como estrutura estável a fase Fe- α (ferrita) à temperatura ambiente, que é ccc, e sua presença em maior quantidade favorece a formação dessa fase. A estrutura ccc, embora mais rígida, tende a apresentar menor tenacidade e resistência ao desgaste, implicando diretamente nas propriedades mecânicas do revestimento.

O processo por PTA, caracterizado por sua rápida taxa de solidificação, favorece a formação de uma microestrutura heterogênea no revestimento $Fe_{68}Cr_8Mo_4Nb_4B_{16}$, devido à presença de elementos formadores de fases duras e intermetálicas. Em contrapartida, no revestimento $Cr_{40}Co_{40}Ni_{20}$, observa-se uma microestrutura mais homogênea, resultado da maior compatibilidade química entre os elementos da liga. Entretanto, é importante, a utilização de baixas intensidades de corrente, que limitam a diluição com o substrato e promovem uma solidificação superficial mais controlada.

Portanto, o controle da diluição durante o processo de revestimento por PTA é crucial para evitar alterações indesejadas na microestrutura. A presença excessiva de Fe pode diluir os elementos de liga benéficos, alterando não apenas a fase predominante, mas também impactando negativamente as propriedades tribológicas e a durabilidade do revestimento. Esse equilíbrio entre composição, microestrutura e desempenho final é um dos principais desafios em revestimentos funcionais baseados em ligas metálicas de elemento multiprincipal.

4.1.4 Desempenho ao Desgaste

Os revestimentos do primeiro conjunto demonstraram excelente resistência ao desgaste, principalmente devido à formação de boretos duros, que atuam como barreiras ao movimento das partículas abrasivas. A principal diferença entre esses revestimentos é que, embora ambos apresentem boas propriedades de resistência ao desgaste, o processo PTA se mostrou superior ao L-PBF e HVAF, devido à sua microestrutura refinada e menor diluição, o que preserva a integridade das fases resistentes ao desgaste. Os mecanismos de desgaste observados incluem abrasivo, oxidativo e adesivo. A presença de boretos duros na microestrutura foi fundamental para uma melhor resistência ao desgaste abrasivo. Além disso, a formação de detritos duros no tribossistema e a oxidação da superfície indicam que o processo de desgaste é mais complexo, envolvendo não apenas a abrasão, mas também a formação de produtos de oxidação.

O Revestimento 18 do segundo conjunto, com menor diluição de Fe, apresentou o melhor desempenho em resistência ao desgaste ($1,6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), demonstrando superioridade no desgaste abrasivo. Esse desempenho aprimorado é atribuído à microestrutura mais homogênea e à presença de fases duras. O aumento do teor de Fe e a maior diluição levaram ao desenvolvimento de mecanismos de desgaste, como desgaste adesivo e oxidativo. À medida que a diluição aumentou, os revestimentos se tornaram mais suscetíveis à deformação plástica e à oxidação, indicando uma redução na resistência ao desgaste em comparação aos revestimentos com menor diluição de Fe.

4.1.5 Resistência à Corrosão

A resistência à corrosão foi investigada exclusivamente para os revestimentos do segundo conjunto. O Revestimento 18 destacou-se pela excelente resistência à corrosão,

apresentando um baixo valor de corrente de corrosão (i_{corr}) e uma passivação prolongada, tornando-o ideal para ambientes agressivos. Em contrapartida, o Revestimento 75, com maior diluição de Fe, teve sua resistência à corrosão comprometida.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.1 Conclusões Gerais

De maneira geral, ambos os conjuntos de revestimentos processados por PTA exibiram propriedades excepcionais, apresentando, no entanto, algumas diferenças chave:

As principais conclusões referentes à liga a base de Fe, são as seguintes:

- Os revestimentos $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$, produzidos por PTA utilizando pós atomizados a gás (53 μm a 180 μm), apresentaram espessuras variando de 2 a 3 mm, baixa porosidade ($\leq 0,3\%$ vol.), microdureza Vickers $\geq 309 \text{ HV}_{0,5}$ e boa ligação metalúrgica ao substrato AISI 1020. Além disso, os revestimentos demonstraram níveis de diluição $\leq 35\%$ em volume e ausência de trincas.
- A microestrutura dos revestimentos produzidos por PTA consistiu em fases cristalinas como Fe- α , M_2B (Fe_2B e Cr_2B) e M_3B_2 (Nb_3B_2 e Mo_3B_2), com uma estrutura dendrítica (Fe- α) e regiões interdendríticas (Fe- α e boretos), apresentando variações na distribuição das fases e no tamanho das partículas.
- Quando comparados aos revestimentos produzidos pelos métodos L-PBF e HVAF, os revestimentos processados por PTA demonstraram excelente resistência ao desgaste, especialmente o Revestimento 26. Esse desempenho superior é atribuído à sua baixa diluição (26%), microestrutura refinada e alta microdureza Vickers (436 $\text{HV}_{0,5}$).
- O mecanismo de desgaste observado envolveu processos abrasivos, oxidativos e adesivos, como evidenciado pela incorporação de detritos duros no tribossistema e pela alta concentração de oxigênio detectada nas superfícies após os ensaios de desgaste pino sobre placa.

As principais conclusões referentes à liga de elementos multiprincipais ($\text{Cr}_{40}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{20}$), são as seguintes:

- Os Revestimentos produzidos com maiores correntes de arco (120 A e 180 A), acompanhados de menores taxas de alimentação de pó (6 g/min), apresentaram boa ligação metalúrgica ao substrato AISI 1020.
- A porcentagem de diluição de Fe nos Revestimentos 53 e 75, ambos com maior corrente de arco, foi significativamente superior (53% e 75%) em comparação à diluição observada no revestimento 18, que utilizou uma corrente de arco menor (18%).

- Os padrões de DRX revelaram as seguintes fases: cfc (lingote); cfc (pós-atomizados e Revestimentos 18 e 53); cfc + ccc (Revestimento 75). A mudança na estrutura de fase dos revestimentos está associada ao aumento do teor de Fe.
- À medida que o teor de Fe aumenta, a microdureza dos revestimentos apresenta uma redução significativa, variando de 239 HV_{0,5} para 170 HV_{0,5}. Essa diminuição está diretamente relacionada às alterações microestruturais resultantes da maior diluição, especialmente à transição de uma estrutura predominantemente (cfc) para uma combinação de (cfc + ccc).
- Os testes de desgaste pino sobre placa indicaram que o Revestimento 18 apresentou desempenho superior ($1,6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) em relação aos outros revestimentos e ao lingote, evidenciando maior resistência ao desgaste. No entanto, a ordem de grandeza da taxa específica de desgaste para todos os revestimentos permaneceu em $10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Com o aumento do teor de Fe, a resistência ao desgaste diminui, e os mecanismos de desgaste evoluem: de desgaste abrasivo (menor diluição) para desgaste adesivo (diluição intermediária) e desgaste oxidativo (maior diluição).
- A relação direta entre o teor de Fe (decorrente da diluição), a dureza e a microestrutura influenciaram significativamente a evolução dos mecanismos de desgaste. À medida que a liga apresentou menor resistência mecânica, observou-se uma transição gradual dos mecanismos atuantes ao longo dos ensaios tribológicos.
- Os testes de corrosão realizados em solução de NaCl 0,6 M destacaram a excepcional resistência à corrosão do Revestimento 18, caracterizada por um baixo valor de i_{corr} ($0,04 \pm 0,02 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) e um extenso platô de passivação ($E_{transp} - E_{corr} \sim 0,97 \pm 0,11 \text{ V}$). Além disso, à medida que o teor de Fe aumenta, o desempenho à corrosão geralmente se deteriora.

Diante desses resultados, fica claro que o processo PTA oferece uma versatilidade única na produção de revestimentos, permitindo a personalização das propriedades de acordo com as necessidades específicas de desempenho. A escolha entre resistência ao desgaste ou resistência à corrosão deve ser feita com base nas condições operacionais específicas de cada aplicação.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudos futuros podem incluir:

- A investigação de novas ligas metálicas, com o objetivo de otimizar tanto a resistência ao desgaste quanto à corrosão.
- A realização de pesquisas adicionais sobre o desempenho dos revestimentos em condições operacionais extremas, como altas temperaturas e ambientes com agentes corrosivos, a fim de gerar dados valiosos para aplicações industriais específicas.
- A otimização dos parâmetros de processo, visando melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão, por meio da redução do percentual de diluição de ferro.

Essas sugestões para trabalhos futuros podem fornecer uma base sólida para aprimorar o desenvolvimento e a aplicação dos revestimentos processados por PTA, potencializando ainda mais sua eficácia e versatilidade em diversas indústrias.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. D. Coimbra, G. Zepon, G. Y. Koga, D. A. Godoy Pérez, F. H. Paes de Almeida, V. Roche, J. C. Lepretre, A. M. Jorge, C. S. Kiminami, C. Bolfarini, A. Inoue, and W. J. Botta, *Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized Fe68Cr8Mo4Nb4B16 alloy*, **J. Alloys Compd.**, 2020.
- [2] L. C. M. Rodrigues, G. Y. Koga, B. J. M. Freitas, G. Figueira, P. Gargarella, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Wear-resistant Fe68Cr8Mo4Nb4B16 glass former coatings – From powder production by gas atomization to coating build-up by Laser Powder Bed Fusion*, **Surf. Coatings Technol.**, 2022.
- [3] W. C. Batalha, V. Roche, Y. Champion, M. Mantel, M. Verdier, V. Martin, C. S. Kiminami, and A. M. M. Jorge Junior, *Influence of Crystallization on Corrosion and Mechanical Properties of Two Novel FeCrMoNb and FeCrMoNb Amorphous Alloys*, **SSRN Electron. J.**, 2022.
- [4] I. G. C. Mota, G. Y. Koga, L. C. M. Rodrigues, A. R. C. Nascimento, F. B. Ettouil, T. Ferreira, D. D. Coimbra, C. S. Kiminami, C. Bolfarini, C. Moreau, and W. J. Botta, *Assessment of HVAF thermally sprayed coatings: Unraveling microstructural, electrochemical, and tribological performance using glass former Fe-Cr-Mo-Nb-B feedstock powder*, **J. Alloy. Metall. Syst.**, vol. 6, no. May, p. 100081, 2024.
- [5] H. J. Kim, B. H. Yoon, and C. H. Lee, *Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process*, **Wear**, vol. 249, no. 10–11, pp. 846–852, 2001.
- [6] Q. Hou, Y. He, and J. Gao, *Microstructure and properties of Fe-C-Cr-Cu coating deposited by plasma transferred arc process*, **Surf. Coatings Technol.**, 2006.
- [7] M. Ulutan, K. Kiliçay, O. N. Çelik, and Ü. Er, *Microstructure and wear behaviour of plasma transferred arc (PTA)-deposited FeCrC composite coatings on AISI 5115 steel*, **J. Mater. Process. Technol.**, 2016.
- [8] G. Bertoli, G. Y. Koga, F. C. Puosso, A. J. Clarke, C. S. Kiminami, and F. G. Coury, *Microstructure and Wear Behavior of High-Carbon Concentration CrCoNi Multi-principal Element Alloys*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 52, no. 7, pp. 3034–3050, 2021.
- [9] G. Y. Koga, A. R. C. Nascimento, F. B. Ettouil, L. C. M. Rodrigues, G. Zepon, C.

- Bolfarini, C. S. Kiminami, W. J. Botta, R. Schulz, A. Costa e Silva, C. Moreau, and F. G. Coury, *Thermally sprayed multi-principal element Cr40Co40Ni20 coatings – Oxidation upon coatings' build-up and electrochemical corrosion*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 454, no. September 2022, p. 129154, 2023.
- [10] J. B. Cheng, X. B. Liang, Z. H. Wang, and B. S. Xu, *Formation and mechanical properties of conicufecr high-entropy alloys coatings prepared by plasma transferred arc cladding process*, **Plasma Chem. Plasma Process.**, 2013.
- [11] P. H. Gao, R. T. Fu, B. Y. Chen, S. C. Zeng, B. Zhang, Z. Yang, Y. C. Guo, M. X. Liang, J. P. Li, Y. Q. Lu, L. Jia, and D. Zhao, *Corrosion resistance of cocrfenimn high entropy alloy coating prepared through plasma transfer arc claddings*, **Metals (Basel).**, 2021.
- [12] Y. Gao, Z. Yang, H. Xiao, Q. Lei, B. Liu, and Y. Liu, *Effect of Welding Current on Wear Behavior of PTA-Welded Cu35Ni25Co25Cr15 HEA Coating*, **Coatings**, 2023.
- [13] F. Fernandes, A. Cavaleiro, and A. Loureiro, *Oxidation behavior of Ni-based coatings deposited by PTA on gray cast iron*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 207, pp. 196–203, 2012.
- [14] R. L. Deuis, J. M. Yellup, and C. Subramanian, *Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing*, **Compos. Sci. Technol.**, vol. 58, no. 2, pp. 299–309, 1998.
- [15] A. S. D. Oliveira, *Engenharia de superficies*, no. October. 2012.
- [16] A. Gatto, E. Bassoli, and M. Fornari, *Plasma Transferred Arc deposition of powdered high performances alloys: Process parameters optimisation as a function of alloy and geometrical configuration*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 187, no. 2–3, pp. 265–271, 2004.
- [17] C. R. Gagg and P. R. Lewis, *Wear as a product failure mechanism - Overview and case studies*, **Eng. Fail. Anal.**, 2007.
- [18] L. Liu, Z. Wu, S. Cui, X. An, Z. Ma, T. Shao, R. K. Y. Fu, R. Wang, H. Lin, F. Pan, and P. K. Chu, *Abrasion and erosion behavior of DLC-coated oil-well tubings in a heavy oil/sand environment*, **Surf. Coatings Technol.**, 2019.
- [19] D. Kalliopi K. Aligizaki, *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, **Anti-Corrosion Methods Mater.**, 2004.
- [20] G. Y. Koga, W. Wolf, R. Schulz, S. Savoie, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W.

- J. Botta, *Corrosion and wear properties of FeCrMnCoSi HVOF coatings*, **Surf. Coatings Technol.**, 2019.
- [21] A. Scrivani, S. Ianelli, A. Rossi, R. Groppetti, F. Casadei, and G. Rizzi, *A contribution to the surface analysis and characterisation of HVOF coatings for petrochemical application*, **Wear**, 2001.
- [22] E. Sigolo, J. Soyama, G. Zepon, C. S. Kiminami, W. J. Botta, and C. Bolfarini, *Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred Arc*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 302, pp. 255–264, 2016.
- [23] I. A. Bataev, D. O. Mul, A. A. Bataev, O. G. Lenivtseva, M. G. Golkovski, Y. S. Lizunkova, and R. A. Dostovalov, *Structure and tribological properties of steel after non-vacuum electron beam cladding of Ti, Mo and graphite powders*, **Mater. Charact.**, 2016.
- [24] G. Y. Koga, G. Zepon, L. S. Santos, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Wear Resistance of Boron-Modified Supermartensitic Stainless Steel Coatings Produced by High-Velocity Oxygen Fuel Process*, **J. Therm. Spray Technol.**, 2019.
- [25] D. A. Santana, G. Y. Koga, W. Wolf, I. A. Bataev, A. A. Ruktuev, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, W. J. Botta, and A. M. Jorge, *Wear-resistant boride reinforced steel coatings produced by non-vacuum electron beam cladding*, **Surf. Coatings Technol.**, 2020.
- [26] G. Y. Koga, R. Schulz, S. Savoie, A. R. C. Nascimento, Y. Drolet, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 309, pp. 938–944, 2017.
- [27] J. J. Tigrinho and A. S. C. M. D'Oliveira, *Plasma transferred arc surface modification of a low carbon steel*, **J. Mater. Sci.**, 2007.
- [28] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K. V. S. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E. P. George, and R. O. Ritchie, *Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures*, **Nat. Commun.**, vol. 7, pp. 1–8, 2016.
- [29] Y. Guo, G. Y. Koga, A. M. Jorge, S. Savoie, R. Schulz, C. S. Kiminami, C. Bolfarini, and W. J. Botta, *Microstructural investigation of Fe[sbnd]Cr[sbnd]Nb[sbnd]B amorphous/nanocrystalline coating produced by*

- HVOF*, **Mater. Des.**, 2016.
- [30] G. Y. Koga, A. M. Jorge Junior, V. Roche, R. P. Nogueira, R. Schulz, S. Savoie, A. K. Melle, C. Loable, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Production and Corrosion Resistance of Thermally Sprayed Fe-Based Amorphous Coatings from Mechanically Milled Feedstock Powders*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 49, no. 10, pp. 4860–4870, 2018.
- [31] I. D. Kuchumova, I. S. Batraev, V. Y. Ulianitsky, A. A. Shtertser, K. B. Gerasimov, A. V. Ukhina, N. V. Bulina, I. A. Bataev, G. Y. Koga, Y. Guo, W. J. Botta, H. Kato, T. Wada, B. B. Bokhonov, D. V. Dudina, and A. M. Jorge, *Formation of metallic glass coatings by detonation spraying of a Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ powder*, **Metals (Basel)**, 2019.
- [32] G. Y. Koga, R. P. Nogueira, V. Roche, A. R. Yavari, A. K. Melle, J. Gallego, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Corrosion properties of Fe–Cr–Nb–B amorphous alloys and coatings*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 254, pp. 238–243, 2014.
- [33] G. Y. Koga*, A. M. 3 , Claudemiro Bolfarini, Claudio Shyinti Kiminami, and W. J. B. 4 Jorge Jr., *An overview of thermally sprayed Fe-Cr-Nb-B amorphous coatings – From the 2 alloy development to the coating’s performance against corrosion and wear*.
- [34] C. Suryanarayana and A. Inoue, *Iron-based bulk metallic glasses*, *International Materials Reviews*, vol. 58, no. 3. pp. 131–166, 2013.
- [35] A. Inoue and J. S. Gook, *Fe-based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region*, **Mater. Trans. JIM**, 1995.
- [36] A. I. Y. S. and J. S. Gook, *Thermal and Magnetic Properties of Bulk Fe-Based Glassy Alloys Prepared by Copper Mold casting*. .
- [37] A. Inoue and X. M. Wang, *Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties*, **Acta Mater.**, 2000.
- [38] J. Cheney and K. Vecchio, *Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 492, no. 1–2, pp. 230–235, 2008.
- [39] G. Y. Koga, R. P. Nogueira, V. Roche, A. R. Yavari, A. K. Melle, J. Gallego, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and W. J. Botta, *Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B*

- amorphous alloys and coatings*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 254, pp. 238–243, 2014.
- [40] W. C. Batalha, V. Roche, Y. Champion, M. Mantel, M. Verdier, V. Martin, C. S. Kiminami, and A. M. Jorge Junior, *Newly-developed pseudo-high entropy amorphous alloys: Structure/microstructure evolution, mechanical and corrosion properties.*, **J. Non. Cryst. Solids**, vol. 613, no. April, p. 122369, 2023.
- [41] E. Sadeghimeresht, N. Markocsan, and P. Nylén, *A comparative study of corrosion resistance for HVAF-sprayed Fe- and Co-based coatings*, **Coatings**, 2016.
- [42] F. Jin, S. Zhang, C. L. Wu, C. H. Zhang, X. Y. Sun, and X. L. Bai, *Comparative Study on the Microstructure, Wear Behavior, and Corrosion Performance of Iron-Based and Cobalt-Based Coatings Fabricated by Laser Cladding*, **J. Mater. Eng. Perform.**, 2023.
- [43] S. Atamert and J. Stekly, *Microstructure, wear resistance, and stability of cobalt based and alternative iron based hardfacing alloys*, **Surf. Eng.**, 1993.
- [44] B. He, J. Wang, X. Yun, Z. Chen, and X. Zong, *Microstructure and wear resistance of Fe-based, Co-based and Ni-based coating of AISI H13*, in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021.
- [45] A. Milanti, H. Koivuluoto, P. Vuoristo, G. Bolelli, F. Bozza, and L. Lusvarghi, *Microstructural characteristics and tribological behavior of HVOF-sprayed novel Fe-based alloy coatings*, **Coatings**, 2014.
- [46] R. H. G. e Silva and J. C. Dutra, *Processo PTA-P - Uma revisão da literatura como base para inovações. Parte 1 de 2: Elementos construtivos*, **Soldag. e Insp.**, vol. 17, no. 1, pp. 76–85, 2012.
- [47] A. Ranjan, K. Kishore, V. Pal, M. Adhikary, A. Kumar, C. S. Tiwary, and M. Paliwal, *Microstructure and Wear Behaviour of a Novel Fe-Cr-V- C Plasma Transferred Arc Coating*, **Jom**, vol. 73, no. 12, pp. 4328–4337, 2021.
- [48] T. A. Passos, H. Costa, F. K. C. Luz, and G. Pintaude, *The Effect of the Dilution Level on Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-CV Hardfacing Coatings Deposited by PTA-P*, **Coatings**, 2022.
- [49] T. Gürgeç and C. Özel, *Effect of Heat Input on Microstructure , Friction and Wear Properties of Fe-Cr-B-C Coating on AISI 1020 Surface Coated by PTA Method*, **Turkish J. Sci. Technol.**, vol. 12, no. 2, pp. 43–52, 2017.

- [50] E. P. Cardozo and A. S. C. M. D'Oliveira, *Niobium Silicide Multilayers Processed by In Situ Synthesis During Deposition of Powder Mixtures*, **J. Mater. Eng. Perform.**, 2022.
- [51] E. P. Cardozo, G. R. Pardal, S. Ríos, S. Ganguly, and A. S. C. M. D'oliveira, *Additive techniques to refurbish Ni based components*, **Soldag. e Insp.**, 2019.
- [52] E. A. Alberti, L. J. da Silva, and A. S. C. M. D'Oliveira, *Additive manufacturing: the role of welding in this window of opportunity*, **Weld. Int.**, 2016.
- [53] E. Sigolo, *AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE REVESTIMENTOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS MODIFICADOS COM BORO E FABRICADOS POR PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA)*, no. May, pp. 31–48, 2016.
- [54] American Society for Testing and Materials, *ASTM G133-05: Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*, **Annu. B. Stand.**, 2016.
- [55] Q. Y. Hou, T. T. Ding, Z. Y. Huang, P. Wang, L. M. Luo, and Y. C. Wu, *Microstructure and properties of mixed Cu-Sn and Fe-based alloys without or with molybdenum addition processed by plasma transferred arc*, **Surf. Coatings Technol.**, 2015.
- [56] R. P. Garcia, T. Luz, S. C. Canobre, and H. L. Costa, *Corrosion resistance of plasma transferred arc (PTA) Inconel 625 deposits*, **Surf. Topogr. Metrol. Prop.**, vol. 9, no. 2, 2021.
- [57] R. M. G. Paes and A. Scheid, *Effect of Deposition Current on Microstructure and Properties of CoCrWC Alloy PTA Coatings (Efeito da Corrente de Deposição sobre a Microestrutura e Propriedades de Revestimentos de Liga CoCrWC por PTA)*, **Soldag. Inspeção**, vol. 19, no. 03, pp. 247–254, 2014.
- [58] A. S. C. M. D'Oliveira, R. Vilar, and C. G. Feder, *High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings*, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 201, no. 1–4, pp. 154–160, 2002.
- [59] H. Lucas, A. Denoirjean, M. Vardelle, and A. M. Furlani, *Cladding by plasma transferred arc process: Effect of the process on plasma parameters behavior and molten bath*, **Proc. Int. Therm. Spray Conf.**, no. May, pp. 782–787, 2012.
- [60] A. E. Yaedu and A. S. C. M. D'Oliveira, *Cobalt based alloy PTA hardfacing on*

- different substrate steels*, **Mater. Sci. Technol.**, 2005.
- [61] L. J. da Silva and A. S. C. M. D'Oliveira, *NiCrSiBC coatings: Effect of dilution on microstructure and high temperature tribological behavior*, **Wear**, 2016.
- [62] D. Bond, S. F. Becker, and A. S. C. M. D'Oliveira, *Influência da corrente e granulometria do material de adição nos revestimentos processados por PTA*, **Soldag. e Insp.**, vol. 16, no. 1, pp. 53–61, 2011.
- [63] K. F. Rodríguez-Galeano, R. Rodríguez-Baracaldo, A. Mestra-Rodríguez, J. M. Cabrera-Marrero, and J. J. Olaya-Florez, *Influence of boron content on the fracture toughness and fatigue crack propagation kinetics of bainitic steels*, **Theor. Appl. Fract. Mech.**, 2016.
- [64] Q. Li, Y. L. Zhang, L. Zhang, Q. Wang, Z. Zhao, D. X. Chen, H. Jin, Y. Y. Wang, and J. W. Zhang, *Effect of boron on the microstructural evolution and wear resistance of high-hardness Fe-based alloy coatings prepared by laser cladding*, **Surf. Coatings Technol.**, 2023.
- [65] C. Wang, Y. A. Guo, J. Guo, and L. Zhou, *Microstructural stability and mechanical properties of a boron modified Ni-Fe based superalloy for steam boiler applications*, **Mater. Sci. Eng. A**, 2015.
- [66] C. Zhang, S. Li, Y. Lin, J. Ju, and H. Fu, *Effect of boron on microstructure evolution and properties of wear-resistant cast Fe-Si-Mn-Cr-B alloy*, **J. Mater. Res. Technol.**, 2020.
- [67] R. . Bohatch, J. . Athayde, J. C. . Siqueira, A. S. C. . D'Oliveira, and A. Scheid, *Influence of Processing on the Microstructure and Properties of CoCrMoSi Alloy PTA Coatings*, **Soldag. Inspeção**, 2015.
- [68] D. Bond, *Avaliação De Revestimentos Soldados Processados Com Materiais Atomizados*, **Arq. Neuropsiquiatr.**, vol. 69, no. 3, pp. 441–5, 2011.
- [69] T. J. Antoszczyszyn, R. M. G. Paes, A. S. C. M. de Oliveira, and A. Scheid, *Impact of dilution on the microstructure and properties of Ni-based 625 alloy coatings*, **Soldag. Inspeção**, 2014.
- [70] L. Bourithis and G. Papadimitriou, *Three body abrasion wear of low carbon steel modified surfaces*, **Wear**, 2005.
- [71] D. B. Miracle and O. N. Senkov, *A critical review of high entropy alloys and related concepts*, **Acta Mater.**, vol. 122, pp. 448–511, 2017.

- [72] Y. Qiu, S. Thomas, M. A. Gibson, H. L. Fraser, and N. Birbilis, *Corrosion of high entropy alloys*, *npj Materials Degradation*. 2017.
- [73] Y. Shi, B. Yang, and P. K. Liaw, *Corrosion-resistant high-entropy alloys: A review*, *Metals*. 2017.
- [74] X. W. Qiu and C. G. Liu, *Microstructure and properties of Al₂CrFeCoCuTiNi_x high-entropy alloys prepared by laser cladding*, **J. Alloys Compd.**, 2013.
- [75] Y. Jien-Wei, C. Swee-Kai, L. Su-Jien, G. Jon-Yiew, C. Tsung-Shune, S. Tao-Tsung, T. Chun-Huei, and C. Shou-Yi, *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*, *Advanced engineering materials*. 2004.
- [76] R. Sriharitha, B. S. Murty, and R. S. Kottada, *Alloying, thermal stability and strengthening in spark plasma sintered Al_xCoCrCuFeNi high entropy alloys*, **J. Alloys Compd.**, 2014.
- [77] J. X. Yan, Z. J. Zhang, P. Zhang, J. H. Liu, H. Yu, Q. M. Hu, J. B. Yang, and Z. F. Zhang, *Design and optimization of the composition and mechanical properties for non-equiatomic CoCrNi medium-entropy alloys*, **J. Mater. Sci. Technol.**, 2023.
- [78] G. Laplanche, A. Kostka, C. Reinhart, J. Hunfeld, G. Eggeler, and E. P. George, *Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi*, **Acta Mater.**, 2017.
- [79] P. Gao, S. Sun, H. Li, R. Niu, S. Han, H. Zong, H. Wang, J. Lian, and X. Liao, *Ultra-strong and thermally stable nanocrystalline CrCoNi alloy*, **J. Mater. Sci. Technol.**, 2022.
- [80] G. Laplanche, M. Schneider, F. Scholz, J. Frenzel, G. Eggeler, and J. Schreuer, *Processing of a single-crystalline CrCoNi medium-entropy alloy and evolution of its thermal expansion and elastic stiffness coefficients with temperature*, **Scr. Mater.**, 2020.
- [81] Q. Zhu, X. Zhou, F. Yang, Y. Ji, Y. Kong, A. Bi, Z. Zhou, X. Wang, R. Wang, Z. Zhang, and X. Jiang, *Microstructure formation, corrosion properties, and tribological properties of laser-cladded CrCoNi medium-entropy alloy coatings*, **Mater. Lett.**, 2023.
- [82] K. Feng, Y. Zhang, Z. Li, C. Yao, L. Yao, and C. Fan, *Corrosion properties of laser cladded CrCoNi medium entropy alloy coating*, **Surf. Coatings Technol.**,

- vol. 397, no. May, p. 126004, 2020.
- [83] A. Wetzel, M. von der Au, P. M. Dietrich, J. Radnik, O. Ozcan, and J. Witt, *The comparison of the corrosion behavior of the CrCoNi medium entropy alloy and CrMnFeCoNi high entropy alloy*, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 601, no. April, 2022.
- [84] F. G. Coury, G. Zepon, and C. Bolfarini, *Multi-principal element alloys from the CrCoNi family: outlook and perspectives*, **J. Mater. Res. Technol.**, vol. 15, pp. 3461–3480, 2021.
- [85] F. G. Coury, K. D. Clarke, C. S. Kiminami, M. J. Kaufman, and A. J. Clarke, *High Throughput Discovery and Design of Strong Multicomponent Metallic Solid Solutions*, **Sci. Rep.**, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2018.
- [86] F. G. Coury, P. Wilson, K. D. Clarke, M. J. Kaufman, and A. J. Clarke, *High-throughput solid solution strengthening characterization in high entropy alloys*, **Acta Mater.**, vol. 167, pp. 1–11, 2019.
- [87] G. Laplanche, A. Kostka, C. Reinhart, J. Hunfeld, G. Eggeler, and E. P. George, *Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi*, **Acta Mater.**, vol. 128, pp. 292–303, 2017.
- [88] F. G. Coury, D. Santana, Y. Guo, J. Copley, L. Otani, S. Fonseca, G. Zepon, C. Kiminami, M. Kaufman, and A. Clarke, *Design and in-situ characterization of a strong and ductile co-rich multicomponent alloy with transformation induced plasticity*, **Scr. Mater.**, vol. 173, pp. 70–74, 2019.
- [89] G. Y. Koga, N. Birbilis, G. Zepon, C. S. Kiminami, W. J. Botta, M. Kaufman, A. Clarke, and F. G. Coury, *Corrosion resistant and tough multi-principal element Cr-Co-Ni alloys*, **J. Alloys Compd.**, 2021.
- [90] J. L. Murray, *ASM Metals Handbook Alloy Phase Diagrams*. 1988.
- [91] ASM International, *Handbook: Alloy phase diagrams, Volume 3*. 1992.
- [92] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, 2004.
- [93] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu, *Microstructures and properties of high-entropy alloys*, *Progress in Materials Science*. 2014.
- [94] K. Y. Tsai, M. H. Tsai, and J. W. Yeh, *Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-*

- entropy alloys*, **Acta Mater.**, 2013.
- [95] C. Zhang and M. C. Gao, *CALPHAD modeling of high-entropy alloys*, in *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, 2016.
- [96] B. Gludovatz, A. Hohenwarther, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, and R. O. Ritchie, *A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications*, **Science (80-.)**, 2014.
- [97] F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, and E. P. George, *The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy*, **Acta Mater.**, 2013.
- [98] C. Özel and T. Gürgeç, *Effect of heat input on microstructure, wear and friction behavior of (wt.-%) 50FeCrC-20FeW-30FeB coating on AISI 1020 produced by using PTA welding*, **PLoS One**, 2018.
- [99] ASTM, *ASTME112-13: Standard test methods for determining average grain size*, **ASTM Int.**, 2013.
- [100] M. E. Orazem, *Measurement model for analysis of electrochemical impedance data*, **J. Solid State Electrochem.**, no. 0123456789, 2023.
- [101] N. Ciftci, N. Ellendt, G. Coulthard, E. Soares Barreto, L. Mädler, and V. Uhlenwinkel, *Novel Cooling Rate Correlations in Molten Metal Gas Atomization*, **Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.**, 2019.
- [102] K. Kassym and A. Perveen, *Atomization processes of metal powders for 3D printing*, in *Materials Today: Proceedings*, 2019.
- [103] V. M. V. DÍAZ, *Inovação do equipamento e a avaliação do processo plasma de arco transferido alimentado com pó (PTAP) para soldagem fora de posição*, **Tese doutorado**, p. 175, 2005.
- [104] J. Lin, *Simple model of powder catchment in coaxial laser cladding*, **Opt. Laser Technol.**, vol. 31, no. 3, pp. 233–238, 1999.
- [105] *DESGASTE ABRASIVO DE REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR SOLDAGEM A ARCO TRANSFERIDO POR PLASMA (PTA) PARA USO EM IMPLEMENTOS AGRÍCOLAS 2022 THAIS ANDREZZA DOS PASSOS* *DESGASTE ABRASIVO DE REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR SOLDAGEM A ARCO TRANSFERIDO POR PLASMA (, 2022.*
- [106] V. B. Almeida, E. H. Takano, I. Mazzaro, and A. S. C. M. D'Oliveira, *Evaluation*

- of Ni-Al coatings processed by plasma transferred arc*, **Surf. Eng.**, 2011.
- [107] R. B. Nair, H. S. Arora, A. Ayyagari, S. Mukherjee, and H. S. Grewal, *High Entropy Alloys: Prospective Materials for Tribo-Corrosion Applications*, **Adv. Eng. Mater.**, 2018.
- [108] J. W. Nowok, *Mass transport phenomena at the liquid metal/substrate (metal, carbide) interface*, **Mater. Sci. Eng. A**, 1997.
- [109] A. M. Hadian and R. A. L. Drew, *Thermodynamic modelling of wetting at silicon nitride/NiCrSi alloy interfaces*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 189, no. 1–2, pp. 209–217, 1994.
- [110] R. M. German, *POWDER METALLURGY SCIENCE*. 1984.
- [111] S. R. Angelo P.C., *Powder metallurgy: Science, Technology and Applications*, **East. Econ. Ed.**, 2008.
- [112] E. L. Shvedkov, *Information science for powder metallurgy*, **Powder Metall. Met. Ceram.**, 1994.
- [113] J. R. Davis, *Material Production Processes*. 2004.
- [114] W. D. Callister Jr, *Materials Science and Engineering - An Introduction (5th ed.)*, **Anti-Corrosion Methods Mater.**, 2000.
- [115] ASM International Handbook Committee, *ASM Handbook: Materials Characterization, Volume 10*, **Book**, 1998.
- [116] G. Bertoli, *EQUILÍBRIO DE FASES E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA DE ELEMENTO MULTIPRINCIPAL Cr40Co40Ni20*, 2021.
- [117] K. Feng, Y. Zhang, Z. Li, C. Yao, L. Yao, and C. Fan, *Corrosion properties of laser cladded CrCoNi medium entropy alloy coating*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 397, p. 126004, 2020.
- [118] G. Laplanche, U. F. Volkert, G. Eggeler, and E. P. George, *Oxidation Behavior of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy*, **Oxid. Met.**, vol. 85, no. 5, pp. 629–645, 2016.
- [119] Q. Fan, C. Chen, C. Fan, Z. Liu, X. Cai, S. Lin, and C. Yang, *Effect of high Fe content on the microstructure, mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by gas tungsten arc cladding*, **Surf. Coatings Technol.**, 2021.
- [120] Q. Fan, C. Chen, C. Fan, Z. Liu, X. Cai, S. Lin, and C. Yang, *AlCoCrFeNi high-*

- entropy alloy coatings prepared by gas tungsten arc cladding: Microstructure, mechanical and corrosion properties*, **Intermetallics**, 2021.
- [121] S. E. Mousavi, A. Q. He, M. Palimi, D. L. Chen, and D. Y. Li, *Influences of alloying elements on microstructure and tribological properties of a medium-weight high-entropy alloy*, **Wear**, 2023.
- [122] S. Xu, L. Hong, S. Wu, Y. Qin, S. Yang, and M. Huang, *Effect of transition-metals (Fe, Co and Ni) on the L12-phase strengthening in the Al_{0.3}CrFeCoNi high-entropy alloy*, **Intermetallics**, 2024.
- [123] S. Xu, L. Hong, Y. Qin, S. Yang, and M. Huang, *Effects of Fe on L12 phase precipitation and mechanical properties in Al_{0.3}CrFeCoNi high-entropy alloy*, **Mater. Sci. Eng. A**, 2022.
- [124] H. Wei, P. Huang, S. Guo, X. Fan, and F. Wang, *Effects of Fe on microstructure and mechanical properties of CoCrNiFeAl multi-principle elements alloys*, **J. Mater. Res. Technol.**, vol. 30, no. May, pp. 6227–6234, 2024.
- [125] J. Miao, T. Guo, J. Ren, A. Zhang, B. Su, and J. Meng, *Optimization of mechanical and tribological properties of FCC CrCoNi multi-principal element alloy with Mo addition*, **Vacuum**, 2018.
- [126] S. Pan, C. Zhao, P. Wei, and F. Ren, *Sliding wear of CoCrNi medium-entropy alloy at elevated temperatures: Wear mechanism transition and subsurface microstructure evolution*, **Wear**, 2019.
- [127] I. M. Hutchings, *Tribology: friction and wear of engineering materials*, **Mater. Des.**, 1992.
- [128] I. Hutchings and P. Shipway, *Tribology: Friction and wear of engineering materials: Second Edition*. 2017.
- [129] K. H. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials.*, **AMSTERDAM, NETHERLANDS, ELSEVIER SCI. Publ. B.V.**, 1987, 1987.
- [130] N. Hashemi, A. Mertens, H. M. Montrieux, J. T. Tchuindjang, O. Dedry, R. Carrus, and J. Lecomte-Beckers, *Oxidative wear behaviour of laser clad High Speed Steel thick deposits: Influence of sliding speed, carbide type and morphology*, **Surf. Coatings Technol.**, 2017.
- [131] D. R. H. Jones and M. F. Ashby, *Engineering materials 1: An introduction to properties, applications and design*. 2019.

- [132] J. Willian D. Callister and D. G. Rethwisch, *Ciência dos materiais - Callister - 8^a Ed.* p. 845, 2012.
- [133] P. Kucita, S. C. Wang, W. S. Li, R. B. Cook, and M. J. Starink, *The effects of substrate dilution on the microstructure and wear resistance of PTA Cu-Al-Fe aluminium bronze coatings*, **Wear**, 2019.
- [134] C. Wang, R. Li, X. Bi, W. Yuan, J. Gu, J. Chen, M. Yan, and Z. Zhang, *Microstructure and wear resistance property of laser cladde CrCoNi coatings assisted by ultrasonic impact treatment*, **J. Mater. Res. Technol.**, 2023.
- [135] M. M. da Silva, *AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE METALÚRGICA E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DA LIGA AWS ER NiCrMo-4 APLICADOS POR SOLDAGEM SAW SOBRE O AÇO API 5L Gr B*, **Univ. Fed. Camp. Gd.**, 2013.
- [136] V. Cicek, *Corrosion Engineering*. 2014.
- [137] BEATRIZ CÂNDIDA DE FARIAS FERREIRA, *Análise da resistência a corrosão do aço API 5L X70 revestido com inconel 625 por soldagem plasma pó e por arco submerso*, vol. 4, no. 1, pp. 1–23, 2016.
- [138] B. L. S. Soares, B. C. de F. Ferreira, A. Xavier dos Santos, T. M. Maciel, and R. A. Costa de Santana, *Influência da corrente e taxa de alimentação na resistência à corrosão de revestimentos à base da liga Inconel 625 depositada por PTA-P*, **Rev. Bras. Apl. Vácuo**, 2020.
- [139] C. W. Lu, Y. S. Lu, Z. H. Lai, H. W. Yen, and Y. L. Lee, *Comparative corrosion behavior of Fe50Mn30Co10Cr10 dual-phase high-entropy alloy and CoCrFeMnNi high-entropy alloy in 3.5 wt% NaCl solution*, **J. Alloys Compd.**, 2020.
- [140] A. Ayyagari, C. Barthelemy, B. Gwalani, R. Banerjee, T. W. Scharf, and S. Mukherjee, *Reciprocating sliding wear behavior of high entropy alloys in dry and marine environments*, **Mater. Chem. Phys.**, 2018.
- [141] N. Kumar, M. Fusco, M. Komarasamy, R. S. Mishra, M. Bourham, and K. L. Murty, *Understanding effect of 3.5 wt.% NaCl on the corrosion of Al0.1CoCrFeNi high-entropy alloy*, **J. Nucl. Mater.**, 2017.
- [142] Z. Xu, H. Zhang, X. Du, Y. He, H. Luo, G. Song, L. Mao, T. Zhou, and L. Wang, *Corrosion resistance enhancement of CoCrFeMnNi high-entropy alloy fabricated*

- by additive manufacturing*, **Corros. Sci.**, 2020.
- [143] J. Zhang, S. Wang, and K. Ono, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in *Microscopy and Microanalysis for Lithium-Ion Batteries*, 2023.
- [144] A. C. Lazanas and M. I. Prodromidis, *Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial*, *ACS Measurement Science Au.* 2023.